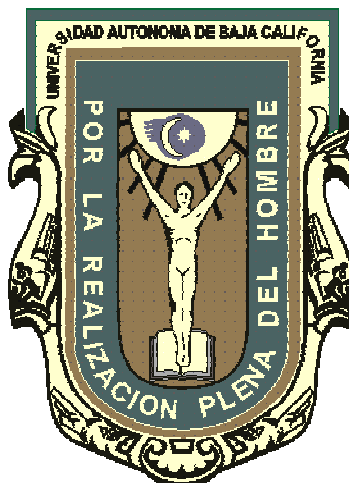


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



“Desarrollo y Caracterización de un Compósito Base Poliimida y Nanopartículas de Carbono”

Tesis Para Obtener el Grado de
Maestro en Ingeniería

Presenta:

Rogelio Ignacio Ballesteros Llanes

Director: Dr. Ing. Manuel G. Rodríguez

Codirector: Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, B.C

Marzo de 2009

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por la salud;

A mis padres, por enseñarme el valor de la educación;

**A mi esposa Perla Alejandra, quien es mi inspiración y ha estado siempre a mi lado
a lo largo de este camino;**

A mis hijos Rogelio y Sebastián, porque son mi motivación;

**A mis asesores Dr. Manuel Rodríguez y Dr. Benjamín Valdez, por brindarme todo
su apoyo;**

**A los profesores del Instituto de Ingeniería de la UABC, por compartir su
experiencia y conocimiento.**

TABLA DE CONTENIDOS

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS	VII
CAPÍTULOS	
CAPÍTULO I---I Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos de la Investigación	2
1.3 Metodología	3
 CAPÍTULO II---II FUNDAMENTOS TEÓRICOS	 5
2.1 Poliimidas	5
2.1.1 Ruta de Síntesis de Dos Pasos	6
2.1.1.1 Ácido Poliámico	7
2.1.1.2 Imidización	8
a) Imidización Térmica	8
b) Imidización Química	9
2.1.2 Ruta de Un Paso	10
2.1.3 Ruta Diester-Diácido	11
2.2 Carbono	11
2.2.1 Grafito	11
2.2.2 Fullerenos	13

2.2.3 Funcionalización del Carbono	14
2.3 Microondas	15
2.4 Propiedades Eléctricas: Conductividad /Resistividad	17
<i>CAPÍTULO III---III CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO</i>	<i>20</i>
3.1 Introducción	20
3.2 Experimentación	20
3.2.1 Materiales	20
3.2.2 Métodos	21
3.3 Resultados	23
3.3.1 Curva de Viscosidad en Función de Temperatura de la Resina	23
3.3.2 Análisis Termogravimétrico	24
3.3.3 Análisis de Espectro Infrarrojo por Transformada de Fourier	25
3.3.4 Análisis Térmico de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	30
3.3.5 Discusión de Resultados	31
<i>CAPÍTULO IV---IV DESARROLLO DEL MATERIAL COMPUESTO Y ANÁLISIS</i>	<i>35</i>
4.1 Experimentación	35
4.1.1 Materiales	35
4.1.2 Diseño de Experimentos	35
4.1.3 Metodología	37

4.1.3.1	Mezclado Mecánico	37
4.1.3.2	Mezclado Ultrasónico	37
4.1.3.3	Tratamiento de Partículas (Funcionalización)	38
4.1.3.4	Formación de Películas	40
4.1.3.5	Tratamiento con Microondas	41
4.1.3.6	Curado en Horno	41
4.1.3.7	Medición de Resistividad Superficial	41
4.2	Resultados	42
4.2.1	Mezclado Mecánico	42
4.2.2	Mezclado por Ultrasónico	43
4.2.3	Partículas Funcionalizadas	44
4.2.4	Tratamiento con Microondas	47
4.2.5	Integración de Resultados	49
CAPÍTULO V---V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		52
CAPÍTULO VI---VI GLOSARIO		54
CAPÍTULO VII---VII REFERENCIAS		57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Metodología General	4
Figura 2.1 Grupo Imido	5
Figura 2.2 Esquema General de Síntesis de la Poliimida Kapton^{MR}	6
Figura 2.3 Mecanismo de Reacción de Ácido Ámico	7
Figura 2.4 Mecanismos de Imidización Propuestos por Harris	9
Figura 2.5 Esquema del Mecanismo de Deshidratación del Ácido Ámico	10
Figura 2.6 Estructuras α y β del Grafito	12
Figura 2.7 Estructura Típica de un Fulereno	13
Figura 2.8 Diversos Grupos Funcionales Obtenidos al Oxidar Carbono	15
Figura 2.9 Arreglo Básico para la Medición de Resistividad Eléctrica	19
Figura 3.1 Viscosidad en Función de Temperatura (F)	23
Figura 3.2 TGA de la Resina SkybondTM 705	24
Figura 3.3 Espectro IR de Resina a 26 °C	25
Figura 3.4 Espectro IR de Resina a 107 °C	26
Figura 3.5 Espectro IR de Resina a 140 °C	27
Figura 3.6 Espectro IR de Resina a 177 °C	28
Figura 3.7 Espectro IR de Resina a 232 °C	29
Figura 3.8 DSC de la Resina en el Intervalo de 30 °C a 470 °C	30
Figura 3.9 Gráfica de TGA y Viscosidad vs Temperatura	31
Figura 3.10 Gráfica de TGA (Primera Derivada) y Viscosidad vs. Temperatura	32

Figura 3.11 Espectros Infrarrojos a Diferentes Temperaturas	33
Figura 3.12 Grupos Funcionales Característicos en el Espectro	33
Figura 3.13 Termograma de la Resina	34
Figura 4.1 Diseño de Experimentación	36
Figura 4.2 Arreglo para Agitador Universal	37
Figura 4.3 Arreglo para Sistema para Reflujo de HNO₃	38
Figura 4.4 Generación de Gases NO_x	39
Figura 4.5 Preparación de Placa	40
Figura 4.6 Aplicación de Películas sobre Placa	40
Figura 4.7 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs. Concentración (Experimento 1)	42
Figura 4.8 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs. Concentración (Experimento 2)	43
Figura 4.9 Solubilidad de las Partículas	44
Figura 4.10 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs. Concentración (Experimento 4)	45
Figura 4.11 Termogramas de Mezcla al 6% de Polímero y Partículas Funcionalizadas	46
Figura 4.12 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs. Concentración (Experimentos 3 y 5)	48
Figura 4.13 Comparación de Mezclados (Experimentos 1 y 2)	50
Figura 4.14 Comparación de Tratamiento en Partículas (Experimentos 2 y 3)	50
Figura 4.15 Comparación de Tratamiento con Microondas (Experimentos 2 y 4)	51
Figura 4.16 Comparación de Tratamiento con Microondas (Experimentos 3 y 5)	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Características de la Resina Skybond® 705	20
Tabla 3.2 Propiedades de Nanopartículas de Grafito	21
Tabla 4.1 Diseño de Experimentación	35
Tabla 4.2 Resultados del Diseño de Experimentos	49

Capítulo I

I. Introducción

1.1. Antecedentes

El crecimiento industrial ha generado constantemente la necesidad de materiales cada vez más ligeros, estables térmica y químicamente y con buenas propiedades mecánicas y eléctricas, propiedades las cuales cada vez son más difíciles de obtener con los materiales metálicos existentes. En la actualidad se requieren de materiales con propiedades y características que sólo se pueden conseguir al combinarlos, a estos materiales se les conoce como compuestos.

Se han encontrado referencias de trabajos de investigación en el área de películas poliméricas delgadas (base poliimida) de materiales compuestos reforzados con nanomateriales, dentro de ellos principalmente los nanotubos de carbono ^[1].

Además, se ha reportado la obtención de estos materiales mediante procesos de mezclado mecánico en distintas etapas, algunos lo reportan durante la etapa de síntesis ^[2] otros mezclando las partículas después de obtenido ^[3], y otros mediante una disolución, un mezclado mecánico o ultrasónico ^[4].

Esto ha demostrado que las propiedades tanto mecánicas como eléctricas varían según la concentración de carbono ^[1,5], la morfología de las partículas contenidas ^[6], la

efectividad de la dispersión ^[4,7] y el efecto en propiedades entre las partículas y la matriz polimérica ^[8].

1.2. Objetivos de la Investigación

El objetivo general de esta investigación consiste en obtener un material compuesto base poliimida / partículas de carbono homogéneamente disperso y caracterizarlo, en particular su conductividad eléctrica.

El costo de producción de nanotubos de carbono sigue siendo poco viable para su uso a nivel industrial.

No se ha explorado la habilidad de absorción de microondas de las partículas de carbono, y, se hace la hipótesis que éstas hasta podrían ser un medio para generar una mejor interacción entre éstas y la matriz polimérica.

Tomando en consideración que con las microondas se pueden generar sitios puntuales de reacción en una solución y que estos sitios son más activos debido al efecto térmico y agitación a nivel molecular, se puede tener un mejor grado de dispersión y de reacción entre las partículas de carbono y las cadenas poliméricas, en base a lo anterior, las propiedades eléctricas del material compuesto formado pueden verse afectadas.

Un procedimiento de devolatilización del cual no se tiene registro, es el hacer uso de la irradiación de microondas al sistema, como fuente de calentamiento del mismo.

Al tener esto en mente se plantea trabajar en películas delgadas integrando nanopartículas de carbono a un polímero base poliimida, modificando parámetros de mezclado, tratamiento a las partículas de carbono y devolatilización mediante microondas para evaluar la resistividad / conductividad eléctrica superficial del material obtenido.

1.3. Metodología

Para el presente trabajo se parte de dos materiales principalmente; el polímero, una resina base poliimida con el nombre comercial Skybond® producida por Industrial Summit Technologies y las nanopartículas de carbono (grafito) que fueron obtenidas de American Elements.

Ambos materiales serán caracterizados posteriormente al ser sometidos a diferentes tratamientos para poder determinar el efecto de las microondas sobre el sistema.

El diagrama global de la metodología de la investigación (figura 1.1) muestra la secuencia de actividades que se seguirán para la obtención del material compuesto.

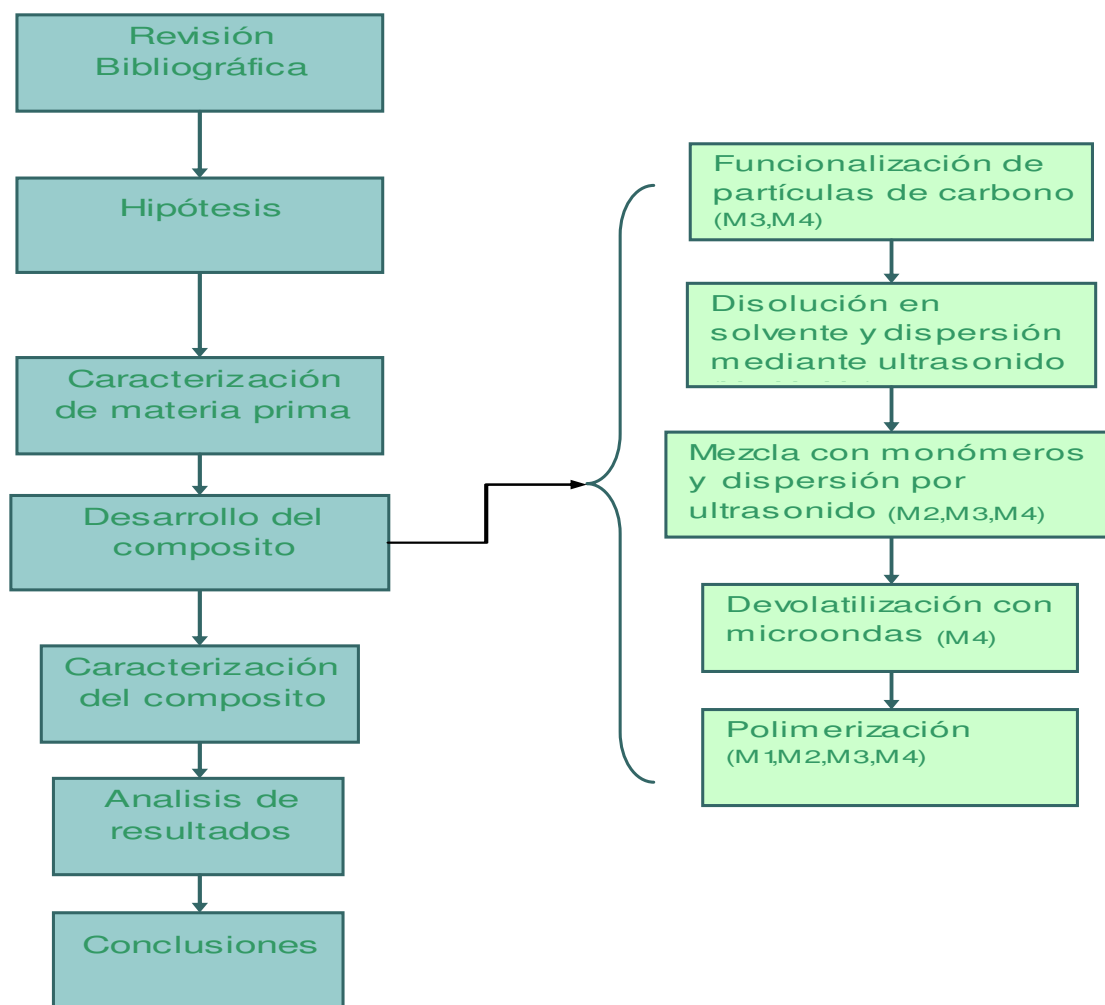


Figura 1.1 Metodología General

Capítulo II

II. Fundamento Teórico

2.1. Poliimidas

Las poliimidas son el tipo de polímeros que contienen el grupo funcional “imido” en su cadena generalmente derivado de la reacción de un dianhídrido y una diamina.

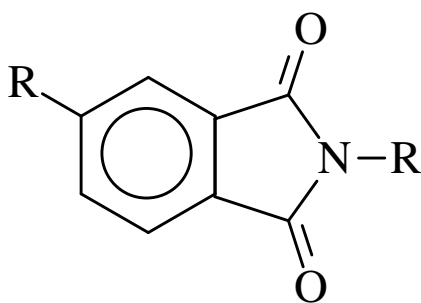


Figura 2.1 Grupo Imido

Dependiendo de la estructura del radical unida al grupo, las poliimidas pueden ser alifáticas, alicíclicas, aromáticas, lineales o ramificadas (3 dimensiones). Para efectos de esta disertación, se considerarán sólo las poliimidas aromáticas lineales, ya que son las que se encuentran más comúnmente en la industria debido a su amplio margen de temperatura de operación y su alto nivel de desempeño.

El diseño de la estructura y el mecanismo de reacción del polímero son de gran importancia para la determinación del desempeño y del uso del material. Las poliimidas

por lo general son derivadas por el mecanismo de condensación o de diaminas orgánicas y anhídridos tetracarboxílicos.

2.1.1. Ruta de Síntesis de Dos Pasos

Una de las rutas más utilizadas comercialmente, desarrollada por Dupont de Nemours and Co. para poder lidiar con el problema de insolubilidad de sus materias primas consiste en generar un precursor (ácido poliámico) partiendo del dianhidro y la diamina reaccionados en un solvente polar aprótico, normalmente N, N-dimetil acetamida (DMAc) o N-metil pirrolidona (NMP). El ácido poliámico se cicla posteriormente para obtener finalmente la poliimida.

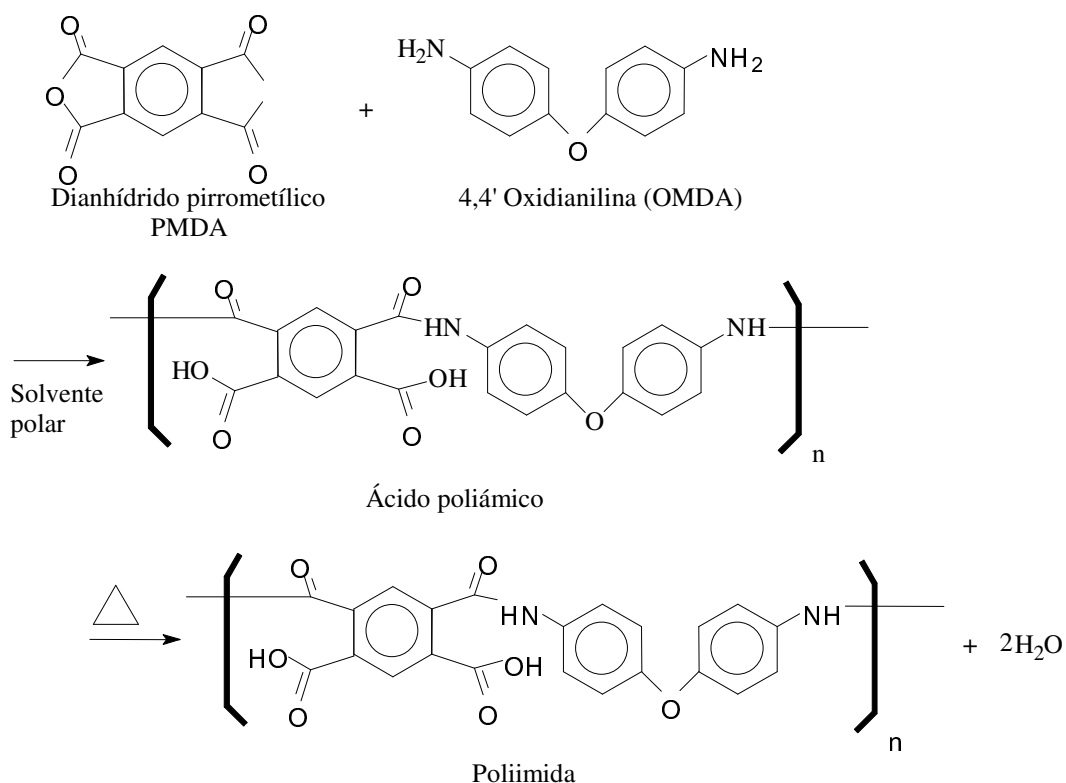


Figura 2.2 Esquema General de Síntesis de la Poliimida Kapton^{MR}

2.1.1.1. Ácido Poliámico

La obtención del ácido poliámico es lograda mediante la reacción de una diamina y un dianhídrido en un solvente aprótico, en el mecanismo de reacción interviene el ataque nucleofílico del grupo amino en el grupo carbonilo ocasionando la apertura del anillo del anhídrido formando el ácido ámico [9].

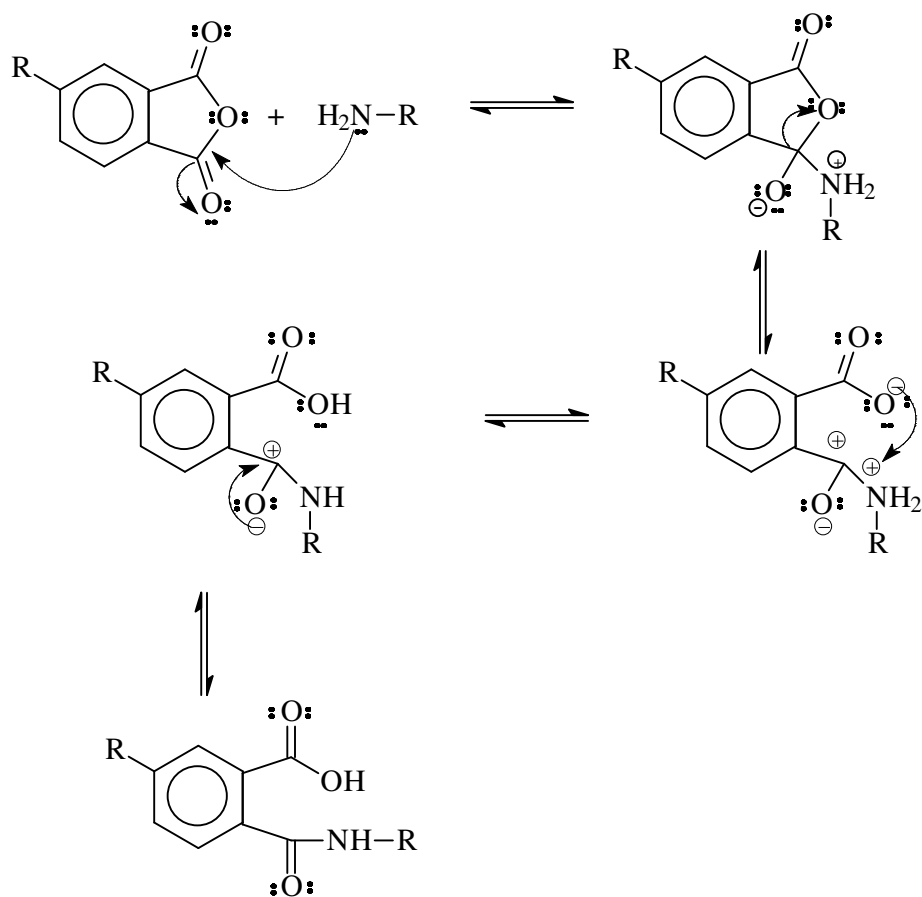


Figura 2.3 Mecanismo de Reacción de Ácido Ámico [9,10]

La reacción para obtener el ácidoámico es exotérmica y el equilibrio es favorecido a bajas temperaturas y alta concentración del monómero ^[9,10]. El mecanismo indica que la reacción es reversible, sin embargo, la velocidad de reacción es de magnitud mucho mayor hacia el producto que hacia los reactivos, por lo que algunas veces puede ser considerada como irreversible ^[9,10].

2.1.1.2. Imidización

La conversión del grupoámico a imido (ciclo de hidratación o proceso de imidización) puede ser llevada a cabo de 2 maneras; por la ruta térmica o la ruta química, la selección de la ruta puede depender mucho del proceso al que se quisiera aplicar y de las características del material a obtener, la imidización química, se puede recurrir a la imidización química para el procesamiento en forma de polvo para moldeo, la térmica es común para la elaboración de películas delgadas.

a) Imidización Térmica

Utilizando un calentamiento paulatino hasta llegar a 250–300 °C (Dependiendo de la temperatura de transición vítrea del polímero) se puede ciclar el grupoámico para formar el grupo imido, en la literatura existe una variedad de ciclos de calentamiento para tratar de obtener el mayor grado de conversión posible, Volsken ^[9,10] sugiere un ciclo

donde se eleva primero la temperatura a 150 °C y mantenerlo un tiempo a esa temperatura, después elevarlo por encima de la Tg (Temperatura de transición vítrea) del polímero hasta terminar de curar la resina, con esto reporta conversiones de 92-99%.

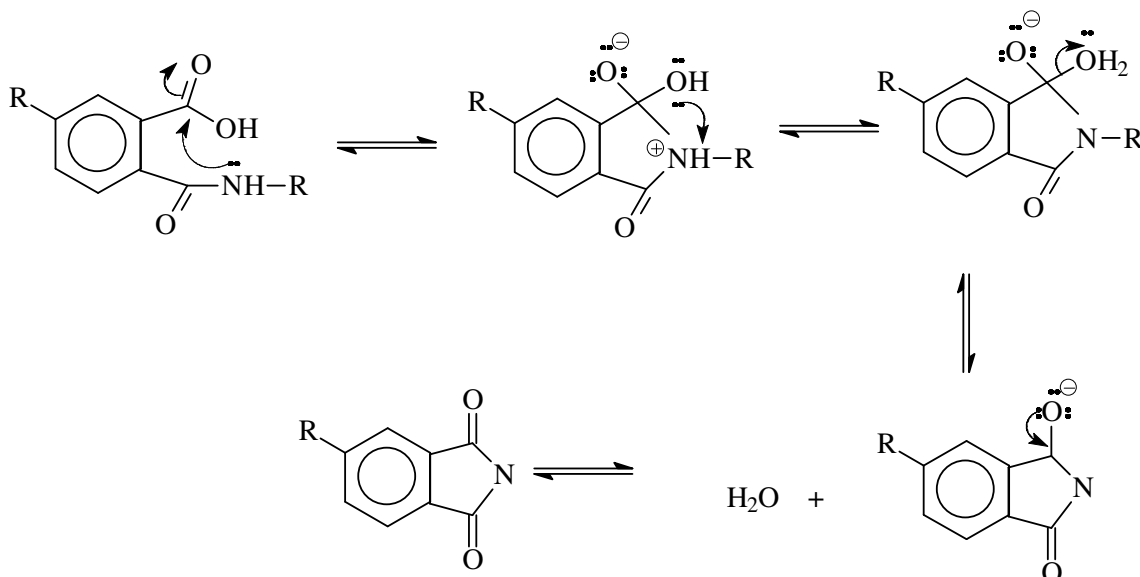


Figura 2.4 Mecanismos de Imidización Propuestos por Harris ^[11]

b) Imidización Química

Otra ruta alterna es inducir la reacción mediante la utilización de agentes deshidratantes que promuevan cerrar el anillo imido en un rango de temperatura entre 20-80 °C ^[12,13], una ventaja de esta ruta es la obtención de un polímero con mayor peso

molecular (a comparación de la imidización térmica) ya que este proceso no genera degradación térmica que afecta a la cadena del polímero ^[14].

Algunos agentes deshidratantes pueden ser: anhídrido acético, benzoico, propiónico o n-butírico y la utilización de catalizadores como piridina, metil-piridina, lutidina y N-metilmorfolina ente otros.

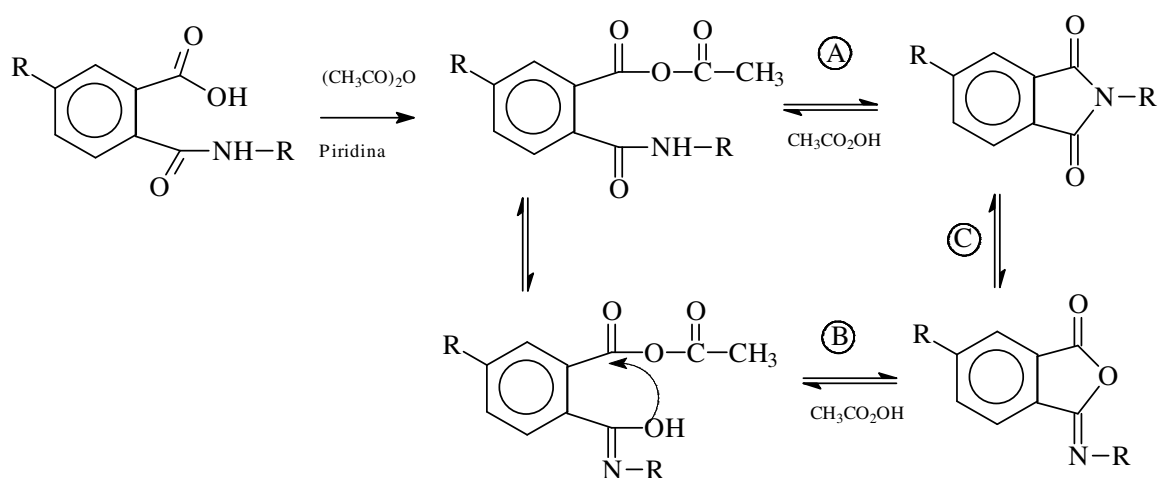


Figura 2.5 Esquema del Mecanismo de Deshidratación del Ácido Ámico ^[9]

2.1.2. Síntesis de Un Paso

Esta ruta es aplicada cuando existen poliimidas que son solubles en solventes orgánicos de alto punto de ebullición. Los monómeros (dianhídrido y anhídrido) se mezclan en el solvente y se calientan a altas temperaturas, rápidamente se obtiene el ácido ámico, pero inmediatamente procede a imidizarse, es tan rápido el cambio de una

etapa a la otra que por eso se le considera de un solo paso ^[15,16]. Esta vía también es muy útil cuando se tienen dianhídrido y diaminas poco reactivas.

2.1.3. Ruta Diester-Diácido

Esta ruta es recorrida cuando se requiere un proceso relativamente tolerante al agua ^[17]. Consiste en reaccionar el dianhidro con un alcohol para esterificarlo, obteniendo un grupo carboxílico y uno éster. Este diester - diácido se mezcla con su respectiva diamina y puede seguir ya sea la ruta de síntesis de uno ó dos pasos (formación de ácido ámico y posteriormente polimerizar) descritas anteriormente, liberando en la primera reacción el alcohol y en la segunda el agua de la reacción de condensación.

2.2. Carbono

El carbono puede existir en distintas formas cristalinas (dentro de ellas el grafito y los fulerenos). La diferencia entre estas formas cristalinas radica en la coordinación entre los diferentes átomos.

2.2.1. Grafito

Esta es una de las forma alotrópicas del carbono que es de las más estables, comprende el arreglo de planos de carbono unidos en un arreglo hexagonal, de acuerdo

al apilamiento de estos planos se puede tener grafito α (hexagonal) que es la más estable, o la forma β (romboédrico).

Estas diferencias afectan tanto las propiedades físicas como químicas del elemento. La forma α es la más estable ^[18].

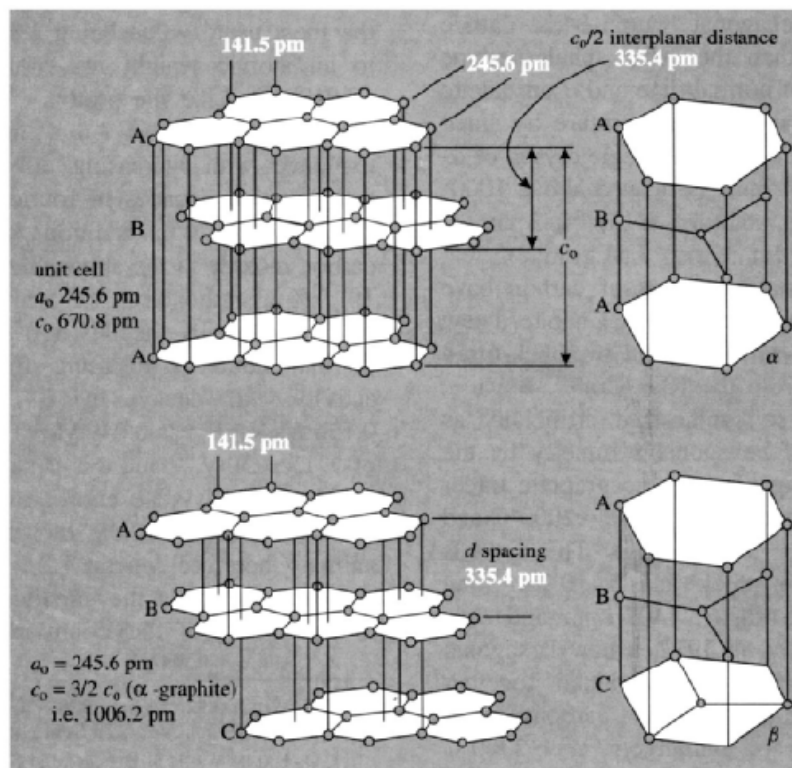


Figura 2.6 Estructuras α y β del Grafito ^[18]

En ambas formas, la distancia entre carbonos es la misma (141 pm) y el espacio entre capas es 335.4 pm (Picómetros), La conductividad eléctrica es mucho mayor a lo

largo de los ejes x, y mientras que entre capas se decrementa en un factor de hasta 5000 veces ^[18].

2.2.2. Fullerenos

El descubrimiento de la existencia y caracterización por Kroto ^[19] de estas partículas fue un parteaguas (que le ameritó la obtención de un premio Nobel en 1996) en la investigación de nanopartículas.

El principio de esta estructura tridimensional parte de anillos de 5 átomos de carbono dentro de la estructura los cuales le proporcionan la flexibilidad necesaria para obtener la curvatura, sin embargo, estos “pentágonos” deben de estar separados lo más posible para minimizar los esfuerzos generados por este arreglo, además, la curvatura en esta superficie promueve una alta reactividad en la superficie de la partícula ^[20]

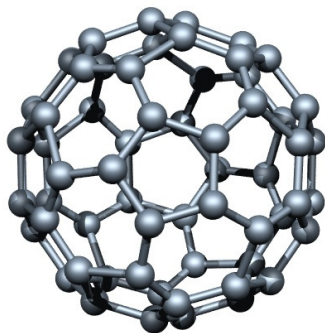


Figura 2.7 Estructura Típica de un Fullerenos

2.2.3. Funcionalización del Carbono

La adición de grupos funcionales a las partículas de carbono es una técnica hoy en día recurrida para múltiples fines, entre ellos destacan formar diversos grupos funcionales de carácter ácido y/o básico en las superficies o moléculas, que operen como sitios de reacción o facilitar el grado de dispersión en la formación de coloides o disoluciones en algún solvente ^[21]

En la literatura se pueden encontrar diferentes técnicas de funcionalización, hoy en día muy enfocadas a la química en nanotubos, ya sea para introducir grupos polares ^[21,22], cadenas orgánicas, para hacerlo más compatible con solventes orgánicos, o, introducción de grupos carboxilos mediante el uso de agentes oxidantes como ácido sulfúrico y nítrico. ^[8,22]

En la figura 2.8 se presenta un diagrama esquemático referente a la funcionalización del carbono, el cual es oxidado mediante ácido perclórico; en ella se representan diversos grupos funcionales que contienen oxígeno, de los cuales su comportamiento ácido o básico dependerá del grupo funcional del que forme parte el oxígeno.

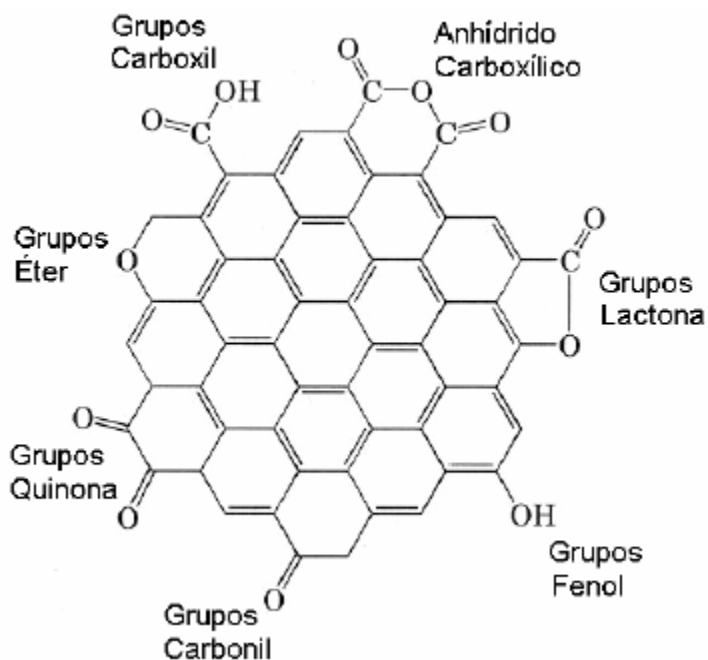


Figura 2.8 Diversos Grupos Funcionales Obtenidos al Oxidar Carbono ^[24]

2.3. Microondas

El uso de otras fuentes de energía, como las microondas, es un campo que empezó a desarrollarse en la década de los setenta, pero las aplicaciones en el área de química inorgánica y de síntesis de materiales, iniciaron entre la década de los ochenta y noventa. Gedye y otros autores ^[25] en su investigación reportan que con el uso de la irradiación de microondas para reacciones orgánicas en medios acuosos es posible hacer más rápida la síntesis de compuestos químicos comparada con los procesos convencionales. Deshayes y otros autores ^[26] clasificaron el efecto de las microondas como favorable a diversos mecanismos de reacción, esto en el área de compuestos químicos orgánicos. Lewis y otros autores ^[27] en su investigación sobre poliimidas

reportan decremento en energías de activación de 105 a 55 Kj / mol al ser utilizadas microondas, mientras que en el área de síntesis de cerámicos, Rao y varios autores ^[28] reportan también que al usar el calentamiento mediante microondas, se registra un decremento en las energías de activación de las reacciones en estado sólido de los compuestos.

Existe documentación del uso de la irradiación de microondas, principalmente utilizada como fuente de energía en la síntesis o descomposición de compuestos orgánicos y organometálicos. Yeganeh y otros autores ^[29], muestran exitosamente una síntesis de una poliimida (base dianhídrido-isocianato) obteniendo un mejor rendimiento de la reacción destacando entre otros procesos por la disminución en el tiempo que tarda en llevarse a cabo la reacción.

Por otro lado, también se tiene documentado el calentamiento mediante microondas relacionado con el proceso sol-gel, el cual se lleva a cabo después de obtener el gel húmedo por el método de sol-gel convencional y posteriormente es sometido a irradiación de microondas para evaporar el agua y demás compuestos volátiles contenidos. Rodríguez ^[30], en su disertación muestra el desarrollo de un gel más estable mediante la utilización de microondas.

A pesar de esto no se ha utilizado como fuente de energía para optimizar la interacción durante la reacción entre matriz polimérica y refuerzo en un material compuesto.

2.4. Propiedades Eléctricas-Conductividad Superficial

Los polímeros son normalmente muy recurridos por sus propiedades eléctricas en función de aislantes y su fácil procesabilidad. Sin embargo, hoy en día existen algunos polímeros reportados como eléctricamente conductores ^[31], y con la ayuda de aditivos, la conductividad también puede ser modificada.

Su aplicación en polímeros sigue siendo limitada con respecto a requerimientos muy específicos, donde propiedades como densidad, y conductividad térmica también son cruciales en la aplicación, sin embargo, en costo están en desventaja; por ejemplo, estos materiales aún no son competencia para los metales con respecto a la conducción eléctrica a grandes distancias.

De acuerdo a la terminología establecida en la norma ASTM D 1711 con respecto a aislamiento eléctrico, la resistencia eléctrica es la propiedad de un cuerpo que posee para oponerse al paso de una corriente eléctrica. La unidad de resistencia eléctrica es el ohm (Ω) y es directamente proporcional al voltaje aplicado (V) e inversamente proporcional a la corriente (I).

Algunas propiedades eléctricas comúnmente referidas en los materiales son la constante dieléctrica, resistividad eléctrica volumétrica y resistividad eléctrica superficial. La fuerza dieléctrica está relacionada con el campo eléctrico (V/m) que un material aislante puede soportar, para plásticos el rango puede variar desde valores de uno (1) hasta 1000 MV/m.

La capacidad de un material a resistir el flujo de electricidad puede ser determinada por medio de su resistividad volumétrica, la cual es medida en ohm-m, los materiales aislantes por lo general tienen valores mayores a 10^4 Ohm-m, la mayoría de los plásticos se encuentran en valores entre 10^8 a 10^{16} .

El concepto de resistividad volumétrica ρ_v consiste en la resistencia R entre lados opuestos de un cubo con longitudes igual a L. El valor es proporcional a la sección transversal $A = L^2$ del material e inversamente proporcional a la distancia L.

$$\rho_v = RA/L$$

El término Ohm-cm se refiere a la medida de la resistencia de "volumen" o "bulto" de un material semiconductor. El valor en ohm-cm es la resistencia inherente de un material dado. El ohm-cm es utilizado para medir la conductividad de un material tridimensional, como un lingote de silicio o una capa gruesa de un material.

El término "Ohm/cuadrado" es la expresión para la resistencia de una superficie y se usa cuando se mide el valor de resistencia de una capa delgada de un material semiconductor. La resistencia de superficie de acuerdo al estándar ASTM D-257 es un cálculo en cuanto a la resistencia de un área y no una medida de punto a punto. Las medidas en Ohm/cuadrado siempre serán las mismas sin importar las dimensiones del material.

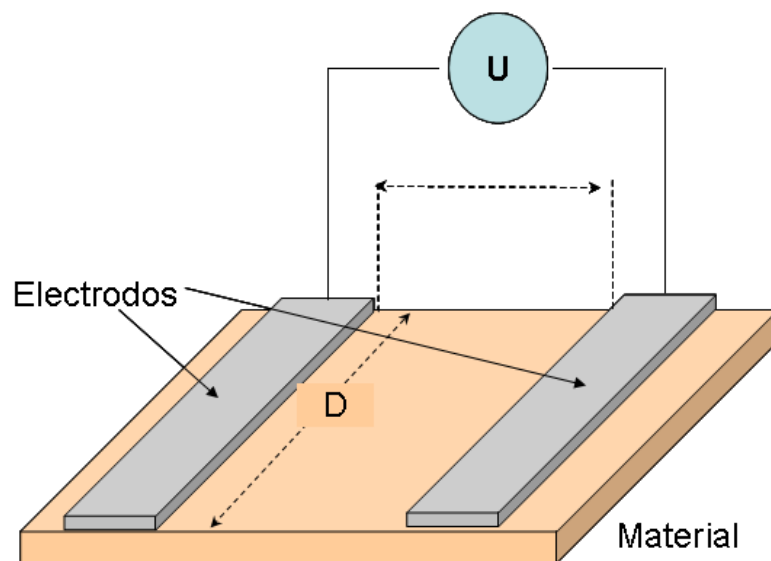


Figura 2.9 Arreglo Básico para la Medición de Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica superficial ρ_s es la resistencia en una superficie determinada por la razón de caída de voltaje (U) por unidad de longitud (L) entre la corriente de la superficie (I) por distancia entre electrodos lo cual transforma el valor obtenido como si los electrodos estuvieran en los lados opuestos de un cuadrado.

$$\rho_s = (U/L) / (I/D)$$

Capítulo III

III. Caracterización del Polímero

3.1. Introducción

La resina y las partículas para el presente trabajo fueron seleccionadas con los criterios de disponibilidad en el mercado y posibilidad de aplicaciones múltiples en la industria electrónica y aeroespacial. La resina base poliimida, puede ser utilizada tanto como base para recubrimientos y adhesivos, y como resina base para materiales compuestos que requieran temperaturas de operación mayores que los materiales epóxidos que comúnmente son utilizados.

3.2. Experimentación: Materiales y métodos

3.2.1. Materiales

Resina Skybond® 705 proveniente del fabricante Industrial Summit Technology Co.

Tabla 3.1 Características de la Resina Skybond® 705

Producto	Skybond 705
Contenido de Sólidos (%)	16-20
Gravedad Específica (g/cc)	1.15-1.18
Sistema de Solventes	NMP-Xileno
Proporción NMP	75%
Proporción Xileno	25%
Características	Buena adhesión a vidrio y metales.
Aplicación	Recubrimientos/Adhesivos

Nanopartículas de grafito de tamaño promedio de partícula de 450 nm (nanómetros) del fabricante American Elements.

Tabla 3.2 Propiedades de Nanopartículas de Grafito

Propiedad	Rango
Tamaño Promedio de Particular	450 nm
Contenido de Cuarzo	<0.1 %
Contenido de Humedad	<0.2 %
pH	6 – 7

3.2.2. Métodos

Para la determinación de viscosidad en función de temperatura del polímero, la muestra fue analizada en un reómetro Dynamic Analyzer RDA2. Las muestras fueron analizadas utilizando placas paralelas con 1 mm de distancia, la temperatura fue incrementada desde 24 °C hasta 209 °C a un ritmo de 5° C/ min., con una frecuencia oscilatoria de 6.28 radianes / seg. (1 Hz). Un esfuerzo inicial de un 2% fue superpuesto a la muestra limitando el equipo a un máximo de 10%.

Para el análisis de gravimetría, se utilizó un analizador térmico de TA Instruments modelo MDSC 2920, las muestras fueron colocadas en un portamuestras de aluminio y las condiciones experimentales para las corridas fueron a una rampa de 20 °C/minuto con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min en un intervalo de medición de 30 °C hasta 470 °C.

Para el análisis de espectro infrarrojo, las muestras fueron colocadas en una placa de vidrio limpiada con acetona y secada con toallas libres de pelusa y se prepararon varias corridas a diferentes temperaturas, calentadas en una plancha de calentamiento y monitoreadas mediante un termopar tipo K hasta llegar a la temperatura deseada, inmediatamente después las muestra fueron colocadas y analizadas en un equipo Perkin-Elmer de la serie Spectrum One para obtener su espectro infrarrojo y poder determinar transmitancia / absorbancia con 30 barridos en el intervalo de medición de 600 a 4000 cm^{-1} .

Para el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó un equipo analizador térmico de TA Instruments modelo MDSC 2920, las muestras fueron colocadas en un portamuestras de aluminio y las condiciones experimentales para las corridas fueron a una rampa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min en un intervalo de medición de 30 $^{\circ}\text{C}$ hasta 470 $^{\circ}\text{C}$.

3.3. Resultados

3.3.1. Curva de Viscosidad vs. Temperatura del Polímero

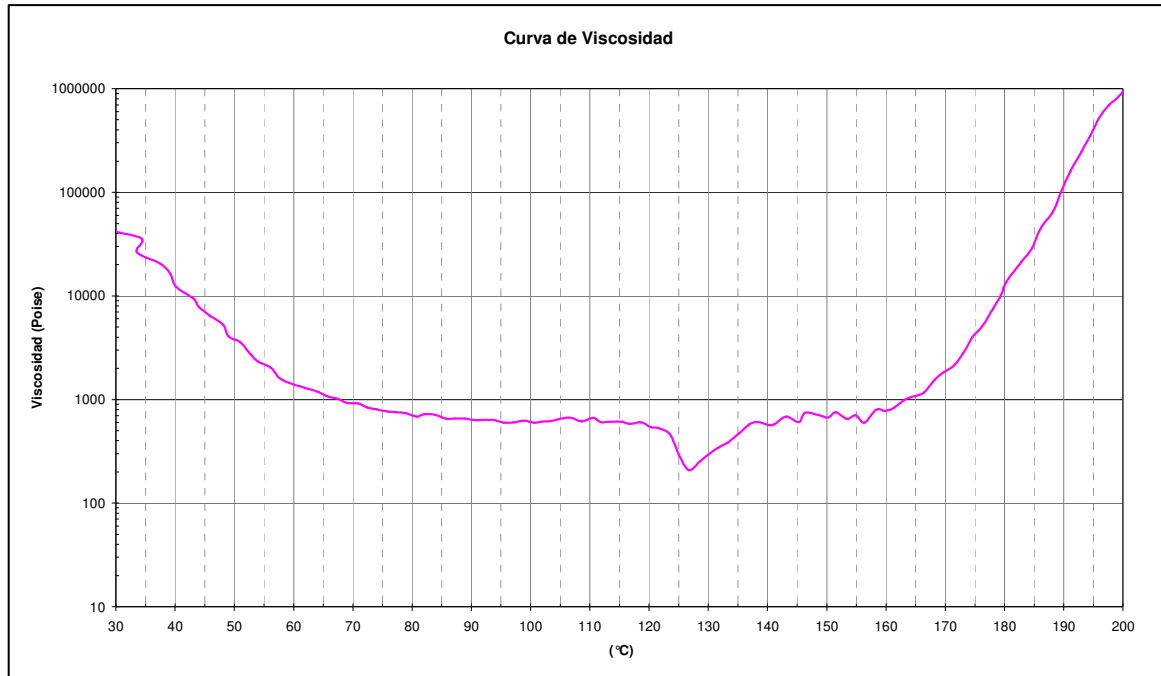


Figura 3.1 Viscosidad en Función de Temperatura (F)

Se puede apreciar en la gráfica anterior como la viscosidad va disminuyendo hasta los 80-90 °C (probablemente debido al cambio de viscosidad del sistema de solventes), se estabiliza por un lapso corto, alrededor de los 125-130 °C se observa una súbita caída de viscosidad y posteriormente se vuelve a estabilizar hasta los 160-165 °C donde a partir de ese punto comienza a elevarse de manera exponencial.

3.3.2. Análisis Termogravimétrico del Polímero

En la presente gráfica se podrá apreciar la curva de pérdida de porcentaje de peso y la curva con el valor de la derivada.

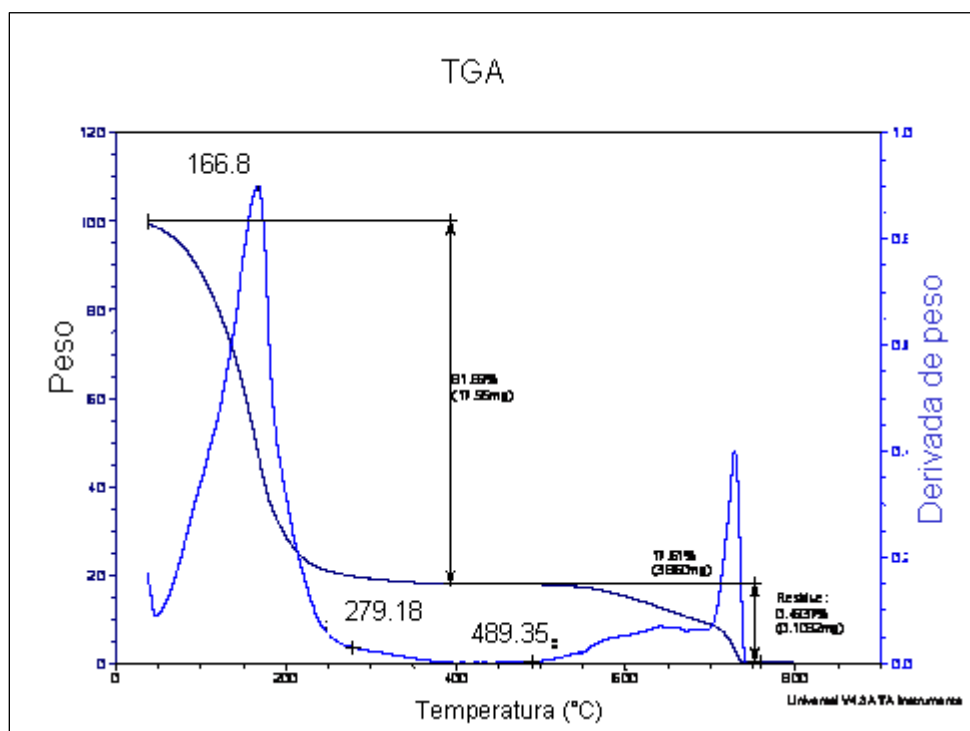


Figura 3.2 TGA de la Resina Skybond™ 705

En el análisis se puede apreciar como la mayor pérdida de masa se da en el rango entre los 100-200 °C, esto debido a que el tipo de polimerización es una condensación, la cual genera subproductos (en este caso, agua y etanol).

3.3.3. Análisis por Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier

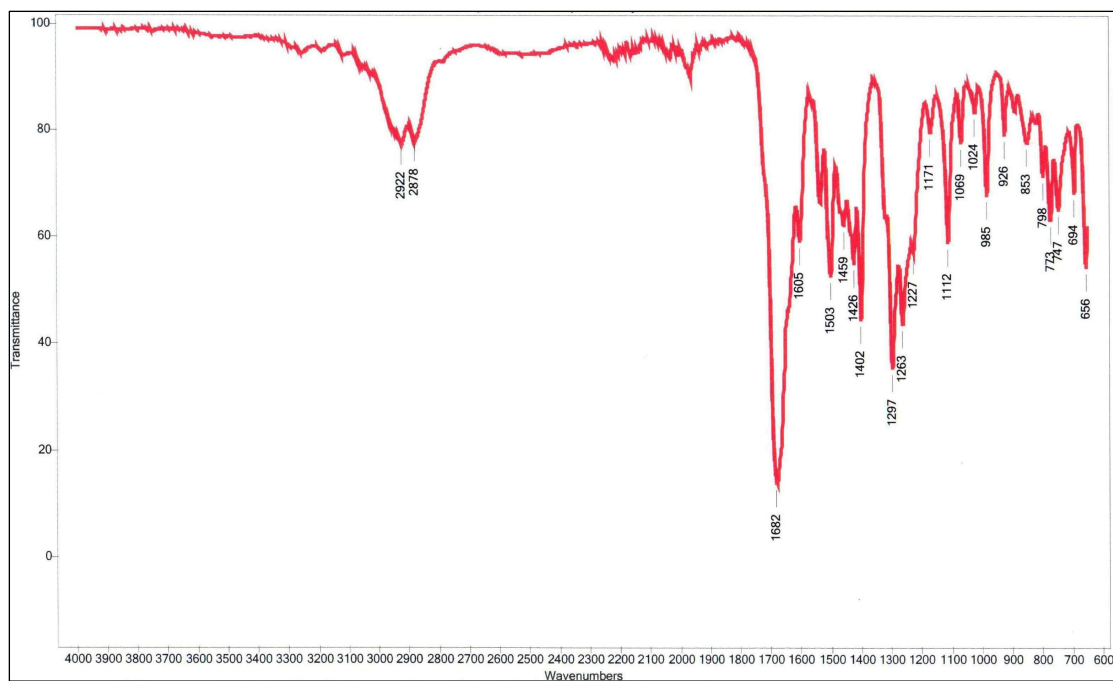


Figura 3.3 Espectro IR de Resina a 26 °C

El espectro infrarrojo de la resina a temperatura ambiente muestra picos característicos entre el rango 2800-2900 cm⁻¹ que indica la presencia de humedad en la resina. Otro pico característico en la banda 1682 cm⁻¹ indica la presencia del grupo carbonil (-C=O).

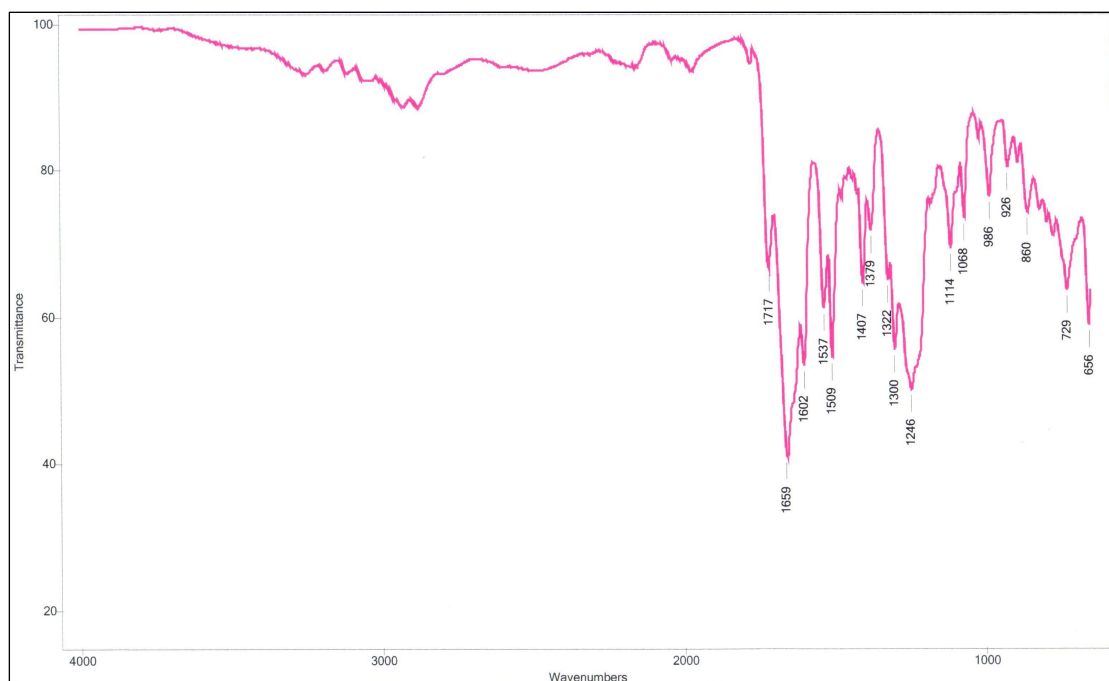


Figura 3.4 Espectro IR de Resina a 107 °C

Al ser calentada la resina a 107 °C los picos de humedad en el rango 2800-2900 cm^{-1} desaparecen, se puede apreciar también como nuevos picos 1717 cm^{-1} característicos grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) revela una estructura probablemente proveniente de un éster.

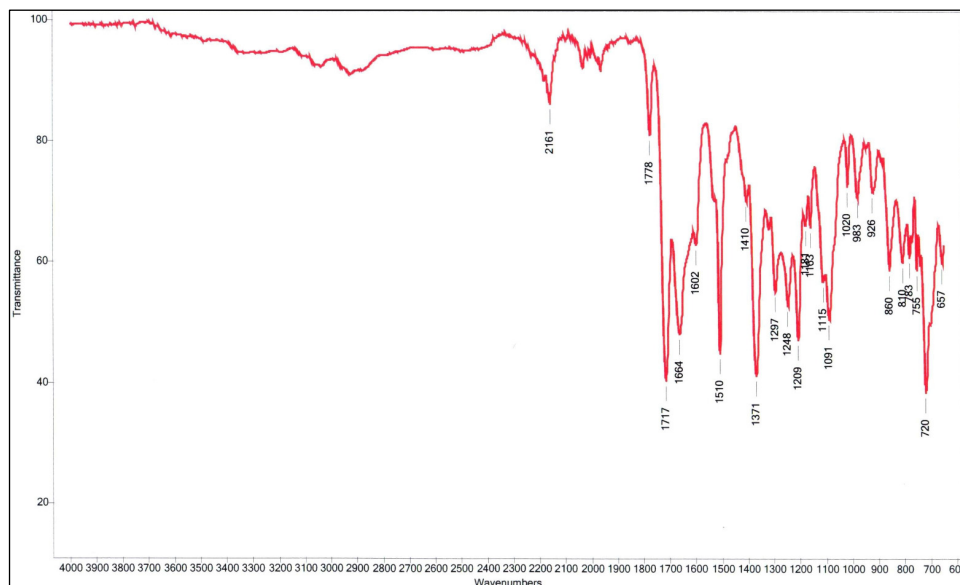


Figura 3.5 Espectro IR de Resina a 140 °C

A los 140°C el pico 1717 cm^{-1} del grupo carbonil (-C=O) se vuelve más pronunciado, además se revela un nuevo pico en las banda 720 y 1778 cm^{-1} también características del mismo grupo.

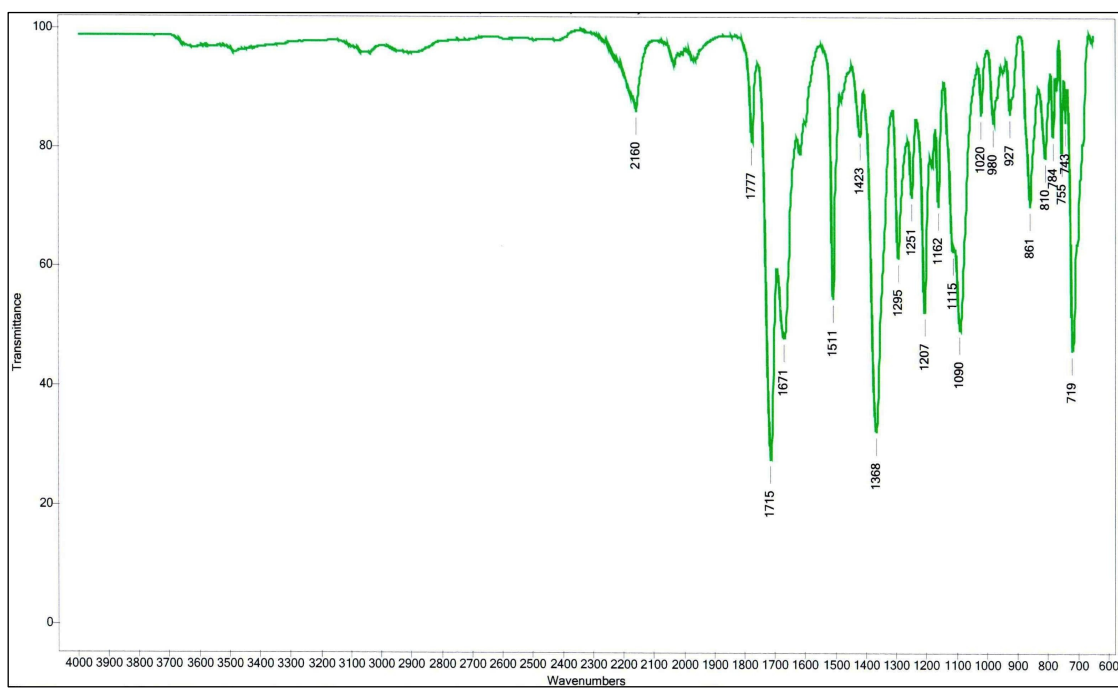


Figura 3.6 Espectro IR de Resina a 177 °C

A los 177°C los 720, 1715 y 1778 cm^{-1} del grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) incrementan en su absorbancia, además en la banda 1368 cm^{-1} característica en aminas aromáticas ($\text{C}-\text{N}$).

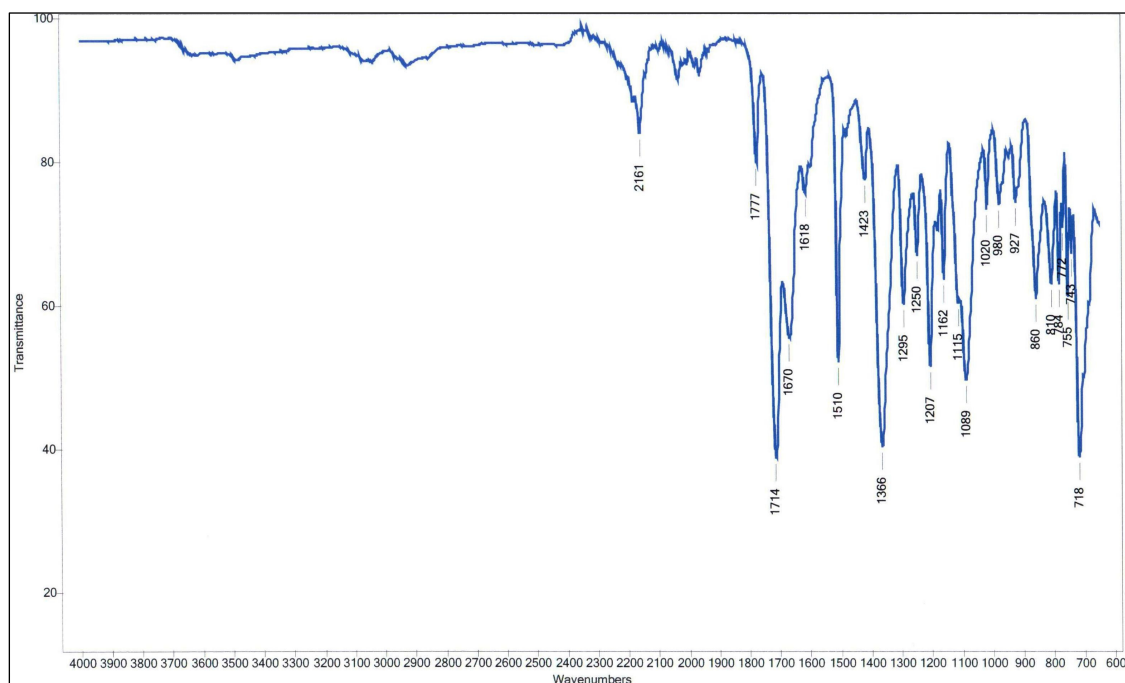


Figura 3.7 Espectro IR de Resina a 232 °C

A los 232°C el espectro mantiene el mismo comportamiento en los picos característicos, se puede apreciar que el cambio de los picos no es tan significativo comparado con el anterior.

3.3.4. Análisis Térmico de Calorimetría por Diferencial de Barrido

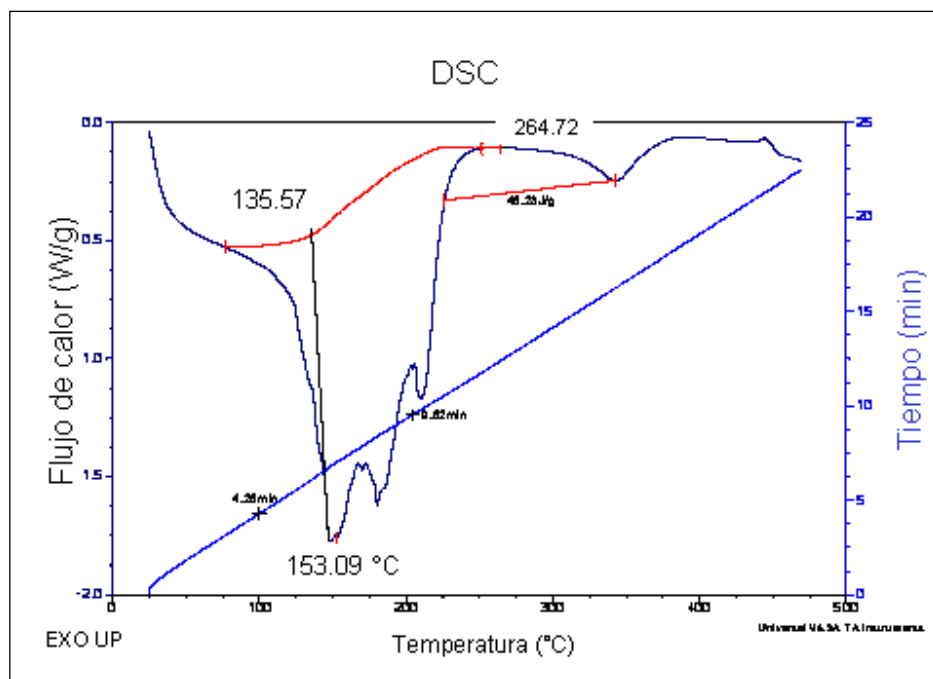


Figura 3.8 DSC de la Resina en el Intervalo de 30 °C a 470 °C

Durante la primera fase de calentamiento se puede observar la evaporación de solventes en la resina (Agua, Xileno y posiblemente una poca cantidad de subproductos de la reacción), a partir de 153 °C los solventes han sido evacuados y comienza la reacción de polimerización. Un máximo de reacción se puede mencionar alrededor de 250-260 °C donde se volatilizó la mayor cantidad de disolventes (esto también se puede confirmar con el TGA) y terminando alrededor de los 350°C. Posteriormente se observa otra exoterma de reacción entre 350-450°C, pudiendo ser degradación térmica o un entrelazamiento menor, sin embargo, el TGA no indica pérdida de peso en este rango.

3.3.5. Discusión de Resultados

Al integrar la información de viscosidad y gravimetría para caracterizar el polímero se observan más claramente cambios en el comportamiento a distintas temperaturas.

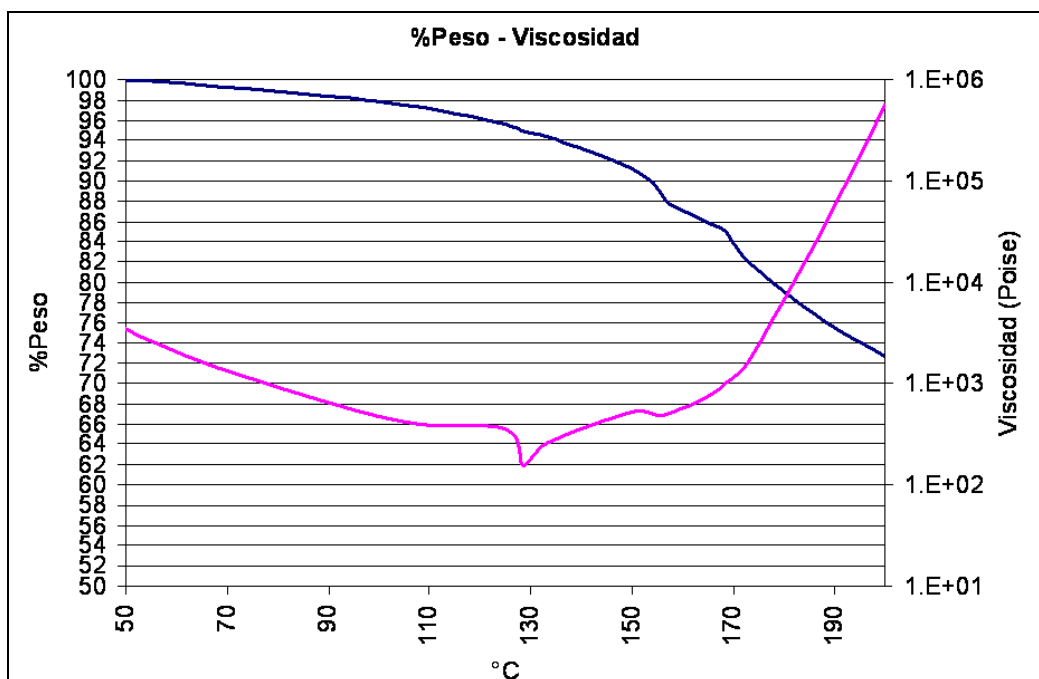


Figura 3.9 Gráfica de TGA y Viscosidad vs Temperatura

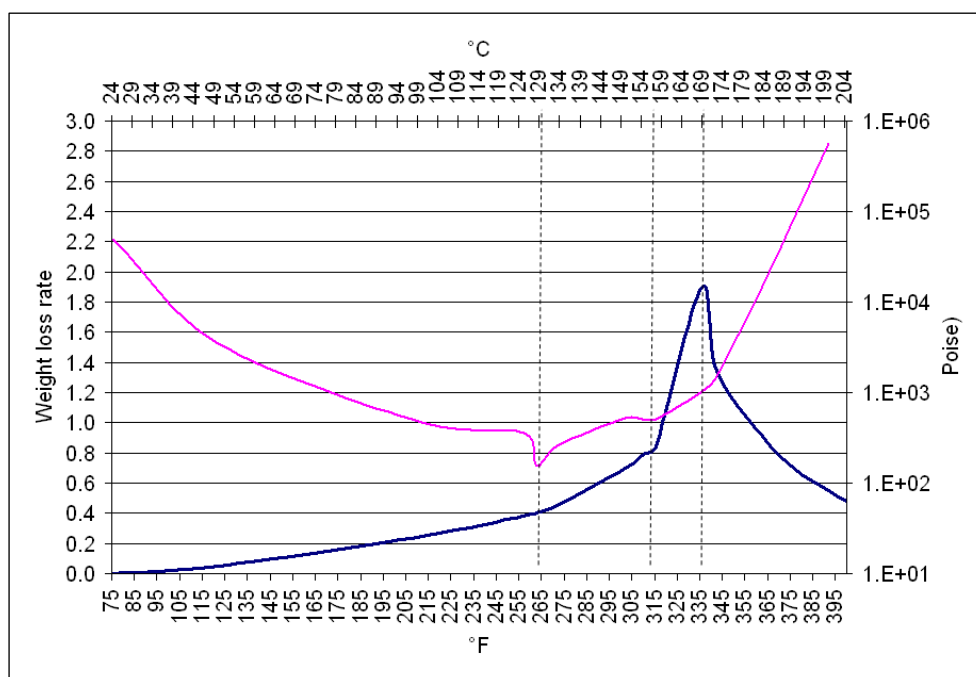


Figura 3.10 Gráfica de TGA (Primera Derivada) y Viscosidad vs Temperatura

Al llegar alrededor de los 130 °C, se observa una caída súbita en la viscosidad y en el mismo rango de temperatura se puede apreciar el cambio de pendiente en la curva pérdida de masa, este efecto puede indicar el inicio de una reacción, sin embargo no es hasta el rango de 150-160 °C donde se observa un cambio mucho más pronunciado en la pérdida de masa, el cual puede estar relacionado con la pérdida del solvente adicionado a la pérdida de subproductos derivados de la polimerización por condensación.

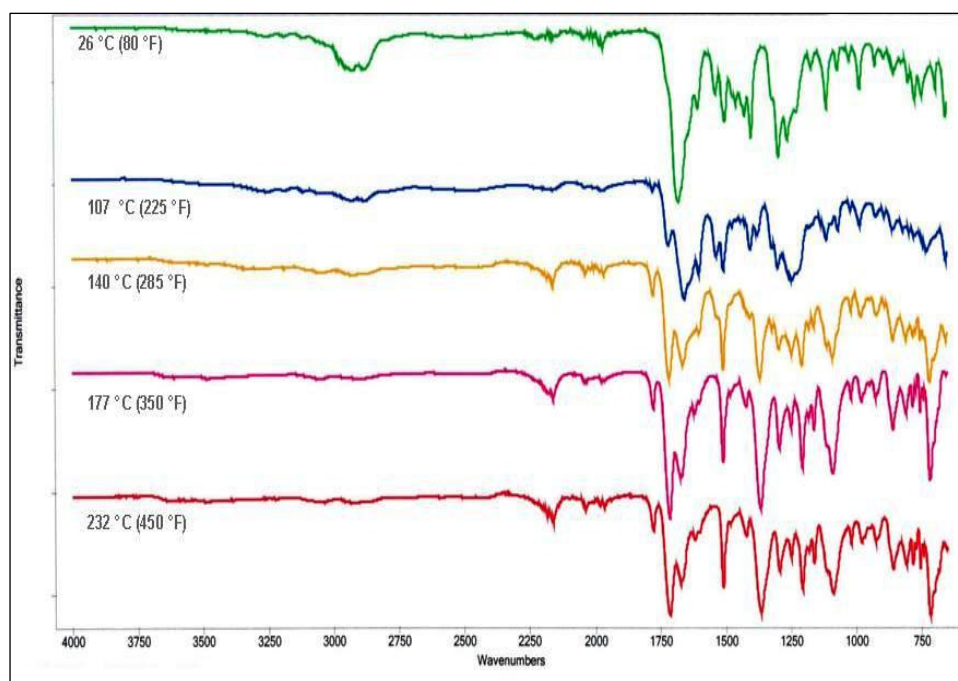


Figura 3.11 Espectros Infrarrojos a Diferentes Temperaturas

Los espectros confirman la hipótesis del inicio de reacción a partir de los 130 °C, en el cambio del espectro de 107 °C a 140 °C se puede apreciar la aparición de los picos característicos para esta resina en las bandas 720, 1717 y 1778 cm^{-1} características del grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) y 1370 cm^{-1} , longitud de onda cercana a la banda correspondiente de una amina terciaria aromática, confirmando el posible inicio de reacción que se discutía en la gráfica de viscosidad, en los siguientes 2 espectros (177 °C y 232 °C) se puede observar como no cambia significativamente, lo cual ya nos puede indicar una referencia para la huella digital de la resina polimerizada.

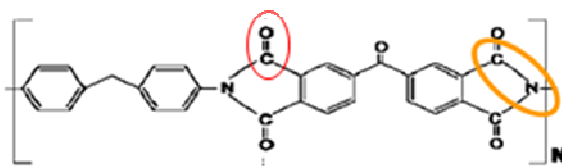


Figura 3.12 Grupos Funcionales Característicos en el Espectro

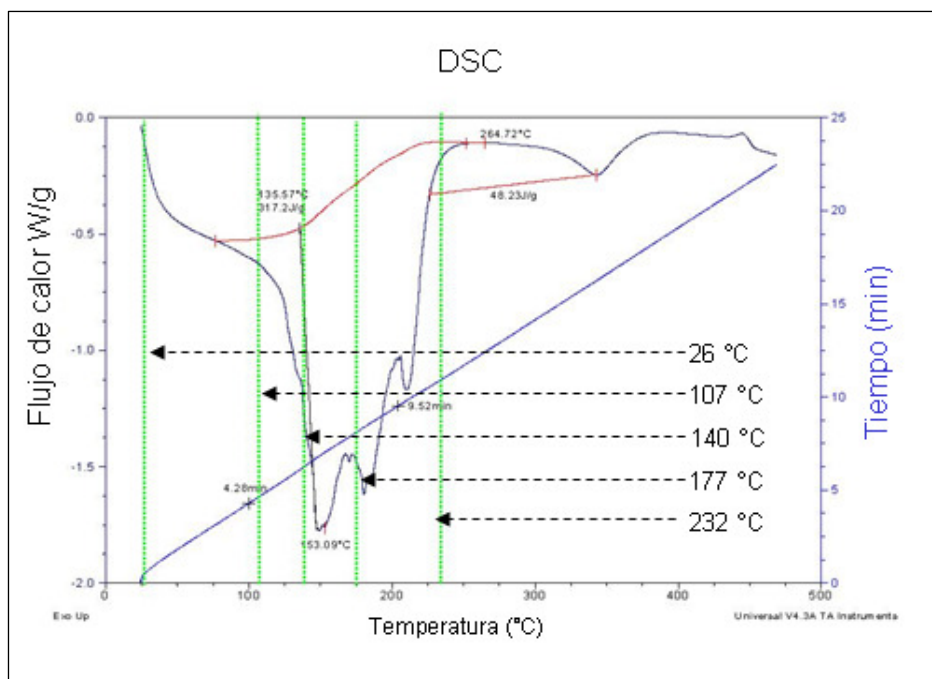


Figura 3.13 Termograma de la Resina

El termograma por DSC de la resina pura confirma una etapa de evaporación de humedad y solventes ($T_{amb} -100\text{ °C}$), a partir de 153 °C la reacción exotérmica que es congruente con el cambio de pendiente de viscosidad a esa temperatura, como también se pudo apreciar en el espectro de FTIR, al llegar a 232 °C el espectro no cambia significativamente; sin embargo se puede observar que a pesar de que no hay cambios en el espectro infrarrojo, sigue habiendo entrelazamiento y la reacción no se completa hasta los 350 °C .

Capítulo IV

IV. Desarrollo del Material Compuesto y Análisis

4.1. Experimentación

4.1.1. Materiales

La resina utilizada para los experimentos fue Skybond® 705 de sistema poliimida del fabricante Industrial Summit.

Nanopartículas de grafito de tamaño promedio de partícula de 450 nm proveniente del fabricante American Elements.

Para la oxidación de las partículas se utilizó ácido Nítrico concentrado al 70%, grado analítico del fabricante Fermont.

4.1.2. Diseño de Experimentos

Basados en la investigación bibliográfica y planteamiento de hipótesis, se decidió estudiar el efecto de los factores de mezclado, tratamiento de partículas (oxidación) y tratamiento mediante microondas.

Tabla 4.1 Diseño de Experimentación

Experimento	Mezclado	Partículas	Tratamiento
1	Mecánico	Puras	Sin microondas
2	Ultrasónico	Puras	Sin microondas
3	Ultrasónico	Funcionalizadas	Sin microondas
4	Ultrasónico	Puras	Microondas
5	Ultrasónico	Funcionalizadas	Microondas

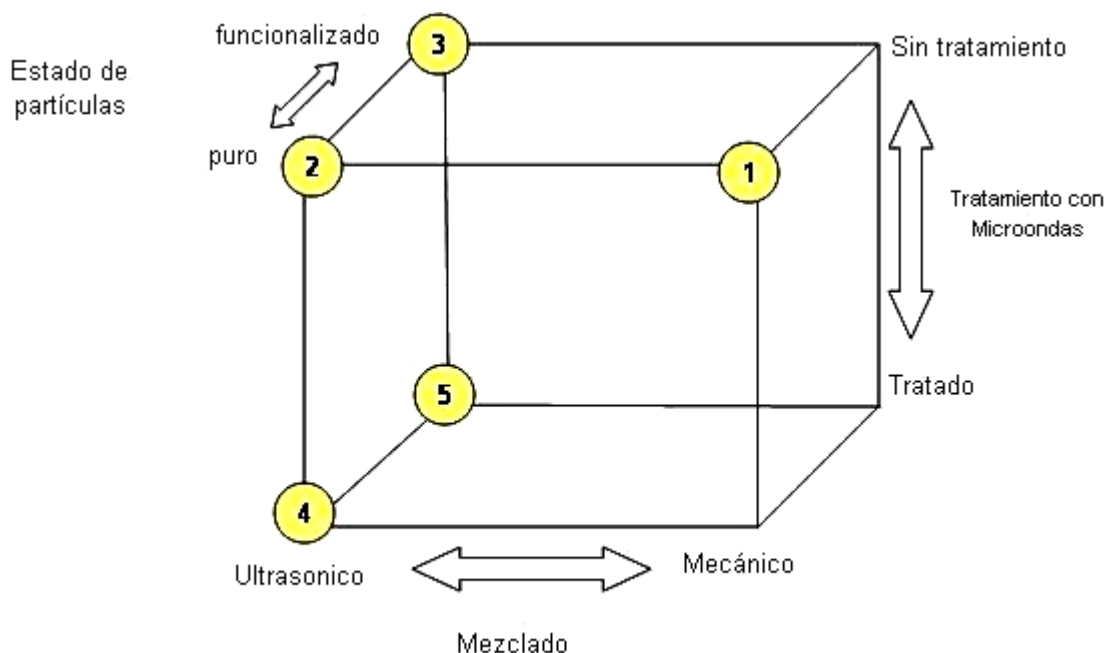


Figura 4.1 Diseño de Experimentación

Para cada uno se efectuarán varias preparaciones a diferentes concentraciones dentro de un rango entre 0% hasta un 10% en peso (equivalente a un rango entre 0% y 5% en volumen) para poder observar el umbral de percolación y comparar entre los diferentes experimentos.

Mediante el presente modelo se determinará el efecto de estas tres variables en la conductividad eléctrica, comparando experimento 1 y 2 se podrá determinar el efecto del mezclado mecánico puro contra el mezclado asistido por ultrasonido.

Los experimentos 2, 3, 4 y 5 reflejan un experimento tipo factorial de 2 variables y 2 niveles (2^2) mediante el cual se podrá validar el efecto de tratamiento de oxidación de las partículas de grafito (2,4 contra 3,5) y del impacto de devolatilizar la mezcla obtenida mediante el uso de microondas (2,3 contra 4,5) así como poder detectar alguna interacción entre estas dos variables en caso de que existiera.

4.1.3. Metodología

4.1.3.1. Mezclado Mecánico

Para el mezclado mecánico se utilizó un mezclador universal con un agitador de 0.5 pulgadas de diámetro montado en un rotor de velocidad ajustable manualmente.



Figura 4.2 Arreglo para Agitador Universal

Las muestras fueron agitadas a una velocidad de 1000 rpm aproximadamente en contenedores de 50 ml durante un (1) minuto de agitación constante.

4.1.3.2. Mezclado Ultrasónico

Para el mezclado asistido por ultrasónico, las partículas fueron primeramente disueltas en 4 gramos de tolueno en un vaso de precipitado de 50ml. y colocadas en un baño ultrasónico (Branson modelo 2510) a una frecuencia de 42 kHz., alcanzando una temperatura máxima de 50° C.

Posteriormente las partículas fueron incorporadas y mezcladas por 30 segundos con agitación mecánica colocando después las muestras en el baño ultrasónico por una hora.

4.1.3.3. Tratamiento de Partículas (Funcionalización)

100 gramos de grafito fueron mezclados con 300 ml de ácido nítrico concentrado al 70% e introducido en un matraz para ser calentado sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética.

Un condensador tipo west fue colocado con la ayuda de un soporte universal para reflujar ácido nítrico al llegar a su temperatura de ebullición.

Un termopar tipo “K” fue colocado en el matraz para monitorear la temperatura (Figura 4.3.).



Figura 4.3 Arreglo de Sistema para Reflujo de HNO_3

La solución fue calentada y agitada durante 6 horas y la temperatura fue monitoreada para mantener en un rango de temperatura entre 90 y 100 grados

centígrados, rango en el cual se puede apreciar el proceso de generación de gases NO_x en la siguiente figura.



Figura 4.4 Generación de Gases NO_x

El condensador fue enfriado mediante flujo continuo de agua a temperatura ambiente.

Después de transcurridas las 6 horas totales, se dejaron sedimentar las partículas durante 24 horas y se decantó la mayor cantidad posible de ácido nítrico, la pasta restante fue enjuagada y centrifugada múltiples ocasiones hasta obtener un pH mínimo de 5.

La pasta obtenida de lavado y centrifugación se metió a secar en un horno a 40 °C hasta mantener peso constante.

4.1.3.4. Formación de Películas

Una placa de forma rectangular, de material resistente a temperatura y aislante eléctricamente fue limpiada con acetona y se colocaron 2 capas tiras de cinta adhesiva resistente a temperatura (con un grosor de 1/8 de milímetro total) en 3 zonas de la placa con la finalidad de utilizarlos como guía para poder obtener una película lo más homogénea posible.

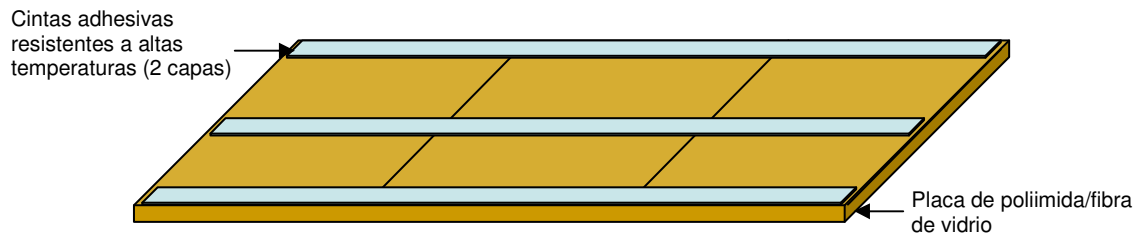
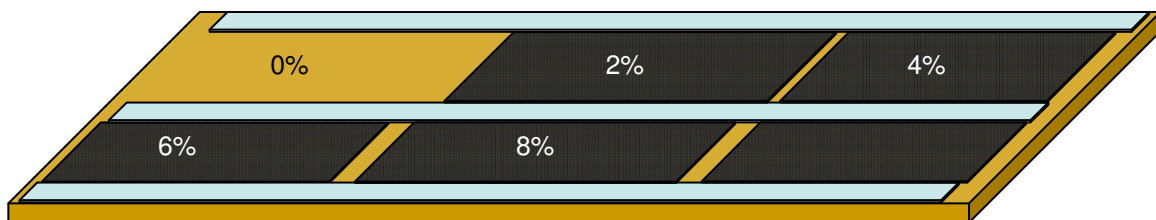


Figura 4.5 Preparación de Placa

Las mezclas obtenidas bajo los diferentes esquemas de los experimentos antes mencionados fueron aplicadas en cada una de las zonas de la placa para posteriormente someterlas ya sea a tratamiento por microondas o introducirlas directamente al horno



para curar la resina.

Figura 4.6 Aplicación de Películas sobre Placa

4.1.3.5. Tratamiento con microondas

Las placas de los experimentos 4 y 5 fueron sometidos a un proceso de devolatilización mediante microondas. Mediante un horno comercial de 1000W, las placas se ingresaron y se corrió un ciclo en 4 intervalos de 10 segundos, operando y pausando por 5 segundos entre intervalo.

4.1.3.6. Curado en horno

Todas las placas al final se introdujeron en un horno de convección para ser polimerizado bajo el siguiente ciclo:

- ❖ 2 horas a 115 °C (239° F),
- ❖ 2 horas a 170 °C (338° F) y,
- ❖ 2 horas a 210 °C (410° F)

Finalmente se dejaron normalizar por 24 horas a una temperatura entre 18-20 °C y una humedad relativa entre 30-40 % HR.

4.1.3.7. Medición de resistividad superficial

Las mediciones de resistividad eléctrica superficial fueron realizadas en cumplimiento con la norma ASTM D-257 de placas paralelas medidas en un rango entre 1×10^3 hasta 1×10^{13} Ohm/cuadrado con un equipo marca Staticide modelo ACL-385.

4.2. Resultados

4.2.1. Mezclado Mecánico

Al mezclar las partículas en la resina y aplicarlas sobre la placa se midió la resistividad eléctrica en función de concentración (% masa) y se graficaron los puntos de resistividad eléctrica (Ohm/cuadrado) en escala logarítmica contra el porcentaje de peso, en la siguiente figura se muestra el resultado de los análisis.

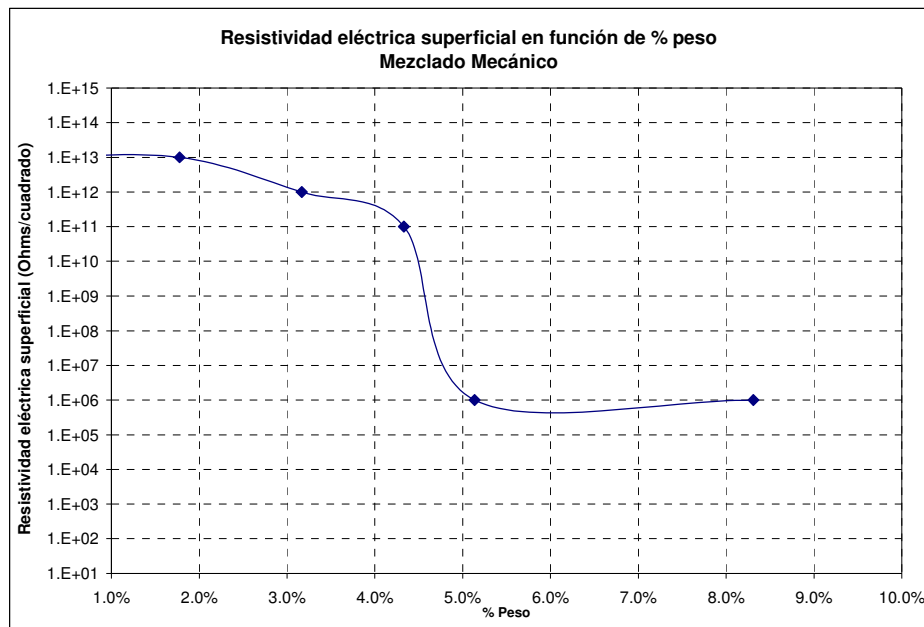


Figura 4.7 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración (Experimento 1)

Se puede observar entre el rango de concentración de 4%-5% la resistividad cae dramáticamente debido a que llega al umbral de percolación, sin embargo el valor mínimo al que llega al cruzar el valor del umbral (10^6 Ohm/cuadrado) se mantiene incluso a la máxima concentración en este experimento.

4.2.2. Mezclado Ultrasónico

Las partículas fueron diluidas en tolueno y dispersadas por medio de un baño ultrasónico, posteriormente la solución fue incorporada a la resina a diferentes concentraciones y de nuevo dispersadas en el baño ultrasónico.

Películas delgadas de las mezclas a diferentes concentraciones fueron aplicadas en una superficie aislante, curadas en horno de convección natural, y, posteriormente la resistividad eléctrica fue medida para cada una de las mezclas, los resultados fueron graficados en la figura que se muestra a continuación.

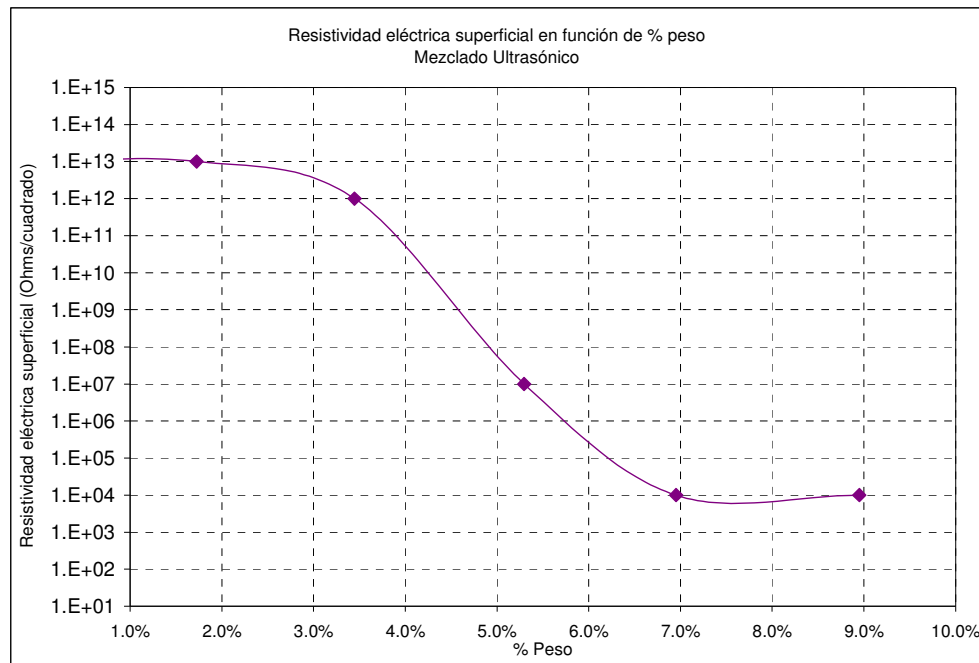


Figura 4.8 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración (Experimento 2)

Para el caso de la mezcla por medio de ultrasonido se observa un comportamiento similar al mezclado mecánico; entre 4%-5% hay un cambio significativo en la resistividad

superficial, sin embargo a mayor concentración se presenta otro decremento en los valores obtenidos, en el gráfico 4.8 se puede apreciar que el nivel mínimo que se pudo obtener mediante este proceso fue de valores de la magnitud de 10^4 ohm/cuadrado.

4.2.3. Partículas Funcionalizadas

Las partículas fueron tratadas de disolver bajo distintos solventes tanto polares como el agua y orgánicos como alcohol isopropílico, acetona y tolueno, posterior al tratamiento de oxidación se repitió el ejercicio para observar algún efecto, la figura (4.9) a continuación muestra los resultados.

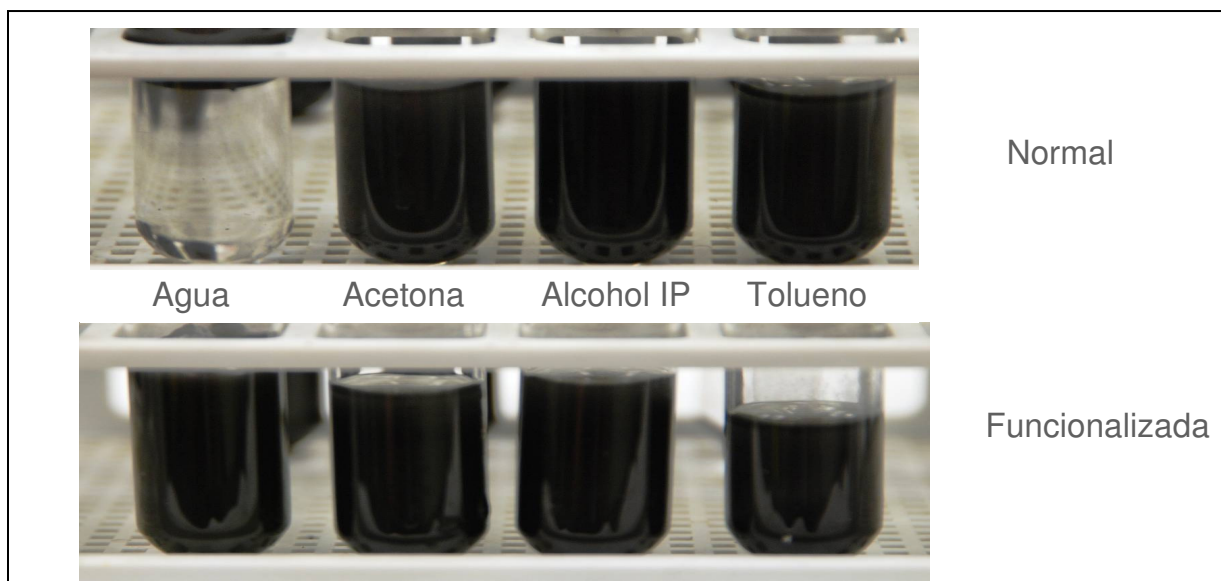


Figura 4.9 Solubilidad de las Partículas

El efecto más notorio como puede apreciarse en la figura fue la solubilidad en agua, las partículas de grafito fueron totalmente insolubles mientras que al ser sometidas al tratamiento de oxidación se tornaron totalmente solubles, esto da un indicio del éxito

de integrar grupos funcionales a la estructura, para los demás casos de acetona, alcohol y tolueno no se observó diferencia significativa.

Las partículas obtenidas con el tratamiento de oxidación fueron mezcladas por medio de un baño ultrasónico a diferentes concentraciones.

Películas delgadas fueron aplicadas sobre una placa y posteriormente sometidas al ciclo de curado en un horno de convección.

Una vez curadas ambas placas, a las películas delgadas fueron medidas su conductividad superficial y graficado los resultados como se muestran en la figura 4.10.

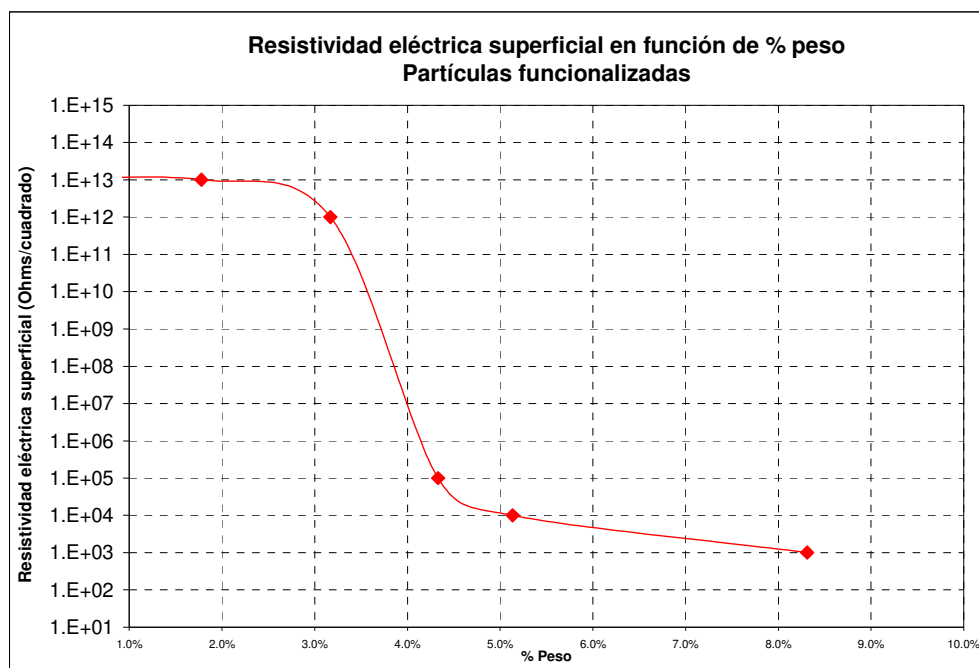


Figura 4.10 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración (Experimento 4)

Los resultados muestran que se requiere un rango de concentración menor para llegar al umbral de percolación en la resistividad eléctrica superficial, entre los valores de

3% - 4% se puede observar cómo la lectura disminuye a un nivel de 105 ohm / cuadrado y llegando hasta un mínimo de 103 ohm / cuadrado a alta concentración.

Una muestra de resina con partículas funcionalizadas en una concentración de 6% en peso fue analizada por DSC por duplicado obteniendo los siguientes termogramas.

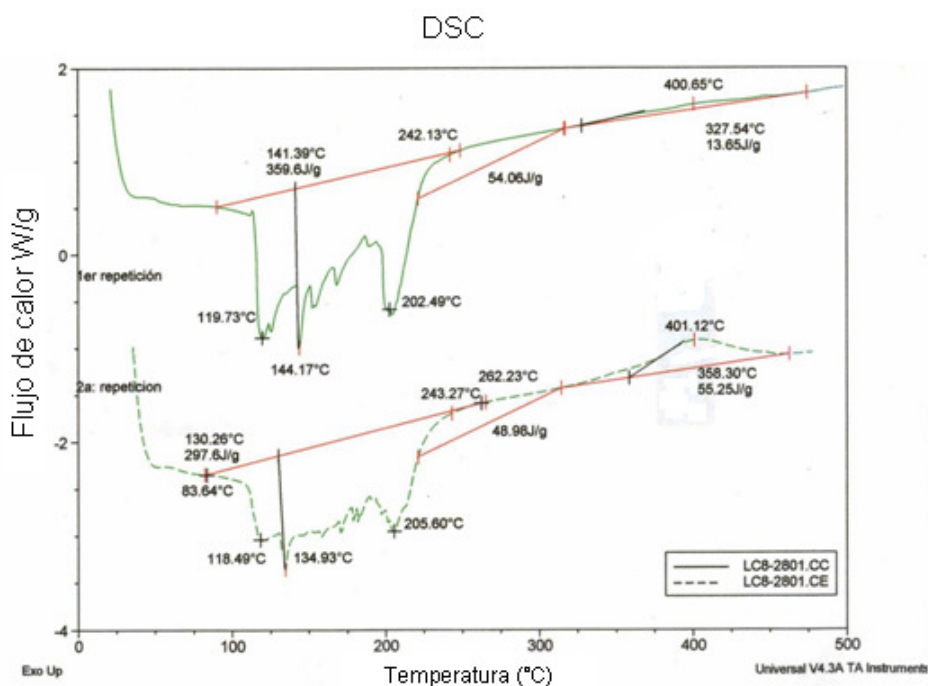


Figura 4.11 Termogramas de Mezcla al 6% de Polímero y Partículas Funcionalizadas

A partir de 118-119 °C se observa una señal endoterma derivada de la evaporación de solventes (para este caso tolueno, el que fue utilizado para dispersar las partículas) seguido de una segunda devolatilización a 135-144°C originado por la evaporación de xileno, entre ese punto y los 200 °C una serie de ligeras exotermas y endotermas se observan, las cuales no se presentaron en la resina pura.

Se tiene la hipótesis que este comportamiento puede ser el efecto derivado de la interacción entre los grupos funcionales obtenidos de las partículas y la resina, posteriormente la señal de endoterma a 200-205°C indica la evaporación del n-metil pirrolidona y un fin de reacción a los 350°C aproximadamente, al igual que el termograma de la resina pura se observa una segunda exoterma en el rango de los 350-450°C.

4.2.4. Tratamiento con microondas.

Ambas muestras de partículas, tanto las partículas originales como las obtenidas con el tratamiento de oxidación fueron mezcladas por medio de un baño ultrasónico a diferentes concentraciones.

Películas delgadas fueron aplicadas sobre placas y posteriormente sometidas un tratamiento de devolatilización por medio de microondas. Posteriormente las placas fueron expuestas al ciclo de curado en un horno de convección.

Una vez sometidas al proceso de curado ambas placas, fueron medidas su conductividad superficial en la superficie de las películas delgadas y graficado los resultados como se muestran en la figura 4.12.

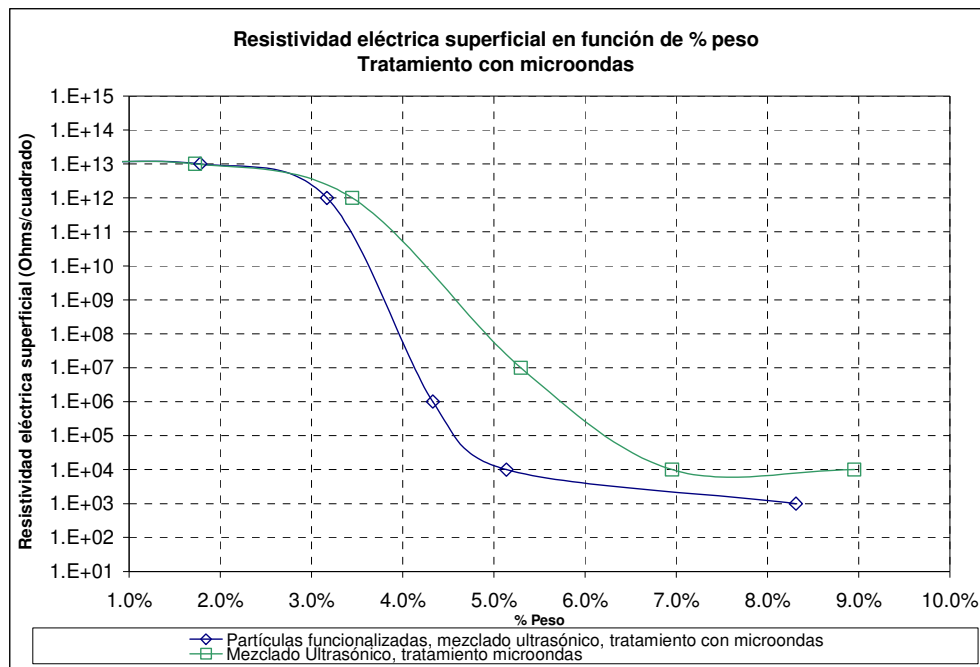


Figura 4.12 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración (Experimentos 3 y 5)

Los datos de resistividad eléctrica superficial muestran un comportamiento casi idéntico a las pruebas realizadas sin tratamiento con microondas, en la figura solamente se puede apreciar principalmente el efecto de la funcionalización de las partículas.

4.2.5. Integración de resultados.

Para poder evaluar el efecto de cada uno de los experimentos se tomaron como base dos concentraciones que representaran la mayoría, el antes y después de cruzar el umbral de percolación, para esto, se seleccionaron las concentraciones de 2% y 5%, la tabla 4.2 muestra los resultados en resumen.

Tabla 4.2 Resultados del Diseño de Experimentos

Experimento	Mezclado	Partículas	Tratamiento	Resistividad eléctrica superficial Log (Ohm/cuadrado)	
				2% Peso	5% Peso
1	Mecánico	Puras	Sin microondas	13	12
2	Ultrasónico	Puras	Sin microondas	13	8
3	Ultrasónico	Funcionalizadas	Sin microondas	13	4
4	Ultrasónico	Puras	Microondas	13	8
5	Ultrasónico	Funcionalizadas	Microondas	13	4

A excepción del mezclado mecánico todos los demás experimentos muestran un cambio significativo al ser disminuida su resistividad eléctrica superficial, graficando los resultados para realizar las comparaciones respectivas (moviendo un sólo factor) se puede observar el efecto de cada factor en las siguientes figuras (4.13, 4.14, 4.15, 4.16).

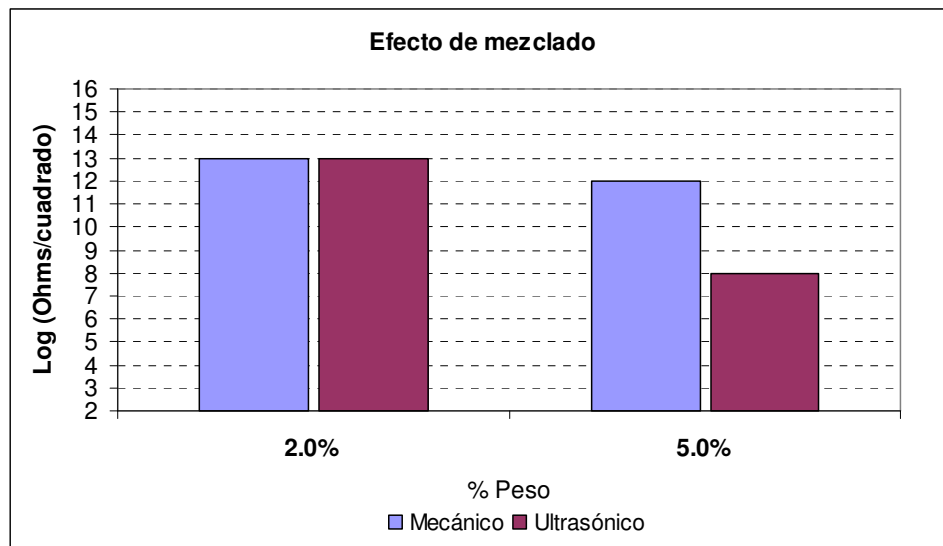


Figura 4.13 Comparación de Mezclados (Experimentos 1 y 2)

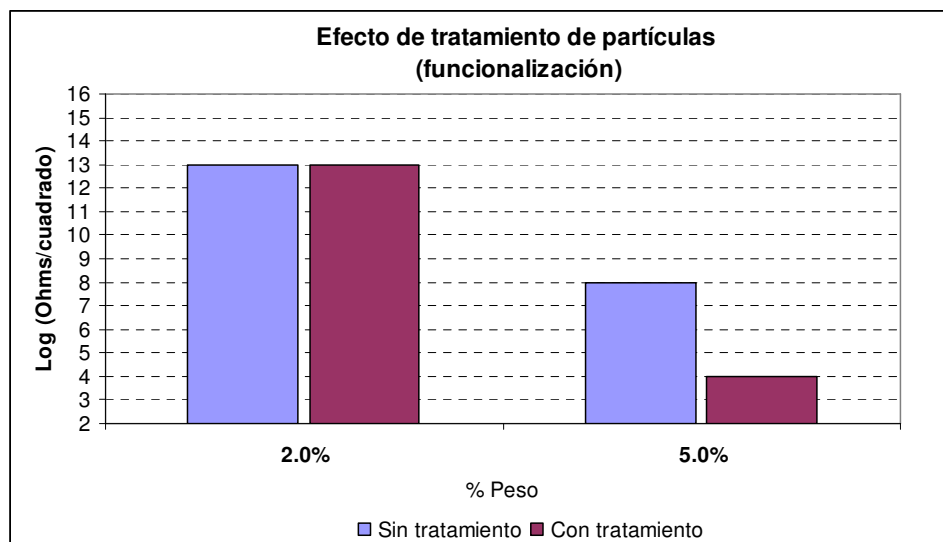


Figura 4.14 Comparación de Tratamiento en Partículas (Experimentos 2 y 3)

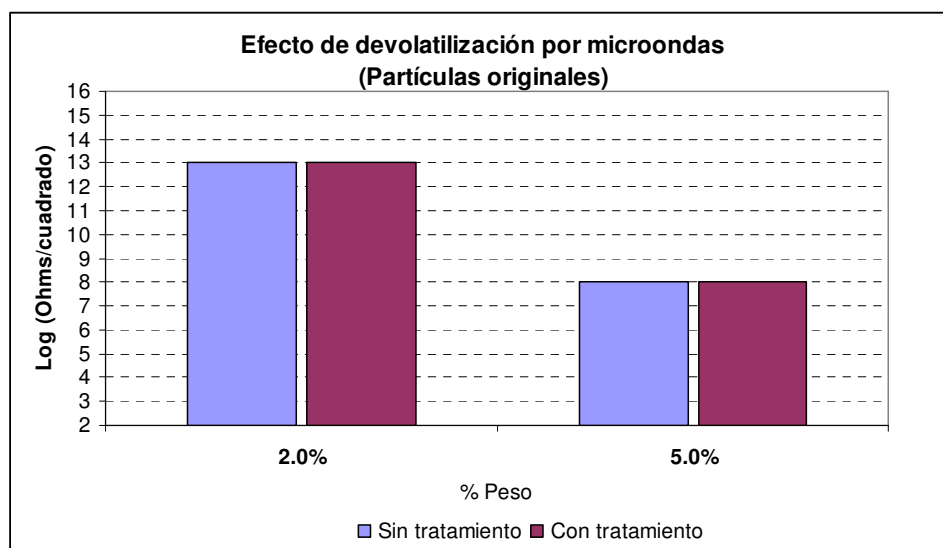


Figura 4.15 Comparación de Tratamiento con Microondas (Experimentos 2 y 4)

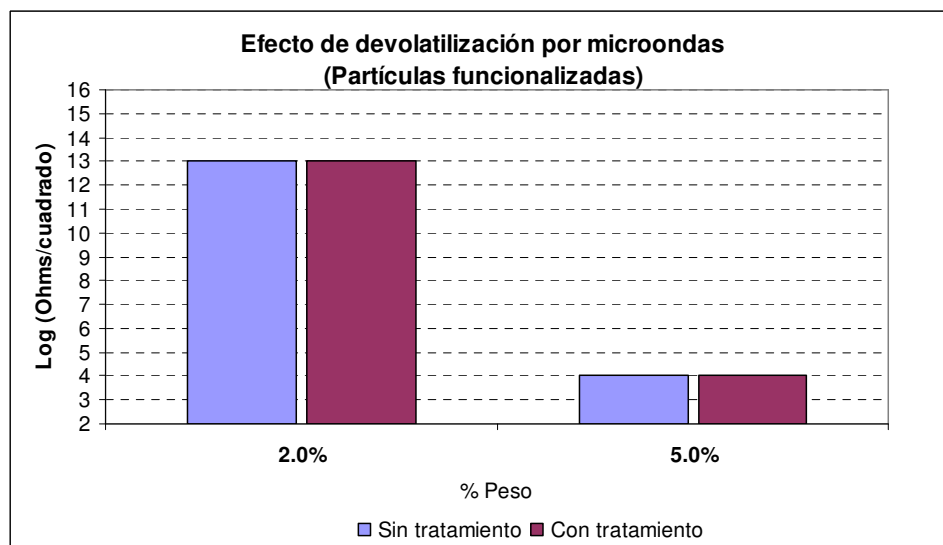


Figura 4.16 Comparación de Tratamiento con Microondas (Experimentos 3 y 5)

Capítulo V

V. Conclusiones y recomendaciones

Basado en los resultados obtenidos a lo largo de la investigación se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- El mezclado y la dispersión de las partículas en la matriz polimérica juegan un papel muy importante en la conductividad / resistividad eléctrica del material. El método de dispersión por ultrasonido brindó resultados aceptables al disminuir la concentración requerida para llegar el umbral de percolación y disminuir por un factor de 4 en la escala logarítmica el valor mínimo obtenido.
- El tratamiento de las partículas de grafito al igual que las pruebas de mezclado disminuyó por lo menos en un factor de 4 niveles en la escala logarítmica el valor mínimo de resistividad, a su vez el termograma por DSC mostró la probabilidad de interacción química entre las partículas y la resina, se recomienda mayor investigación a futuro en el efecto en propiedades mecánicas debido a esta interacción. La solubilidad de las partículas tratadas en agua, brindan también un beneficio para esta resina en particular debido a que éste es uno de los subproductos derivados de la polimerización por condensación y la presencia de agua en el sistema

puede tener efecto de una dispersión pobre o aglomeración durante la polimerización.

- ✚ Existe una interacción entre los factores de dispersión y tratamiento de las partículas, los experimentos con partículas funcionalizadas y dispersión por ultrasonido fueron los que obtuvieron los mejores resultados.
- ✚ La hipótesis de que la irradiación por microondas podría mejorar la conductividad eléctrica superficial no pudo ser confirmada para ambos casos (partículas con y sin tratamiento de funcionalización) en la presente, sin embargo se recomienda más investigación en el tema con respecto al efecto en velocidad de polimerización de la resina debido a la propiedad de absorción de microondas del material.

CAPÍTULO VI

VI. GLOSARIO

-  **Alicíclico:** Compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno en los cuales los átomos de carbono forman cadenas cerradas o cíclicas.
-  **Alifáticas:** Compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno en los cuales los átomos de carbono forman cadenas abiertas
-  **Alotrópica - Alotropía:** Propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo diferentes estructuras moleculares.
-  **Análisis termogravimétrico:** Prueba realizada a compuestos para determinan un cambio de peso en relación a su temperatura.
-  **Solvente aprótico:** Solventes que no pueden donar enlaces de hidrógeno.
-  **Catalizadores:** Sustancia que puede cambiar la velocidad de reacción.
-  **Coloides:** Sistema compuesto por dos fases una continua, por lo general un fluido y una dispersa, por lo general un sólido.
-  **Compósito / compuesto:** Material compuesto por 2 o más materiales.
-  **Condensación:** Mecanismo de reacción de algunos polímeros en el que al reaccionar genera agua como subproducto.

-  **Curar:** Proceso de endurecimiento de un material, en polímeros es utilizado como expresión equivalente a la polimerización.
-  **Devolatilizar:** Proceso de remoción de solventes en un sistema.
-  **DSC (Differential Scanning Calorimetry): técnica** termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura
-  **Endoterma / endotérmica:** Proceso o reacción que absorbe energía en la forma de calor.
-  **Espectro:** Imagen o registro gráfico que presenta una sustancia al ser excitada y posteriormente analizada
-  **Esterificación:** Proceso químico por el cual se obtiene un éster, normalmente generado a partir de la reacción de un ácido orgánico y un alcohol.
-  **Exoterma / exotérmica:** Proceso o reacción que libera energía en la forma de calor
-  **Fulereo:** Forma alotrópica del carbono, es la tercera más estable partiendo del diamante y el grafito.
-  **Funcionalización:** Proceso químico por el cual se insertan grupos funcionales reactivos a un material.
-  **Monómero:** Es la molécula considerada como la unidad mínima de un polímero.

-  **Percolación, teoría de:** Describe el comportamiento de agrupaciones aleatorias de partículas en una gráfica.
-  **Percolación, umbral de:** Es el término que define la formación de una conectividad de largo alcance a través de un sistema aleatorio. Valor crítico en el cual la conectividad infinita en un sistema ocurre.
-  **Polimerización:** Proceso químico por el cual monómeros se entrelazan entre sí, ya sea de manera lineal, ramificada o tridimensionalmente, dando así lugar a una molécula de mayor peso.
-  **Reómetro:** Equipo utilizado para medir viscosidad de un material.
-  **Resina:** Sustancia que pueden sufrir un proceso de polimerización o secado dando a lugar una sustancia sólida.
-  **Termograma:** Gráfica resultante de un análisis térmico (DSC, DTA)
-  **Transición vítrea:** Cambio termodinámico que se da en materiales en el que pasan de un estado amorfo a cristalino o viceversa.
-  **Viscosidad:** Medida de resistencia de un material (fluido) a la deformación o al flujo.

Capítulo VII

VII. REFERENCIAS

- [1] **Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J.S. Harrison.** Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1637-1646.
- [2] **Xiaowen Jiang, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo.** Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization. *Polymer* 46 (2005) 7418-7424.
- [3] **Siochi, Emilie J. et.al** Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers. *Composites part B* (2004), 439-446.
- [4] **Cheol Park, Zoubeida Ounaies, Kent A. Watson, et. al.** Dispersion of single wall carbon nanotubes by insitu polymerization under sonication. *Chemical Physics letters* 364 (2002) 303-308.
- [5] **Petra Pötsche; A Janke Leibniz; A A Bhattacharyya; H Goering.** Composites made from thermoplastic polymers with carbon nanotubes. *International Polymer Science and Technology*; 2005; 32, 6; ProQuest Science Journals.
- [6] **Saib, Aimad, Bednarz, Lukasz et.al.** Carbon nanotube composite for broadband microwave absorbing materials. *IEE transactions on microwave theory and techniques*. Vol. 54. No. 6 June 2006.
- [7] **Aiping Yu, Hui Hu, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Jumbo Gao, Bin Zhao, Robert C. Haddon.** Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1190-1197.
- [8] **Bao-Ku Zhu, Shu-Hui Xie, Zhi-Khang Xu, You-Yi Xu.** Preparation of polyimide/multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 548-554

- [9] **Volksen, W.** et.al. Polyimides: synthesis, characterization and properties. Ed. Mittal K.L. Plenum. N.Y. 1984. pp 163-171
- [10] **Volksen, W.** Adv. Polym. Sci. 1994, 117, 111.
- [11] **Harris, F.W., Polyimides, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M.,** Chapman and Hall, New York, 1990, Chapter 1.
- [12] **Vinogradova, S. V.; Vygodskii, Ya. S.; Vorob'ev, V. D.; Churochkina, N. A.; Chudina, L. I.; Spirina, T. N.; Korshak, V. V.** Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.). 1974, 16, 584.
- [13] **Ranney, M. W.** in Polyimide Manufacture, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1971.
- [14] **Wallach, M. L. J.** Polym. Sci. Part A-2 1969, 7, 1995. Harris, F. W.; Hsu, S. L.-C. High Perf. Polym. 1989, 1, 3.
- [15] **Sonnett, J. M.; Gannett, T. P.** in Polyimides, Fundamentals and Applications, Ghosh, M.K.; Mittal, K. L. (Eds.), Marcel Dekker: New York, 1996, p151.
- [16] **Gerashchenko, Z. V.; Vygodskii, Ya. S.; Slonimskii, G. L.; Askadskii, A. A.; Papkov, V. S.; Vinogradova, S. V.; Dashevskii, V. G.; Klimova, V. A.; Sherman, F. B.; Korshak, V. V.** Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.) 1973, 15, 1927.
- [17] **Moy, T.M.** et. Al. Polymer, 1993, 34.
- [18] **Greenwood, N.N, Earnshaw, A.** Chemistry of the elements. U.K. Butterworth Heinemann. 1998. pp 274-275
- [19] **Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F and Smalley R E** 1985 C60 Buckminsterfullerene Nature 318 162–3
- [20] **Person, Hugh, O.** Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. N.J. NOYES. 1993

- [21] **Holzinger, M. Abraham, Juergen.** Et. Al. Functionalization of single walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonil nitrenes. J. Am. Soc. 2003 8566-8580.
- [22] **Darron E. Hill, Yi Lin, Apparao M. Rao, Lawrence F. Allard, Ya-Ping Sun.** Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene. Macromolecules 2002, 35, 9466-9471
- [23] **Dapeng Li, Gang Sun.** Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles. Dyes and pigments 72 (2007) 144-149.
- [24] **K.László, K. Josepovits, E. Tombácz,** Analysis of Active Sites on Syntethic Carbon Surface by Various Methods, Analytical Sciences, 17, Supplement, pp. i1741-i1744, (2001).
- [25] **R. Gedye, F. Smith, K. Westaway,** Microwaves in organic and organometallic synthesis, International microwave power institute, 26, 1, pp 3-17, (1991).
- [26] **S. Deshayes, M. Liagre, A. Loupy, J.L. Luche, A. Petit,** Microwave Activation in phase transfer catalysis, Tetrahedron, 55, pp 10851-10870, (1999).
- [27] **Lewis DA, Summers JD, Ward TC,** McGrath JE (1992) Polym Sci. A. Polym Chem 30:1647
- [28] **K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P.A. Ramakrishnan.** Synthesis of Inorganic Solids Using Microwave, Chem. Mater., 11, 882-895, (1999).
- [29] **Yeganeh, Hamid. Tamami, Bahman. Ghazi, Iraj.** A novel method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assited polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. European Polymer Journal 40. (2004). 2059-2064
- [30] **Rodríguez, Manuel.** 2006. Síntesis y caracterización de geles precursores de carburo de boro obtenidos mediante sol-gel y microondas. Tesis doctoral. Monterrey, N.L. UANL.
- [31] **Olmedo, L. Houquebie, P. Jousse, F.** Microwave properties of conductive polymers. Synthetic metals 69 (1995) 205-208