

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA

TESIS DE LICENCIATURA

“Efectos de la funcionalización del nitruro de boro en Resina acrílica: Análisis de las propiedades mecánicas y térmicas”

Para obtener el título de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

P R E S E N T A
José Eduardo Rendon Cabrera
No de cuenta: 375070

Directores:
Dra. Zureima García Hernández
Dr. Arturo Hernández Hernández
Apan, Hgo., octubre de 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Escuela Superior de Apan
Campus Apan

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACION ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
P R E S E N T E

Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, José Eduardo Rendón Cabrera, con número de cuenta 375070, quien presenta el tema "*Efectos de la funcionalización del nitruro de boro en Resina acrílica: Análisis de las propiedades mecánicas y térmicas*", después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:

PRESIDENTE: DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

SECRETARIO: DR. ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

PRIMER VOCAL: DR. ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

SEGUNDO VOCAL: DR. ALEJANDRO GARZA SANTIBAÑEZ

TERCER VOCAL: DRA. ZUREIMA GARCÍA HERNÁNDEZ

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Apan, Hgo., a 30 de octubre de 2025
M.C. Esp. ENRIQUE ESPINOSA AQUINO
DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN



"Amor, Orden y Progreso"

Carretera Apan - Calpulapan Km. 8, Colonia Chimalpa
Tlalayote, Apan, Hidalgo, México C.P. 43900
Teléfono: 7717172000 Ext. 50901
esap@uah.edu.mx



2025



uah.edu.mx

Agradecimientos

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en especial al Departamento de Materiales Avanzados, por permitirme realizar mi Tesis de Licenciatura en sus instalaciones.
- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mi residencia profesional en este lugar, de igual forma por fomentar mi desarrollo profesional.
- Al Laboratorio Nacional En Innovación Y Desarrollo De Materiales Ligeros Para La Industria Automotriz (LANIAUTO) a través del proyecto “ApoyoLN-2025-I-20”, por recibirnos en su grupo de trabajo, encabezado por el Dr. Ernesto Hernández Hernández, un excelente líder de equipo.
- Agradezco a cada uno de los integrantes del equipo LANIAUTO por crear un ambiente laboral agradable, por su confianza, por fomentar la colaboración y el compañerismo, así como ser fuente de inspiración y conocimiento. Agradezco al personal técnico del CIQA por su valiosa contribución para el desarrollo del presente trabajo de investigación, al personal del Laboratorio de Instrumentación Analítica, en especial a Bertha Alicia Puente Urbina y Roberto Yáñez Macías por la facilitación de material y reactivos ocupados en el trabajo experimental, la LCQ Julieta Sánchez Salazar por facilitarme el equipo de FTIR-ATR, a la Lic. María Guadalupe Méndez Padilla, Dra. Myrna Salinas Hernández, Dr. Israel Sifuentes Nieves, por realizar los análisis TGA, DSC, DMA, a José de Jesús Campos Oyarbidez por el apoyo prestado para la medición de propiedades mecánicas, al Dr. Jorge Enrique Rivera Salinas por apoyarme a realizar los análisis de propiedades mecánicas, a la M.C. María Teresa Rodríguez Hernández por facilitarme el equipo para análisis de Rayos X (XRD), al M.C. Gilberto Francisco Hurtado López y a la M.C. Layza Alejandrina Arizmendi Galaviz por la realización de análisis de microscopía SEM y al Dr. José de Jesús Ku Herrera por la ayuda prestada para la impresión de las probetas de los compuestos presentes en el trabajo, al Dr. Gustavo Soria Argüello por la ayuda prestada en la manipulación del reactor de plasma, a la Dra. Beatriz Elvira Reyes Vielma por la facilitación del equipo de potencial Z así como la capacitación dada para la manipulación del mismo, al Dr. José Martín Yáñez Limón por la medición de las propiedades térmicas y al Lic. Jesús Ángel Zepeda Garza por su ayuda en la preparación de las muestras SEM.
- Al Dr. Pablo González Morones por su asesoramiento y capacitación en el uso del programa OriginPro y OMNIC, para la realización de los gráficos. Así como el curso de SCFINDER y la capacitación para el uso del reactor de microondas.
- Alejandro Garza Santibáñez por su asesoramiento y capacitación en el uso del programa OriginPro.

- A la Dra. Zureima García Hernandez por darme la oportunidad de trabajar con el presente proyecto de tesis. Por todo su apoyo, consejos, paciencia, capacitación en el uso de equipos y conocimiento brindado a lo largo del desarrollo de esta tesis. De igual forma, por su gran interés por mi desarrollo intelectual, profesional y personal.

Agradecimientos personales

- A mis padres Ignacio Rendon Cabrera y Gabriela Cabrera Islas por todo el apoyo, cariño, amor, confianza y esfuerzo puesto cada uno de los días de mi vida, por haberme dado todas las oportunidades que estuvieron dentro de sus posibilidades, sin reclamos, sin reproches, sin pretextos.
- A mi hermano César Rendón Cabrera por ser mi compañero de vida y mi impulso a querer ser mejor persona y a mi hermana Gabriela Rendon Cabrera por ser mi figura de protección cuando la necesitaba.
- A mis tíos María de los Ángeles Cabrera Islas y Rogelio Cabrera Islas por ser como unos segundos padres para mí, por el tiempo, el apoyo y las molestias que se tomaron durante tantos años.
- A mis amigos José Francisco López Palacios y Fermín Ángel Vázquez Vega por su amistad y apoyo dado durante los años de universidad.
- A mis amigos Fátima Abigail Pérez Carranza, Mayky André Olivos Ramírez, Paula Fabiola Sánchez Ojeda y Mario Carrasco Malpica por su amistad a lo largo de mi estancia en Saltillo, por escucharme, apoyarme y hacerme reír durante seis meses que al principio parecían interminables, gracias a su presencia se volvieron inolvidables.
- A los doctores Ernesto Hernández Hernández, Arturo Hernández Hernández y Zureima García Hernández por su apoyo prestado a lo largo de la elaboración de este trabajo no solo de manera profesional, sino también personal, por la confianza depositada en mí y en mi trabajo, siempre se necesita un pequeño empujón para hacer las cosas y ustedes me lo dieron

Índice

SIGLAS Y ACRÓNIMOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	3
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3 HIPÓTESIS	5
1.4 OBJETIVOS.....	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 ¿QUÉ ES UNA RESINA ACRÍLICA?	7
2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS RESINAS ACRÍLICAS	7
2.2.1 Resinas termoplásticas.....	7
2.2.2 Resina termoestable	8
2.2.3 El curado.....	8
2.3 NITRURO DE BORO	9
2.3.1 Propiedades	10
2.3.2 Estructura.....	11
2.3.3 Aplicaciones	11
2.3.4 Funcionalización del nitruro de boro	12
2.3.5 Hidroxilación	13
2.3.6 Carboxilación	15
2.4 FUNCIONALIZACIÓN DEL NITRURO DE BORO POR PLASMA: FUNDAMENTOS FÍSICOQUÍMICOS, MECANISMOS Y TIPOS DE INTERACCIÓN.....	16
2.4.1 ¿Qué es el plasma?	17
2.4.2 Formación del plasma.....	17
2.4.3 Interacción plasma-material	17
2.4.4 Mecanismos específicos de modificación superficial.....	18
2.4.5 Funcionalización del nitruro de boro (NB) por plasma.....	18

2.5 FUNCIONALIZACIÓN DEL NITRURO DE BORO (NB) POR MICROONDAS: FUNDAMENTOS, MECANISMO Y APLICACIONES	19
2.5.1 Fundamentos físicos del calentamiento por microondas.....	20
2.5.2 Funcionalización de NB por microondas	21
2.5.3 Compuestos de nitruro de boro en matrices poliméricas: avances y aplicaciones	22
2.5.4 Interacción del nitruro de boro con matrices poliméricas	22
2.6 APLICACIONES EMERGENTES Y POTENCIALES DE LOS COMPUESTOS NB/POLÍMERO.....	23
2.6.1 Retos actuales y perspectivas futuras.....	24
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	25
3.1 MATERIALES.....	25
3.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN	25
3.2.1 Hidroxilación de nitruro de boro (NB-OH).	25
3.2.2 Carboxilación del nitruro de boro (NB-COOH).	26
3.2.3 Nitruro de boro tratado por plasma (NB-PLASMA).	26
3.2.4 Nitruro de boro tratado por microondas (NB-MH).....	26
3.2.5 Compuesto resina acrílica/NB-funcionalizado.	27
3.2.6 Impresión de probetas.	27
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EQUIPOS	27
3.3.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD)	27
3.3.2 Caracterización térmica	28
3.3.3 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).....	29
3.3.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
3.3.5 Evaluación de las propiedades mecánicas (modo tensión)	30
3.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	31
3.3.7 Análisis de Potencial zeta (ζ)	32
3.3.8 Análisis de destello láser (LFA)	32
3.3.9 Reactor de plasma.....	33
3.3.10 Reactor de microondas	34
3.3.11 Impresora 3D.....	34
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
4.1 CARACTORIZACIÓN DE NB Y COMPUESTOS FUNCIONALIZADOS	36
4.1.1 Funcionalización del nitruro de boro	36
4.1.2 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	37

4.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
4.1.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
4.1.5 Análisis de difracción de rayos X (XRD)	44
4.1.6 Análisis de potencial zeta (ζ)	45
4.2 CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS DE NB Y COMPUESTOS FUNCIONALIZADOS	47
4.2.1 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	47
4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	48
4.2.3 Calorimetria diferencial de barrido (DSC).....	49
4.2.4 Análisis de difracción de rayos X (XRD)	50
4.2.5 Propiedades mecánicas	52
4.2.6 Análisis de conductividad térmica.....	59
4.2.7 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).	60
Conclusiones	63
Trabajo a Futuro.....	63
Referencias bibliográficas	65

SIGLAS Y ACRÓNIMOS.

NB	Nitruro de boro
h-NB	Nitruro de boro hexagonal
RA	Resina acrílica
RA-L	Resina acrílica liquida
ε-CL	ε-caprolactone
PCL	Policaprolactona
NB-g-PCL	Copolímeros de PCL injertados con BN
NaOH	Hidróxido de sodio
NB-OH	Nitruro de boro hidroxilado
NB-COOH	Nitruro de boro carboxilado
NB- PLASMA	Nitruro de boro carboxilado tratado por plasma
NB-MH	Nitruro de boro carboxilado tratado por microondas
NBNL	Nanoláminas de nitruro de boro
MMA	Metacrilato de metilo
AIBN	Azobisisobutironitrilo
ml	Mililitro
rpm	Revoluciones por minuto
g	Gramos
h	Horas
SEM	Microscopio electrónico de barrido
XRD	Difracción de rayos X
FTIR	Infrarrojo por Transformada de Fourier
LFA	Análisis de destello laser
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DMA	Análisis Dinámico-Mecánico
ZP	Análisis de potencial Zeta (ζ)
LFA	Análisis de destello láser
wt%	Porcentaje en peso
PRBP	Equipo de plasma rotatorio de baja presión
Tg	Temperatura de transición vítreo
Tmax	Temperatura de descomposición máxima (Tmax)
E	Módulo de Young (<i>módulo elástico</i>)
DLP	Procesamiento digital de luz

LISTA DE FIGURAS

Núm.	Título	Pag
2.1	Imagen de las diferentes estructuras cristalinas del nitruro de boro a) wurzita, b) cubico y c) hexagona.....	11
2.2	Tipos de interacción materia-microonda.....	20
3.1	Difractómetro Siemens modelo D5000.....	28
3.2	Equipo TGA Q500 (TA Instruments, EE. UU.).....	28
3.3	Equipo MDSC-2920 (TA Instruments, EE. UU.).....	29
3.4	Equipo Q800 DMA (TA Instruments, EE. UU.).....	29
3.5	Microscopio electrónico de barrido JEOL JCM6000.....	30
3.6	Equipo United testing S, modelo SFM-100KN.....	31
3.7	Espectrofotómetro de infrarrojo Benchtop Thermo Fisher Nicolet iS5 FTIR Spectrometer.....	31
3.8	Equipo ZETA-check, Marca Particle Metrix.....	32
3.9	Equipo Laser Flash LFA 1000, Marca Linseis.....	33
3.10	Equipo de plasma rotatorio de baja presión (PRBP).....	33
3.11	Reactor de microondas, Marca Anton Paar modelo Monowave 400.....	34
3.12	Impresora de resina, Marca ELEGOO modelo MARS 4 DLP.....	35
4.1	Proceso de funcionalización del nitruro de boro.....	39
4.2	Espectro FTIR de las muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO.....	38
4.3	Estructura molecular simplificada del nitruro de boro carboxilado.....	41
4.4	Termogramas (TGA) de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO a) Pérdida de peso, b) Derivada de la pérdida.....	42
4.5	Micrografías SEM de a) NB x200, b) NB-OH x200, c) NB-OH x1000, d) NB-COOH x200, e) NB-COOH, x1000, f) NB-PLASMA x200, g) NB-PLASMA x1000, h) NB-MO x200 y i) NB-MO x1000.....	42
4.6	Difractogramas de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO.....	45
4.7	Potencial Z de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO.....	46
4.8	Espectro FTIR de probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	48
4.9	Termogramas (TGA) de las probetas con de RA con NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO a) Pérdida de peso, b) Derivada de la pérdida.....	49
4.10	Curvas de DSC del proceso a) de enfriamiento y b) de fusión de la RA y los compuestos RA/NB y NB-funcionalizado.....	50
4.11	Difractogramas de probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	51
4.12	Gráfico correspondiente al módulo de Young de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	52

4.13	Gráfico correspondiente a la resistencia de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	53
4.14	Gráfico correspondiente a la elongación de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	55
4.15	Gráfico de DMA correspondientes al módulo de almacenamiento de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	56
4.16	Gráfico de DMA correspondientes al módulo de perdida de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	57
4.17	Gráfico de DMA correspondiente al módulo tan δ de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	58
4.18	Gráfico de conductividad térmica a las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO.....	60
4.19	Micrografías SEM de a) RA x100, b) RA x500, c) RA/NB x100, d) RA/NB x500, e) RA/NB-OH x100, f) RA/NB-OH x500, g) NB-COOH x100, h) RA/NB-COOH x500, i) RA/NB-PLASMA x100, j) RA/NB-PLASMA x500, k) RA/NB-MO x100 y l) RA/NB-MO x500.....	61

LISTA DE TABLAS

Núm.	Título	Pag.
2.1	Propiedades resumidas de los polimorfos de NB.....	10
2.2	Resumen de los trabajos científicos sobre la hidroxilación del NB.....	15
2.3	Resumen de los trabajos científicos sobre la hidroxilación del NB	17
4.1	Resultados promedio de mediciones de potencial zeta.....	47
4.2	Entalpia de curado de las muestras analizadas.....	51
4.3	Resultado de las propiedades mecánicas de nuestros compuestos de NB y NB funcionalizados en la matriz polimérica.....	56
4.4	Resultado promedio de mediciones de conductividad térmica.....	61

RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo principal desarrollar materiales compuestos basados en resina acrílica (RA) reforzados con nitruro de boro (NB) funcionalizado, con el propósito de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas. El estudio se centró en cuatro métodos distintos de funcionalización del NB: hidroxilación (NB-OH), carboxilación (NB-COOH), tratamiento por plasma (NB-PLASMA) y modificación mediante microondas (NB-MO), cada uno diseñado para optimizar la interacción interfacial entre el refuerzo y la matriz polimérica.

La metodología experimental consistió como paso inicial la funcionalización química del NB. Posteriormente, los diferentes NB funcionalizados se incorporaron en proporción del 5 % en peso a la matriz de RA, utilizando ultrasonido para garantizar una dispersión homogénea y al final. La fabricación de probetas se llevó a cabo mediante impresión 3D por medio de tecnología DLP.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) confirmaron exitosamente la incorporación de los grupos funcionales (-OH, -COOH) en el NB. Las micrografías SEM revelaron una notable mejora en la dispersión de las partículas funcionalizadas en la matriz acrílica, particularmente en el caso del NB-COOH, se observó una orientación preferencial en la matriz lo cual tuvo un efecto positivo en el desempeño final del material.

En cuanto a las propiedades térmicas, se encontró que la conductividad térmica mediante LFA el compuesto RA/NB-COOH alcanzó un valor de 0.189 W/m·K, representando un incremento del 34% respecto a la RA pura (0.141 W/m·K). Los estudios de estabilidad térmica (TGA y DSC) revelaron que los materiales funcionalizados presentaron temperaturas de degradación entre 10-18 °C superiores al material no reforzado, indicando una mayor estabilidad térmica.

Las propiedades mecánicas evaluadas mediante ensayos de tracción y análisis mecánico dinámico (DMA) mostraron mejoras notables. El compuesto RA/NB-COOH destacó particularmente, alcanzando una resistencia a la tracción de 92.22 MPa (46.84% superior a la RA pura) y una elongación a la ruptura un 120% mayor; mientras que los compuestos que contienen NB-plasma y NB-microondas presentaron valores de elongación de 80% y 54% mayores al compuesto de resina acrílica. Estos resultados se atribuyeron a una mejor interacción interfacial lograda mediante la funcionalización carboxílica, que permitió una mayor transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo.

El estudio comparativo de los diferentes métodos de funcionalización reveló que la carboxilación superó consistentemente a las demás técnicas en términos de mejora de propiedades. La técnica de impresión 3D se validó como un método efectivo para fabricar componentes.

Los hallazgos de esta investigación aportan conocimientos valiosos para el desarrollo de materiales poliméricos avanzados, particularmente para aplicaciones en sectores como la electrónica y la industria automotriz, donde se requieren simultáneamente alta conductividad térmica y resistencia mecánica. Los resultados sugieren que la combinación de funcionalización química (especialmente carboxilación) con técnicas de fabricación aditiva como la impresión 3D representa una vía prometedora para el diseño de materiales multifuncionales de alto desempeño.

ABSTRACT

The primary objective of this research was to develop composite materials based on acrylic resin (AR) reinforced with functionalized boron nitride (BN), with the purpose of improving their thermal and mechanical properties. The study focused on four distinct BN functionalization methods: hydroxylation (BN-OH), carboxylation (BN-COOH), plasma treatment (BN-PLASMA), and microwave modification (BN-MO), each designed to optimize the interfacial interaction between the reinforcement and the polymer matrix.

The experimental methodology consisted of the chemical functionalization of BN as an initial step. Subsequently, the different functionalized BN samples were incorporated at a proportion of 5% by weight into the AR matrix, using ultrasound to ensure a homogeneous dispersion. The fabrication of test specimens was carried out via 3D printing using DLP technology.

Results obtained through Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) successfully confirmed the incorporation of functional groups (-OH, -COOH) onto the BN. SEM micrographs revealed a notable improvement in the dispersion of the functionalized particles within the acrylic matrix. Particularly in the case of BN-COOH, a preferential orientation within the matrix was observed, which had a positive effect on the material's final performance.

Regarding thermal properties, it was found that the thermal conductivity measured by LFA for the AR/BN-COOH composite reached a value of 0.189 W/m·K, representing a 34% increase compared to pure AR (0.141 W/m·K). Thermal stability studies (TGA and DSC) revealed that the functionalized materials exhibited degradation temperatures between 10-18 °C higher than the unreinforced material, indicating greater thermal stability.

The mechanical properties evaluated through tensile tests and dynamic mechanical analysis (DMA) showed notable improvements. The AR/BN-COOH composite performed particularly well, achieving a tensile strength of 92.22 MPa (46.84 % higher than pure AR) and an elongation at break 120% greater. Meanwhile, the composites containing BN-plasma and BN-microwave presented elongation values 80% and 54% greater than the pure acrylic resin composite, respectively. These results were attributed to an improved interfacial interaction achieved through carboxyl functionalization, which allowed for greater load transfer between the matrix and the reinforcement.

The comparative study of the different functionalization methods revealed that carboxylation consistently outperformed the other techniques in terms of property enhancement. The 3D printing technique was validated as an effective method for fabricating components.

The findings of this research provide valuable insights for the development of advanced polymeric materials, particularly for applications in sectors such as electronics and the automotive industry, where high thermal conductivity and mechanical resistance are simultaneously required. The results suggest that the combination of chemical functionalization (especially carboxylation) with additive manufacturing techniques like 3D printing represents a promising pathway for the design of high-performance multifunctional materials.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales poliméricos con alta conductividad térmica y buen desempeño mecánico ha cobrado gran relevancia en diversas industrias, como la electrónica y la automotriz, debido a la necesidad de mejorar la disipación de calor y, con ello, aumentar la eficiencia térmica de los dispositivos y componentes estructurales y semiestructurales utilizados en estas industrias, donde el control del gradiente de temperatura es vital para su durabilidad y desempeño. En este contexto, el uso de nitruro de boro (NB) funcionalizado para su incorporación en matrices poliméricas se perfila como una estrategia viable que permite mejorar la conductividad/gestión térmica de los compuestos sin comprometer su procesabilidad y desempeño mecánico. [1]

En la industria automotriz, las resinas acrílicas han demostrado ser materiales clave en el desarrollo de componentes para vehículos eléctricos, gracias a su resistencia a la intemperie, estabilidad térmica, ligereza y facilidad de procesamiento. Estas propiedades han permitido su aplicación en recubrimientos protectores, adhesivos estructurales, carcasa de baterías y sistemas de iluminación LED, sistemas de iluminación LED y carcasa de baterías para VE (Vehículos Eléctricos), campos donde la gestión térmica de los componentes es indispensable, entre otros. [1] En muchos casos, las resinas acrílicas se combinan con otros polímeros o se modifican con aditivos para mejorar su desempeño mecánico y térmico, lo que las convierte en una opción atractiva para el desarrollo de materiales compuestos con capacidades avanzadas de disipación de calor.

El nitruro de boro en su forma hexagonal (h-NB) es un material con una estructura laminar similar a la del grafeno, caracterizado por su elevada conductividad térmica y baja conductividad eléctrica. Sin embargo, la transferencia eficiente de calor a través del material compuesto. Esto impide la formación de una red de percolación térmica eficiente, crucial para la mejora significativa de la conductividad. [2] Para superar esta limitación, se han explorado diversas estrategias de funcionalización superficial (covalente y no covalente) que mejoran la interacción interfacial entre el NB y la resina polimérica, permitiendo una mejor integración y desempeño del material compuesto. [1]

El NB sin modificar tiende a aglomerarse fuertemente debido a fuerzas de van der Waals. Al ser hidrofílico y polar, el agregar grupos -OH y COOH ayuda a tener disperso el NB de manera mucho más uniforme en la matriz polimérica, formando un nanocompósito de verdad y no una mezcla con grumos. [1][2] Estudios previos han reportado que la funcionalización del nitruro de boro con grupos hidroxilo (NB-OH) mejora la dispersión del NB en matrices poliméricas como resinas epoxi, [3] epoxi-acrilato, [4] poliuretano termoplástico, [5] polimetilmetacrilato (PMMA)/poliamida, [6] poli(2-vinilpiridina), [7] poli(5-norborneno-2-metanol), [7] alcohol poli vinílico (PVA)/ácido poli acrílico (PAA). [8] Esta mejora en la dispersión se traduce en un aumento de la estabilidad térmica y en el reforzamiento de las propiedades mecánicas del material compuesto.

Por otro lado, la carboxilación (NB-COOH) ha demostrado ser una alternativa efectiva para incrementar la adhesión interfacial con la matriz polimérica, lo que potencialmente mejora la transferencia de calor. Por ejemplo, esta funcionalización (NB-COOH) ha permitido el desarrollo de nanocomuestos reciclables y autorreparables basados en caucho natural epoxidado (CNE)/NB-

COOH/GO. En estos materiales, el enlace éster β -hidroxilo formado entre el CNE y el NB-COOH mejora significativamente la disipación de energía y la resistencia mecánica, con incrementos del 116 % y 79 %, respectivamente, en comparación con CNE y CNE/GO. [9]

No obstante, ambos métodos (hidroxilación y carboxilación) presentan una limitación inherente en la densidad de grupos funcionales incorporados (OH y COOH), lo que restringe el grado de interacción con la fase polimérica. En este contexto, el tratamiento con plasma se posiciona como una alternativa prometedora capaz de generar una mayor cantidad de grupos funcionales sobre la superficie del NB y esto depende del tipo de gas utilizado. [10] Por ejemplo, Bingjie Zou y colaboradores encontraron que el h-NB tratado con plasma mostró más grupos NH/OH superficiales, una mayor proporción de planos exfoliados y el aumento de la distancia interlaminar, mejorando su dispersión y su capacidad de retención de Fe^{2+} en recubrimientos acrílicos en comparación con el h-NB sin tratamiento. [11] Yeongseon Kim y colaboradores usaron la técnica de plasma para tratar el NB con el fin de mejorar la conductividad térmica de los compuestos de polidimetilsiloxano y encontraron que se produjo una reacción de condensación con trietoxivinil silano. Este tratamiento incrementó la conductividad térmica de 1.7 a 3.4 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. [12]

Adicionalmente, se ha investigado el uso de tratamientos por microondas para modificar la superficie del NB, con el objetivo de optimizar su interacción con la matriz polimérica. Hongli Tian y colaboradores prepararon compuestos de policaprolactona (PCL)/NB mediante polimerización asistida por microondas de ϵ -CL, utilizando NB funcionalizado con grupos hidroxilo (NB-OH) como macroiniciador. Los copolímeros NB-g-PCL obtenidos actuaron como compatibilizadores *in situ*, mejorando la dispersión y adhesión interfacial en la matriz de PCL. El compuesto con 5% de NB-OH mostró una conductividad térmica de 0.55 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, 2.75 veces mayor que la PCL pura. Además, mejoró las propiedades mecánicas, aumentando 1.58 y 2.05 veces la resistencia y el módulo de tracción, respectivamente. [13]

Bajo el contexto descrito previamente, en el presente proyecto, se estudiará el efecto de la funcionalización del nitruro de boro (OH, COOH, plasma y microondas) sobre la conductividad térmica y en las propiedades mecánicas de compuestos de resina acrílica/NB funcionalizado: [1] hidroxilación (NB-OH), [2] carboxilación (NB-COOH), [3] tratamiento por plasma del NB-COOH/MMA y [4] tratamiento por microondas del NB-COOH/MMA. A través de la evaluación comparativa entre los cuatro métodos de funcionalización, se seleccionó y justificó el método más adecuado para funcionalizar al h-NB.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La necesidad de materiales poliméricos avanzados que combinen una alta conductividad térmica y un buen desempeño mecánico es crítica en industrias como la electrónica y la automotriz, donde la disipación eficiente de calor en componentes como baterías, sistemas LED y encapsulados electrónicos es esencial para garantizar seguridad, eficiencia y durabilidad. Las resinas acrílicas, ampliamente utilizadas en estos sectores por su ligereza, resistencia a la intemperie y facilidad de procesamiento, enfrentan limitaciones en aplicaciones que requieren una gestión térmica avanzada. En este contexto, el nitruro de boro hexagonal (h-NB) emerge como un material prometedor debido a su elevada conductividad térmica ($>300 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ en forma exfoliada) y

aislamiento eléctrico. Sin embargo, su naturaleza hidrofóbica dificulta su dispersión homogénea en matrices poliméricas, limitando la transferencia de calor y el reforzamiento mecánico. [1]

Estudios previos han demostrado que la funcionalización superficial del h-NB mejora su compatibilidad con polímeros. Métodos como la hidroxilación (NB-OH) y carboxilación (NB-COOH) incrementan la adhesión interfacial en matrices como epoxi, poliuretano o alcohol polivinílico, mejorando propiedades térmicas y mecánicas. No obstante, estos enfoques presentan limitaciones inherentes en la densidad de grupos funcionales incorporados, lo que restringe su interacción con la matriz. Para superar esta barrera, estrategias innovadoras como el tratamiento por plasma y microondas han ganado relevancia. [11] demostraron que el plasma con gases reactivos (NH_3/O_2) genera una mayor densidad de grupos NH/OH en el h-NB, mejorando su dispersión en recubrimientos acrílicos y su capacidad de retención de iones. [13] utilizaron microondas para sintetizar compuestos de policaprolactona (PCL) con h-NB funcionalizado, logrando incrementos del 275% en conductividad térmica y mejoras mecánicas significativas. Estos métodos, poco explorados en resinas acrílicas, podrían ofrecer ventajas clave como una mayor densidad de grupos funcionales, exfoliación de láminas de h-NB y compatibilización, pudiendo superar así las limitaciones de los métodos químicos tradicionales.

Este proyecto busca cerrar las brechas existentes mediante la evaluación comparativa de cuatro estrategias de funcionalización del h-NB: hidroxilación, carboxilación, tratamiento con plasma (utilizando precursores como MMA) y exposición a microondas (también con MMA), aplicadas a una matriz de resina acrílica. Esta comparación sistemática permitirá identificar el método más eficaz para mejorar tanto la conductividad térmica como las propiedades mecánicas del compuesto, en respuesta a la creciente demanda industrial de materiales térmicamente eficientes. Los resultados contribuirán al desarrollo de materiales compuestos de alto rendimiento, posicionando a las resinas acrílicas reforzadas con h-NB como una alternativa viable para aplicaciones donde la gestión térmica es crítica, como en la próxima generación de vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos compactos.

1.3 HIPÓTESIS

La funcionalización del nitruro de boro (NB) mediante hidroxilación, carboxilación, tratamiento con plasma y microondas mejorará su compatibilidad con una resina acrílica, favoreciendo su dispersión y adhesión interfacial. Esto permitirá optimizar simultáneamente la conductividad térmica y las propiedades mecánicas del compuesto polimérico. Se espera que los tratamientos asistidos por energía (plasma o microondas) generen una mayor densidad de grupos funcionales, o bien, faciliten la polimerización por injerto (grafting) *in situ* con el monómero acrílico, promoviendo así la integración covalente y maximizando el desempeño térmico y mecánico del compuesto.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Funcionalizar el nitruro de boro hexagonal mediante cuatro estrategias diferentes (hidroxilación, carboxilación, plasma y microondas) evaluar comparativamente su integración en matrices de resina acrílica, y determinar la estrategia óptima para la maximización simultánea de la conductividad térmica y las propiedades mecánicas de los compuestos.

1.4.2 Objetivos específicos

- Funcionalizar el NB mediante
 - a) Hidroxilación y Carboxilación directas.
 - b) Tratamientos asistidos por Plasma y Microondas en presencia del monómero acrílico (MMA).
- Caracterizar los productos obtenidos (polvos e injertos) mediante FT-IR, TGA/DSC, DRX, SEM y potencial zeta para confirmar la modificación superficial.
- Desarrollar y optimizar la dispersión del NB y NB-funcionado en la matriz de resina acrílica líquida, y preparar las probetas (con 5% en peso de relleno) mediante Impresión 3D (o SLA/DLP) para la posterior caracterización.
- Determinar el efecto de la funcionalización en la conductividad térmica de los compuestos obtenidos, utilizando la técnica de Flash Térmico (LFA).
- Evaluar el efecto del tipo de funcionalización sobre las propiedades mecánicas (resistencia a tracción, módulo de Young y DMA) y las propiedades termomecánicas (temperatura de transición vítreo, Tg) de los compuestos obtenidos mediante evaluación comparativa entre los cuatro métodos.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta el marco teórico que sustenta el presente trabajo de investigación. Se expone y describe la información relevante, como conceptos, definiciones y datos, que permite comprender con mayor claridad el desarrollo del proyecto.

2.1 ¿QUÉ ES UNA RESINA ACRÍLICA?

Las resinas acrílicas constituyen una clase de polímeros sintéticos derivados, en su mayoría, del ácido acrílico, ácido metacrílico y diversos monómeros como el acrilato de n-butilo y el metacrilato de metilo. Aunque comúnmente se agrupan bajo la denominación de resinas acrílicas, este término se emplea con mayor precisión para referirse a aquellas cuya estructura está compuesta predominantemente por unidades acrílicas o metacrílicas. [14]

Este tipo de resinas se distingue por una combinación excepcional de propiedades, entre las que destacan su alta resistencia a condiciones ambientales extremas, estabilidad térmica, transparencia óptica, flexibilidad y tenacidad mecánica. Asimismo, presentan buena compatibilidad y humectación de pigmentos, así como retención del brillo y resistencia frente a agentes químicos como ácidos, álcalis y vapores corrosivos. [15]

Dentro del ámbito industrial, los poliésteres acrílicos en solución son ampliamente utilizados como agentes de recubrimiento debido a su rápida capacidad de secado y su adaptabilidad a distintas aplicaciones. En particular, la industria automotriz ha encontrado en estas resinas una solución eficiente y duradera, aprovechando su excelente fotoestabilidad y resistencia al envejecimiento, lo que contribuye a extender significativamente la vida útil de los acabados. [16]

2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS RESINAS ACRÍLICAS

Las resinas acrílicas son un material interesante por sus propiedades y características particulares: estas pueden presentarse en forma líquida, en polvo o como sólidos moldeables, y se clasifican en dos categorías principales: termoestables y termoplásticos.

2.2.1 Resinas termoplásticas

Son polímeros lineales o ramificados que se ablandan al calentarse y se solidifican al enfriarse, sin sufrir cambios químicos irreversibles. Esto se debe a que sus cadenas moleculares están unidas por fuerzas intermoleculares débiles (como enlaces de van der Waals o puentes de hidrógeno), no por enlaces covalentes cruzados. Gracias a su naturaleza, estos materiales pueden reciclarse y transformarse en nuevas formas en múltiples ocasiones. Durante la fase de procesamiento, en la que se aplican calor y presión, adquieren una consistencia maleable que permite su conformado con facilidad. Al enfriarse, se solidifican conservando la forma deseada. Este ciclo de ablandamiento y endurecimiento es completamente reversible, lo que permite que los

termoplásticos se reprocesen repetidamente sin una pérdida significativa de sus propiedades fundamentales. [17]

Los termoplásticos están presentes en una amplia gama de productos de uso cotidiano, desde botellas de refresco, discos compactos, juguetes y carcasa de teléfonos móviles, hasta bolsas de supermercado, frascos de medicamentos y artículos como patitos de goma. Además, su presencia se extiende a aplicaciones menos evidentes, como componentes en automóviles, lavadoras, cortacéspedes y motosierras. En este contexto, las resinas acrílicas termoplásticas destacan por formar recubrimientos de alto desempeño mecánico, térmico y químico mediante la simple evaporación del solvente. No obstante, su aplicación industrial enfrenta desafíos, ya que suelen presentarse en soluciones de alta viscosidad, lo que requiere el uso de grandes volúmenes de solventes orgánicos durante su procesamiento, limitando así su eficiencia y sostenibilidad. [18]

2.2.2 Resina termoestable

Las resinas termoestables son polímeros reticulados covalentemente que cambian irreversiblemente bajo la acción del calor, la luz, agentes fotoquímicos y/o químicos, mediante la formación de un retículo tridimensional covalente. En el proceso reactivo de entrecruzamiento o de curado, las cadenas poliméricas (prepolímeros líquidos o termoplásticos) reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzador, formándose una red tridimensional y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. [17]

Las resinas termoestables, sobre todo las epoxi, las de poliéster insaturado y las de poliuretano, son utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones en las que actúan como matriz o fase continua de un material compuesto. Así sucede en los plásticos reforzados con fibra y hormigones poliméricos y en diversos materiales utilizados como adhesivos o sistemas de reparación. En general, los termoestables poseen una buena estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades eléctricas. [19]

Las resinas termoestables suelen presentarse en estado líquido a temperatura ambiente y requieren un proceso de curado para alcanzar su forma sólida final. [20]

Muchos materiales termoestables se forman por entrecruzamiento de prepolímeros de bajo peso molecular. La estructura de las macromoléculas formadas depende del proceso de curado o entrecruzamiento, así como del prepolímero de partida. [21]

2.2.3 El curado

El curado es un proceso que involucra una serie de cambios físicos y químicos que transforman un material desde su estado termoplástico original —ya sea líquido o sólido, soluble y con peso molecular finito— hacia un estado termoestable, es decir, un sólido insoluble con peso molecular prácticamente infinito.

En las reacciones de heteropolimerización, donde múltiples especies de monómeros se combinan para formar un polímero, se emplean agentes de curado o catalizadores para facilitar la reacción. Por otro lado, en las reacciones de homopolimerización, que involucran una sola especie de monómero, se requiere un aporte externo de energía —como calor o radiación— y la presencia de iniciadores para promover la polimerización. Los agentes de curado suelen contener tres o más grupos funcionales por molécula, lo que favorece el entrecruzamiento de cadenas y, por ende, la formación de una red polimérica sólida y resistente. [22]

El curado por luz, ya sea visible o ultravioleta (UV), se denomina fotopolimerización. Este método se caracteriza por una velocidad de curado más baja en comparación con otros procesos, pero ofrece ventajas significativas, como un bajo consumo energético y la ausencia de solventes peligrosos para el medio ambiente. Bajo exposición a luz UV a temperatura ambiente, una resina líquida puede convertirse casi instantáneamente en un polímero sólido. La mayoría de estas resinas están compuestas por monómeros multifuncionales y oligómeros que contienen enlaces dobles altamente reactivos, principalmente grupos acrilatos. La tecnología de curado por radiación de radicales libres basada en compuestos acrilato/metacrilato representa más del 90% del mercado global de materiales curados por radiación. [23]

2.3 NITRURO DE BORO

El nitruro de boro (NB) es un análogo isoeléctrico del carbono tanto en número electrónico como en estructura cristalina, existe en tres polimorfos principales: nitruro de boro hexagonal (h-NB), nitruro de boro cubico (c-NB) y nitruro de boro wurtzita (γ -NB), entre los cuales el h-NB es el tipo más estable. En la Tabla 2.1 se resumen las propiedades de cada uno de estos polimorfos del nitruro de boro.

<i>Tabla 2.1 Propiedades resumidas de los polimorfos de NB.</i>			
Polimorfo	Estructura y enlace	Rasgos clave	Aplicaciones típicas
h-NB	Estructura laminar tipo grafeno; enlaces covalentes B–N en plano; las láminas se apilan y se unen por fuerzas de van der Waals.	Aislante con banda prohibida ~5.9 eV; alta estabilidad química y térmica; buena lubricidad sólida.	Recubrimientos/dieléctricos, aislantes térmicos eléctricos, lubricante sólido y aditivos para reducir fricción/desgaste. [24],[27],[29],[30]
c-NB	Estructura zincblenda (análoga al diamante); red 3D de enlaces B–N.	Ultraduro (dureza Knoop $\approx 4700 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$); segunda mayor dureza tras el diamante; generalmente sintético.	Abrasivo industrial, herramientas de corte/pulido; recubrimientos duros. [25],[30]
γ -NB	Estructura wurtzita (análoga a w-C); red 3D covalente.	Metaestable; puede formarse a alta presión/temperatura; menos común y más difícil de sintetizar.	Material superduro de interés en condiciones extremas; investigación avanzada. [26],[28]

2.3.1 Propiedades

El NB es un material con una proporción estequiométrica equilibrada de átomos de boro (B) y nitrógeno (N) en una relación 1:1, que presenta hibridación sp^2 . Los enlaces B–N tienen una longitud aproximada de 1.45 Å y exhiben un carácter parcialmente iónico. Debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno, los pares de electrones en los enlaces σ B–N, con hibridación sp^2 , se encuentran más localizados cerca de los átomos de nitrógeno. Además, los pares de electrones solitarios en el orbital p_z del nitrógeno están solo parcialmente deslocalizados con el orbital p_z vacío del boro. Estas características explican las propiedades intrínsecas de aislamiento eléctrico y la elevada conductividad térmica del NB. [24]

Dentro de una capa bidimensional (2D), los átomos de B y N alternados están unidos entre sí mediante fuertes enlaces covalentes B–N; mientras que las capas 2D se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals débiles. A diferencia del grafito, el patrón de apilamiento intercapa del h-NB presenta sus átomos de B en cada capa consecutiva de NB, ubicados exactamente por encima o por debajo de los átomos de N en las capas adyacentes. Tales características estructurales implican la polaridad de los enlaces B–N y el carácter parcialmente iónico de los enlaces covalentes B–N. [25]

Al igual que el grafito, el h-NB presenta un coeficiente de expansión térmica anisotrópico elevado [dirección a (en el plano): $-2.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, dirección c: más de 10 veces mayor, es decir, $4.05 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$], lo cual se atribuye a la débil unión entre los planos. En cualquier caso, su robusto patrón de unión da lugar a una conductividad térmica teórica de $1700\text{--}2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, lo que lo convierte en uno de los materiales con mayor conductividad térmica y, a la vez, químicamente inertes disponibles en la naturaleza hasta la fecha. [26]

El ancho de banda del h-NB puede variar ampliamente de 3.6 a 7.1 eV debido a varios factores como el número de capas, defectos, pureza y dopaje, entre otros. Por ejemplo, se informó que la monocapa h-NB muestra un ancho de banda de ≈ 6 eV mientras que el h-NB dan lugar a un ancho de banda de alrededor de 4 eV. Con base en el modelado teórico y los experimentos, la monocapa h-NB se identifica como uno de los materiales aislantes más fuertes con un módulo de Young de 0.865 TPa y una resistencia a la fractura de 70.5 GPa. El carácter iónico del h-NB, además de su alta densidad, contribuye a un gran número de dipolos en el sistema, produciendo un valor moderado de constante dieléctrica ($\epsilon \approx 3\text{--}4$) y un campo de ruptura alto ($V_{\text{breakdown}} \approx 0.7 \text{ V nm}^{-1}$). [25], [26]

El h-NB es uno de los pocos materiales 2D cuya forma en bulto también resulta interesante, a pesar de la banda prohibida indirecta, gracias a su alta eficiencia cuántica en las regiones del ultravioleta lejano/profundo DUV (porción específica de la luz ultravioleta con longitudes de onda más cortas que las regiones UV-A y UV-B, generalmente entre 100 y 300 nanómetros). Si bien es un material ópticamente transparente debido a su baja absorción en el rango de longitud de onda del UV cercano y visible, el h-NB exhibe un pico de absorción extremadamente alto en el rango del UV lejano profundo (200-220 nm) gracias a su estructura anisotrópica. [26]

Debido a la naturaleza anisotrópica del enlace h-NB, los modos de fonón óptico en el plano ($\approx 1356 \text{ cm}^{-1}$) y fuera del plano (800 cm^{-1}) en el h-NB son distintos. Las ramas ópticas transversales y

longitudinales de los fonones en h-NB están bien separadas debido al enlace polar B-N, lo que crea una banda de Reststrahlen altamente reflectante. Esta propiedad se ha utilizado para crear polaritones superficiales de fonones en heteroestructuras de h-NB. [25]

2.3.2 Estructura

El nitruro de boro es un compuesto covalente y como cristal atómico es muy duro, comparable al diamante. El nitruro de boro es un cristal compuesto de átomos de nitrógeno y boro. El nitruro de boro principalmente con 3 tipos diferentes: nitruro de boro hexagonal (h-NB), nitruro de boro cúbico similar al diamante (c-NB) y nitruro de boro wurtzita (γ -NB) es menor que el del aluminio metálico. Por lo tanto, el nitruro de boro como material ligero y de alta resistencia juega un papel importante en la catálisis y el almacenamiento de energía. El nitruro de boro se apila mediante estructuras en capas similares al grafeno.[27]

Las formas cristalinas del NB se pueden clasificar según sus enlaces sp^3 y sp^2 . Las formas cúbicas (c-NB) y wurtzita (γ -NB) presentan enlaces sp^3 , mientras que las formas hexagonales (h-NB) presentan enlaces sp^2 . El h-NB, con una estructura hexagonal en capas ($a = 2.505 \text{ \AA}$, $c = 6.653 \text{ \AA}$), presenta átomos de B y N alternados que forman una red hexagonal. Varias capas se apilan para formar h-NB en bullo. El enlace sp^2 B-N forma fuertes enlaces σ en el plano, lo que mejora la conductividad térmica, la estabilidad química y la resistencia en el plano. Además, la polaridad B–N y la hibridación sp^2 abren una banda prohibida amplia de aproximadamente 5.955 eV en el h-NB. [28]

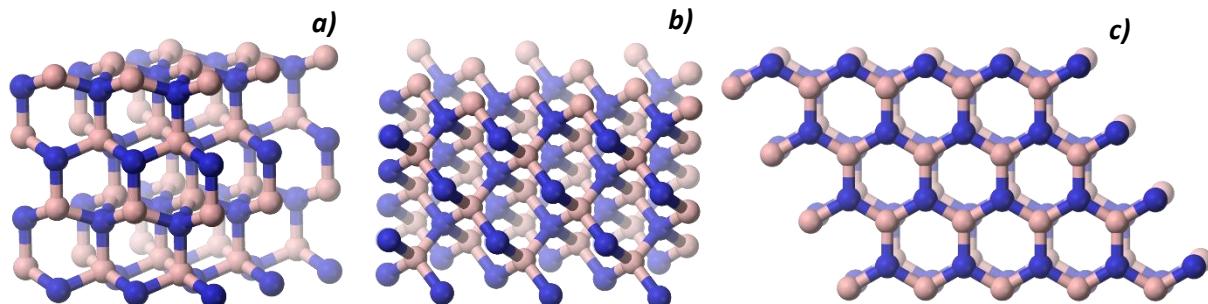


Figura 2.1 Imagen de las diferentes estructuras cristalinas del nitruro de boro a) wurzita, b) cubico y c) hexagonal [29]

2.3.3 Aplicaciones

El nitruro de boro hexagonal (h-NB) es un material que destaca gracias a su gran versatilidad en aplicaciones tecnológicas e industriales. En nanoelectrónica se emplea como sustrato y dieléctrico en transistores de grafeno, mejorando la movilidad de electrones hasta cinco veces, y como material dieléctrico de puerta gracias a su constante dieléctrica y alto voltaje de ruptura (8-10 MV/cm). [30] En sensores de gas, capas atómicas de h-NB detectan etanol y amoníaco a bajas concentraciones (~100 ppm) con rapidez y reproducibilidad. Para almacenamiento de energía, su integración en ánodos de baterías de iones de litio (combinado con óxido de grafeno reducido)

elimina la necesidad de aglutinantes, optimizando el rendimiento. [31], [32] En biomedicina, su biocompatibilidad y baja toxicidad lo hacen idóneo para implantes óseos y dentales, mientras que nanopartículas de h-NB inhiben biopelículas bacterianas sin dañar células mamíferas. Industrialmente, actúa como lubricante en condiciones extremas (hasta 1000°C), recubrimiento antióxido para metales y componente de herramientas de corte derivadas del c-NB, el segundo material más duro tras el diamante. En catálisis y energía sostenible, impulsa electrólisis de agua y síntesis de lubricantes de grado militar, reduciendo dependencia de combustibles fósiles. [33]

2.3.4 Funcionalización del nitruro de boro

La funcionalización es la modificación o adaptación de una superficie o material para conferirle nuevas propiedades o funciones, o para mejorar las existentes. Esto implica la adición de grupos funcionales, la modificación de la superficie a nivel molecular o la incorporación de otros materiales para lograr un propósito específico. [34]

La funcionalización puede realizarse mediante dos enfoques principales:

- Funcionalización covalente: implica la formación de enlaces químicos fuertes (covalentes) entre los grupos funcionales y la superficie del material, lo que puede alterar de forma permanente su estructura electrónica o morfología. Aunque es efectiva para mejorar la compatibilidad con matrices poliméricas, puede afectar propiedades intrínsecas del material (como la conductividad térmica o eléctrica en algunos casos). [35]
- Funcionalización no covalente: se basa en interacciones físicas más débiles, como fuerzas de van der Waals, interacciones $\pi-\pi$ o puentes de hidrógeno. Este tipo de modificación preserva la estructura original del material y suele ser reversible, siendo ideal cuando se desea mantener propiedades clave del refuerzo. [36]

En el caso específico del nitruro de boro (NB), la funcionalización es crucial para mejorar su dispersión dentro de matrices poliméricas y facilitar la formación de redes de conductividad térmica efectivas. El NB posee una estructura de nanoláminas (NLNB) con enlaces parcialmente iónicos y fuertes interacciones van der Waals y electrostáticas, lo que favorece su aglomeración en la mayoría de disolventes y polímeros, dificultando así su integración efectiva. [37] Estas aglomeraciones pueden generar diversos efectos adversos, como:

- Disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g).
- Reducción de la conductividad térmica por dispersión de fonones.
- Pérdida de transparencia óptica.
- Debilitamiento del refuerzo mecánico por absorción de luz.

Además, la acumulación de NLNB reduce el volumen de interfase y obstaculiza la formación de redes de percolación, lo que se traduce en defectos que intensifican la dispersión de fonones y comprometen aún más la eficiencia térmica del compuesto. [38]

Para abordar estos desafíos, se han implementado técnicas como la sonicación y la exfoliación química, que favorecen la desagregación de las láminas. Adicionalmente, procesos como la extrusión de doble tornillo (que permite una alineación y distribución homogénea de las NLNB en el polímero fundido) y la combinación de agitación mecánica con sonicación (útil para romper aglomerados en solución o fundido) son estrategias eficaces para mejorar la dispersión y funcionalización del NB dentro de nanocompuestos poliméricos. [39]

2.3.4.1 Funcionalización covalente de NB

La funcionalización covalente del nitruro de boro (NB) se ha consolidado como una estrategia clave para mejorar su compatibilidad interfacial y dispersión en matrices poliméricas. Esta modificación busca reducir la resistencia térmica interfacial e incrementar la conductividad térmica de los nanocompuestos basados en NB. El proceso consiste en la incorporación directa de grupos funcionales sobre la superficie (bordes/defectos) del NB, generando enlaces covalentes estables que modifican su química superficial. [40]

A diferencia del grafito, cuya funcionalización ha sido ampliamente estudiada, el NB presenta mayores desafíos debido al carácter parcialmente iónico del enlace boro-nitrógeno (B–N). En este contexto, los átomos de boro actúan como centros susceptibles al ataque de especies nucleófilas (especie que reacciona cediendo un par de electrones libres a otra especie, enlazándose covalentemente con ella), mientras que los átomos de nitrógeno tienden a interactuar con especies electrofílicas (especie atraída hacia zonas ricas en electrones, que participa en una reacción química aceptando un par de electrones formando un enlace con un nucleófilo). Estas propiedades electrónicas han permitido el desarrollo de rutas de funcionalización covalente selectiva para adaptar el NB a sistemas poliméricos polares. [1]

Diversos grupos funcionales han sido introducidos con éxito sobre el NB mediante rutas covalentes, incluyendo hidroxilo ($-\text{OH}$), alquilo, alcoxi, éter, amino ($-\text{NH}_2$), amina, amida, grupos silanos y diferentes heteroátomos. Estas modificaciones aumentan la afinidad del NB por polímeros polares, favoreciendo su dispersión, reduciendo la aglomeración y mejorando el desempeño térmico y mecánico de los compuestos resultantes. [41]

2.3.5 Hidroxilación

Un caso particular es la hidroxilación del NB, un método de funcionalización covalente mediante el cual se incorporan grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) a través de procesos de oxidación controlada. Este tratamiento incrementa la hidrofilicidad del NB y fortalece su interacción con matrices acuosas o polares. Se han desarrollado distintas metodologías para llevar a cabo la hidroxilación, centradas en la oxidación selectiva y el reemplazo dirigido de átomos de hidrógeno en la estructura del NB. [41]

En la Tabla 2.2, se presentan metodologías destacadas para llevar a cabo la hidroxilación del NB. Por ejemplo, Feng Yuan et al. propusieron un método eficiente y sencillo en dos etapas para la

funcionalización y exfoliación de NB comercial mediante un tratamiento de hidroxilación asistido por H₂O₂.(1) La estrategia comienza con una reacción hidrotermal utilizando H₂O₂ al 30%, lo que permite obtener un NB funcionalizado con grupos hidroxilo (OH-NB). Posteriormente, se logra una exfoliación escalable del OH-NB aprovechando la descomposición exotérmica del H₂O₂ en soluciones alcalinas, un proceso enérgico que, a diferencia de los métodos térmicos convencionales, puede realizarse a temperatura ambiente.

Un aspecto notable de esta metodología es que los grupos –OH presentes en la superficie del OH-BN se conservan eficazmente en los productos exfoliados, generando directamente nanolaminas de NB hidroxilado (OH-NLNBN) sin necesidad de pasos adicionales de postprocesamiento. Este procedimiento destaca por ser ambientalmente amigable, de fácil manejo y económicamente accesible. Además, la ruta sintética demuestra una alta eficiencia, con un rendimiento de 9%.

Otra metodología reportada consiste en un tratamiento en solución básica con hidróxido de sodio (NaOH). En este proceso, el NB se somete a agitación y calentamiento en medio alcalino, lo cual favorece la ruptura controlada de enlaces superficiales B–H y la posterior incorporación de grupos –OH en sitios específicos. Esta vía permite la funcionalización sin degradar la integridad estructural del material.

Tabla 2.2 Resumen de los trabajos científicos sobre la hidroxilación del NB

Metodología	Condiciones	Rendimiento	Ventajas	Desventajas	Referencia
H ₂ O ₂ + NB	120 °C, 5 h, agitación constante; adicción de agua amoniaca, dispersión 15 min; pH neutro; secado a 80 °C por 8 h	9.09 wt%	Síntesis rápida; procedimiento sencillo	Uso de medio alcalino concentrado	[42]
NaOH + NB (molino planetario)	Solución acuosa de NaOH en molino planetario a 200 r/min por 24 h; centrifugado, enjuague con HCl, filtrado y secado al vacío	No reportado	Proceso simple y escalable	Tiempo prolongado de molienda; posible daño estructural	[43]
NaOH + NB	95 °C por 12 h con agitación constante; filtrado, lavado y secado	No reportado	Procedimiento simple	Tiempo prolongado de reacción	[44]

NaOH + NB	120 °C por 48 h con agitación constante; filtrado, lavado y secado	No reportado	Procedimiento simple	Tiempo prolongado de reacción	[9]
-----------	--	--------------	----------------------	-------------------------------	-----

2.3.6 Carboxilación

El nitruro de boro hexagonal (h-NB) ha recibido creciente atención en aplicaciones funcionales debido a sus propiedades térmicas, químicas y dieléctricas. Sin embargo, su naturaleza química inerte limita su dispersión en medios polares y su compatibilidad con matrices poliméricas. La carboxilación, es decir, la incorporación de grupos funcionales carboxilo ($-COOH$) en la superficie de h-NB, ha sido explorada como una estrategia para superar estas limitaciones. Diversos métodos han sido propuestos, cada uno con ventajas y desafíos particulares en términos de eficiencia, complejidad del proceso y grado de funcionalización logrado.

Una de las aproximaciones más reportadas es la heterounión funcionalizada de nitruro de boro/grafeno (h-NB/G). Este material se obtiene mediante la pirólisis de una mezcla de ácido bórico, dicianodiamida y carbón activado, seguida de una etapa de oxidación con ácido nítrico, Tabla 2.3. Si bien esta ruta permite la incorporación de grupos oxigenados con selectividad y control en la funcionalización, también requiere condiciones energéticas elevadas que pueden comprometer la integridad estructural del material. [9]

Otra vía explorada es la preparación de microesferas de nitruro de boro carboxilado. En este enfoque, el h-NB exfoliado se dispersa en una mezcla de alcohol isopropílico y agua destilada mediante ultrasonido. Esta dispersión se mezcla a 90 °C durante una hora con una solución reactiva, y posteriormente se añade ácido decanodioico como fuente de grupos carboxilo. El proceso de secado se realiza a 60 °C por 24 horas. Este método destaca por su sencillez operativa; sin embargo, no se reportan métricas cuantitativas sobre el grado de funcionalización, y se ha observado que el material resultante forma redes de percolación térmica débiles, lo cual puede limitar su desempeño en aplicaciones térmicas. [45]

Se ha reportado la carboxilación directa del h-NB mediante reacción de esterificación con ácido cítrico, donde grupos hidroxilo superficiales (NB-OH) reaccionan con el ácido a 130 °C durante 12 horas. El producto se filtra, lava y seca a baja temperatura. Este método representa una alternativa más ecológica y operativamente simple, aunque el porcentaje de carboxilación obtenido es relativamente bajo, posiblemente debido a la baja densidad de grupos reactivos en la superficie del NB. [9]

En conjunto, estas metodologías muestran un interés sostenido por desarrollar métodos de funcionalización eficientes para el h-NB. No obstante, aún persisten desafíos clave, como el bajo grado de funcionalización, la falta de control sobre la selectividad química y la necesidad de reducir el consumo energético durante el proceso. Estos aspectos continúan motivando la búsqueda de nuevas metodologías más eficientes, sostenibles y escalables para la carboxilación de nitruro de boro. [46]

Tabla 2.3 Resumen de los trabajos científicos enfocados en la de carboxilación del NB.

Metodología	Condiciones	Rendimiento	Ventajas	Desventajas	Referencia
Pirólisis de mezcla (ácido bórico, diciandiamida, carbón activado) seguida de oxidación con HNO_3 para obtener h-BN/Grafeno funcionalizado	Alta temperatura para pirólisis; oxidación ácida con HNO_3	No reportado	Introducción controlada de grupos oxigenados; adecuada selectividad	Requiere alta energía; posible daño estructural del material	[47]
Preparación de microesferas de BN carboxilado mediante dispersión en IPA/agua, mezcla con ácido decanodioico y secado	Ultrasonido, mezcla a 90 °C por 1 h; secado a 60 °C por 24 h	No reportado	Método simple y de bajo costo operativo	No se cuantifica la funcionalización; baja conectividad térmica del material	[45]
Carboxilación directa de h-BN por esterificación con ácido cítrico	Reacción a 130 °C por 12 h; posterior filtrado, lavado y secado a baja temperatura	Bajo	Alternativa ecológica; procedimiento sencillo	Bajo grado de carboxilación por escasez de grupos reactivos superficiales	[9]

2.4 FUNCIONALIZACIÓN DEL NITRURO DE BORO POR PLASMA: FUNDAMENTOS FÍSICOQUÍMICOS, MECANISMOS Y TIPOS DE INTERACCIÓN

La funcionalización por plasma es una técnica avanzada que permite modificar superficialmente materiales como el nitruro de boro hexagonal (h-NB), con el objetivo de mejorar sus propiedades fisicoquímicas sin alterar su estructura basal. Este proceso, altamente controlable, se utiliza para introducir grupos funcionales en la superficie del material, aumentar su compatibilidad con matrices poliméricas o facilitar su dispersión en medios líquidos. Aunque la mayoría de las modificaciones por plasma son de tipo no covalente, ciertos parámetros operativos pueden inducir

la funcionalización covalente. A continuación, se explican los fundamentos científicos del plasma, su interacción con los materiales y los mecanismos específicos de funcionalización del h-NB.

2.4.1 ¿Qué es el plasma?

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia, y se define como un gas compuesto por electrones, iones y átomos o moléculas neutras parcialmente ionizados, donde las partículas cargadas exhiben un comportamiento colectivo bajo la influencia de campos eléctricos y magnéticos. Este comportamiento colectivo genera colisiones energéticas y fenómenos de excitación que pueden observarse como emisión luminosa, resultado de las desexcitaciones radiactivas tras impacto electrónico.

Los electrones en el plasma alcanzan temperaturas del orden de 10^4 K, mientras que las especies neutras permanecen cerca de temperatura ambiente. Esta diferencia permite clasificar al plasma, según su equilibrio térmico, en plasma térmico y plasma frío [48]:

- Plasma térmico: todas las especies (electrones, iones, neutros) tienen temperaturas similares.
- Plasma frío: los electrones presentan una temperatura mucho mayor que la de los iones y del gas neutro. Gracias a esta característica, el plasma frío puede interactuar con materiales sensibles sin dañarlos térmicamente. [49]

2.4.2 Formación del plasma

El plasma se genera al aplicar un campo eléctrico sobre una región gaseosa, ya sea entre placas capacitivas o mediante inducción magnética. A bajas presiones, los electrones libres se aceleran por el campo y colisionan con las moléculas neutras del gas. Si estas colisiones superan la energía de primera ionización, se producen más electrones libres, generando una cascada de ionización que autoalimenta la formación del plasma. [48]

2.4.3 Interacción plasma-material

Los plasmas interactúan con las superficies mediante mecanismos físicos y químicos, que dependen del tipo de gas, la energía del sistema, el tiempo de exposición y la composición del material. Dos procesos relevantes son:

- Ablación: Transferencia de energía cinética de los iones o electrones del plasma que puede eliminar contaminantes, capas superficiales débiles o impurezas.
- Trabajo químico: Las especies reactivas del plasma pueden inducir reacciones químicas en la superficie, generando nuevos grupos funcionales o modificando enlaces existentes. [49]

2.4.4 Mecanismos específicos de modificación superficial

Los mecanismos por los cuales el plasma puede modificar un material como el NB incluyen:

- Enlazamiento cruzado (Cross-linking): Especialmente observado en polímeros, este proceso implica la formación de enlaces químicos entre cadenas moleculares, lo cual endurece la superficie y la hace más resistente químicamente. Si se usa con gases inertes, puede formar una película superficial entrecruzada sin adición de nuevos elementos químicos. [48]
- Deposición: La polimerización inducida por plasma puede formar películas delgadas funcionales sobre la superficie, con alto grado de entrecruzamiento y mejor adhesión en comparación con métodos tradicionales de recubrimiento. Estas películas pueden aportar propiedades específicas como resistencia térmica, hidrofobicidad o funcionalización química. [48]

2.4.5 Funcionalización del nitruro de boro (NB) por plasma

El nitruro de boro hexagonal (h-NB) tiene una estructura bidimensional tipo grafeno con enlaces B–N covalentes dentro del plano y fuerzas de van der Waals entre capas. Esta estructura lo hace químicamente inerte, lo que complica su funcionalización covalente directa. [50] Sin embargo, el plasma ofrece rutas viables de modificación que se clasifican en:

2.4.5.1 Funcionalización no covalente (predominante)

En la mayoría de los casos, el plasma induce adsorción superficial de grupos funcionales como –OH, –COOH o –NH₂ sin alterar la red cristalina. Este tipo de modificación es física o de enlace débil, no rompe los enlaces B–N, y permite mejorar características como: [51]

- Compatibilidad con matrices poliméricas.
- Humectabilidad y dispersión en disolventes.
- Adhesión en interfaces híbridas.

2.4.5.2 Funcionalización covalente (posible bajo condiciones agresivas)

Bajo condiciones energéticas más exigentes (uso de plasmas de oxígeno, amoníaco, o mezclas con precursores orgánicos, mayor potencia y tiempo), se pueden generar vacancias o defectos estructurales que permiten la formación de enlaces covalentes como B–O, B–N–H o B–C. Esto produce modificaciones estables y duraderas, útiles para aplicaciones que requieren fuerte anclaje molecular. [52]

Diversos estudios respaldan la eficacia del tratamiento por plasma en la funcionalización del h-NB:

- Pakdel et al. destacan que la funcionalización covalente directa del NB es difícil sin etapas previas de activación, lo que posiciona al plasma como una técnica clave para tal fin. [53]
- Bingjie Zou et al. reportaron que el h-NB tratado con plasma presentó mayor proporción de grupos NH/OH superficiales, mayor grado de exfoliación y aumento de la distancia interlaminar, lo que mejoró su dispersión y capacidad de retención de Fe^{2+} en recubrimientos acrílicos, en comparación con muestras sin tratamiento. [11]
- Yeongseon Kim et al. utilizaron plasma para funcionalizar el NB con trietoxivinil silano, generando una reacción de condensación que duplicó la conductividad térmica de compuestos de polidimetilsiloxano de 1.7 a $3.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.[12]

Estos estudios demuestran que el plasma, además de permitir modificaciones superficiales suaves, puede también activar la superficie del NB para anclar grupos funcionales específicos con efectos funcionales relevantes en materiales compuestos y recubrimientos avanzados.

La funcionalización del nitruro de boro por plasma representa una alternativa poderosa, limpia y versátil para modificar este material altamente estable. Aunque su interacción es mayormente no covalente, el diseño adecuado del tratamiento puede generar enlaces covalentes útiles para aplicaciones exigentes. La comprensión de los fundamentos físicos del plasma, su formación, y su interacción con la materia, resulta esencial para optimizar estos procesos de modificación superficial con base científica sólida y respaldo experimental.

Por ejemplo, Bingjie Zou y colaboradores encontraron que el h-NB tratado con plasma mostró más grupos NH/OH superficiales, una mayor proporción de planos exfoliados y el aumento de la distancia interlaminar, mejorando su dispersión y su capacidad de retención de Fe^{2+} en recubrimientos acrílicos en comparación con el h-NB sin tratamiento. [11] Yeongseon Kim y colaboradores usaron la técnica de plasma para tratar el NB con el fin de mejorar la conductividad térmica de los compuestos de polidimetilsiloxano y encontraron que se produjo una reacción de condensación con trietoxivinil silano. Este tratamiento incrementó la conductividad térmica de 1.7 a $3.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. (12)

2.5 FUNCIONALIZACIÓN DEL NITRURO DE BORO (NB) POR MICROONDAS: FUNDAMENTOS, MECANISMO Y APLICACIONES

La funcionalización del nitruro de boro (NB), en especial en su forma hexagonal (h-NB), mediante el uso de microondas ha emergido como una técnica innovadora, eficiente y sustentable para modificar sus propiedades superficiales y optimizar su compatibilidad con matrices poliméricas. Este proceso se basa en el uso de energía electromagnética, la cual interactúa directamente con los materiales a nivel molecular, facilitando reacciones químicas rápidas, controladas y selectivas.

2.5.1 Fundamentos físicos del calentamiento por microondas

Las microondas forman parte del espectro electromagnético en el rango de longitudes de onda de 1 a 10^{-3} metros y frecuencias entre 0.3 y 300 GHz, situándose entre la radiación infrarroja y las ondas de radio. [54] Una onda electromagnética presenta dos componentes: una eléctrica y una magnética. La componente eléctrica es la que desempeña un papel crucial en la interacción con la materia, ya que puede ser reflejada, transmitida o absorbida, dependiendo de las características del material: [55]

- Materiales reflectantes: Como los metales, reflejan la radiación y no permiten la penetración de las microondas.
- Materiales transparentes: Como el vidrio, tienen baja pérdida dieléctrica, por lo que permiten el paso de la radiación sin una absorción significativa.
- Materiales absorbentes: Materiales dieléctricos como el h-NB pueden absorber microondas, transformando esta energía en calor, lo que es esencial para su modificación estructural o química.

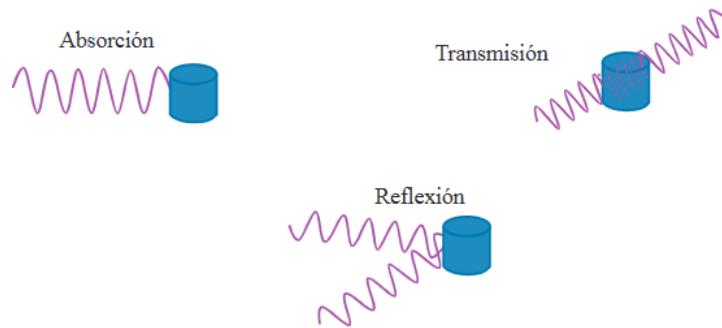


Figura 2.2 Tipos de interacción materia-microonda [55]

Este calentamiento por microondas presenta características únicas: [55]

- Radiación penetrante y calentamiento volumétrico: A diferencia del calentamiento convencional, que transmite calor desde la superficie hacia el interior por conducción o convección, el calentamiento por microondas actúa desde el interior de la muestra, reduciendo gradientes térmicos y permitiendo una modificación más homogénea.
- Velocidad del proceso: Los tiempos de tratamiento se reducen drásticamente, lo cual minimiza el deterioro térmico y mejora la eficiencia energética.
- Selectividad: La capacidad de calentar selectivamente ciertos materiales o regiones se debe a la diferencia en sus propiedades dieléctricas y su interacción con el campo electromagnético.

- Efectos no térmicos: Se ha documentado una serie de fenómenos adicionales que no pueden explicarse exclusivamente por el calentamiento. Estos incluyen una posible interacción del campo eléctrico con las interfases, la formación localizada de plasma, o el aumento de la movilidad iónica y difusión en sólidos, los cuales pueden facilitar reacciones superficiales en materiales como el NB.

2.5.2 Funcionalización de NB por microondas

El nitruro de boro hexagonal (h-NB), por su estructura similar al grafeno y sus propiedades térmicas, dieléctricas y químicas excepcionales, es un candidato ideal para aplicaciones en compósitos poliméricos. Sin embargo, su superficie químicamente inerte y su tendencia a agregarse limitan su dispersión en matrices poliméricas. Para superar estas barreras, se han desarrollado métodos de funcionalización asistida por microondas que introducen grupos funcionales como hidroxilos (-OH) sobre la superficie del h-NB. [56]

Uno de los estudios más representativos fue realizado por Hongli Tian y colaboradores, quienes emplearon microondas para funcionalizar el NB con grupos hidroxilo (NB-OH), y posteriormente lo utilizaron como macroiniciador en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL). Esta estrategia permitió obtener copolímeros NB-g-PCL, que actuaron como compatibilizantes *in situ* dentro de una matriz de policaprolactona (PCL).

Los resultados fueron notables:

- Mejor dispersión del NB en la matriz polimérica, gracias a los grupos hidroxilo que incrementaron la afinidad interfacial.
- Incremento en la conductividad térmica del compuesto a $0.55 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ con solo 5% de NB-OH, es decir, 2.75 veces más que la PCL pura.
- Mejora en propiedades mecánicas, aumentando 1.58 veces la resistencia a la tracción y 2.05 veces el módulo de tracción.

Este tipo de modificación superficial promovida por microondas no solo permite un control químico preciso, sino también una eficiencia energética notable, reduciendo la necesidad de reactivos agresivos o tiempos prolongados de síntesis. [57]

2.5.2.1 Ventajas científicas y tecnológicas de la técnica

- Sostenibilidad: La técnica por microondas es considerada verde, al minimizar el uso de disolventes y reducir el consumo energético.
- Escalabilidad: Puede adaptarse fácilmente a procesos industriales con sistemas de microondas controlados.
- Versatilidad: Permite la incorporación de diversos grupos funcionales (OH, COOH, NH₂) sobre la superficie del NB, facilitando su integración con una amplia gama de matrices poliméricas.

2.5.2.2 Aplicaciones emergentes

Se abren nuevas posibilidades en áreas como disipación de calor en electrónica, biomateriales, revestimientos avanzados y compósitos estructurales ligeros.

La funcionalización del nitruro de boro por microondas constituye una estrategia avanzada y eficiente para mejorar el desempeño de compositos en aplicaciones. Gracias a su capacidad de modificar la superficie del h-NB de manera rápida, controlada y respetuosa con el ambiente, esta técnica permite superar los retos tradicionales de compatibilidad interfacial, potenciando las propiedades térmicas, mecánicas y funcionales de los materiales desarrollados. A futuro, se espera que este tipo de tratamientos sigan evolucionando mediante el acoplamiento con otras técnicas (como plasma o ultrasonido), generando materiales aún más sofisticados para aplicaciones tecnológicas y sustentables. [58]

2.5.3 Compuestos de nitruro de boro en matrices poliméricas: avances y aplicaciones

El desarrollo de compuestos de nitruro de boro (NB) dispersos en matrices poliméricas ha emergido como un área de gran interés científico y tecnológico en los últimos años, debido a la combinación sinérgica de las propiedades del NB con las características versátiles de los polímeros. Esta clase de compositos busca responder a desafíos en sectores como la electrónica, la protección anticorrosiva, los recubrimientos avanzados y la gestión térmica, donde se requiere no solo ligereza y estabilidad, sino también conductividad térmica, resistencia mecánica y durabilidad ambiental. [9]

2.5.4 Interacción del nitruro de boro con matrices poliméricas

Cuando el NB se dispersa en una matriz polimérica, ya sea una resina epoxi, acrílica o estirénica, actúa como un relleno funcional que modifica y mejora varias propiedades del material original. No obstante, la eficiencia de esta transferencia de propiedades depende fuertemente de la dispersión del NB, su orientación, su compatibilidad interfacial con el polímero y, en muchos casos, de su funcionalización química. [1], [2], [3]

2.5.4.1 Mejoras en conductividad térmica de los composites NB/polímero

Uno de los logros más destacados al incorporar NB en matrices poliméricas es el aumento significativo de la conductividad térmica. Este efecto ha sido potenciado mediante la funcionalización superficial del NB, lo cual mejora su afinidad con la matriz polimérica y su dispersión uniforme, formando caminos térmicamente conductores.

Por ejemplo, Jiang et al. [59] reportaron que la adición de NB funcionalizado con nanopartículas de tantalio-cobre (TACu) a una resina epoxi incrementó la conductividad térmica de 0.22 W/m·K

(en la resina pura) a 1.61 W/m·K con un 30% en peso de NB@TACu. Este notable aumento se debe a la creación de redes térmicas continuas facilitadas por la buena compatibilidad entre el NB funcionalizado y la resina, así como la reducción de la resistencia térmica interfacial.

En otro caso, Jia et al. [60] documentaron una mejora del 87.14% en la conductividad térmica de una resina acrílica estirénica al incorporar una combinación híbrida de NB y grafeno. La sinergia entre ambos nanorrellenos favoreció la formación de una estructura tridimensional conductora, optimizando el transporte de calor.

2.5.4.2 Mejoras en propiedades mecánicas y barrera

Además de las propiedades térmicas, el NB también refuerza las propiedades mecánicas del compuesto. Su alta rigidez combinada con una morfología en láminas de gran área superficial, permiten mejorar la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la integridad estructural del sistema polimérico.

Jiang et al. [59] reportaron que los compuestos epoxi con NB@TACu mostraron una resistencia a la tracción de hasta 30.46 MPa, indicando una mejora significativa respecto a la resina pura. Además, en aplicaciones como recubrimientos acuosos, el NB funcionalizado permitió aumentar la densidad de entrecruzamiento de la resina, [4] lo cual mejora la cohesión de la red polimérica y reduce la permeabilidad al agua y a agentes agresivos, como iones cloruro.

Asimismo, se observó un aumento en la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de la película epoxi modificada con NB funcionalizado con silano (KH-550), lo cual evidencia una mayor estabilidad térmica y resistencia a la degradación, lo que es crítico en aplicaciones industriales de recubrimiento.

2.6 APLICACIONES EMERGENTES Y POTENCIALES DE LOS COMPUESTOS NB/POLÍMERO

Gracias a la combinación de conductividad térmica, estabilidad química, resistencia mecánica y barrera anticorrosiva, los compuestos de NB en matrices poliméricas encuentran aplicaciones en diversas industrias:

- Electrónica y dispositivos térmicamente exigentes: Los composites epoxi/NB han sido propuestos como materiales para disipadores térmicos, gestionando eficazmente el calor generado en componentes electrónicos sin comprometer el aislamiento eléctrico. [2]
- Recubrimientos anticorrosivos avanzados: En recubrimientos epoxi acuosos, el NB actúa como relleno barrera, limitando la difusión de especies corrosivas y prolongando la vida útil de los metales en entornos marinos o industriales agresivos. [3]
- Materiales híbridos multifuncionales: La combinación de NB con grafeno o nanotubos de carbono (CNT) ha abierto la puerta a la creación de redes térmicamente conductoras en

3D, con beneficios adicionales como resistencia mecánica y propiedades antifricción. Estas estructuras híbridas se están explorando para usos en aeronáutica, almacenamiento de energía, y electrónica flexible. [4]

2.6.1 Retos actuales y perspectivas futuras

A pesar de los avances, persisten algunos retos técnicos para la implementación a gran escala de estos compuestos. Entre ellos destacan:

- La necesidad de una dispersión homogénea del NB en la matriz, evitando aglomeraciones que actúan como defectos estructurales.
- El control sobre la orientación del NB, ya que su conductividad térmica es anisotrópica (alta en el plano basal, baja entre capas).
- La optimización de métodos de funcionalización verde y eficiente, que permitan mejorar la compatibilidad sin comprometer la integridad estructural del NB.
- La evaluación del comportamiento a largo plazo del material compuesto bajo condiciones reales de operación (humedad, temperatura, estrés mecánico).

En el futuro, la integración de tecnologías de fabricación aditiva, como la impresión 3D de composites funcionales, así como el uso de modelado molecular y simulaciones multiescala, permitirá acelerar el diseño racional de sistemas NB/polímero con propiedades a medida.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

En esta sección se mencionan los materiales que se utilizaron en la parte experimental del presente proyecto, además de que se explican los métodos empleados para realizar la funcionalización del nitruro de boro (NB-OH, NB-COOH, NB-modificado por plasma, NB-modificado por microondas) y la preparación de compuestos poliméricos a base de resina acrílica (RA) y nitruro de boro prístino y funcionalizado (RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-plasma y RA/NB-microondas). También se mencionan las técnicas de caracterización por las cuales se analizaron dichos compuestos en estudio.

3.1 MATERIALES

El NaOH (β -CD > 97 % de pureza) utilizada se adquirió de Analytyka (Monterrey, México). El hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ > de pureza 98%) se compró de GFS Chemicals (Columbus E.E.U.U). El ácido cítrico anhidro utilizado se adquirió en Jalmek (Monterrey, México). La resina acrílica estándar (transparente) de la marca ANYCUBIC. El azobisisobutironitrilo (AIBN) utilizado se compró de Sigma Aldrich. El MMA (99% de pureza) y la resina para quitar el inhibidor del MMA (para hidroquinona) se adquirieron en Sigma Aldrich. Nitruro de Boro (grado 012P, plaquetas con una distribución de tamaño de 65 a 300 micrómetros) se compró de 3M.

3.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

A continuación, se mencionan los métodos empleados para la funcionalización del nitruro de boro.

3.2.1 Hidroxilación de nitruro de boro (NB-OH).

La hidroxilación del nitruro de boro (NB) se realizó dispersando 5 g de NB en 500 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH , 5 mol·L⁻¹). La dispersión se sometió a tratamiento ultrasónico durante 30 minutos para favorecer la exfoliación y la activación superficial del material. Posteriormente, la mezcla se agitó magnéticamente a 120 °C durante 48 horas, transcurrido lo cual se procedió a su filtración para separar los sólidos funcionalizados.

El material sólido recuperado se incorporó a una solución de 100 ml ácido clorhídrico (HCl , 0.1 mol·L⁻¹), con el objetivo de neutralizar los residuos alcalinos y promover la protonación de los grupos funcionales. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 40 °C durante 2 a 4 horas, seguido de un segundo proceso de filtración.

Finalmente, el sólido obtenido se lavó repetidamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH en el rango de 5.5 a 6.5, asegurando la remoción de especies iónicas residuales. El producto fue secado en estufa a 80 °C durante 12 horas, obteniéndose así el nitruro de boro hidroxilado (NB-OH). [9]

3.2.2 Carboxilación del nitruro de boro (NB-COOH).

La carboxilación del nitruro de boro se realizó a partir del NB-OH para aprovechar los grupos hidroxilo como sitios de anclaje para la posterior reacción con el ácido cítrico, agregando 4.5 g de NB-OH en 500 mL de una solución acuosa de ácido cítrico (0.05 g/mL) y 5 g de hipofosfito de sodio (SHP) (1 % en peso). La mezcla resultante se dispersa mediante ultrasonido durante 30 min y se agita a 130 °C durante 12 h. La suspensión se filtra y se lava con agua desionizada, y se seca a 60 °C durante 4 h para obtener NB-COOH. [9]

3.2.3 Nitruro de boro tratado por plasma (NB-PLASMA).

El nitruro de boro carboxilado (NB-COOH) fue modificado superficialmente utilizando un sistema de plasma rotatorio de baja presión (LPRP), operado a una frecuencia de 13.56 MHz, una presión de 2.1×10^{-1} mbar, y una potencia de 100 W.

El sistema LPRP está compuesto por una cámara de reacción a baja presión, equipada con un matraz de fondo redondo de 500 mL que, rota a una velocidad constante de 15 rpm, lo que permite asegurar una exposición homogénea del material al plasma. Una bobina de cobre genera el campo electromagnético necesario para la activación del plasma.

Durante el tratamiento, se introdujeron 4 mL de metil metacrilato (MMA) como precursor monomérico, en este caso no se utilizó un iniciador debido a que las condiciones que se necesitan para el plasma permite obtener el proceso de polimerización que buscamos, manteniéndose la reacción durante 60 minutos bajo una atmósfera controlada de argón. Este proceso permite la funcionalización de la superficie del NB-COOH mediante la incorporación de grupos funcionales derivados del MMA, promoviendo así una mejora en su compatibilidad interfacial para aplicaciones posteriores.

3.2.4 Nitruro de boro tratado por microondas (NB-MH)

La funcionalización del nitruro de boro carboxilado (NB-COOH) con metil metacrilato (MMA) se llevó a cabo mediante un proceso en múltiples etapas. Inicialmente, se eliminó el inhibidor presente en el MMA empleando una resina adsorbente bajo agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente, se preparó una solución reactiva compuesta por 0.05 g de NB-COOH y 0.0046 g de azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador radicalario, disueltos en 12 mL de una mezcla tolueno: MMA en proporción 3:1 (v/v), contenida en un vial de vidrio con agitación magnética.

La dispersión del NB-COOH en la solución orgánica se favoreció mediante tratamiento en baño ultrasónico durante 10 minutos, asegurando una distribución homogénea del sólido en el medio. La reacción de funcionalización se llevó a cabo en un reactor de microondas, operado a potencia constante de 300 W, temperatura de 90 °C, durante 30 minutos, con agitación continua a 800 rpm.

Finalizada la reacción, la mezcla se transfirió a un vaso de precipitado y se procedió a la purificación del producto mediante filtración al vacío, utilizando acetona como disolvente para remover el polímero no injertado. Posteriormente, se realizó una segunda filtración con agua desionizada para eliminar residuos solubles. El producto final se secó en estufa a 60 °C durante 24 horas, obteniéndose así el NB–g–PMMA, es decir, nitruro de boro funcionalizado con poli(metil metacrilato).

3.2.5 Compuesto resina acrílica/NB-funcionalizado.

Se agregan 2.25 g de NB o NB-funcionalizado a 45 g de resina acrílica. La suspensión se dispersa con ultrasonido por medio del uso de baño ultrasónico durante 30 minutos, 40 KHz a temperatura ambiente.

3.2.6 Impresión de probetas.

La suspensión de NB o NB-funcionalizado y resina acrílica se dispersa con ultrasonido, se vacía a la cuba de la impresora 3D bajo tecnología DLP mediante la cual se proyecta un haz de 405 nm directamente y concentradamente en la parte inferior del tanque de resina con hasta un 95% de uniformidad de luz. La impresión de las probetas se realizó de forma horizontal a la placa de impresión con una altura de capa de 0.05 mm con un tiempo de exposición de 4 segundos por capa. Dicha impresión duro alrededor de 1h. Posteriormente se realizó un proceso de post curado llevando los compuestos impresos a una cámara UV durante 2 minutos.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACION Y EQUIPOS

En esta sección se mencionan los equipos utilizados para la caracterización, síntesis y fabricación de los materiales y compuestos obtenidos a lo largo del trabajo.

3.3.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD) es un método utilizado para estudiar la estructura cristalina de materiales. Funciona al irradiar una muestra con rayos X y medir los patrones de difracción resultantes, que dependen de la disposición atómica en el material. Esta técnica permite identificar fases cristalinas, determinar parámetros de la red cristalina (como espaciado entre planos atómicos).

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro (Siemens D5000) operado a 35 kV y una intensidad de corriente de 20 mA, equipado con una línea de radiación Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm).



Figura 3.1 Difractómetro Siemens modelo D5000

3.3.2 Caracterización térmica

La caracterización o análisis térmico, consiste en un conjunto de técnicas que miden las propiedades físicas de una muestra en función del tiempo al ser sometida a cambios de temperatura.

3.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico evalúa la variación de masa de una muestra al ser sometida a un cambio de temperatura (o tiempo) en atmósfera controlada. Identifica descomposición térmica, estabilidad, contenido de humedad, residuos y composición de materiales. Común en estudios de polímeros, cerámicas y compuestos orgánicos.

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments Co., EE. UU.). Las muestras se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 600 °C a una razón de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno a 50 ml/min; a 600 °C, el nitrógeno fue reemplazado por oxígeno también a 50 ml/min y el calentamiento continuó hasta 700 °C con la misma rampa de temperatura.



Figura 3.2 Equipo TGA Q500 (TA Instruments, EE. UU.)

3.3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La DSC mide las diferencias de flujo de calor entre una muestra y un material de referencia en función de la temperatura. Se usa para analizar transiciones térmicas como fusión, cristalización, temperatura de transición vítrea y reacciones químicas endotérmicas/exotérmicas.

Se utilizó calorimetría diferencial de barrido (MDSC-2920; TA Instruments) de la siguiente manera: la muestra se calentó primero de 30 a 260 °C a 10 °C/min y se mantuvo a 260 °C durante 5 minutos, luego se enfrió hasta 30 °C a 10 °C/min.



Figura 3.3 Equipo MDSC-2920 (TA Instruments, EE. UU.)

3.3.3 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

La DMA evalúa las propiedades mecánicas (módulo elástico, viscosidad) de un material bajo deformación oscilatoria al variar la temperatura. Detecta transiciones viscoelásticas, relajación de tensiones y comportamiento bajo fatiga.

Se utilizó (Q800 DMA; TA Instruments) de la siguiente manera: la muestra se calentó de 25 a 120 °C con una rampa de 5°C/min con una frecuencia de 1HZ de una amplitud de 8.



Figura 3.4 Equipo Q800 DMA (TA Instruments, EE. UU.)

3.3.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los complejos de inclusión y las películas activas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JCM6000. Las muestras fueron recubiertas con oro-paladio para lograr una evaluación correcta, el aparato funcionó a 10 kV. Las imágenes se obtuvieron con una ampliación de 200x, 500x y 1000x.

Para el estudio morfológico de los compuestos, las superficies fracturadas de las probetas de tracción fueron recubiertas con oro-paladio y observadas bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM) en un TOPCON SM-510 a 5.0 kV.



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL JCM6000

3.3.5 Evaluación de las propiedades mecánicas (modo tensión)

Esta técnica permite evaluar las propiedades funcionales de los materiales, por medio de ensayos de tensión. El ensayo de tensión directa es el único que satisface la condición de tensión uniaxial en la que se basa la definición de tensión de tracción.

Esta prueba consiste en moldear probetas de acuerdo con normas, las cuales indican la forma, dimensiones y acabado superficial que pueden adoptar distintos tipos de probetas para el ensayo. Luego se aplica una fuerza de tracción a la muestra en la dirección del eje longitudinal hasta que el material falla. A partir del conocimiento de la carga última sostenida por la muestra y el área de la sección transversal sobre la que actúa se puede calcular la resistencia a la tracción, la relación que hay entre la deformación elástica y el nivel esfuerzo que la produce (módulo de Young) y el máximo esfuerzo que el material soporta sin romperse (resistencia a la rotura).

Las propiedades mecánicas se evaluaron en una máquina de ensayo de tracción United testing S, modelo SFM-100KN, a una velocidad de extensión de 1.5 mm/mín. Para cada muestra, se evaluaron cinco probetas. El módulo de Young (YM) se calculó a partir de la pendiente de la región lineal en la curva tensión-deformación. La tensión (TS) se calculó como la relación entre la fuerza máxima en el punto de fractura y el área de la sección transversal (espesor por ancho). El punto de fractura (%E) se calculó dividiendo la longitud lograda en el momento de la rotura por la longitud original de la sonda y se expresó como porcentaje.



Figura 3.6 Equipo United testing S, modelo SFM-100KN,

3.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Método analítico que identifica la composición química de materiales al medir la absorción o emisión de radiación infrarroja. Funciona irradiando la muestra con un haz infrarrojo y analizando el espectro resultante, generado mediante un interferómetro y transformado matemáticamente (transformada de Fourier). Detecta grupos funcionales y enlaces químicos específicos con base en sus vibraciones moleculares. Es ampliamente usado en química, ciencia de materiales, farmacia y medioambiente para análisis cualitativo/cuantitativo.

El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras se realizó mediante un espectrofotómetro de infrarrojo Benchtop Thermo Fisher Nicolet iS5 FTIR Spectrometer. Mediante un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros se registraron en el rango de 4000 a 500 cm⁻¹ por medio de una ventana de germanio.



Figura 3.7 Espectrofotómetro de infrarrojo Benchtop Thermo Fisher Nicolet iS5 FTIR Spectrometer

3.3.7 Análisis de Potencial zeta (ζ)

Método analítico que mide el potencial electrostático en la superficie de partículas dispersas en un líquido (coloides, suspensiones). Este potencial refleja la estabilidad de la dispersión: valores altos (positivos o negativos) indican repulsión entre partículas, evitando agregación, mientras que valores bajos sugieren tendencia a coagular. Se determina mediante técnicas como la electroforesis y se aplica en el estudio de nanopartículas, emulsiones, proteínas y sistemas coloidales en áreas como farmacia, ciencia de materiales y nanotecnología para optimizar formulaciones y controlar estabilidad.

El análisis de potencial Z (ZP) de las muestras se realizó mediante el uso del equipo ZETA-check de la marca Particle Metrix con un pistón 0.1.



Figura 3.8 Equipo ZETA-check, Marca Particle Metrix

3.3.8 Análisis de destello láser (LFA)

La técnica de destello láser (también conocida como análisis de flash láser o LFA) es una técnica analítica utilizado para determinar la difusividad térmica de materiales. Se basa en irradiar una muestra con un pulso de energía láser y medir el aumento de temperatura en la cara opuesta.

El análisis de destello laser se llevó a cabo a través del equipo Linseis LFA 1000 (Laser Flash Analyzer), marca Linseis. Las muestras fueron cortadas para obtener cuadros de 1.1 x 1.1 cm por lado y 1mm de espesor, posteriormente a cada muestra se le aplicó una delgada capa de grafito por ambas caras, con la finalidad de cumplir con la emisión aproximada de cuerpo negro (recubrimiento grafítico en ambas caras).



Figura 3.9 Equipo Laser Flash LFA 1000, Marca Linseis

3.3.9 Reactor de plasma

Un reactor de plasma es un dispositivo diseñado para generar, confinar y controlar plasma, un estado de la materia en el que los átomos están ionizados (pierden sus electrones) formando un gas caliente de partículas cargadas (iones y electrones).

El nitruro de boro se funcionalizó por medio de un equipo de plasma rotatorio de baja presión (PRBP, por sus siglas en inglés: *Low Pressure Rotating Plasma*) a 13,56 MHz, $2,1 \times 10^{-1}$ mbar y 100 W en una atmósfera de argón. [61]



Figura 3.10 Equipo de plasma rotatorio de baja presión (PRBP)

3.3.10 Reactor de microondas

Equipo utilizado en química y laboratorios que aplica radiación de microondas para calentar y acelerar reacciones químicas de manera controlada. A diferencia del calentamiento convencional, calienta la muestra de forma volumétrica (desde el interior), lo que permite reacciones más rápidas, eficientes y con menor consumo de energía. Se usa en síntesis orgánica, preparación de nanopartículas, digestión de muestras y estudios catalíticos. Ofrece ventajas como mayor selectividad, menor formación de subproductos y control preciso de temperatura/presión. Es clave en química verde, farmacia e investigación de materiales.

La funcionalización del NB por microondas fue realizada con el reactor de microondas de la marca Anton Paar modelo Monowave 400.



Figura 3.11 Reactor de microondas, Marca Anton Paar modelo Monowave 400

3.3.11 Impresora 3D

Se utilizó una impresora 3D de resina (fotopolímero) con volumen de construcción de aproximadamente $132.8 \times 74.7 \times 150$ mm de la marca ELEGOO en el modelo MARS 4 DLP. Con una resolución XY de ~ 0.05 mm (2560×1440 píxeles) en el dispositivo DLP interno. Esta impresora utiliza la técnica de DLP (Digital Light Processing). Específicamente, emplea un proyector digital que proyecta la imagen completa de cada capa sobre la resina. Usa un dispositivo DMD (Digital Micromirror Device) para dirigir la luz UV/LED a las zonas específicas de la capa que deben curarse. La fuente de luz LED, junto con un sistema de lente (13 capas según ELEGOO) y cristal templado de alta transmitancia, mejora la uniformidad de la luz (hasta $\sim 95\%$) y reduce dispersión. Al curar toda la capa de una vez (en vez de barrido línea por línea), DLP permite mayor velocidad de capa y mejor uniformidad de curado.

La impresión de las probetas de conductividad térmica, DMA y pruebas mecánicas en modo tensión fueron realizadas en la impresora.



Figura 3.12 Impresora de resina, Marca ELEGOO modelo MARS 4 DLP.

CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se realiza la presentación y discusión de resultados obtenidos de las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente. Se realizó la caracterización de h-NB y los compuestos de NB funcionalizados, con el objetivo de conocer sus características y determinar la funcionalización exitosa de dichos complejos. Además, se realizó la caracterización de las probetas fabricadas a partir NB y sus derivados funcionalizados con el objetivo de analizar si presentan modificaciones a sus propiedades térmicas, morfológicas, mecánicas o composicionales.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE NB Y COMPUESTOS FUNCIONALIZADOS

4.1.1 Funcionalización del nitruro de boro

En el presente trabajo se llevaron a cabo diferentes estrategias de funcionalización del nitruro de boro (NB) con el objetivo de modificar su superficialmente y mejorar su compatibilidad con una resina acrílica (Ver Figura 4.1). Estas modificaciones se realizaron de manera secuencial y controlada, iniciando con la hidroxilación del NB (NB–OH) mediante tratamiento con hidróxido de sodio bajo condiciones térmicas y ultrasónicas. Este procedimiento permitió exfoliar parcialmente el material y generar grupos hidroxilo (-OH) sobre su superficie.

Posteriormente, el NB–OH fue sometido a un proceso de carboxilación (NB–COOH) utilizando una solución de ácido cítrico en presencia de hipofosfito de sodio como agente reductor. Esta etapa favoreció la incorporación de grupos carboxilo (-COOH), lo cual incrementa la reactividad superficial del material.

A partir del NB–COOH, se exploraron dos rutas adicionales de funcionalización superficial con metil metacrilato (MMA). La primera consistió en un tratamiento por plasma de baja presión rotatorio (NB–PLASMA), empleando como gas modificador al MMA para el NB; permitiendo la formación de nuevos grupos funcionales derivados del monómero.

La segunda ruta se basó en un proceso asistido por radiación de microondas (NB–MO), en el que el NB–COOH fue dispersado en una mezcla orgánica con MMA y AIBN como iniciador radical. Esta reacción permitió ligar el polímero poli(metil metacrilato) (PMMA) sobre la superficie del NB, obteniendo así un nanomaterial con funcionalización covalente.

4.1.2 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

La Figura 4.2 presenta los espectros FT-IR de las muestras de NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO. En todos los espectros se observan bandas en $764\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ y en $1314\text{-}1352\text{ cm}^{-1}$, características de las vibraciones de flexión del enlace B-N-B fuera del plano y de estiramiento en el plano del nitruro de boro, respectivamente. Estos resultados son consistentes con lo reportado previamente en la literatura. [43]

La funcionalización del NB con diferentes grupos funcionales ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) y mediante tratamientos físicos como plasma y microondas, provocó cambios en la intensidad y el ancho de las bandas analizadas (Figura 4.2), lo que evidencia modificaciones estructurales en la superficie del nitruro de boro. De manera destacada, se observó un desplazamiento de las muestras tratadas con plasma (NB-PLASMA) y microondas (NB-MO) de la banda de estiramiento B-N en el plano, de 1316 cm^{-1} a 1352 cm^{-1} ; mientras que la banda fuera del plano, se desplazó de 780 cm^{-1} a 765 cm^{-1} . Este usa corrimiento de banda/desplazamiento de la banda en ambas bandas en las muestras lo que indica un cambio en el entorno de estos enlaces provocados por la modificación de las muestras. La presencia de los grupos químicos o moléculas depositados por plasma y microondas crean una mayor tensión en el estiramiento de los enlaces B-N creando así el desplazamiento de esta banda. No obstante, en las muestras NB-OH y NB-COOH no se detectaron señales atribuibles a grupos hidroxilo, [62] lo cual se explica debido a que el límite de detección de los grupos funcionales por FTIR es superior al 5 %. Se ha reportado en la literatura que una baja concentración de grupos funcionales relativa frente al tamaño de las láminas de h-NB, no es posible observar por infrarrojo. [63] De forma similar, en NB-COOH tampoco se observaron las bandas asociadas a los grupos C=O y O-C-O, característicos de enlaces tipo éster por la misma razón descrita anteriormente. Para verificar la presencia de estos grupos funcionales, se requiere de hacer uso de espectroscopia de electrones fotoemisivos que permite analizar con mayor precisión estos grupos funcionales en la superficie de las muestras. Sin embargo a lo largo del trabajo se emplearon diferentes técnicas de caracterización como el uso de la técnica TGA no identifica químicamente el grupo funcional, pero cuantifica la masa asociada a él a través de su descomposición térmica además de ser excepcionalmente buena para detectar y cuantificar pequeñas cantidades de recubrimiento orgánico (inferiores al 1% en peso) que serían invisibles para la FTIR o el Potencial Zeta es extremadamente sensible a los grupos químicos presentes en la interfase partícula-líquido. [6],[9],[70],[71]

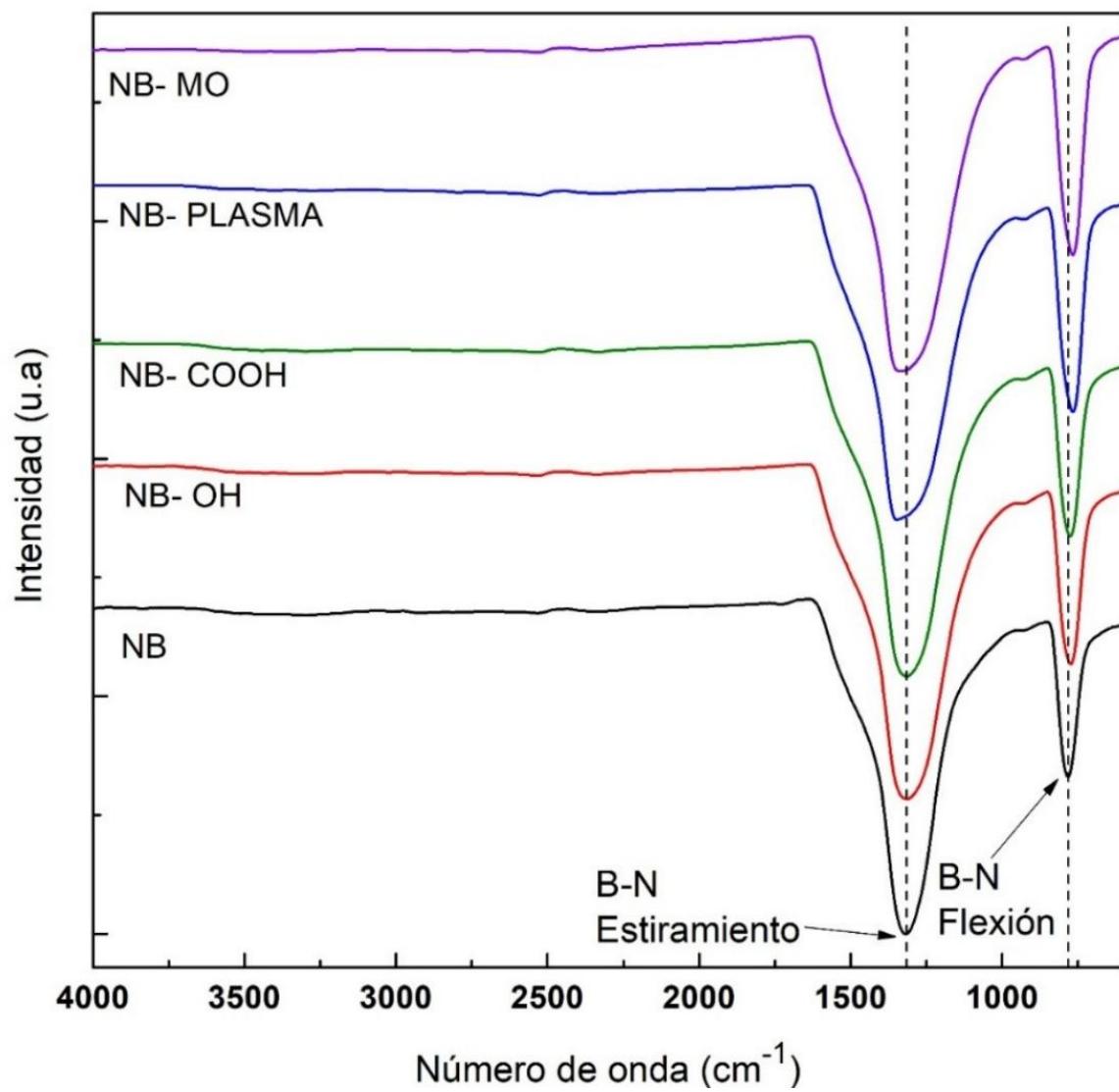


Figura 4.2 Espectro FTIR de las muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO

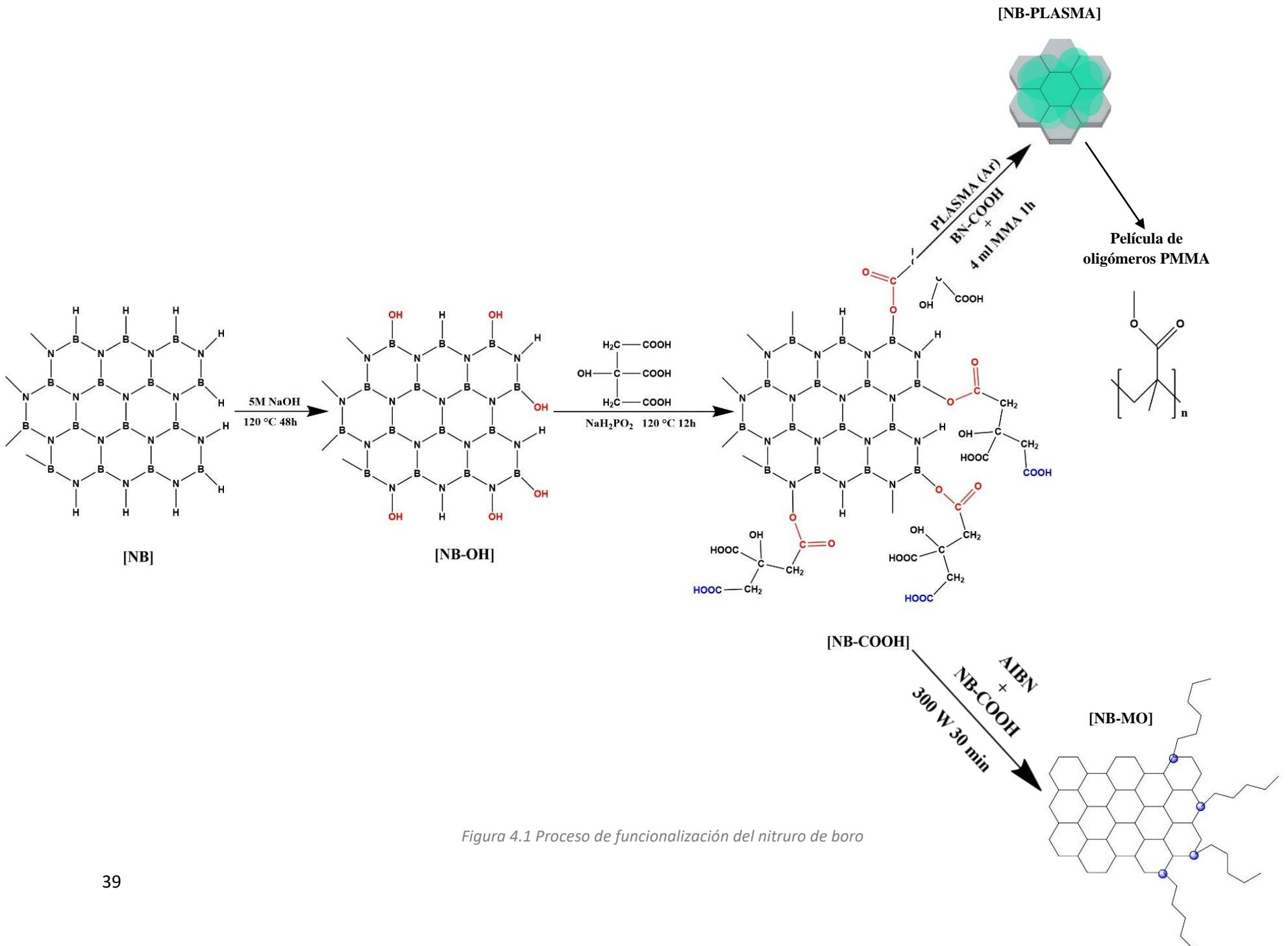


Figura 4.1 Proceso de funcionalización del nitruro de boro

4.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.4 se presentan los termogramas del nitruro de boro prístino y de las muestras funcionalizadas (NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO). El NB prístino exhibe una pérdida de masa del 1.8 % en 277 °C, atribuida a la presencia de material orgánico y específicamente una cera aglutinante incorporada durante su síntesis, la cual favorece para crear y mantener estructuras esféricas, como se muestra en las micrografías SEM (Figura 4.5 a). De acuerdo con la literatura, ceras de tipo parafínico utilizadas con propósitos similares exhiben una degradación térmica en el intervalo de 208–325 °C, [64] lo que concuerda con la señal detectada a 277 °C en esta muestra.

Para las muestras funcionalizadas, no se presenta la pérdida de masa asociada a la degradación de la cera aglomerante, lo que indica que los tratamientos aplicados, ya sean químicos, por plasma o mediante irradiación con microondas, son eficaces para su remoción, a eliminación de esta cera aglomerante es un beneficio adicional de los tratamientos de funcionalización, ya que su remoción podría mejorar la dispersión y evitar la aglomeración de las partículas en la matriz polimérica final. Las pérdidas de masa registradas para las muestras modificadas fueron de 1.24 % (NB-OH), 0.8 % (NB-COOH), 0.88 % (NB-MO) y 0.87% (NB-PLASMA) correspondientes al peso de los grupos funcionales injertados al NB. Como se puede notar, el 98-99 % en peso corresponde al nitruro de boro, lo cual refleja su alta estabilidad térmica e incluso a la dificultad de funcionalizar con mayores porcentajes en peso.

Los valores de degradación o pérdida de peso de cada una de las muestras funcionalizadas se presentan en temperaturas específicas. El NB-COOH alcanza la mayor temperatura (346 °C) seguido por el NB-OH (342 °C), el NB-PLASMA (337 °C) y el NB-MO (318 °C), con un desplazamiento hacia temperaturas más elevadas, aunque con un comportamiento distinto, Figura 4.4 b). La presencia de estas señales puede atribuirse a la incorporación de grupos funcionales oxigenados (–OH, –COOH y grupos del MMA) sobre las laminadas del NB que generan interacciones intermoleculares, como enlaces de hidrógeno.

En el caso del NB-COOH, la alta temperatura de degradación puede explicarse por la densidad y orientación de los grupos funcionales introducidos mediante ácido cítrico. Durante la reacción, típicamente sólo uno de los tres grupos carboxilo del ácido cítrico forma un enlace covalente con un grupo –OH superficial del NB, dejando disponibles dos grupos –COOH y un grupo –OH libres, Figura 4.3. Esta configuración contribuye a una mayor densidad superficial de grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno, que estabilizan tanto los bordes como los planos basales del material, bloqueando sitios reactivos que podrían iniciar la degradación térmica. Este comportamiento concuerda con los picos observados en el NB-COOH a 346 °C y 419 °C, correspondientes a la degradación de grupos –COOH en bordes y planos del NB, respectivamente. Reportes previos informan un comportamiento similar con degradación térmica en el intervalo 320–360 °C y pérdidas de masa del orden de 0.1 %. [9]

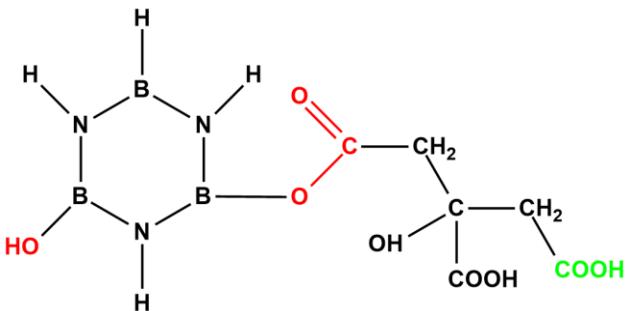


Figura 4.3 Estructura molecular simplificada del nitruro de boro carboxilado.

Por su parte, el NB-OH presenta una pérdida de masa del 1.7 % y un proceso de degradación en dos etapas. La primera señal, a 342 °C, se atribuye a la descomposición de grupos –OH localizados en los bordes de las láminas, mientras que la segunda, a 408 °C, corresponde a los grupos –OH anclados al plano basal del NB. Estos resultados coinciden con lo reportado por Abdelwahab Boukheit et al., [6] quienes describen pérdidas de masa entre 0.03–1 %, y con lo señalado por Hongli Tian et al., [13] quienes reportan una pérdida del 2.7 %.

El NB-MO revela dos eventos térmicos claramente definidos a 318 °C y 410 °C. El primero se relaciona con la degradación de fragmentos de poli(metil metacrilato) (PMMA) ligados parcialmente sobre la superficie del NB, generados durante el tratamiento con microondas en presencia de metil metacrilato (MMA) y azobisisobutironitrilo (AIBN). Este valor coincide con la temperatura media de degradación reportada para PMMA, en torno a los 337 °C, según A. Tomova et al. [65][66] La segunda señal, a 410 °C, se relaciona con la descomposición de grupos –OH no reaccionados en el plano basal del NB, valor coherente con el pico observado para NB-OH (408 °C). [6], [67]

El NB-PLASMA exhibe una pérdida de masa de 1.19 %, con una pérdida de peso progresiva entre los 100 °C y 550 °C. Este comportamiento térmico sugiere un mecanismo diferente al del NB-MO, donde la polimerización inducida por plasma dio lugar a una película delgada de PMMA sobre la superficie del NB con diferentes estructuras y pesos moleculares, en lugar de que se ligue directamente a las cadenas poliméricas. Como resultado, se observa un desplazamiento de la temperatura media de degradación hacia valores más altos, sin mostrar eventos térmicos diferenciados.

Las pérdidas de masa registradas en las muestras funcionalizadas (0.8-1.24%), aunque porcentualmente bajas, son consistentes con la descomposición térmica de grupos funcionales específicos (–OH, –COOH, PMMA) anclados covalentemente a la superficie del NB. La desaparición de la señal de la cera aglutinante en todas las muestras tratadas confirma la efectividad de los métodos de funcionalización, mientras que los distintos perfiles térmicos y temperaturas de degradación observados (318-346°C) proporcionan evidencia directa de la naturaleza y localización de los grupos funcionales incorporados, validando así la modificación química superficial exitosa.

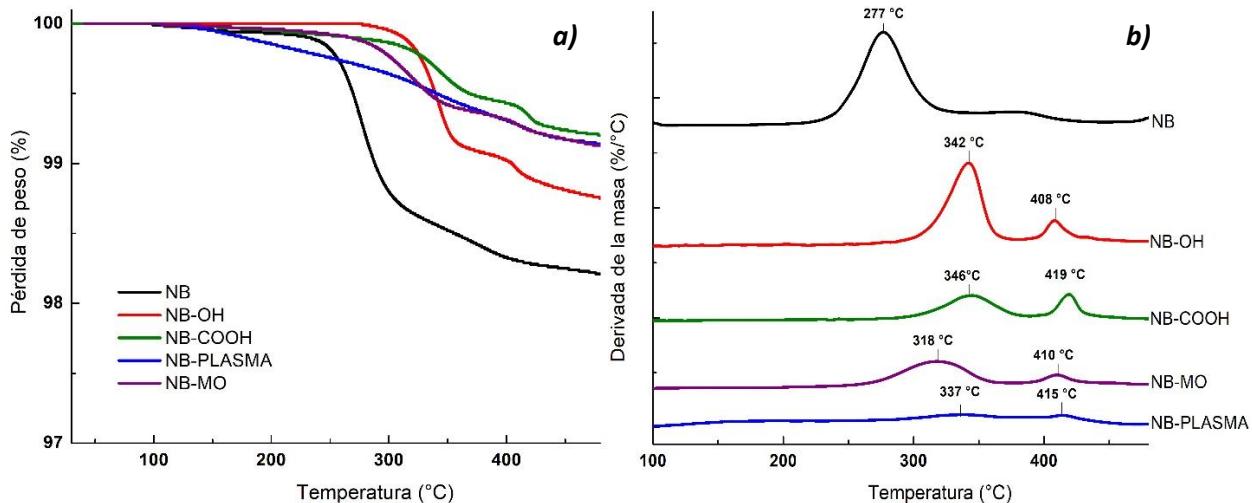
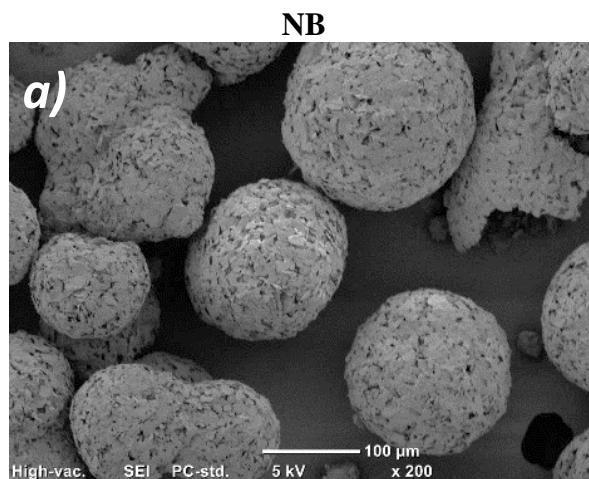


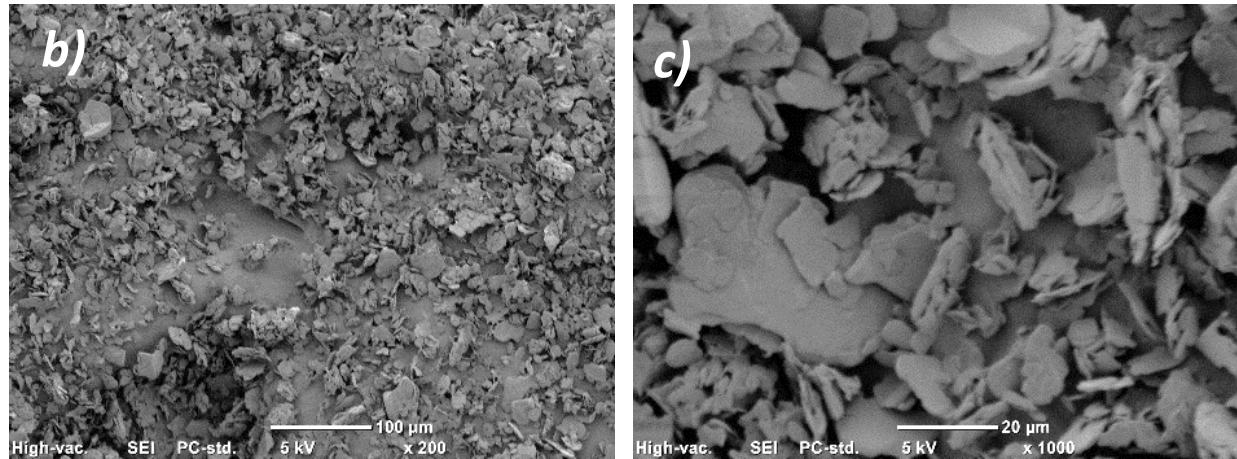
Figura 4.4 Termogramas (TGA) de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO a) Pérdida de peso, b) Derivada de la pérdida

4.1.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

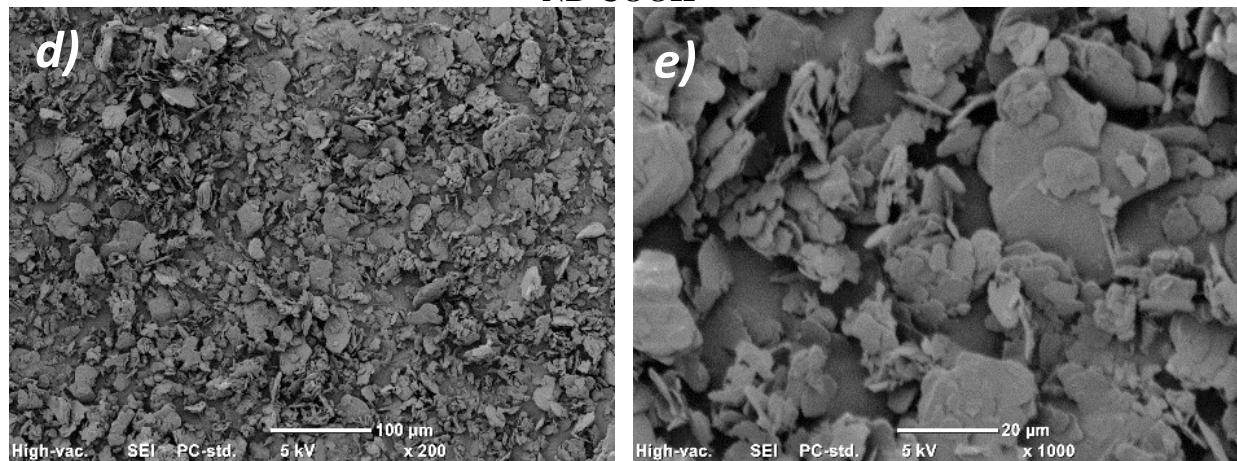
La Figura 4.5 presenta micrografías SEM del nitruro de boro (NB) en su estado prístino y de las muestras funcionalizadas ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, tratamiento por plasma y microondas). El NB prístino exhibe una morfología predominantemente de agregados esferoidales constituidos por plaquetas (típico de granulación con aglutinante) de nitruro de boro. Esta morfología se crea para manejar de manera más segura a este material y para ello se utiliza la cera aglutinante, la cual promueve la aglomeración de las placas en estructuras compactas. En contraste, las muestras funcionalizadas (NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO) presentan una morfología laminar o en forma de placas como resultado de la disgregación de las partículas esféricas iniciales durante el proceso de funcionalización. Los tamaños de las placas van desde 3 a 50 micras aproximadamente. No se aprecia con claridad si el proceso de funcionalización de cada una de las muestras exfolia al nitruro de boro ya que se observan placas y no nanoláminas en las imágenes de cada una de las muestras. Con base a esto, es posible que los grupos funcionales se encuentren principalmente en los bordes de las placas y también en el plano basal de las mismas.



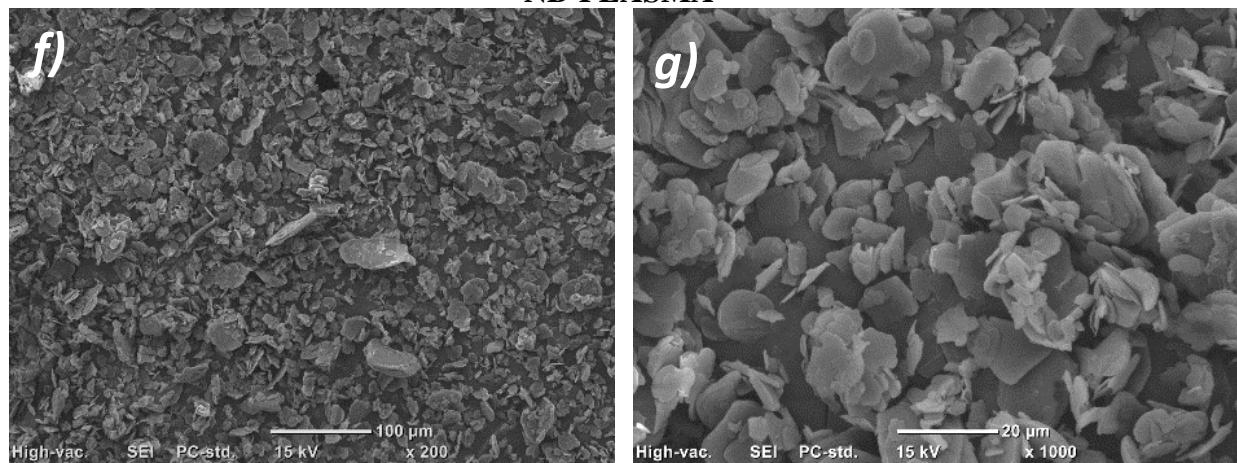
NB-OH



NB-COOH



NB-PLASMA



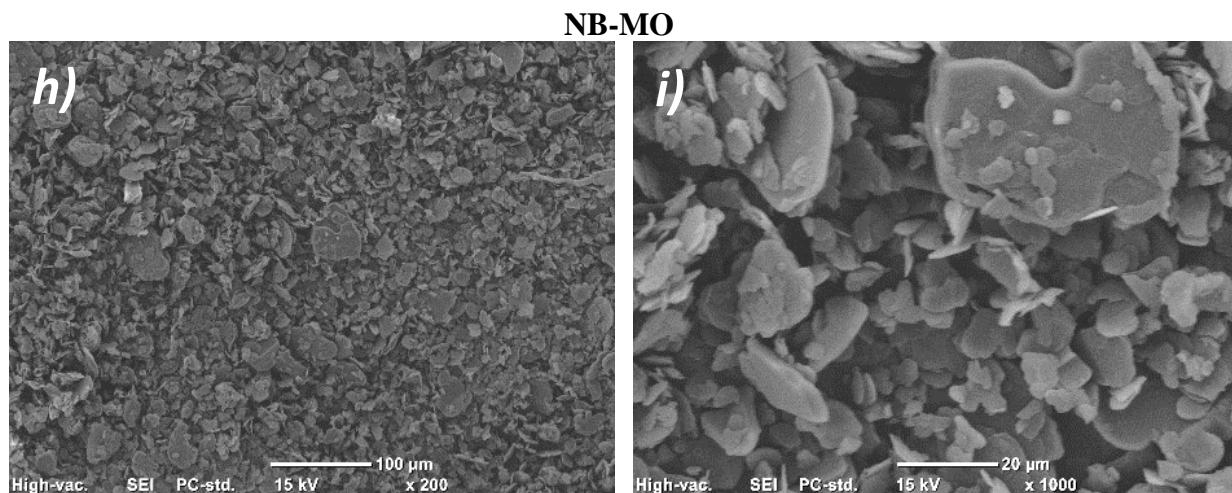


Figura 4.5 Micrografías SEM de a) NB x200, b) NB-OH x200, c) NB-OH x1000, d) NB-COOH x200, e) NB-COOH, x1000, f) NB-PLASMA x200, g) NB-PLASMA x1000, h) NB-MO x200 y i) NB-MO x1000

4.1.5 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

La Figura 4.6 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) correspondientes a las muestras de nitruro de boro (NB) en su estado pristino y funcionalizado: NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO. La fase hexagonal característica del NB se identifica por la presencia de picos de difracción en $2\theta = 26.70^\circ, 41.54^\circ, 43.81^\circ, 50.14^\circ, 55.08^\circ, 59.53^\circ, 71.40^\circ$ y 76.04° , correspondientes a los planos cristalográficos (002), (100), (101), (102), (004), (103), (104) y (110), respectivamente. Estos valores concuerdan con lo reportado por Paine y Narula. [68]

Como se observa en la Figura 4.6, las muestras de NB funcionalizado presentan las señales en los mismos ángulos de difracción, lo cual indica que no hubo una modificación apreciable en la red cristalina del h-NB ni en la distancia interlaminar; lo cual confirma que la funcionalización fue superficialmente sobre las placas de nitruro de boro. La modificación del NB con metacrilato de metilo (MMA) y con microondas, tampoco afectó a las señales de difracción. Ese resultado es esperado ya que como se demostró en los resultados de los TGAs en donde los porcentajes de modificación es inferior al 1.5 % en peso.

Las variaciones observadas en la intensidad y la anchura de los picos en los difractogramas pueden atribuirse a los distintos grados de cristalinidad y ordenamiento molecular entre los componentes individuales. [69] No obstante, se observa una disminución en la intensidad de los picos asociados a los planos (100), (101), (102), (004), (103), (104) y (110), mientras que el pico correspondiente al plano basal (002) conserva una intensidad relativamente constante en todas las muestras. Este comportamiento indica que la distancia interlaminar se mantiene constante. La pérdida de intensidad en los demás planos de difracción indica una reducción en el orden tridimensional del material, consistente con la formación de placas o láminas ultrafinas de h-NB, como ha sido previamente reportado en la literatura. [69]

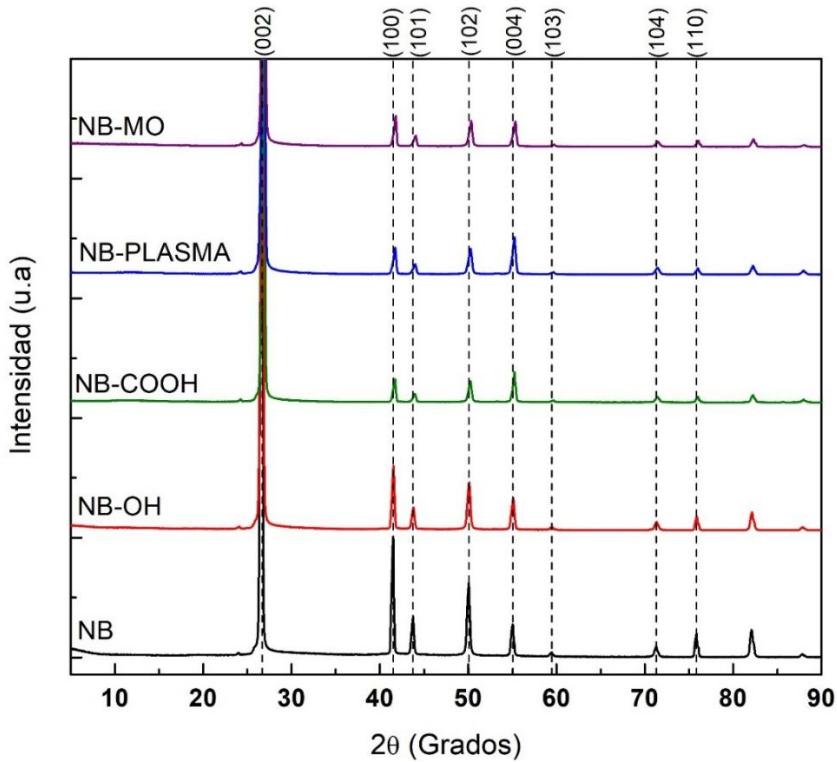


Figura 4.6 Difractogramas de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO

4.1.6 Análisis de potencial zeta (ζ)

El potencial zeta es un parámetro electrocinético que describe la diferencia de potencial eléctrico entre la superficie de una partícula y la capa difusa de iones que la rodea cuando se encuentra suspendida en un medio líquido. Su magnitud está directamente relacionada con la estabilidad coloidal del sistema: valores absolutos mayores a ± 30 mV indican estabilidad moderada, mientras que valores superiores a ± 60 mV reflejan una dispersión altamente estable, producto de una fuerte repulsión electrostática entre partículas. [70], [71]

La Tabla 4.1 presenta los promedios de potencial zeta obtenidos para las muestras de nitruro de boro príntino (NB) y funcionalizado (NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO). Cada medición se realizó en muestras dispersas en agua desionizada (0.01 g en 20 mL), bajo condiciones de pH neutro, temperatura ambiente. El NB príntino mostró un valor de -37.0 mV, valor congruente con reportes previos en la literatura para materiales similares (-27.1 mV). [72] La diferencia observada (~10 mV) puede deberse a variaciones en el pH de dispersión, ya que este influye en la ionización superficial y, por ende, en la magnitud del potencial zeta. [73]

Al comparar las muestras funcionalizadas con el NB príntino, se observa un incremento significativo en la magnitud del potencial zeta. El NB-OH presenta un valor promedio de -54.9 mV, mientras que los compuestos NB-COOH (-73.5 mV), NB-PLASMA (-63.4 mV) y NB-MO (-61.2 mV) exhiben los valores más negativos. Esta tendencia sugiere una mejora en la estabilidad coloidal como resultado de la modificación química de la superficie del NB.

En el caso del NB-COOH, la funcionalización con ácido cítrico introduce múltiples grupos carboxilo ($-COOH$) y un grupo hidroxilo ($-OH$), que se ionizan en medio acuoso generando una alta densidad de carga negativa en la superficie. Esta mayor carga incrementa la magnitud del potencial zeta y, por tanto, la repulsión electrostática entre partículas, lo que justifica su comportamiento altamente estable en dispersión (-73.5 mV).

De forma similar, los tratamientos por plasma (NB-PLASMA) y por irradiación con microondas en presencia de PMMA (NB-MO) favorecen la incorporación de grupos funcionales ionizables como $-OH$, $-COOH$ o ésteres. Estos grupos modifican la química superficial del NB, facilitando la ionización en solución y aumentando así la magnitud del potencial zeta, lo cual contribuye a una estabilidad coloidal elevada (-63.4 mV y -61.2 mV , respectivamente).

En conjunto, los resultados muestran que la funcionalización del NB no solo mejora su reactividad química, sino que incrementa significativamente la estabilidad de sus dispersiones acuosas. Esta propiedad es fundamental para aplicaciones en sistemas coloidales, formulaciones poliméricas, recubrimientos y nanocompuestos, donde la homogeneidad y estabilidad de la suspensión son críticas para el desempeño final del material.

Nombre de la muestra	Medición promedio (mV)	Desviación estándar
NB	-37.0	2.82
NB-OH	-54.9	6.78
NB-COOH	-73.5	3.81
NB-PLASMA	-63.4	0.07
NB-MO	-61.2	3.46

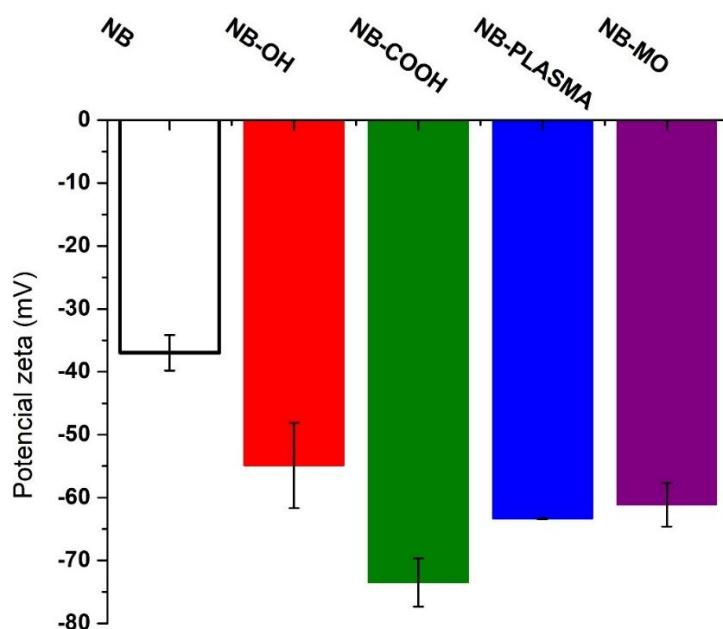


Figura 4.7 Potencial Z de muestras NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO

4.2 CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS DE NB Y COMPUESTOS FUNCIONALIZADOS

4.2.1 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En todos los espectros se observan las bandas de absorción atribuibles a la resina acrílica, entre las cuales destaca la señal intensa en 1720 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del éster, funcionalidad típica de polímeros acrílicos, Figura 4.8. Este pico ha sido ampliamente reportado como una de las bandas más distintivas de estas resinas. [74] Asimismo, se identifican otras señales como la banda en 1237 cm^{-1} , asignada al modo de estiramiento del enlace C-O , y una absorción adicional en 1170 cm^{-1} , asociada al estiramiento asimétrico del grupo éter C-O-C , también característico de la matriz acrílica. [75]

Adicionalmente, en las muestras RA/NB o NB-funcionalizadas, se detectan nuevas bandas en las regiones de 1370 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , que no están presentes en la muestra de resina pura. Estas bandas corresponden a los modos vibracionales de flexión y estiramiento del enlace B-N , típicos del nitruro de boro hexagonal (h-NB), como se ha reportado previamente en la literatura.[43] Cabe mencionar que dichos picos aparecen ligeramente desplazados hacia números de onda mayores, lo cual puede deberse a efectos de interacción con la matriz polimérica, tales como cambios en el entorno químico local del enlace B-N .

Un aspecto relevante es la evolución de la intensidad relativa de los picos en función del tipo de compuesto funcionalizado. En las muestras RA, RA/NB y RA/NB-OH, el pico dominante sigue siendo el de C=O en 1720 cm^{-1} , lo cual indica una baja concentración relativa del refuerzo o una menor interacción entre el NB con moléculas del PMMA. En cambio, en las muestras d, e y f (RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO), se observa un aumento significativo en la intensidad del pico en 1370 cm^{-1} , superando incluso al del grupo carbonilo. Esta tendencia sugiere una mayor presencia efectiva del NB funcionalizado en estas muestras, lo cual puede estar asociado a una mejor dispersión y compatibilidad.

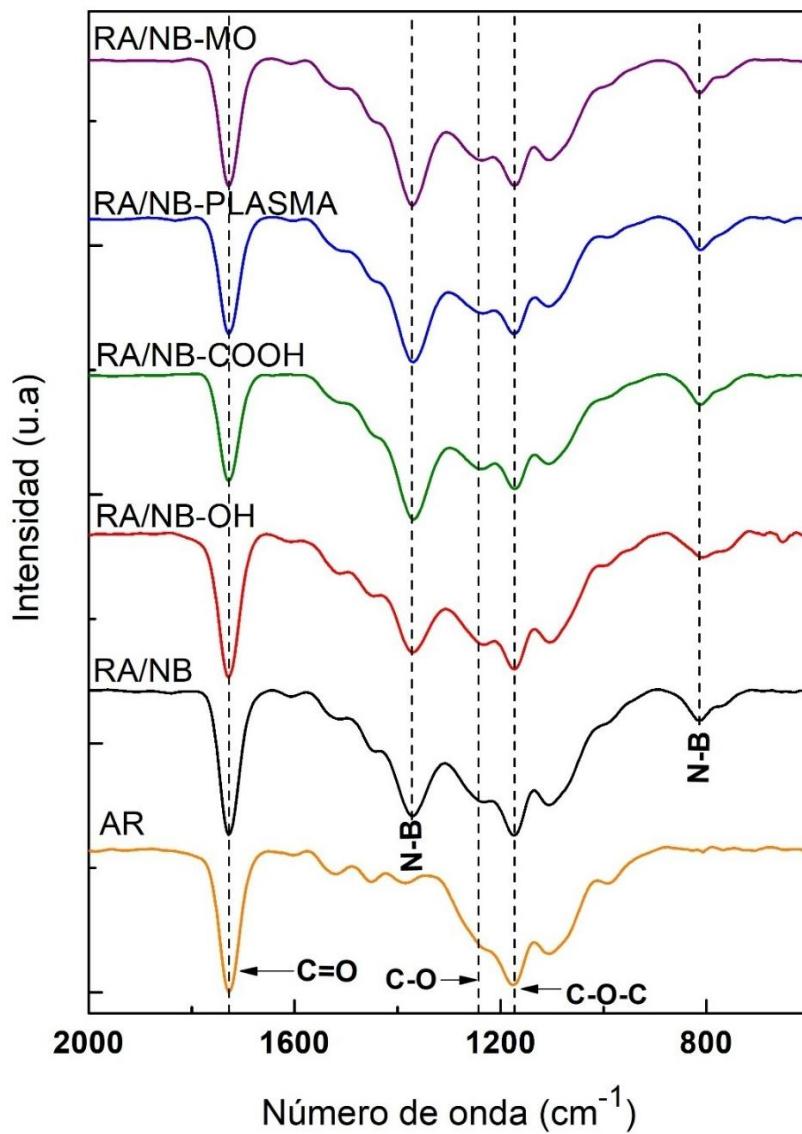


Figura 4.8 Espectro FTIR de probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 4.9 nos presenta los termogramas de los compuestos de resina acrílica con nitruro de boro y sus derivados funcionalizados (NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO), donde se observa el comportamiento térmico característico de la resina acrílica, dicho comportamiento muestra principalmente dos etapas de degradación, las cuales ocurren alrededor de los 380°C y 430°C como se ilustra en la Figura 4.9b. Ambas etapas de degradación se encuentran relacionadas con el grupo vinilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) de la cadena terminal CH y CH_2 de la resina acrílica. Este comportamiento observado se debe a la baja estabilidad de los grupos CH y CH_2 , que permiten el rompimiento de los enlaces químicos en β -carbonos. [75] Además de observar una abrupta caída en la masa en un rango de temperatura muy corto lo que explica el pico tan pronunciado que se logra apreciar en la Figura 4.9b.

Por otro lado en las muestras que presentan NB y sus derivados funcionalizados, podemos observar el mismo comportamiento característico de una resina acrílica, con las mismas dos etapas de degradación, solo que ahora estas dos etapas de degradación presentan un ligero desplazamiento a temperaturas más altas siendo las muestras de RA/NB-OH y RA/NB-COOH las que presentan los desplazamiento de estas dos etapas a temperaturas más altas con un corrimiento de entre 10-13 grados para la primer etapa y de 13-18 grados para el segundo pico. Esto debido a la estabilidad térmica que confiere el nitruro de boro, efecto que se puede observar en la Figura 4.14 donde se puede observar la conductividad térmica del material.

Por último, podemos observar que el compuesto RA presenta alrededor del 500 grado una pérdida de masa de alrededor del 95% mientras que para las muestras con NB se observa una pérdida de masa del 90% aproximadamente esto debido al 5% en peso de nitruro de boro que se le fue añadido a cada compuesto durante el proceso de fabricación.

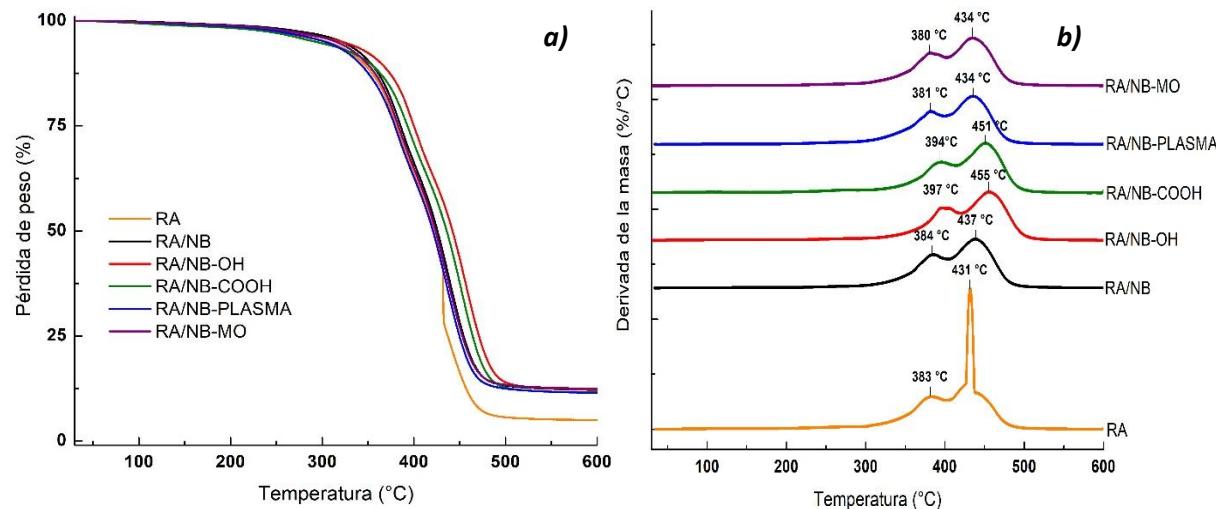


Figura 4.9 Termogramas (TGA) de las probetas con de RA con NB, NB-OH, NB-COOH, NB-PLASMA Y NB-MO a) Pérdida de peso, b) Derivada de la pérdida

4.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) es una técnica analítica sensible utilizada para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la entalpía de curado y la temperatura máxima de curado de polímeros termoestables.

En la Figura 4.10 se muestran las curvas DSC del primer calentamiento y del segundo calentamiento de las muestras RA, RA/NB y RA/NB-funcionalizado. En el primer calentamiento se aprecia una señal para todas las muestras en aproximadamente 60 °C que se atribuye a la temperatura de transición vítrea de moléculas polimerizadas de los monómeros de base (diacrilato de trietilenglicol (TEGDA), 2-[[2,2-bis[[1-oxoally]oxi]metil]botoxi]metil]-2-etil1,3-propanodiilo diacrilato y Homopolymer 2-[(1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]ethyl ester) no entrecruzadas. Para algunas muestras se observa una ligera endoterma de 100 a 180 grados. Esto indica que la resina acrílica durante el curado por UV no terminó completamente de curarse, esto se debe a la inclusión de nitruro de boro ya que las partículas de NB podrían estar interactuando con la luz UV, lo que

estaría provocando que el proceso de polimerización de las piezas impresas no se realicen de manera correcta lo que se vería reflejado directamente en sus propiedades mecánicas generando piezas más quebradizas y con una menor tolerancia a la fractura con facilidad bajo tensión o impacto. Para solucionar esto se recomendaría aumentar el tiempo de post curado o cambiar la fuente de luz UV a una de mayor potencia. Las entalpías de las muestras que contienen nitruro de boro y funcionalizadas varían ligeramente, lo cual es resultado de que la presencia del nitruro de boro en el compuesto absorbe parte de la radiación cambiando el grado de curado tal y como se muestra en los datos de la Tabla 4.2.

Por otra parte, en el segundo calentamiento no se aprecia la señal de T_g y la de curados de las curvas del primer calentamiento, lo cual es debido a que el curado se completó al 100 % durante el primer calentamiento.

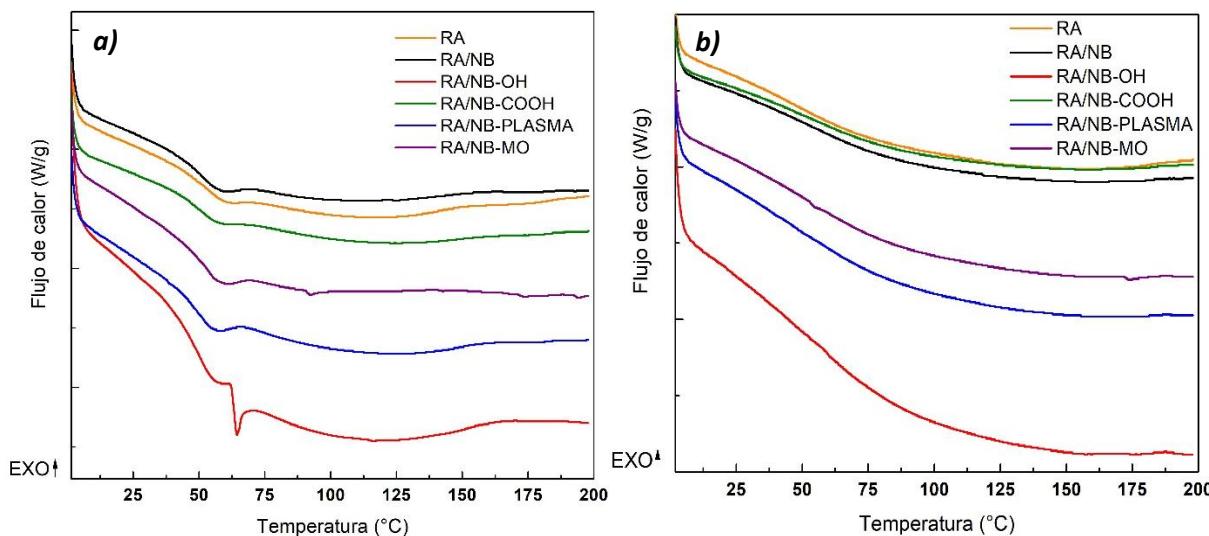


Figura 4.10 Curvas de DSC del proceso a) de enfriamiento y b) de fusión de la RA y los compuestos RA/NB y NB-funcionalizado

Tabla 4.2 Entalpia de curado de las muestras analizadas

Nombre de la muestra	Entalpía de curado	Porcentaje de curado (%)
RA-L	73.88 J/g	100
RA	0.12 J/g	99.84
RA/NB	0.33 J/g	99.55
RA/NB-OH	1.14 J/g	98.86
RA/NB-COOH	0.13 J/g	99.87
RA/NB-PLASMA	0.11 J/g	99.85
RA/NB-MO	0.92 J/g	98.76

4.2.4 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

La Figura 4.11 muestra los patrones de difracción de rayos X de las probetas impresas de los compuestos RA, RA/NB o NB-funcionalizado (5%). El difractograma de la resina acrílica muestra una señal ancha en $2\theta \approx 40^\circ$ que corresponde al halo amorfo. Estos resultados son consistentes con

lo reportado en la literatura para resinas acrílicas, las cuales presentan una fase amorfica dominante con escasa o nula cristalinidad. [76], [77]

En los compuestos RA/NB o NB-funcionalizado se identifican picos bien definidos que corresponden a picos de difracción característico del nitruro de boro hexagonal (h-NB), asignados a los planos (002), (100), (102) y (004), en concordancia con el patrón de difracción estándar del h-NB. [78]

Un análisis comparativo de los difractogramas revela que las muestras RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO presentan una disminución significativa en la intensidad del pico de difracción a $2\theta = 19.12^\circ$, característico de la resina acrílica, en relación con las muestras RA/NB y RA/NB-OH. Paralelamente, se observa un incremento marcado en la intensidad del pico (002) correspondiente al h-NB, lo cual sugiere una orientación preferencial de las láminas funcionalizadas a lo largo del plano basal dentro de la matriz polimérica. Este comportamiento indica que las láminas de NB funcionalizado tienden a alinearse con los planos (002) paralelos al plano de impresión, lo que puede atribuirse al proceso de preparación del as probetas mediante impresión 3D. Tal orientación estructural resulta particularmente relevante, ya que se ha demostrado que la conductividad térmica del h-NB es significativamente más alta en la dirección del plano basal, por lo que una alineación efectiva favorece el transporte de calor en el material compuesto. [79]

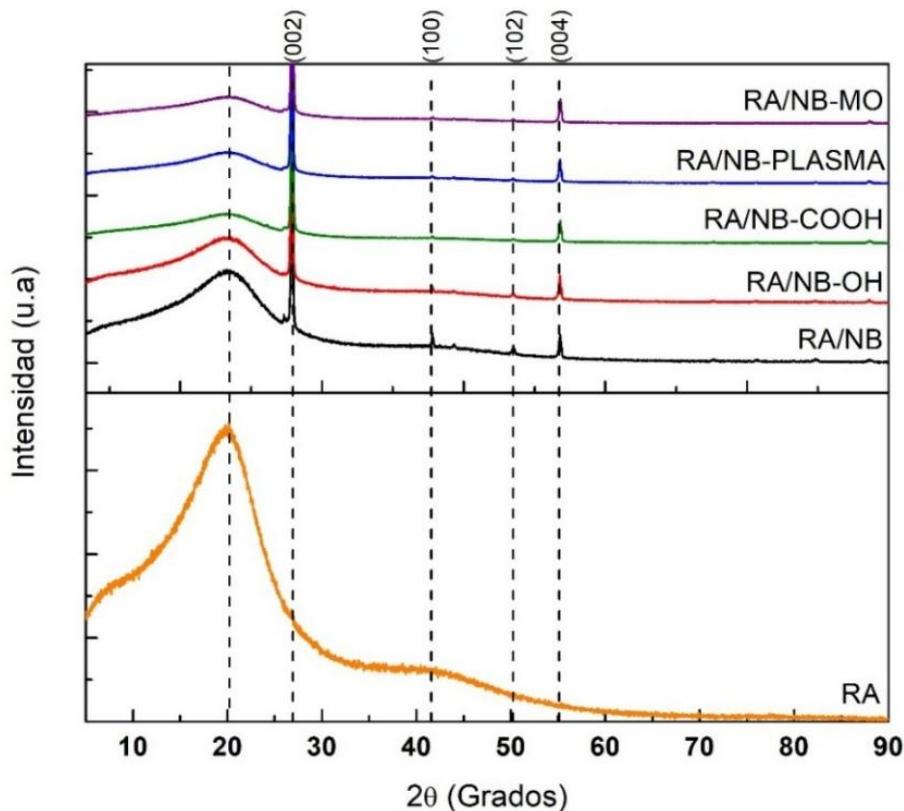


Figura 4.11 Difractogramas de probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

4.2.5 Propiedades mecánicas

En la Figura 4.12 se presentan las gráficas con las propiedades mecánicas evaluadas para los compuestos de RA y nitruro de boro. Los compuestos están reforzados con partículas de nitruro de boro funcionalizados a una concentración de 5% en peso.

Módulo de Young

El módulo de Young (E) es una propiedad que da información sobre el efecto que tiene el refuerzo en el comportamiento elástico del material. En la Figura 4.12 a) se observa el comportamiento del E de la RA y de los compuestos RA/NB o NB-funcionalizado con una concentración de 5 % en peso del refuerzo. La resina pura presenta un módulo de Young (E) de 1079 MPa. La adición de NB sin funcionalizar presenta un E (995 MPa) menor al de la resina pura debido a la incompatibilidad con la resina acrílica. A la par, este resultado puede ser debido a una dispersión no homogénea de las partículas de NB y a la formación de aglomerados en la masa del compuesto.

En el caso del NB-OH, la baja concentración de grupos hidroxilo (1.24%) no mejora significativamente la interacción con la matriz, por lo que el comportamiento mecánico de RA/NB-OH ($E = 996$ MPa) es similar al de RA/NB. En cambio, la funcionalización con grupos carboxilo (NB-COOH) introduce sitios polares capaces de formar enlaces de hidrógeno o interacciones con los grupos carbonilo y éster de la RA, mejorando la compatibilidad interfacial, la dispersión del refuerzo y, por tanto, el módulo de Young ($E = 1347$ MPa).

El tratamiento con plasma activa la superficie del NB al generar grupos reactivos (O, N, radicales libres) sin alterar su estructura cristalina, incrementando la adhesión interfacial. De igual manera, el tratamiento por microondas promueve una mejora en la dispersión del NB en la matriz RA, optimizando su dispersión y el anclaje con la RA. Como resultado, el compuesto RA/NB-MO alcanza un módulo de Young de 1336 MPa, al combinar una buena dispersión del NB con una interfase con mejor cohesividad que promueve una mayor transferencia de esfuerzo y consecuentemente mayor E .

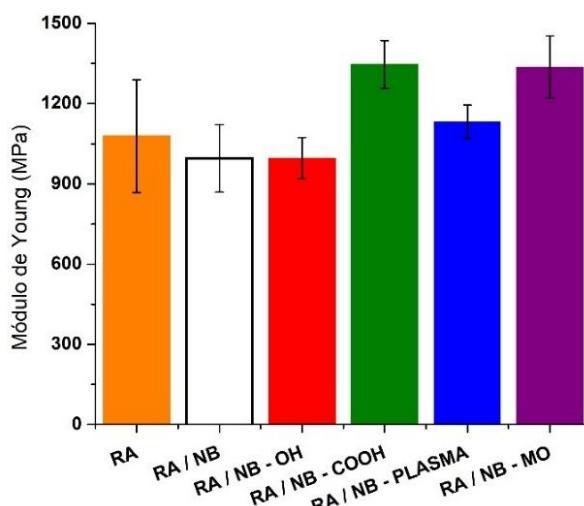


Figura 4.12 Gráfico correspondiente al módulo de Young de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA v RA/NB-MO

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción es la máxima tensión que un material compuesto puede soportar en el diagrama esfuerzo-deformación. La resistencia a la tracción en materiales compuestos depende en gran medida de: el tipo y orientación del refuerzo, la calidad de la interfaz matriz-refuerzo, la homogeneidad del compuesto y la matriz que transfiere la carga a los refuerzos.

En la Figura 4.12 b) se observa que en comparación con la resina acrílica (RA), todas las formulaciones reforzadas con nitruro de boro (NB) y sus derivados funcionalizados mostraron un incremento en la resistencia mecánica. El compuesto RA/NB-COOH muestra un aumento del 46.84 % con respecto a la RA, lo que sugiere posiblemente que los grupos carboxilo promueven las interacciones con la matriz acrílica.

Aunque tanto los grupos carboxilo ($-COOH$) como los hidroxilo ($-OH$) pueden formar enlaces de hidrógeno con la matriz, la diferencia en los resultados puede deberse a factores adicionales como la mayor polaridad de los grupos $-COOH$, su capacidad para formar múltiples puentes de hidrógeno, así como una mayor estabilidad superficial del refuerzo tras la funcionalización. Estos aspectos podrían favorecer una mejor compatibilidad química y dispersión en el caso del RA/NB-COOH.

En contraste, la muestra RA/NB-OH mostró el menor incremento en resistencia (16.21 %), posiblemente debido a una dispersión menos eficiente del refuerzo. La presencia de grupos $-OH$ puede inducir aglomeración entre partículas por enlaces de hidrógeno interparticulares, generando baja dispersión que limitan la transferencia de esfuerzo dentro de la matriz. Este fenómeno podría explicar por qué, a pesar de presentar una mejora en resistencia respecto a la RA, su desempeño fue inferior al de otros compuestos funcionalizados.

En conjunto, estos resultados sugieren que la funcionalización química del NB influye significativamente en el desempeño mecánico del compósito, pero no exclusivamente por la presencia de enlaces de hidrógeno, sino por el tipo de grupo funcional, su distribución superficial, su reactividad, y el efecto global sobre la dispersión y compatibilidad con la matriz polimérica.

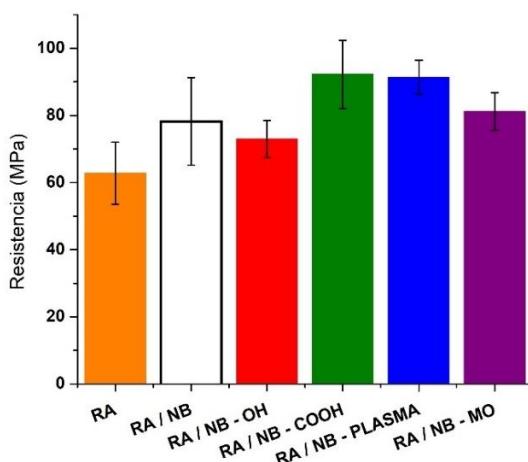


Figura 4.13 Gráfico correspondiente a la resistencia de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

Deformacion

La Figura 4.12 c) muestra la elongación a la ruptura de las diferentes formulaciones evaluadas: RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO. Los resultados muestran una tendencia coherente con los gráficos anteriores, en los cuales se observan mejoras sistemáticas en las propiedades mecánicas de las probetas que incorporan nitruro de boro (NB) y sus derivados funcionalizados, en comparación con la resina acrílica (RA).

En contraste, el compuesto RA/NB mostró la mejora más limitada en este parámetro, con un aumento del 25 % con respecto a la resina acrílica. Esta diferencia puede atribuirse a una menor compatibilidad interfacial entre el refuerzo prístino y la matriz, así como a una dispersión menos homogénea con orientación aleatoria, lo que conduce a una transferencia de esfuerzos menos eficiente y, por tanto, a una menor capacidad de deformación plástica.

Con base en los resultados obtenidos en los tres parámetros evaluados, módulo de Young, resistencia a la tracción y elongación, se puede concluir que la formulación RA/NB-COOH es la que ofrece el mejor desempeño mecánico global. Este sistema no solo mejora la rigidez del material (módulo de Young), lo cual implica una mayor capacidad para resistir la deformación elástica bajo esfuerzo, [80] sino que también incrementa la resistencia a la tracción (hasta un 46 %), indicando una mayor cantidad de energía que el material puede absorber antes de fracturarse. Además, su notable mejora en la elongación (120 %) sugiere que el material modificado puede soportar el doble de deformación que la resina sin refuerzo antes de romperse, lo cual es crucial para aplicaciones donde se requiere tenacidad y ductilidad. [81]

Este comportamiento supera incluso lo reportado en estudios recientes donde se emplean matrices como poliuretano termoplástico (TPU) o resinas epoxi. Por ejemplo, en nanocomuestos de TPU con 15 % de deformación y la resistencia mecánica apenas se mantiene respecto al polímero puro. De forma similar, en sistemas ABS con alto contenido de h-NB (3 y 5 % en peso), [82] no se observaron mejoras significativas en las propiedades mecánicas, lo cual ha sido atribuido a la aglomeración de las partículas de refuerzo y a la pérdida de homogeneidad del sistema debido al alto contenido de carga. En contraste, el sistema RA/NB-COOH aquí desarrollado, incluso a bajas concentraciones, muestra un refuerzo mecánico efectivo, lo cual resalta la importancia de hacer uso de la adecuada funcionalización superficial del refuerzo, para así maximizar las propiedades del compuesto. [83]

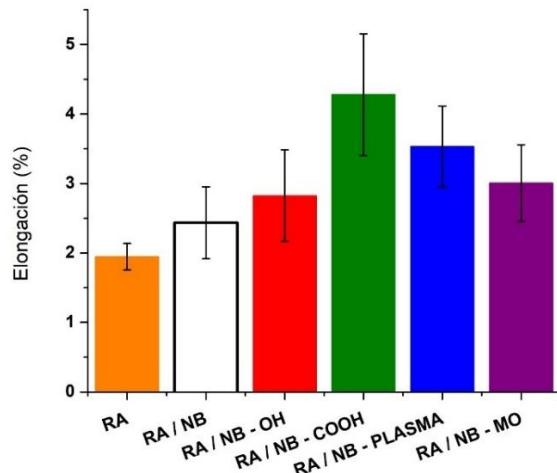


Figura 4.14 Gráfico correspondiente a la elongación de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

Tabla 4.3 Resultado de las propiedades mecánicas de nuestros compuestos de NB y NB funcionalizados en la matriz polimérica

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Desviación estándar	Resistencia (MPa)	Desviación estándar	Elongación (%)	Desviación estándar
RA	1078.96	211.019	62.8	9.21	1.94	0.1922
RA/NB	995.41	126.35	78.22	13.07	2.43	0.5163
RA/NB-OH	995.97	77.53	72.99	5.49	2.82	0.661
RA/NB-COOH	1347.23	89.3	92.22	10.13	4.28	0.8757
RA/NB-PLASMA	1132.08	62.05	91.39	5.02	3.53	0.5833
RA/NB-MO	1336.09	116.76	81.16	5.62	3.00	0.5517

Análisis dinámico-mecánicos (DMA)

Módulo de almacenamiento

Los análisis dinámico-mecánicos (DMA) permiten evaluar de manera cuantitativa el impacto de la funcionalización superficial del nitruro de boro (NB) sobre las propiedades viscoelásticas de los compuestos RA, RA/NB y RA/NB-funcionalizado). [84] En la Figura 4.13 a) se presentan las curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenidas en un intervalo de temperatura de 30 a 110 °C.

A 30 °C, la resina acrílica pura (RA) presenta un módulo de almacenamiento de 1961 MPa, mientras que la incorporación de NB y sus derivados funcionalizados genera un aumento significativo, alcanzando valores entre 2482 y 2608 MPa, dependiendo del tipo de modificación superficial. Este incremento refleja una mejor transferencia de carga entre el refuerzo y la matriz, atribuible a una dispersión homogénea del NB y a una mejor interacción interfacial, lo cual promueve el reforzamiento de los compuestos, incrementando la rigidez del sistema y mejorando su capacidad de soportar esfuerzos mecánicos. El compuesto RA/NB-PLASMA, en particular,

presenta un aumento del 39 % en el módulo de almacenamiento respecto a la matriz pura, destacando como el sistema con mayor rigidez entre los evaluados. [85]

A medida que la temperatura incrementa, se observa una disminución progresiva del módulo de almacenamiento en todas las formulaciones. Este comportamiento se debe al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas, que reduce la capacidad del material para almacenar energía mecánica de forma elástica. Este efecto se vuelve más evidente cerca de la temperatura de transición vítrea (T_g) del MMA, la cual se manifiesta en una caída drástica de E' . Además, el calentamiento debilita las interacciones secundarias entre cadenas poliméricas, como puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, y en el caso de materiales termofijos como la resina acrílica, genera un reblandecimiento progresivo de la matriz, disminuyendo su resistencia a la deformación.

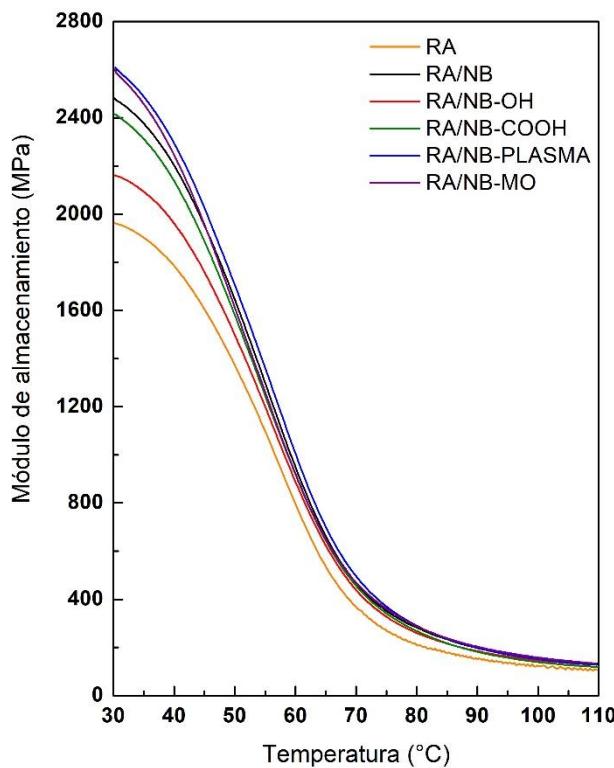


Figura 4.15 Gráfico de DMA correspondientes al módulo de almacenamiento de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB, RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

Módulo de Pérdida (E'')

La Figura 4.13b muestra la evolución del módulo de pérdida (E'') de los diferentes compuestos analizados. Este parámetro representa la capacidad del material para disipar energía mecánica en forma de calor durante un proceso de deformación cíclica, y es altamente sensible a transiciones térmicas, relajaciones moleculares, reorganización estructural y a la presencia de heterogeneidades morfológicas en el sistema polimérico. [86]

Los resultados muestran un módulo de pérdida mayor en las muestras reforzadas con nitruro de boro (NB) y sus derivados funcionalizados, en comparación con la resina acrílica pura. Este

incremento sugiere que los compuestos modificados tienen una mayor capacidad para disipar energía, lo cual puede atribuirse a varios factores interrelacionados:

1. Interacción interfacial matriz-refuerzo: La incorporación de NB funcionalizado mejora la compatibilidad con la matriz, lo que facilita mecanismos de relajación interfacial durante la deformación, aumentando la disipación energética.
2. Mayor rigidez y complejidad estructural: La presencia de partículas inorgánicas dispersas en la matriz introduce heterogeneidades morfológicas, que actúan como sitios de disipación de energía bajo carga dinámica.
3. Relajaciones asociadas al refuerzo: La superficie del NB funcionalizado puede participar en procesos de relajación local adicionales a los de la matriz, contribuyendo a un aumento de E'' .

Este comportamiento observado en el módulo de pérdida es coherente con los resultados de conductividad térmica, donde los compuestos con NB funcionalizado también presentaron valores más altos.

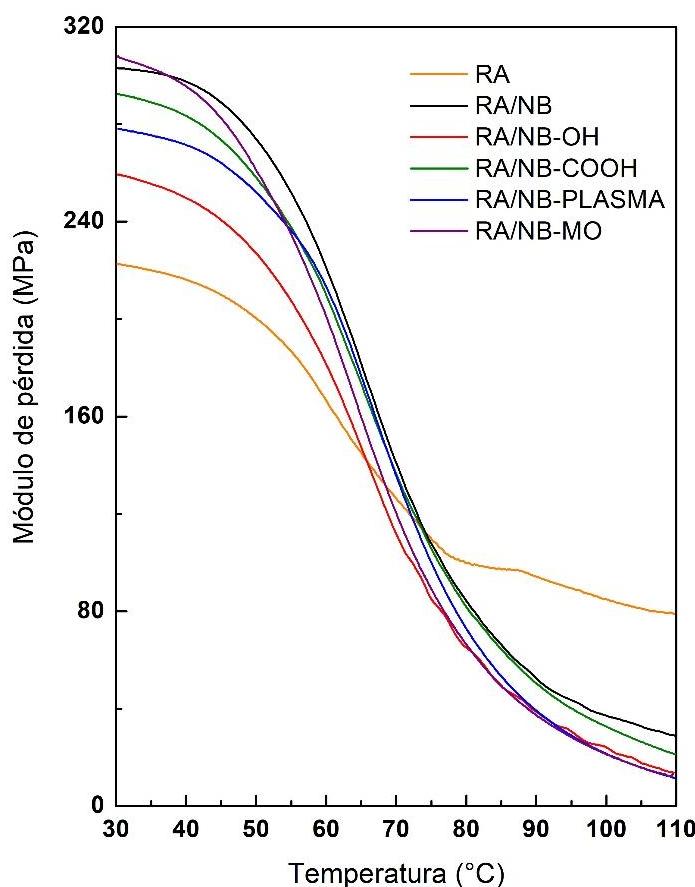


Figura 4.16 Gráfico de DMA correspondientes al módulo de perdida de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

$\tan\delta$

La Figura 4.13c muestra las curvas correspondientes al factor de disipación ($\tan\delta$), un parámetro altamente sensible a las transformaciones estructurales del material y comúnmente utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) en nanocomuestos poliméricos. [87]

Se observa también una reducción en la amplitud del pico de $\tan\delta$ que puede explicarse por una mayor densidad de entrecruzamiento físico o químico entre la matriz polimérica y el refuerzo inorgánico. A medida que se incrementa esta densidad, el movimiento segmentario de las cadenas se ve restringido, lo que reduce la movilidad molecular y, por ende, la capacidad del sistema para relajarse ante una deformación. Esta restricción también es indicativa de interacciones interfaciales más fuertes entre el NB funcionalizado y la matriz, lo que mejora la transferencia de carga y refuerza la estructura del compuesto. [88] Asimismo, se observa como las T_g de algunos de los compuestos se desplazan ligeramente a mayor temperatura (70 °C) y específicamente la muestra RA/NB-COOH (75 °C) lo cual es una evidencia de las interacciones interfaciales entre los grupos COOH con los grupos funcionales del MMA. Como se pueden ver en las gráficas del E' y E'' en los valores de la T_g de cada muestra prácticamente estas propiedades son iguales para todos los materiales.

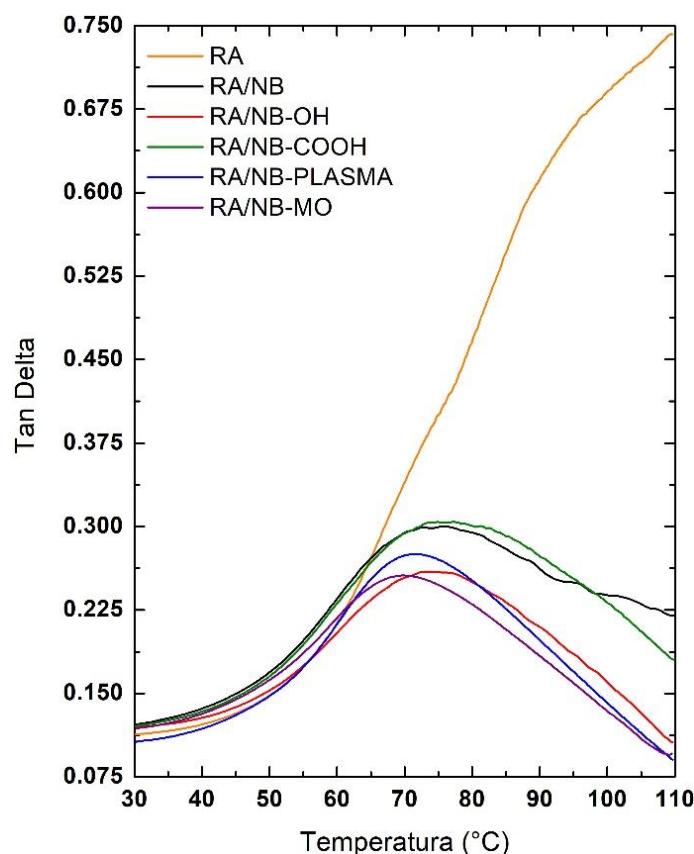


Figura 4.17 Gráfico de DMA correspondiente al módulo $\tan\delta$ de las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

4.2.6 Análisis de conductividad térmica

La Figura 4.14 presenta la conductividad térmica de las probetas fabricadas con resina acrílica pura (RA) y aquellas modificadas con nitruro de boro (NB) y sus derivados funcionalizados, todos a una concentración del 5 % en peso de NB o NB-funcionalizado.

Los resultados evidencian un incremento en la conductividad térmica de todas las muestras que contienen NB o sus derivados funcionalizados, en comparación con la matriz polimérica pura. La muestra RA/NB-COOH exhibió el valor más alto de conductividad térmica (0.189 W/m·K), representando una mejora del 34 % respecto a la resina acrílica sin carga (0.141 W/m·K). Esta muestra también presentó la menor desviación estándar registrada (± 0.001 W/m·K), lo cual sugiere una alta uniformidad estructural y comportamiento térmico estable (véase Tabla 3). El valor más alto en el RA/NB-COOH (34% de mejora) se atribuye directamente a la orientación preferencial de las láminas (confirmado por SEM y XRD), la cual alinea los planos basales de alta conductividad del NB con la dirección del flujo de calor, creando rutas fonónicas eficientes.

La segunda muestra con mayor incremento fue RA/NB-OH, con un valor de 0.172 W/m·K y una mejora del 21 %, aunque acompañada de la mayor dispersión entre las mediciones (± 0.003 W/m·K), lo cual podría estar relacionado con una distribución menos homogénea del refuerzo en la matriz o una mayor variabilidad en las interfaces térmicas.

La mejora observada en la conductividad térmica se atribuye principalmente a la incorporación de NB como relleno térmicamente conductor, el cual promueve la formación de rutas continuas para la transferencia de calor dentro de la matriz polimérica. No obstante, este efecto no se debe exclusivamente a la presencia del relleno, sino también a otros factores estructurales relevantes.

Los resultados obtenidos en este trabajo son particularmente prometedores en comparación con estudios previos. Por ejemplo, Wang et al. [89] reportan una mejora del 29 % en la conductividad térmica utilizando NB-OH en una matriz de poliuretano termoplástico, también a una concentración del 5 %. En contraste, Zhang et al. [7] reportan disminuciones del orden del 14–19 % en la conductividad térmica de sus compuestos al emplear h-NB al 10 % en diferentes matrices poliméricas, lo cual resalta la importancia de la orientación estructural y la interacción interfacial para lograr un comportamiento térmico mejorado.

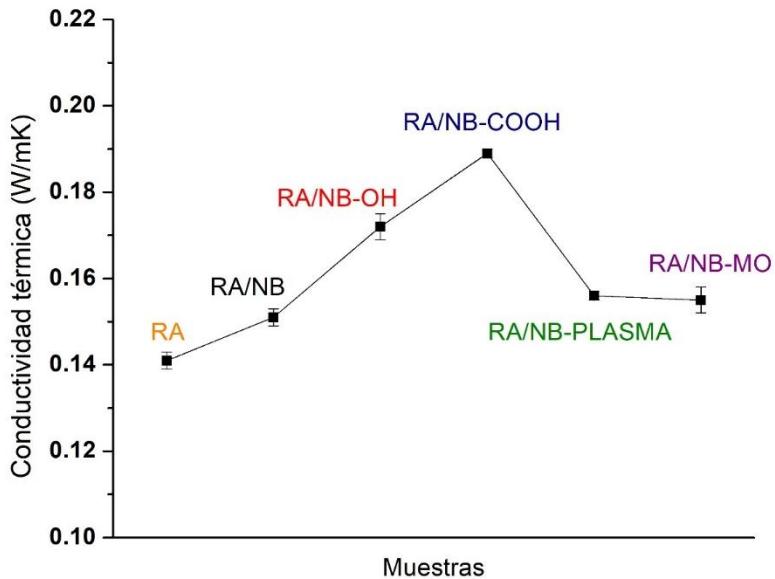


Figura 4.18 Gráfico de conductividad térmica a las probetas con compuestos de NB y sus derivados funcionalizados RA, RA/NB RA/NB-OH, RA/NB-COOH, RA/NB-PLASMA y RA/NB-MO

Tabla 4.4 Resultado promedio de mediciones de conductividad térmica

Muestra	Conductividad termica (W/mK)	Desviacion estandar	Porcentaje de mejora
RA	0.14	0.002	-----
RA/NB	0.15	0.002	7%
RA/NB-OH	0.17	0.003	21%
RA/NB-COOH	0.18	1E-3	34%
RA/NB-PLASMA	0.15	1E-3	10%
RA/NB-MO	0.15	0.003	9%

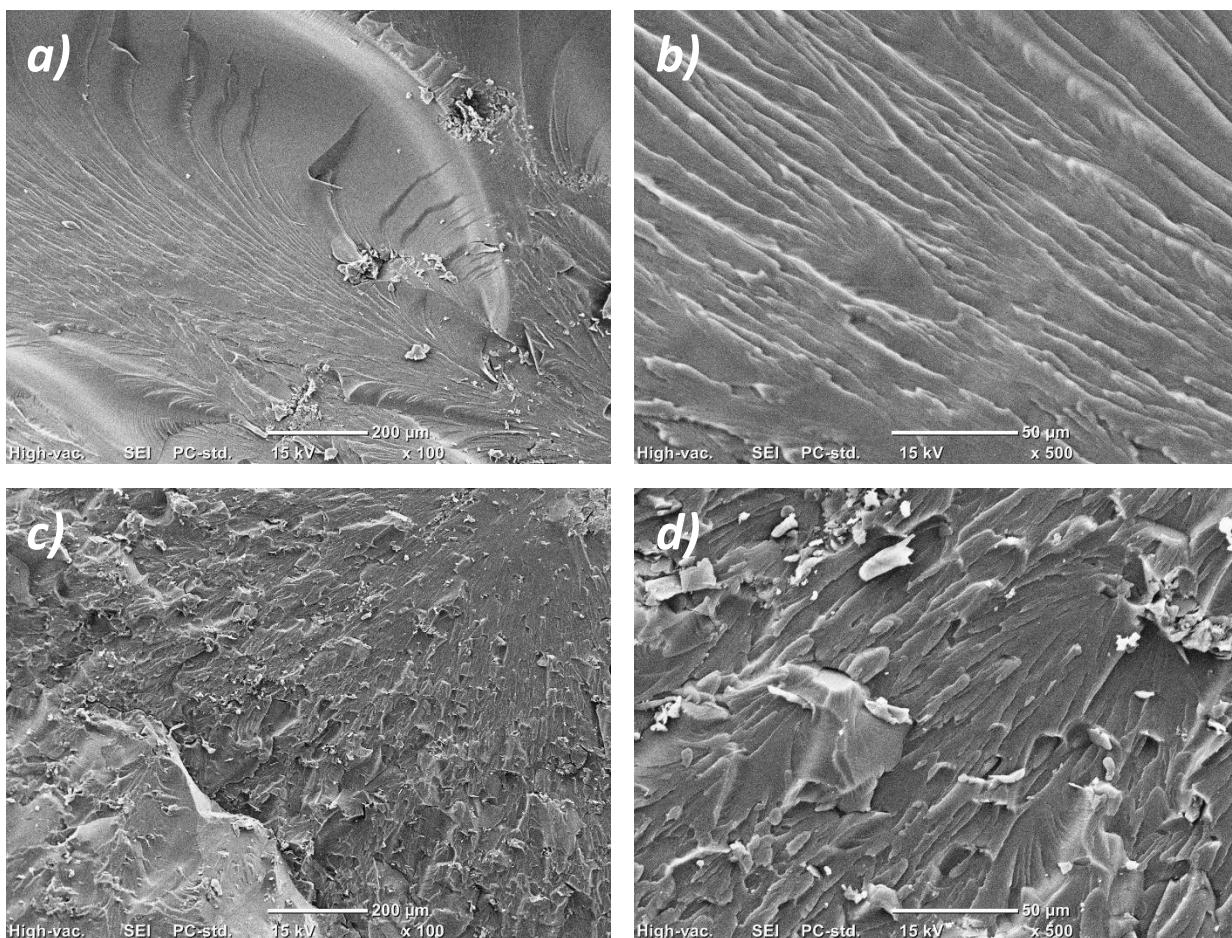
4.2.7 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).

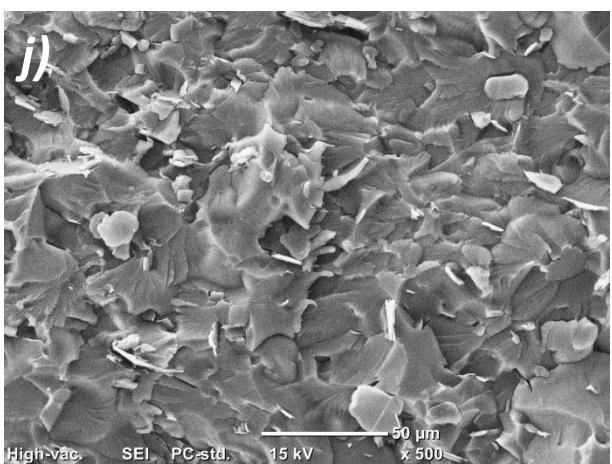
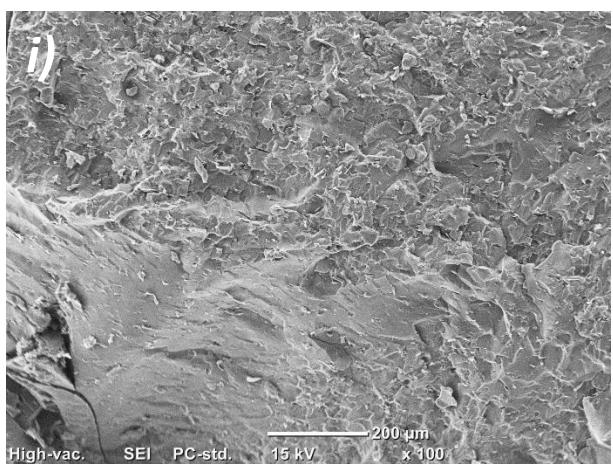
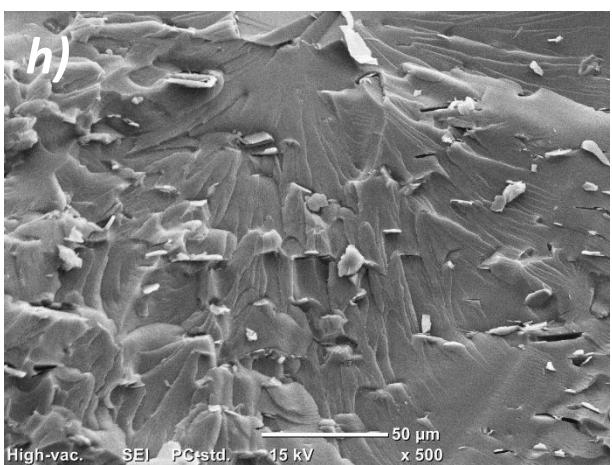
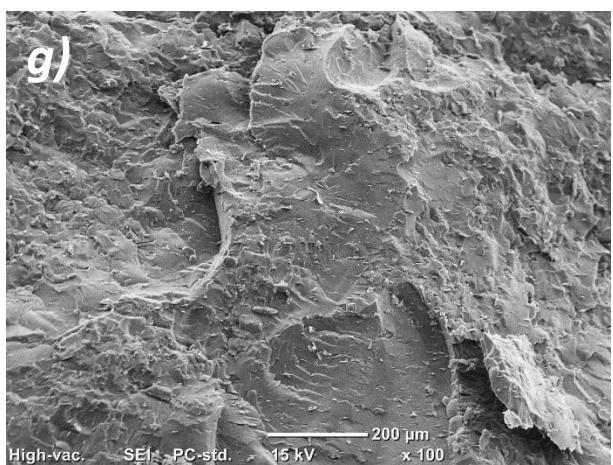
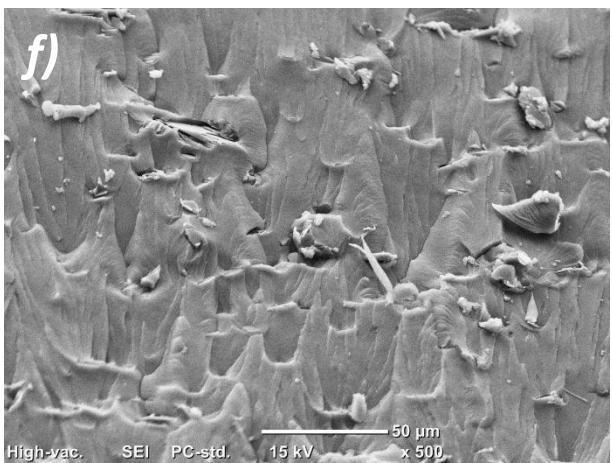
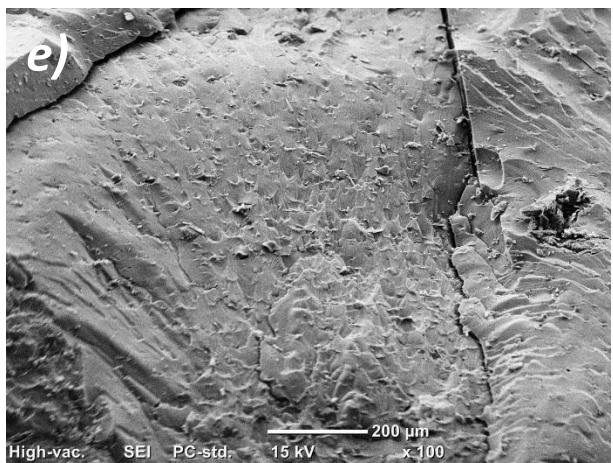
En la Figura 4.15 a y b se presentan las micrografías de SEM correspondientes a la resina acrílica pura (RA). Se observa una superficie relativamente homogénea, sin defectos estructurales evidentes ni **irregularidades topográficas** o **heterogeneidades**. El relieve superficial es uniforme, lo cual sugiere una morfología de fractura frágil de la resina, típica de polímeros termofijos sin cargas añadidas.

Por otro lado, en la Figura 4.15 c-f, correspondientes a las probetas RA/NB y RA/NB-OH, se aprecia una topografía más rugosa, con presencia de microgrietas y zonas con relieve irregular. Cabe destacar que la presencia del refuerzo (NB o NB-OH) no es claramente visible, lo cual podría indicar una pobre dispersión del mismo o una débil interacción interfacial entre el refuerzo y la matriz. Esta baja compatibilidad puede estar relacionada con una interacción insuficiente a nivel molecular entre las fases, lo que limita la eficiencia en la transferencia de cargas y en la formación de rutas térmicamente conductoras.

La Figura 4.15 g-l corresponden a las probetas funcionalizadas con NB-COOH, NB-PLASMA y NB-MO, respectivamente. En estas imágenes se observa nuevamente un relieve más rugoso que en la resina pura, pero con diferencias importantes respecto a las muestras con NB prístino. En particular, en las micrografías g y h (RA/NB-COOH), se identifican huecos alargados o "fisuras/vacíos alargados" distribuidas con una orientación preferencial en la matriz. Los huecos son generados por desprendimiento de las partículas y que quedaron en la cara opuesta de fractura. Se observa que las partículas de h-NB se encuentran más visibles y mejor dispersos en la matriz, lo cual es beneficioso, ya que una dispersión efectiva favorece la formación de redes térmicas interconectadas, esenciales para el transporte eficiente de fonones y, por ende, para una mayor conductividad térmica del material compuesto.

En conjunto, estos resultados morfológicos ayudan a comprender los resultados de las propiedades térmicas descritas en la sección anterior, donde las muestras con funcionalización superficial (especialmente NB-COOH) demostraron mejoras significativas en conductividad térmica, atribuibles tanto a una mayor afinidad interfacial como a una disposición estructural más favorable del refuerzo dentro de la matriz polimérica. Estos hallazgos son consistentes con lo reportado en la literatura, donde se ha demostrado que la orientación, dispersión y compatibilización de los nanorellenos son factores determinantes en el desempeño térmico y mecánico de materiales compuestos poliméricos funcionalizados. [90]





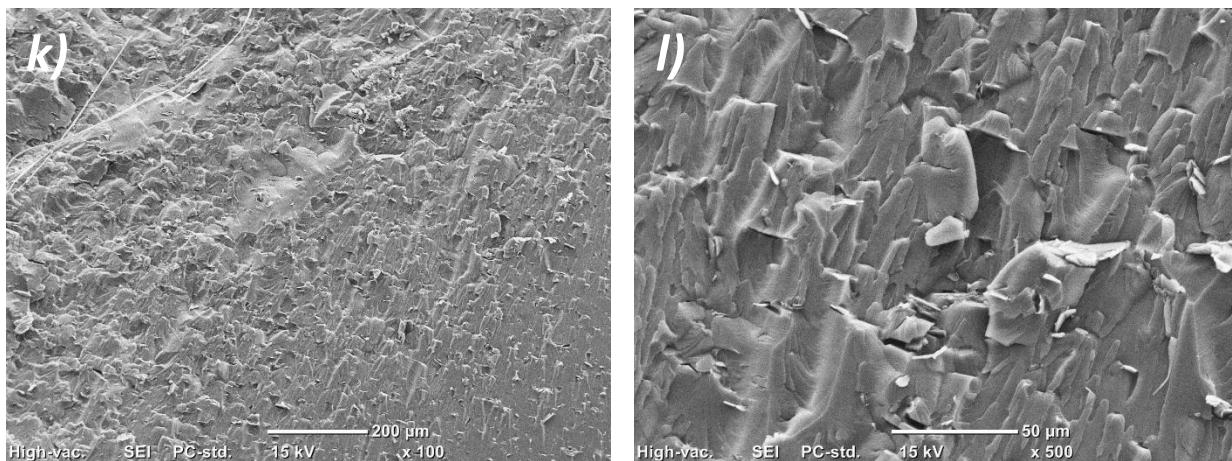


Figura 4.19 Micrografías SEM de a) RA x100, b) RA x500, c) RA/NB x100, d) RA/NB x500, e) RA/NB-OH x100, f) RA/NB-OH x500, g) NB-COOH x100, h) RA/NB-COOH x500, i) RA/NB-PLASMA x100, j) RA/NB-PLASMA x500, k) RA/NB-MO x100 y l) RA/NB-MO x500

Conclusiones

1. La funcionalización carboxílica (NB-COOH) fue la más eficiente, ya que promovió un incremento del 34 % en conductividad térmica, 46.84 % en resistencia a la tracción y 120 % en elongación a la ruptura, sin comprometer la rigidez.
2. Los análisis térmicos (TGA y DSC) demostraron que la incorporación de NB funcionalizado aumenta la estabilidad térmica de la matriz y favorece la reticulación del sistema, desplazando los eventos de degradación hacia temperaturas más altas.
3. El análisis dinámico-mecánico (DMA) mostró que los compuestos reforzados con NB funcionalizado presentan mayor rigidez ($\uparrow E'$), mayor capacidad de disipación ($\uparrow E''$) y menor $\tan \delta$, lo que indica una red más cohesiva, menos flexible y estructuralmente más estable, adecuada para aplicaciones de carga. Aunque en los resultados preliminares, el RA/NB-PLASMA mostró el mayor aumento en E' (39% de aumento), se debe destacar, aunque NB-COOH sea el óptimo en términos generales.
4. El análisis morfológico (SEM), junto con el análisis de rayos x (XRD) confirmó que la orientación preferencial de las láminas funcionalizadas, especialmente en RA/NB-COOH, favorece tanto el transporte térmico como la transferencia de carga, validando el impacto positivo de la arquitectura interna del compuesto sobre sus propiedades funcionales.

Trabajo a Futuro

Con base en los hallazgos y limitaciones del presente estudio, se proponen las siguientes líneas de investigación para dar continuidad, profundización y aplicación práctica al desarrollo de compuestos poliméricos reforzados con nitruro de boro funcionalizado:

1. Optimización de la densidad funcional del nitruro de boro (NB)

Diseñar y optimizar estrategias para incrementar la densidad funcional en la superficie del NB, centrando la cuantificación en XPS y TGA para obtener una evidencia más rigurosa de la funcionalización covalente.

2. Evaluación sistemática de la funcionalización por plasma

Ampliar el estudio de tratamiento por plasma variando condiciones (potencia, tiempo, tipo de gas, presión) con el objetivo de dilucidar el mecanismo de polimerización asistida por plasma e incrementar la eficiencia del grafting *in situ* de MMA sin comprometer la estructura del NB.

3. Exploración de nuevas matrices poliméricas

Incorporar NB-COOH en otras matrices termoplásticas o termoestables (como epóxicos, poliuretanos, PET o biopolímeros ya que los grupos COOH pueden presentar gran compatibilidad con casi cualquier polímero) para evaluar la transferencia de sus beneficios térmicos y mecánicos.

4. Análisis del efecto de la arquitectura de impresión 3D

Estudiar cómo influyen distintos patrones de impresión, orientación de capas, velocidad y tipo de tecnología (resina, filamento, sinterizado selectivo) en la dispersión del NB funcionalizado y en las propiedades térmicas, mecánicas y viscoelásticas de los compuestos obtenidos.

5. Evaluación del efecto de la concentración del refuerzo

Determinar el límite de carga óptimo y la concentración de percolación térmica y mecánica del NB-COOH mediante una curva de comportamiento que incluya el rango del 1% al 15% en peso, ya que es el rango más relevante para la obtención de nanocompuestos.

6. Caracterización avanzada de interfaz y orientación estructural

Emplear técnicas como XPS, TEM, AFM o espectroscopía de fotoelectrones para caracterizar en mayor profundidad la interacción interfacial y la orientación de las láminas de NB dentro de la matriz.

7. Modelado computacional multiescala

Desarrollar modelos de simulación que permitan predecir el comportamiento térmico y mecánico de los compuestos en función de la orientación, concentración y tipo de funcionalización del NB.

8. Evaluación de la huella de carbono y análisis de ciclo de vida (ACV)

Estimar la huella de carbono asociada a los procesos de funcionalización, fabricación e impresión 3D de los compuestos, mediante análisis de ciclo de vida (ACV), con el fin de optimizar el impacto ambiental y proponer estrategias de mitigación.

Referencias bibliográficas

- [1] Z. García-Hernández, O. Molina-Ramírez, J. E. Rivera-Salinas, I. Sifuentes-Nieves, P. González-Morones, and E. Hernández-Hernández, “Boron nitride: The key material in polymer composites for electromobility,” *Polym Compos*, vol. 46, no. 3, pp. 1976–2029, Feb. 2025, doi: 10.1002/PC.29106.
- [2] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, Jul. 2016, doi: 10.1039/C5CS00869G.
- [3] J. Li, X. Huang, and J. Bi, “Enhancement of the Anticorrosion Properties of Epoxy Resin Composites through Incorporating Hydroxylated and Silanised Hexagonal Boron Nitride (h-BN),” *Int J Electrochem Sci*, vol. 17, no. 3, p. 22032, Mar. 2022, doi: 10.20964/2022.03.16.
- [4] S. Li, H. Li, W. Qu, L. Wang, J. Liu, and X. Zhang, “Preparation of hydroxylated boron nitride-modified epoxy acrylate emulsion and its application in waterborne anticorrosion coating,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 6, p. 100091, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100091.
- [5] F. Yuan *et al.*, “High-yield synthesis of hydroxylated boron nitride nanosheets and their utilization in thermally conductive polymeric nanocomposites,” *RSC Adv*, vol. 14, no. 30, pp. 21230–21240, Jul. 2024, doi: 10.1039/D4RA02329C.
- [6] A. Boukheit, F. Chabert, B. Otazaghine, and A. Taguet, “h-BN Modification Using Several Hydroxylation and Grafting Methods and Their Incorporation into a PMMA/PA6 Polymer Blend,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 16, p. 2735, Aug. 2022, doi: 10.3390/NANO12162735/S1.
- [7] J. He *et al.*, “Fabrication of boron nitride nanosheet/polymer composites with tunable thermal insulating properties,” *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 12, pp. 4878–4885, Mar. 2019, doi: 10.1039/C8NJ06236F.
- [8] D. Doğan, F. R. Karaduman, N. Horzum, and A. Ü. Metin, “Boron nitride decorated poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite nanofibers: A promising material for biomedical applications,” *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 141, p. 105773, May 2023, doi: 10.1016/J.JMBBM.2023.105773.
- [9] C. Gong, J. Guo, P. Xu, J. Lv, R. Li, and C. Li, “Recyclable, Self-Healing, and Highly Thermal Conductive Natural Rubber Nanocomposites Enabled by a Dynamic Covalent Network with Carboxylated Boron Nitride Nanosheets,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 11, no. 24, pp. 9087–9102, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.3C01737/SUPPL_FILE/SC3C01737_SI_001.PDF.

- [10] J. Yang *et al.*, “Surface modification of CeO₂ nanoflakes by low temperature plasma treatment to enhance imine yield: Influences of different plasma atmospheres,” *Appl Surf Sci*, vol. 454, pp. 173–180, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.05.135.
- [11] B. Zou *et al.*, “Plasma treated h-BN nanoflakes as barriers to enhance anticorrosion of acrylic coating on steel,” *Prog Org Coat*, vol. 133, pp. 139–144, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2019.04.040.
- [12] Y. Kim, S. Hwang, J. Il So, C. L. Kim, M. Kim, and S. E. Shim, “Treatment of Atmospheric-Pressure Radio Frequency Plasma on Boron Nitride for Improving Thermal Conductivity of Polydimethylsiloxane Composites,” *Macromol Res*, vol. 26, no. 10, pp. 864–867, Oct. 2018, doi: 10.1007/S13233-018-6120-2/METRICS.
- [13] H. Tian, F. Wu, P. Chen, X. Peng, and H. Fang, “Microwave-assisted in situ polymerization of polycaprolactone/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity and mechanical properties,” *Polym Int*, vol. 69, no. 7, pp. 635–643, Jul. 2020, doi: 10.1002/PI.6000.
- [14] D. Dixit, R. Pal, G. Kapoor, and M. Stabenau, “Lightweight composite materials processing,” *Lightweight Ballistic Composites: Military and Law-Enforcement Applications: Second Edition*, pp. 157–216, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100406-7.00006-4.
- [15] D. Stoye *et al.*, “Paints and Coatings,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Dec. 2006, doi: 10.1002/14356007.A18_359.PUB2.
- [16] P. Wang, J. Guo, H. Wang, Y. Zhang, and J. Wei, “Functionalized multi-walled carbon nanotubes filled ultraviolet curable resin nanocomposites and their applications for nanoimprint lithography,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 19, pp. 8118–8123, May 2009, doi: 10.1021/JP9007027;WGROUP:STRING:ACHS.
- [17] Z. W. . Wicks, *Organic coatings : science and technology, third edition*. Wiley, 2007.
- [18] M. T. Molina, E. Cano, and B. Ramírez-Barat, “Protective coatings for metallic heritage conservation: A review,” *J Cult Herit*, vol. 62, pp. 99–113, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.CULHER.2023.05.019.
- [19] B. Tianshu, Z. Lixuan, and W. Chunhong, “The synthesis of thermostable, strongly basic Anion-Exchange resins using Cross-Linked biguanide and its application in the extraction of Sodium copper chlorophyllin,” *Journal of Chromatography B*, vol. 1211, p. 123436, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JCHROMB.2022.123436.
- [20] H. Nguyen, W. Zatar, and H. Mutsuyoshi, “Mechanical properties of hybrid polymer composite,” *Hybrid Polymer Composite Materials: Properties and Characterisation*, pp. 83–113, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100787-7.00004-4.

- [21] D. Ray and H. Pérez-Martín, “Resins for structural composites,” *Design and Manufacture of Structural Composites*, pp. 35–81, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-819160-6.00001-9.
- [22] Donald R. Askeland, “ciencia-e-ingenieria-de-materiales-sexta-edicic3b3n,” 2013.
- [23] Z. P. Gutierrez Victoria, “Resina acrilica de curado de alta velocidad,” 2015.
- [24] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, Jul. 2016, doi: 10.1039/C5CS00869G.
- [25] S. Roy *et al.*, “Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 44, p. 2101589, Nov. 2021, doi: 10.1002/ADMA.202101589.
- [26] W. Li, Y. Huang, Y. Liu, M. C. Tekell, and D. (Emma) Fan, “Three dimensional nanosuperstructures made of two-dimensional materials by design: Synthesis, properties, and applications,” *Nano Today*, vol. 29, p. 100799, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.NANTOD.2019.100799.
- [27] H. Zhang *et al.*, “Applications and theory investigation of two-dimensional boron nitride nanomaterials in energy catalysis and storage,” *EnergyChem*, vol. 5, no. 6, p. 100108, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.ENCHEM.2023.100108.
- [28] W. Li, Y. Huang, Y. Liu, M. C. Tekell, and D. (Emma) Fan, “Three dimensional nanosuperstructures made of two-dimensional materials by design: Synthesis, properties, and applications,” *Nano Today*, vol. 29, p. 100799, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.NANTOD.2019.100799.
- [29] “Archivo:Boron-nitride-(hexagonal)-side-3D-balls.png - Wikipedia, la enciclopedia libre.” Accessed: Aug. 10, 2025. [Online]. Available: <https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Boron-nitride-%28hexagonal%29-side-3D-balls.png>
- [30] G. H. Lee *et al.*, “Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride,” *Appl Phys Lett*, vol. 99, no. 24, Dec. 2011, doi: 10.1063/1.3662043/122337.
- [31] G. Korotcenkov, “Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 1: 1D and 2D Nanostructures,” *Nanomaterials 2020, Vol. 10, Page 1392*, vol. 10, no. 7, p. 1392, Jul. 2020, doi: 10.3390/NANO10071392.
- [32] S. Winter, N. Tortik, A. Kubin, B. Krammer, and K. Plaetzer, “Back to the roots: photodynamic inactivation of bacteria based on water-soluble curcumin bound to polyvinylpyrrolidone as a photosensitizer,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 12, no. 10, pp. 1795–1802, Sep. 2013, doi: 10.1039/C3PP50095K.

- [33] S. Ali, P. M. Ismail, M. Humayun, and M. Bououdina, “Hexagonal boron nitride: From fundamentals to applications,” *Desalination*, vol. 599, p. 118442, Apr. 2025, doi: 10.1016/J.DESAL.2024.118442.
- [34] Yadong. Yin, Yu. Lu, and Younan. Xia, “Encyclopedia of nanomaterials,” p. 2810, 2023, Accessed: Aug. 10, 2025. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com:5070/referencework/9780128224236/encyclopedia-of-nanomaterials>
- [35] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, Jul. 2016, doi: 10.1039/C5CS00869G.
- [36] X. Liu *et al.*, “Non-covalent modification of boron nitride nanoparticle-reinforced PEEK composite: Thermally conductive, interfacial, and mechanical properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 203, p. 122763, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMER.2020.122763.
- [37] H. Luo *et al.*, “Interface design for high energy density polymer nanocomposites,” *Chem Soc Rev*, vol. 48, no. 16, pp. 4424–4465, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9CS00043G.
- [38] F. H. Gojny *et al.*, “Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 6, pp. 2036–2045, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.POLYMER.2006.01.029.
- [39] O. C. Compton *et al.*, “Additive-free hydrogelation of graphene oxide by ultrasonication,” *Carbon N Y*, vol. 50, no. 10, pp. 3399–3406, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.CARBON.2012.01.061.
- [40] W. Cai *et al.*, “Polydopamine-bridged synthesis of ternary h-BN@PDA@SnO₂ as nanoenhancers for flame retardant and smoke suppression of epoxy composites,” *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 111, pp. 94–105, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2018.05.015.
- [41] C. Gautam and S. Chelliah, “Methods of hexagonal boron nitride exfoliation and its functionalization: covalent and non-covalent approaches,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 50, pp. 31284–31327, Sep. 2021, doi: 10.1039/D1RA05727H.
- [42] F. Yuan *et al.*, “High-yield synthesis of hydroxylated boron nitride nanosheets and their utilization in thermally conductive polymeric nanocomposites,” vol. 14, p. 12, 2024, doi: 10.1039/d4ra02329c.
- [43] D. Kong *et al.*, “Functionalized Boron Nitride Nanosheets/Poly(l-lactide) Nanocomposites and Their Crystallization Behavior,” *Polymers 2019, Vol. 11, Page 440*, vol. 11, no. 3, p. 440, Mar. 2019, doi: 10.3390/POLYM11030440.
- [44] S. Li, H. Li, W. Qu, L. Wang, J. Liu, and X. Zhang, “Preparation of hydroxylated boron nitride-modified epoxy acrylate emulsion and its application in waterborne anticorrosion

coating,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 6, p. 100091, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100091.

- [45] X. Han *et al.*, “Mechanically Robust, Recyclable, and Highly Thermally Conductive Ethylene-Propylene-Diene Monomer/Boron Nitride Composite Enabled by Multiple Interfacial Cross-Linking Networks,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 12, no. 22, pp. 8313–8324, Jun. 2024, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.3C08480/SUPPL_FILE/SC3C08480_SI_001.PDF.
- [46] K. Sekine and T. Yamada, “Silver-catalyzed carboxylation,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 16, pp. 4524–4532, Aug. 2016, doi: 10.1039/C5CS00895F.
- [47] Z. Song *et al.*, “Carboxylated Hexagonal Boron Nitride/Graphene Configuration for Electrosynthesis of High-Concentration Neutral Hydrogen Peroxide,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 63, no. 7, p. e202317267, Feb. 2024, doi: 10.1002/ANIE.202317267;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [48] C. Universitaria and M. D. F, “XXI ESCUELA DE VERANO EN FÍSICA Primera edición electrónica: 3 de diciembre de 2014”.
- [49] A. Sakudo, T. Misawa, and Y. Yagyu, “Equipment design for cold plasma disinfection of food products,” *Advances in Cold Plasma Applications for Food Safety and Preservation*, pp. 289–307, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-814921-8.00010-4.
- [50] B. Zou *et al.*, “Plasma treated h-BN nanoflakes as barriers to enhance anticorrosion of acrylic coating on steel,” *Prog Org Coat*, vol. 133, pp. 139–144, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2019.04.040.
- [51] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, “Plasma-assisted interface engineering of boron nitride nanostructure films,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10631–10639, Oct. 2014, doi: 10.1021/NN5041729.
- [52] R. C. Zhang *et al.*, “Microplasma Processed Ultrathin Boron Nitride Nanosheets for Polymer Nanocomposites with Enhanced Thermal Transport Performance,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 21, pp. 13567–13572, Jun. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B01531.,
- [53] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, “Nano boron nitride flatland,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 3, pp. 934–959, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3CS60260E.
- [54] Y. Zarazua Aguilar, F. D. Velázquez Herrera, and A. S. Garzón Pérez, “Las microondas en la síntesis de nanomateriales,” *Revista Digital Universitaria*, vol. 24, no. 5, Sep. 2023, doi: 10.22201/CUAIEED.16076079E.2023.24.5.2.
- [55] J. Prado-Gonjal, E. Morán, and E. J. Morán Prado-Gonjal, “Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos,” *Anales de Química de la RSEQ*, vol. 107, no. 2, pp. 129–129, Apr. 2011, Accessed: Aug. 10, 2025. [Online]. Available: <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/249>

- [56] A. Mahdizadeh, S. Farhadi, and A. Zabardasti, “Microwave-assisted rapid synthesis of graphene-analogue hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets and their application for the ultrafast and selective adsorption of cationic dyes from aqueous solutions,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 85, pp. 53984–53995, Nov. 2017, doi: 10.1039/C7RA11248C.
- [57] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, and X. Sun, “Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review,” *Mater Today Nano*, vol. 11, p. 100076, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.MTNANO.2020.100076.
- [58] F. Wang, C. Bai, L. Chen, and Y. Yu, “Boron nitride nanocomposites for microwave absorption: A review,” *Mater Today Nano*, vol. 13, p. 100108, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MTNANO.2020.100108.
- [59] J. Jiang *et al.*, “Preparation of functionalized boron nitride sheets/epoxy resin composites by using a green and efficient approach for elevated thermal conductivity,” *Polym Compos*, vol. 44, no. 10, pp. 6826–6838, Oct. 2023, doi: 10.1002/PC.27600.
- [60] F. Jia *et al.*, “Improved thermal conductivity of styrene acrylic resin with carbon nanotubes, graphene and boron nitride hybrid fillers,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 4, pp. 190–196, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CRCN.2021.05.001.
- [61] S. Whitaker *et al.*, “Effect of cold air plasma on the morphology and thermal stability of bleached hemp fibers Efecto de plasma frío de aire sobre la morfología y estabilidad térmica de fibras de cáñamo blanqueadas,” *Rev Mex Ing Quim*, vol. 19, no. 1, pp. 457–467, 2020, doi: 10.24275/rmiq/Mat1510.
- [62] W. M. da Silva, G. A. A. Monteiro, P. L. Gastelois, R. G. de Sousa, W. A. de A. Macedo, and E. M. B. Sousa, “Efficient sensitive polymer-grafted boron nitride nanotubes by microwave-assisted process,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 15, pp. 186–196, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.NANOSO.2017.09.014.
- [63] A. Korycki, F. Chabert, T. Mérian, and V. Nassiet, “Probing Wettability Alteration of the Boron Nitride Surface through Rheometry,” *Langmuir*, vol. 35, no. 1, pp. 128–140, Jan. 2019, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.8B03025/SUPPL_FILE/LA8B03025_SI_001.PDF.
- [64] A. Khan, P. Saikia, R. Saxena, D. Rakshit, and S. Saha, “Microencapsulation of phase change material in water dispersible polymeric particles for thermoregulating rubber composites—A holistic approach,” *Int J Energy Res*, vol. 44, no. 3, pp. 1567–1579, Mar. 2020, doi: 10.1002/ER.4925.
- [65] A. Toldy, B. Szolnoki, and G. Marosi, “Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications,” *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 3, pp. 371–376, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.POLYMDGRADSTAB.2010.03.021.

- [66] Z. He *et al.*, “In situ synthesis of polymer-modified boron nitride nanosheets via anionic polymerization,” *Appl Surf Sci*, vol. 537, p. 147966, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.147966.
- [67] Y. Fazli and K. Khezri, “Mesoporous diatomite-filled PMMA by in situ reverse atom transfer radical polymerization,” *Colloid Polym Sci*, vol. 295, no. 1, pp. 247–257, Jan. 2017, doi: 10.1007/S00396-016-3997-1/FIGURES/12.
- [68] R. T. Paine and C. K. Narula, “Synthetic Routes to Boron Nitride,” *Chem Rev*, vol. 90, no. 1, pp. 73–91, Jan. 1990, doi: 10.1021/CR00099A004/ASSET/CR00099A004.FP.PNG_V03.
- [69] N. Mittal, G. Kedawat, Kanika, S. Gupta, and B. K. Gupta, “An innovative method for large-scale synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets by liquid phase exfoliation,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 40, pp. 12564–12569, Oct. 2020, doi: 10.1002/SLCT.202003736;WEBSITE:WEBSITE:CHEMISTRY-EUROPE;WGROU:STRING:PUBLICATION.
- [70] V. Selvamani, “Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs,” *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery: Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery*, pp. 425–444, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814031-4.00015-5.
- [71] M. A. Hayat, Y. Chen, M. Bevilacqua, L. Li, and Y. Yang, “Characteristics and potential applications of nano-enhanced phase change materials: A critical review on recent developments,” *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 50, p. 101799, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.SETA.2021.101799.
- [72] M. Sheng, R. Yang, H. Gong, Y. Zhang, X. Lin, and J. Jing, “Enhanced thermal conductivity and stability of boron nitride/phenyl silicone rubber composites via surface modification and grain alignment,” *J Mater Sci*, vol. 57, no. 10, pp. 5805–5824, Mar. 2022, doi: 10.1007/S10853-021-06860-8.
- [73] A. Hajizadeh *et al.*, “Electrophoretic deposition as a fabrication method for Li-ion battery electrodes and separators – A review,” *J Power Sources*, vol. 535, p. 231448, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231448.
- [74] “(PDF) Polymethyl Methacrylate-Collagen-Magnesium Hydroxyapatite Bone Cement Preparation for Orthopedic Application.” Accessed: Aug. 11, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/358117205_Polymethyl_Methacrylate-Collagen-Magnesium_Hydroxyapatite_Bone_Cement_Preparation_for_Orthopedic_Application
- [75] J. Zheng *et al.*, “Synergistic impact of cellulose nanocrystals with multiple resins on thermal and mechanical behavior,” *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol. 235, no. 10, pp. 1247–1262, Oct. 2021, doi: 10.1515/ZPCH-2020-1697/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

- [76] K. K. Garlapati, S. S. Babu, N. Srinivasu, and T. M. Chavali, “An Efficient One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo Xanthen-11-one Derivatives Catalyzed by P2O5 under Solvent Free Conditions,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 30, no. 4, pp. 804–806, Feb. 2018, doi: 10.14233/AJCHEM.2018.21018.
- [77] J. K. R, “Thermal Analysis on Acrylic Based Denture Materials,” *Biomed J Sci Tech Res*, vol. 1, no. 7, Dec. 2017, doi: 10.26717/BJSTR.2017.01.000583.
- [78] W. C. Cheng, Y. T. Hsieh, and W. R. Liu, “Enhanced thermal conductivity of silicone composites filled with few-layered hexagonal boron nitride,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.3390/POLYM12092072.
- [79] K. Kim, H. Oh, and J. Kim, “Fabrication of covalently linked exfoliated boron nitride nanosheet/multi-walled carbon nanotube hybrid particles for thermal conductive composite materials,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 58, pp. 33506–33515, Sep. 2018, doi: 10.1039/C8RA05620J.
- [80] N. M. Nurazzi *et al.*, “Natural nanofiller-based polymer composites in packaging applications,” *Synthetic and Natural Nanofillers in Polymer Composites: Properties and Applications*, pp. 331–348, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-443-19053-7.00003-2.
- [81] G. Profesor and F. Grossmann, “UNIVERSIDAD DEL BÍO BÍO FACULTAD DE INGENIERIA DEPARTAMENTO DE MECANICA Tema : Propiedades Mecánicas de los Materiales Capítulo I : Mikell P PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES CONTENIDO DEL CAPÍTULO”.
- [82] N. B. D. Do, K. Imenes, K. E. Aasmundtveit, H. V. Nguyen, and E. Andreassen, “Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Polymer Composites with Hexagonal Boron Nitride—A Comparison of Three Processing Methods: Injection Moulding, Powder Bed Fusion and Casting,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 6, p. 1552, Mar. 2023, doi: 10.3390/POLYM15061552/S1.
- [83] E. George, J. Joy, P. Vijayan P, H. Vahabi, S. C. George, and S. Anas, “Effect of filler loading on the frictional, thermal and mechanical properties of ABS/boron nitride (h-BN) nanocomposites,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 40, p. 101372, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.NANOSO.2024.101372.
- [84] A. Vinod, M. R. Sanjay, S. Suchart, and P. Jyotishkumar, “Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites,” *J Clean Prod*, vol. 258, p. 120978, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.120978.
- [85] J. Joy, E. George, S. Thomas, and S. Anas, “Effect of filler loading on polymer chain confinement and thermomechanical properties of epoxy/boron nitride (h-BN) nanocomposites,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 11, pp. 4494–4503, Mar. 2020, doi: 10.1039/C9NJ05834F.

- [86] H. Xie, C. Li, and Q. Wang, “A critical review on performance and phase separation of thermosetting epoxy asphalt binders and bond coats,” *Constr Build Mater*, vol. 326, p. 126792, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126792.
- [87] M. Xu, Y. Lei, D. Ren, S. Chen, L. Chen, and X. Liu, “Synergistic Effects of Functional CNTs and h-BN on Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy/Cyanate Matrix Composites,” *Nanomaterials 2018, Vol. 8, Page 997*, vol. 8, no. 12, p. 997, Dec. 2018, doi: 10.3390/NANO8120997.
- [88] H. Xie, C. Li, and Q. Wang, “A critical review on performance and phase separation of thermosetting epoxy asphalt binders and bond coats,” *Constr Build Mater*, vol. 326, p. 126792, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126792.
- [89] Y. K. Shin, W. S. Lee, M. J. Yoo, and E. S. Kim, “Effect of BN filler on thermal properties of HDPE matrix composites,” *Ceram Int*, vol. 39, no. SUPPL.1, pp. S569–S573, May 2013, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2012.10.137.
- [90] T. E. Mokoena, S. I. Magagula, M. J. Mochane, and T. C. Mokhena, “Mechanical properties, thermal conductivity, and modeling of boron nitride-based polymer composites: A review,” *Express Polym Lett*, vol. 15, no. 12, pp. 1148–1173, Dec. 2021, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLETT.2021.93.