

Nanocomposites de Poliuretanos Elastoméricos y Nanotubos de Carbono Multipared

Memoria presentada por
Borja Fernández-d'Arlas Bidegain
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

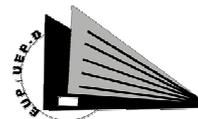
Universidad del País Vasco

Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián

2010



ESKOLA POLITEKNIKOA
ESCUELA POLITÉCNICA
DONOSTIA – SAN SEBASTIÁN
Ingeniaritza Kimikorako eta Ingurugiroko Saila
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Grupo “Materiales+Tecnologías”



Nanocomposites de Poliuretanos Elastoméricos y Nanotubos de Carbono Multipared

Memoria presentada por
Borja Fernández-d’Arlas Bidegain
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián
Universidad del País Vasco

Donostia-San Sebastián
2010

© Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU)
- *Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) Argitalpen Zerbitzua*
- University of the Basque Country (UPV/EHU) Press
- ISBN: 978-84-9082-233-3

Author's e-mail: borja.fernandezdarlas@ehu.eus

EUROPAKO DOKTOREGOA DOCTORADO EUROPEO

Nik, **CARMEN GONZALEZ MURUA andreak**, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitateko Akademia Antolakuntzako errektoreordeak,

Dña. CARMEN GONZALEZ MURUA, Vicerrectora de Ordenación Académica de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea,

HONAKOA ZIURTATZEN DUT:

Euskal Herriko Unibertsitateak “**Doctor Europeus**” aipamena eman diola **BORJA FERNANDEZ D’ARLAS BIDE GAIN** jaunari, doktorego-tesia egin, defendatu eta gainditu ondoren, unibertsitateko Gobernu Batzarrak 1993k apirilaren 6an onartu zuen arautegiak dioenari jarraiki.

Tesiaren izena: **MULTIWALLED CARBON NANOTUBE/POLYURETHANE ELASTOMER NANOCOMPOSITES.**

Tesiaren zuzendaria: **María Aranzazu Eceiza Mendiguren andrea**

Jendaurreko defentsa-ekitaldiaren data: **2010-07-23.**

Aldez aurreko txostenak honako hauek egin dituzte:

1. Jonathan N. Coleman jaunak
2. J.P. Pascault jaunak

Doktorego-tesia epaitu duen epaimahaiko osakideak:

Mahaiburua: **Iñaki Mondragón Egaña jauna**

Idazkaria: **M^a Angeles Corcuera Maeso andrea**

Mahaikideak: **José María Kenny jauna, Javier González Benito jauna eta Jesús Santamaría Serna jauna**

Doktorego-tesia gaztelaniaz eta ingelesez defendatu da. Doktorego-tesia egiten ari zenean, Doktoregoaren Gestiorako Araudian xedatutako egonaldia egin zuen doktoreak Europako estatu hauetan: “Irlanda”.

Eta hala ager dadin behar den tokian, ziurtagiri hau eman dut Leioan (Bizkaia), 2010eko irailaren 13an.

CERTIFICA:

Que D. **BORJA FERNANDEZ D’ARLAS BIDE GAIN** ha obtenido la mención de “**Doctor Europeus**” por la Universidad del País Vasco tras la elaboración, defensa y aprobación de su Tesis Doctoral, en virtud de la normativa aprobada a tal efecto por la Junta de Gobierno de esta Universidad el 6 de abril de 1993.

Título de la Tesis: **MULTIWALLED CARBON NANOTUBE/POLYURETHANE ELASTOMER NANOCOMPOSITES.**

Directora de la Tesis: **Doña María Aranzazu Eceiza Mendiguren**

Fecha de la defensa pública: **23-07-2010.**

Los informes previos han sido elaborados por los Dres:

1. Don Jonathan N. Coleman
2. Don J.P. Pascault

Composición del Tribunal que ha juzgado la Tesis Doctoral:

Presidente: **Don Iñaki Mondragón Egaña**

Secretario/a: **Doña M^a Angeles Corcuera Maeso**

Vocales: **Don José María Kenny, Don Javier González Benito y Don Jesús Santamaría Serna**

La Tesis Doctoral ha sido defendida en castellano e inglés. Para la preparación de la Tesis Doctoral se ha realizado la estancia exigida en la Normativa de Gestión de Doctorado en el/ los siguiente/s estado/s europeo/s: “Irlanda”

Y para que así conste a los efectos oportunos, se expide la presente certificación, en Leioa (Bizkaia) a 13 de septiembre de 2010.



Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora y supervisora de Tesis, la Dra. Arantxa Eceiza Mendiguren, el ofrecermela oportunidad de trabajar en este fascinante tema. También aprecio mucho su cercanía, aportaciones constructivas, paciencia y confianza aportadas durante estos años.

Agradezco mucho al Profesor Dr. Iñaki B. Mondragon Egaña el proporcionarme tantos buenos consejos, su acogida en el grupo y la revisión tanto de artículos como del borrador de la Tesis.

También estoy muy agradecido a la Dra. Maria Ángeles Corcuera por su amistad y apoyo proporcionado durante todos estos años.

Me gustaría agradecer especialmente a Loli Martin, la cual siempre ha estado dispuesta a resolver los problemas surgidos con la instrumentación o a enseñarme como utilizar los diferentes equipos. También aprecio su amistad y carácter agradable.

Quisiera agradecer a Alberto Etxeberria su ayuda en la preparación y diseño de montajes y utensilios para medidas eléctricas. También estoy agradecido al Dr. Zukov, la Dra. Zukova, y a Mihail, del departamento de electrónica, por sus consejos para el desarrollo de las mediadas eléctricas. También quisiera agradecer a Manu y a Gainza por la preparación de los moldes metálicos.

Estoy muy agradecido al Dr. Jonathan N. Coleman por aceptarme en su grupo “*Chemical-physics of 1-D Nanostructures*” en la *School of Physics* del Trinity College de Dublín, así como al Dr. Umar Khan por su supervisión durante mi estancia, su carácter amigable, paciencia y buenos consejos. También estoy muy agradecido al resto de miembros del grupo por su acogida.

Me gustaría agradecer también a todos los compañeros que he tenido y me han aguantado durante estos años en el grupo de “Materiales+Tecnologías”, su disposición y paciencia. He aprendido muchas cosas de ellos y no sólo sobre Química. Agradezco especialmente a mi “compañera de poliuretanos”, Lorena Rueda, su ayuda científica y compañerismo ofrecidos durante este tiempo.

Aprecio también la ayuda de mi amigo –“*el electrico*”– “Jabo” de la Parra Amorena, en la idealización de la impresión de circuitos y en el diseño de montajes eléctricos, así como por su amistad.

Me gustaría también agradecer la amistad y el apoyo científico y no-científico de Irina Lebedeva, los cuales han sido muy importantes durante los dos últimos años de la Tesis.

Finalmente me gustaría agradecer a mis padres, hermanos y hermanas, cuñadas y cuñados por preocuparse tanto de mi evolución durante estos años y por aportarme curiosidad y amor por el conocimiento.

RESUMEN

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado series de poliuretanos segmentados termoplásticos basados en diisocianatos tanto alifáticos como aromáticos y 1,4-butanodiol en la estructura del segmento rígido y poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilencarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol en la estructura del segmento flexible, así como los nanocomposites derivados de la adición de nanotubo de carbono multipared funcionalizados con diferentes grupos orgánicos. Se han relacionado las propiedades macroscópicas con la nano/microestructura obtenida.

Con el fin de optimizar la temperatura y tiempo requeridos para una síntesis sistemática de las matrices poliuretano mediante el proceso de polimerización de dos etapas, inicialmente, se ha llevado a cabo el estudio cinético del sistema reactivo. La cinética de la reacción se ha modelado utilizando tanto modelos mecanísticos como métodos isoconversionales isoterms y dinámicos.

La nano/microestructura de las resultantes series de poliuretanos se ha analizado y comparado en función de la naturaleza y contenido de segmento rígido, atendiendo a las características físico-químicas y termodinámicas, estudiándose su influencia en las propiedades finales, tales como el carácter hidrofílico, propiedades térmicas, mecánicas y biodegradabilidad y biocompatibilidad.

Con el objeto de estudiar la influencia de una preferente organización jerárquica de los nanotubos en los diferentes dominios de los poliuretanos, los nanotubos de carbono multipared se han funcionalizado con grupos ácido, segmento flexible y rígido, y una diamina.

Se han preparado nanocomposites poliuretano/nanotubo de carbono multipared mediante diferentes procedimientos, tales como por solución, infiltración de nanorredes y polimerización *in-situ*. Se ha analizado la influencia del procedimiento de preparación de los nanocomposites, la fracción y naturaleza del grupo orgánico anclado al nanotubo y la naturaleza y contenido de segmento rígido en la morfología y propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y mecánico dinámico térmicas. El modelado de la conducta mecánica junto con el análisis morfológico ha permitido proponer un mecanismo de fractura de los nanocomposites sometido a tracción uniaxial.

La fracción de nanotubo ha estado condicionada por el procedimiento de preparación de los nanocomposites, así los preparados por polimerización *in situ* incorporan baja fracción de nanotubo, los preparados por solución baja y media y mediante infiltración de nanorredes media y alta.

Finalmente para esta familia de nanocomposites, se proponen diferentes aplicaciones en campos como la ingeniería de tejidos, sensado químico y estructural, en tejidos inteligentes o como materiales base para la preparación *in-situ* de diferentes materiales

con utilidades en la colonización espacial.

“Difícilmente se pueden arraigar las Ciencias industriales en un país sin que precedan las naturales, y haber empezado por aquellas sin estas es dexar que hazer mucho zelo en la continua fatiga de remover obstáculos que la falta de principios ocasiona”

Xavier María de Munibe e Idiáquez

–Conde de Peñaflores–

Vergara, 1776

**Nanocomposites de Poliuretanos
Elastoméricos y Nanotubos de
Carbono Multipared**

A mi familia, supervisora y amigos

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción

1

- 1.1 Introducción a los nanocomposites
- 1.2 Introducción a los poliuretanos
 - 1.2.1 Breve historia
 - 1.2.2 Química y síntesis
 - 1.2.3 Formulación de poliuretanos
 - 1.2.4 Nano/microestructura y propiedades
- 1.3 Nanocomposites de nanotubos de carbono
 - 1.3.1 Introducción a los nanotubos de carbono
 - 1.3.2 Fundamentos de nanocomposites reforzados con fibras cortas
 - 1.3.3 Nanocomposites poliméricos con nanotubos de carbono
 - 1.3.4 Nanocomposites poliuretano/nanotubos de carbono
- 1.4 Motivación
- 1.5 Resumen de la tesis
- 1.6 Bibliografía

Capítulo 2. Poliuretanos termoplástico elastoméricos biocompatibles: síntesis y caracterización

43

- 2.1 Introducción
- 2.2 Reactivos
- 2.3 Preparación de poliuretanos
- 2.4 Cinética y termodinámica de la reacción de policondensación
 - 2.4.1 Modelado cinético
 - 2.4.2 Métodos isoconversionales libres de modelo
 - 2.4.3 Análisis termodinámico
- 2.5 Nano/microestructura de los poliuretanos preparados
 - 2.5.1 Preparación de muestras y adquisición de datos
 - 2.5.2 Resultados
- 2.6 Propiedades mecánicas de los poliuretanos preparados
 - 2.6.1 Métodos
 - 2.6.2 Ensayos de tracción

- 2.6.3 Dureza
- 2.6.4 Análisis mecánico dinámico térmico
- 2.7 Biodegradación y biocompatibilidad de los poliuretanos sintetizados
 - 2.7.1 Ensayos de biodegradación *in-vitro*
 - 2.7.2 Ensayos de biocompatibilidad *in-vitro*
- 2.8 Conclusiones
- 2.9 Bibliografía

Capítulo 3. Funcionalización de nanotubos de carbono multipared

103

- 3.1 Introducción y motivación
- 3.2 Materiales y métodos
 - 3.2.1 Nanotubos y reactivos
 - 3.2.2 Métodos de caracterización
- 3.3 Tratamiento ácido: purificación y funcionalización carboxílica.
- 3.4 Funcionalización orgánica de nanotubos.
 - 3.4.1 Funcionalización de nanotubos con segmento flexible de poliuretano
 - 3.4.2 Funcionalización de nanotubos con segmento rígido de poliuretano
 - 3.4.3 Funcionalización de nanotubos con octadecilamina
 - 3.4.4 Caracterización
- 3.5 Conclusiones
- 3.6 Bibliografía

Capítulo 4. Nanocomposites poliuretano/nanotubo de carbono multipared

123

- 4.1 Introducción
- 4.2 Métodos y materiales
 - 4.2.1 Nanocomposites por solución
 - 4.2.2 Nanorredes de nanotubos de carbono y sus nanocomposites

- 4.2.3 Nanocomposites polimerizados *in-situ*
- 4.2.4 Nanotubos
- 4.2.5 Técnicas de caracterización
- 4.3 Nanocomposites por solución e infiltración de nanorredes de nanotubos de carbono
 - 4.3.1 Influencia de la adición de nanotubos en un poliuretano de bajo contenido de segmento rígido
 - 4.3.2 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades mecánicas de los nanocomposites
 - 4.3.3 Influencia del contenido de segmento rígido en el carácter reforzante de los nanotubos
 - 4.3.4 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en el carácter reforzante de los nanotubos
- 4.4 Método de polimerización *in-situ*
 - 4.4.1 Anclaje de segmento flexible de poliuretano a nanotubos
 - 4.4.2 Anclaje de segmento rígido de poliuretano a nanotubos
- 4.5 Conclusiones
- 4.6 Bibliografía

Capítulo 5. Posibles aplicaciones de nanocomposites poliuretano/nanotubo de carbono

169

- 5.1 Introducción
- 5.2 Ingeniería de tejidos
- 5.3 Sensado estructural y químico
 - 5.3.1 Sensado estructural
 - 5.3.2 Sensado químico
- 5.4 Tejidos inteligentes
- 5.5 Análogos de la madera en la colonización espacial
- 5.6 Bibliografía

Líneas futuras de investigación

187

Apéndice

191

Capítulo 1

Introducción

1.1	INTRODUCCIÓN A LOS NANOCOMPOSITES	5
1.2	INTRODUCCIÓN A LOS POLIURETANOS	6
1.2.1	Breve historia	6
1.2.2	Química y síntesis	7
1.2.3	Formulación de los poliuretanos	10
1.2.4	Nano/microestructura y propiedades	13
1.3	NANOCOMPOSITES DE NANOTUBOS DE CARBONO	16
1.3.1	Introducción a los nanotubos de carbono	16
1.3.2	Fundamentos de nanocomposites reforzados con fibras cortas	18
1.3.3	Nanocomposites poliméricos con nanotubos de carbono	22
1.3.4	Nanocomposites poliuretano/nanotubos de carbono	22
1.4	MOTIVACIÓN	30
1.5	RESUMEN DE LA TESIS	30
1.6	BIBLIOGRAFÍA	32

1.1 INTRODUCCIÓN A LOS NANOCOMPOSITES

En el diseño ingenieril, en ocasiones, no es posible encontrar un único material que cumpla con los requisitos deseados para una determinada aplicación mientras que la combinación de dos o más materiales si puede proporcionarlos^[1].

Tal y como se define en el manual *ASM-International-Engineered Materials*^[2] “*Un composite es una combinación de dos o más materiales (elementos de refuerzo o aditivos y matriz aglutinante) que difieren en forma o composición en la macroescala. Los constituyentes mantienen su identidad sin disolverse unos en otros, actuando conjuntamente. Normalmente, los componentes pueden ser identificados físicamente y presentan interfaz común entre ellos*”

Se puede utilizar una definición similar para los nanocomposites, con la diferencia que al menos uno de sus constituyentes tiene una de sus dimensiones de escala nanométrica^[3,4] (ver Figura 1.1.).

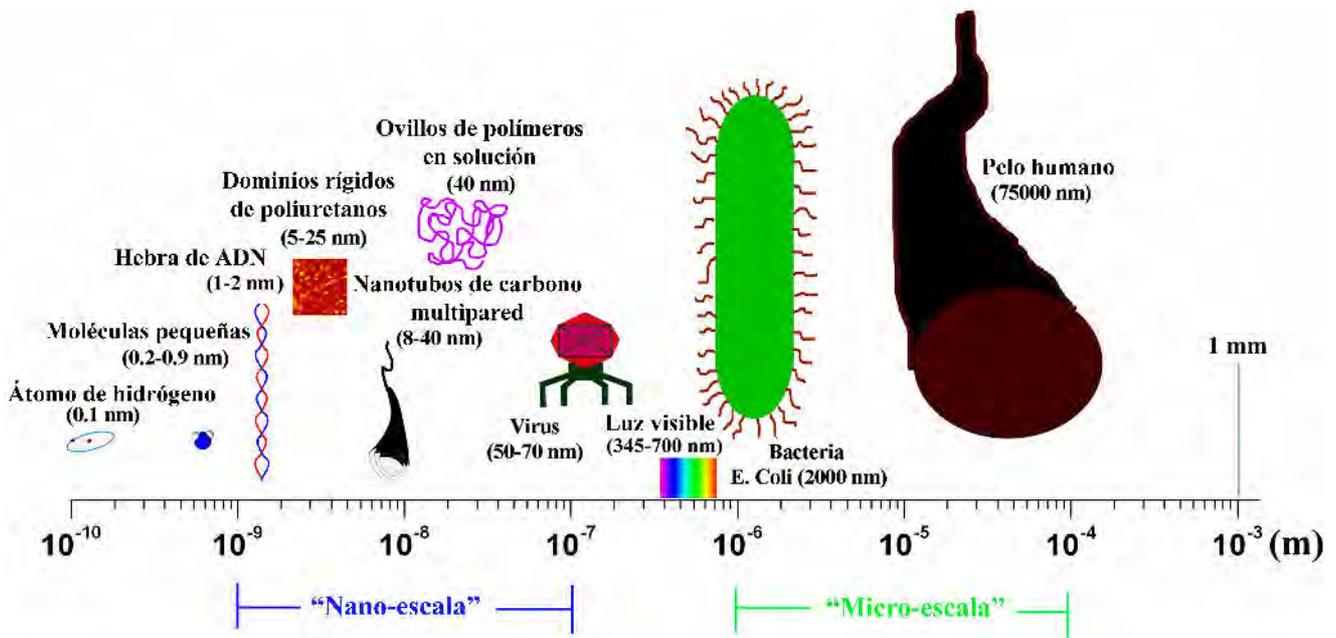


Figura 1.1 Nanoescala en escala. Escala logarítmica de las dimensiones comprendidas entre 1 \AA (10^{-10} nm) y 1 mm (10^6 nm) incluyendo diversos ejemplos.

Los composites pueden clasificarse de diferentes maneras dependiendo del método de preparación (solución, extrusión, laminado, polimerización *in-situ*, etc), el tipo de aditivo, matriz (cerámico, metálico o polimérico) o refuerzo (fibroso, particulado, etc) y de las propiedades finales del composite (conductor eléctrico, elastomérico, tenaz, rígido, resistente, etc)^[5].

La utilización de composites por el hombre se remonta a hace miles de años. Probablemente, los ladrillos basados en la combinación de barro y paja sean unos de los

primeros composites fabricados^[1]. Pero existen muchos otros ejemplos como pegamentos, cerámicas reforzadas con fibras vegetales, pinturas, enyesados reforzados con pelos animales, acero y otros^[6]. Sin embargo, los composites no han sido preparados exclusivamente por y para beneficio del hombre. La naturaleza ha desarrollado composites muy complejos que durante su proceso evolutivo han dado lugar a lo que se pueden considerar verdaderas maravillas de la ingeniería biológica. Algunos ejemplos incluyen troncos de árboles y plantas, huesos, músculos y conchas de moluscos. Estos materiales son ejemplos del concepto de composites, presentando excelentes propiedades mecánicas en comparación con las de sus constituyentes aislados^[3].

Hoy en día los nanocomposites se engloban en una de las áreas que ha evidenciado un desarrollo importante en la investigación y ciencia de nuevos materiales, con intereses tanto a nivel académico^[5,7] como industrial. Es de esperar que su desarrollo proporcione nuevas oportunidades para la sociedad del futuro.

Uno de los desafíos en la evolución de los nanocomposites es el desarrollo de procedimientos para crear materiales macroscópicos que se beneficien de las propiedades singulares de los nanorrefuerzos con los que se preparan^[3]. La reducción de la escala del refuerzo a tamaños nanométricos supone un aumento del área interfacial entre el nanorrefuerzo y la matriz, así como del grado de intercalamiento^[8]. Además, los nanocomposites presentan ventajas respecto a los composites tradicionales, la procesabilidad no se ve afectada considerablemente al reducir el tamaño del refuerzo^[9] y las nanoestructuras generadas como consecuencia de los ordenamientos jerárquicos en la nanoescala^[7,10], pueden dar lugar a nuevos materiales con propiedades inesperadas y novedosas.

En este trabajo se sintetizan y estudian las propiedades de poliuretanos biocompatibles y de los nanocomposites resultantes de la incorporación de nanotubos de carbono multipared.

1.2 INTRODUCCIÓN A LOS POLIURETANOS

1.2.1 Breve historia

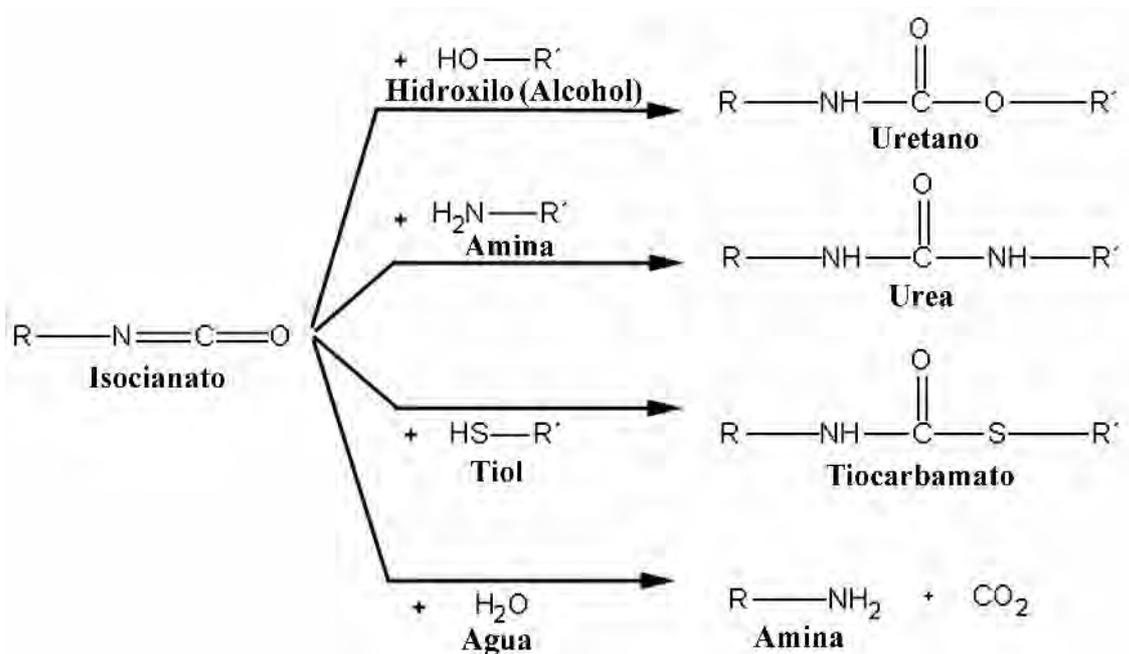
La química de los isocianatos fue estudiada por primera vez por A. Wurtz^[11] y por Hoffman^[12,13] en la década de 1840, pero no fue hasta casi un siglo después, cuando el Dr. Otto Bayer *et al* de la planta de I. G. Farbenindustrie en Leverkusen, Alemania, comenzaron a buscar posibles aplicaciones para las fibras obtenidas de la polimerización de diisocianato de 1,6-hexametileno y 1,4 butanodiol, con el objeto de encontrar un material competitivo con la poliamida (Nylon) desarrollada por Carothers *et al* en DuPont, USA^[12,14]. Otto Bayer *et al* publicaron la primera patente de poliuretanos en 1937^[15]. El primer producto comercial, procesado en masa, fue

designado con el nombre de *Igamid* y con el nombre de *Perlon* el procesado en forma de fibras. En 1959 DuPont desarrolló un tejido muy elástico, utilizando fibras de poliuretano al que llamó *Spandex*, y se comercializó con el nombre de *Lycra*. Actualmente, los poliuretanos son utilizados en diversas aplicaciones que incluyen esponjas, aislantes, anillos separadores, sellantes, salpicaderos de coches, carcasas de aparatos electrónicos^[16] y como materiales para implantes e ingeniería tisular^[17].

1.2.2 Química y síntesis

Existen diferentes métodos de preparación de poliuretanos dependiendo del material que se desea obtener. Los poliuretanos pueden sintetizarse mediante reacción de policondensación en masa, en solución o en presencia de agua para obtener materiales espumados.

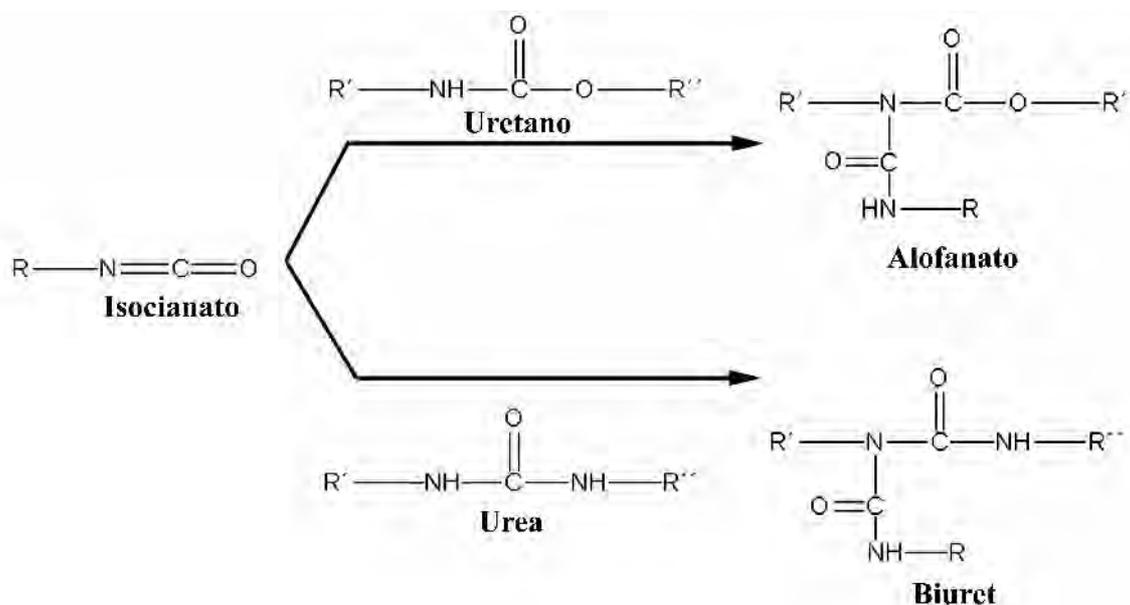
La síntesis se basa en la química del grupo isocianato, que contiene un átomo de carbono electrofílico que puede ser atacado por diferentes grupos nucleófilos provistos de hidrógenos lábiles, como es el caso del grupo hidroxilo, amina, tiol o agua para dar uretanos, ureas, tiocarbamatos o aminas, respectivamente, como se puede observar en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1 Reacciones del grupo isocianato. Reacciones corrientes del grupo isocianato.

Además de las reacciones presentadas en el Esquema 1.1, a elevadas concentraciones del grupo isocianato y a altas temperaturas, el grupo isocianato puede reaccionar con uretanos para dar grupos alofanato o con ureas para dar grupo Biuret (Esquema 1.2). En

ambas reacciones el grupo N-H del uretano o urea, reacciona con el isocianato formando un punto de entrecruzamiento en la red polimérica. Cuando el propósito es obtener materiales termoplásticos estas reacciones son consideradas laterales y pueden ser evitadas llevando a cabo la reacción a temperaturas moderadas. Sin embargo, cuando se pretende obtener un poliuretano entrecruzado estas reacciones deben ser consideradas.



Esquema 1.2 Reacciones laterales. Reacciones de entrecruzamiento de poliuretanos.

Los isocianatos también pueden reaccionar entre ellos para dar lugar a dímeros (solamente con diisocianatos aromáticos) llamados uretidinadionas y trímeros llamados isocianuratos o uretoniminas.

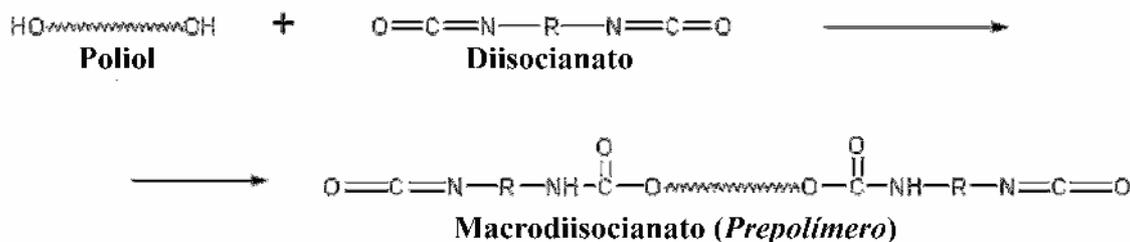
Entre los compuestos presentados anteriormente, los poliuretanos son los más utilizados, aunque las ureas también se consideran de interés. Debido a que las ureas contienen un grupo N-H adicional en comparación con los poliuretanos, presentan mayor capacidad para formar puentes de hidrógeno en el segmento rígido. Sin embargo, las ureas presentan menor estabilidad térmica que los poliuretanos.

La síntesis de poliuretanos lineales de elevada masa molecular a partir de dioles y diisocianatos, puede llevarse a cabo manteniendo relación estequiométrica entre los grupos hidroxilo e isocianato. La versatilidad de los poliuretanos radica en que se puede trabajar con más de dos componentes en diferentes proporciones y relaciones molares, dando lugar a polímeros formados por más de un segmento o unidad repetitiva, denominados *poliuretanos segmentados*. Estos poliuretanos pueden ser considerados como copolímeros de bloque en los que el isocianato y el diol de baja masa molecular, también denominado extendedor de cadena, forman el llamado *segmento rígido* debido

a su capacidad de autoasociarse por puentes de hidrógeno, mientras que la otra estructura difuncional, comúnmente polioles de masa molecular intermedia, forman, por su baja temperatura de transición vítrea, el llamado *segmento flexible*.

Generalmente, los poliuretanos lineales se preparan utilizando tres precursores: 1) diisocianato, 2) polioliol de masa molecular intermedia y 3) extendedor de cadena dibásico de baja masa molecular. La síntesis puede llevarse a cabo mediante dos técnicas diferentes:

- a) **Polimerización en una etapa (“one shot”).** En este método todos los reactivos son cargados simultáneamente en el reactor y mantenidos a la temperatura de reacción durante el tiempo necesario para alcanzar la conversión total. Mediante este método, los dos reactivos dibásicos (polioliol y extendedor de cadena) reaccionan indiferentemente con el diisocianato, por lo que no se puede controlar la estructura segmentada y las propiedades de los materiales resultan inferiores. La ventaja de este método es la sencillez, interesante para algunas aplicaciones industriales.
- b) **Polimerización en dos etapas o método del prepolímero.** Este método consiste en la adición secuencial de los reactivos dibásicos de cara a disponer un mayor control de la estructura segmentada.
 - En la primera etapa el diisocianato reacciona con el macrodioliol para obtener un macrodiisocianato o *prepolímero* (Esquema 1.3).



Esquema 1.3 Método del prepolímero. Etapa I. Primera etapa de la obtención de poliuretanos segmentados por el proceso de polimerización de dos etapas o método del prepolímero.

- En la segunda etapa el extendedor de cadena dibásico es añadido al reactor, de modo que las cadenas de prepolímero se unen entre sí mediante enlaces uretanos para dar lugar a un poliuretano segmentado de elevada masa molecular (Esquema 1.4).

En esta etapa la masa molecular aumenta considerablemente dando lugar a un aumento brusco de la viscosidad del sistema reactivo.

1.2.3.1 Diisocianatos

Los diisocianatos son obtenidos generalmente mediante la fosgenación de las correspondientes diaminas en fase fluida^[18,19]. La estructura molecular del diisocianato es un factor determinante en las propiedades finales del poliuretano y es prácticamente el factor más importante que afecta a la cristalinidad^[20] y propiedades mecánicas finales^[21]. Otras propiedades como la biodegradabilidad o biocompatibilidad^[22,23], cinética de reacción^[24] o carácter hidrofílico también varían con el tipo de diisocianato empleado en su preparación.

A nivel industrial, los diisocianatos más utilizados son el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), que componen el 95 % de los poliuretanos comerciales. Los poliuretanos basados en estos diisocianatos presentan buenas propiedades mecánicas con elongaciones a rotura de alrededor del 300 % y resistencias del orden de 30 MPa^[25]. Sin embargo, debido a su estructura aromática con dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena del segmento rígido, presentan inconvenientes como inestabilidad a la radiación ultravioleta^[13], que los hacen amarillear a corto plazo.

Otro de los inconvenientes asociados a la biocompatibilidad de los poliuretanos en base a diisocianatos aromáticos, es la liberación de aminas aromáticas, a las que se atribuye cierto carácter tóxico cuando los poliuretanos son degradados *in-vivo*^[22].

En la Tabla 1.1 se recogen algunos de los diisocianatos más empleados, como el MDI o el TDI, junto con otros de naturaleza alifática, considerados interesantes en la síntesis de poliuretanos para aplicaciones biomédicas. En la tabla, también se presenta un diisocianato fluorado, diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno, que tiene aplicaciones en el campo biomédico cuando se requiere baja actividad trombogénica.

También se presenta un diisocianato de origen renovable, derivado del ácido linoleico, diisocianato de dimerilo (DDI). Puede considerarse como un precursor para la obtención de poliuretanos a partir de fuentes renovables.

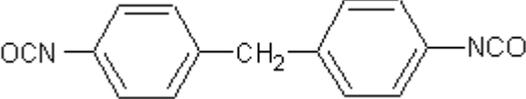
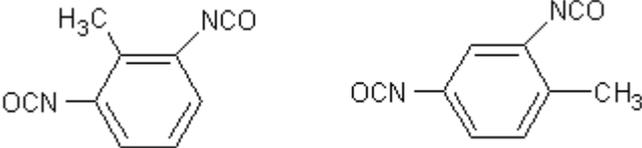
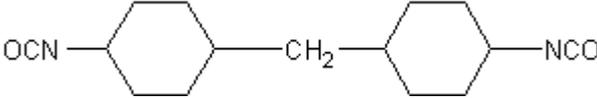
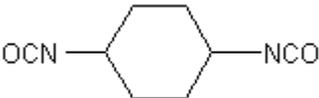
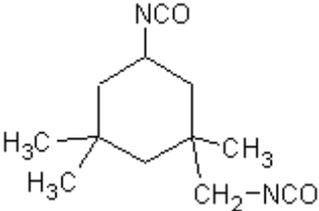
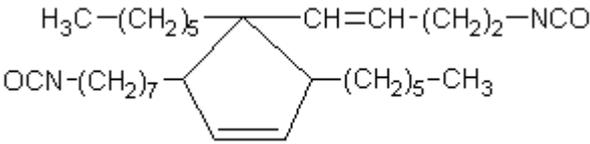
1.2.3.2 Polioles

La flexibilidad de los poliuretanos es debida a las propiedades moleculares de los segmentos flexibles, que comúnmente consisten en polioles de masa molecular intermedia. Estos polioles pueden ser poliéteres, poliésteres, policarbonatos o polisiloxanos. En la preparación de poliuretanos de naturaleza elastomérica, la temperatura de transición vítrea del polioliol ha de ser inferior a la temperatura ambiente, de manera que el segmento flexible permanezca en estado pseudo-plástico.

Las propiedades físico-químicas de los polioles influyen en las propiedades finales del

poliuretano, tales como propiedades mecánicas^[26], cinética de degradación hidrolítica y carácter hidrofílico. Los policarbonato dioles presentan mayor estabilidad hidrolítica que los poliésteres^[27] y menor susceptibilidad a la degradación oxidativa que los poliéteres^[28].

Tabla 1.1 Diisocianatos. Diisocianatos más empleados y específicos^[17]

Diisocianato	Nombre (abreviación)
	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)
	Diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI)
	Diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H ₁₂ MDI)
	Diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI)
	Diisocianato de isoforona (IPDI)
$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI)
$\text{OCN}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NCO}$	Diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI)
	Diisocianato de dimerilo (DDI)

1.2.3.3 Extendedores de cadena

El extendedor de cadena junto con el diisocianato determina la estructura y propiedades del segmento rígido, el cual tiene una influencia dramática en las propiedades finales de los poliuretanos^[29]. Los extendedores de cadena son comúnmente dioles o diaminas de baja masa molecular, los cuales proporcionan enlaces uretano o urea, respectivamente. Los dioles más utilizados son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol o bis(hidroxietil)hidroquinona. Cuando se persigue el entrecruzamiento y la formación de poliuretanos reticulados, junto con el extendedor de cadena se incorporan otras sustancias multifuncionales, tales como glucosa o sorbitol. De entre las aminas más comúnmente utilizadas destacan las aminas alifáticas como etilen, propilen o hexametilén diaminas. También se han empleado aminas aromáticas como diaminas de tolueno y difenilo^[17].

1.2.3.4 Catalizadores

En algunas ocasiones y formulaciones industriales, la adición de catalizadores resulta interesante para acelerar las reacciones de síntesis de poliuretanos. Los catalizadores más empleados incluyen aminas terciarias y compuestos organometálicos de estaño^[13]. Los catalizadores, además de acelerar el proceso de síntesis, también pueden evitar reacciones laterales ya que permiten que la síntesis se lleve a cabo a temperaturas más bajas. Los catalizadores más empleados son triálquilaminas, dioctoato de estaño y dibutil dilaurato de estaño. En el presente trabajo no se han empleado catalizadores con el fin de obtener un material más respetuoso con el medio ambiente y evitar problemas de biocompatibilidad^[17].

1.2.4 Nano/microestructura y propiedades

La incompatibilidad termodinámica entre los segmentos rígidos y flexibles (SF) de los poliuretanos provoca una separación de fases, en la que los segmentos rígidos forman los llamados *dominios rígidos* y los segmentos flexibles forman los llamados *dominios flexibles*^[30]. Los segmentos rígidos se asocian entre ellos mediante enlaces por puentes de hidrógeno^[31] entre los hidrógenos del enlace N-H del grupo uretano de un segmento y el oxígeno del grupo carbonilo del grupo uretano de otro segmento (ver Figura 1.2).

Estas asociaciones son consideradas como *entrecruzamientos físicos* y proporcionan estabilidad mecánica a toda la red polimérica. La ventaja del entrecruzamiento físico respecto del químico es que puede romperse mediante calor o el empleo de un disolvente adecuado, por lo que este tipo de poliuretanos pueden ser procesados por las técnicas convencionales. Por otro lado, el dominio flexible, que se encuentra en estado pseudo-plástico, aporta al poliuretano ductilidad y capacidad de recuperación de la

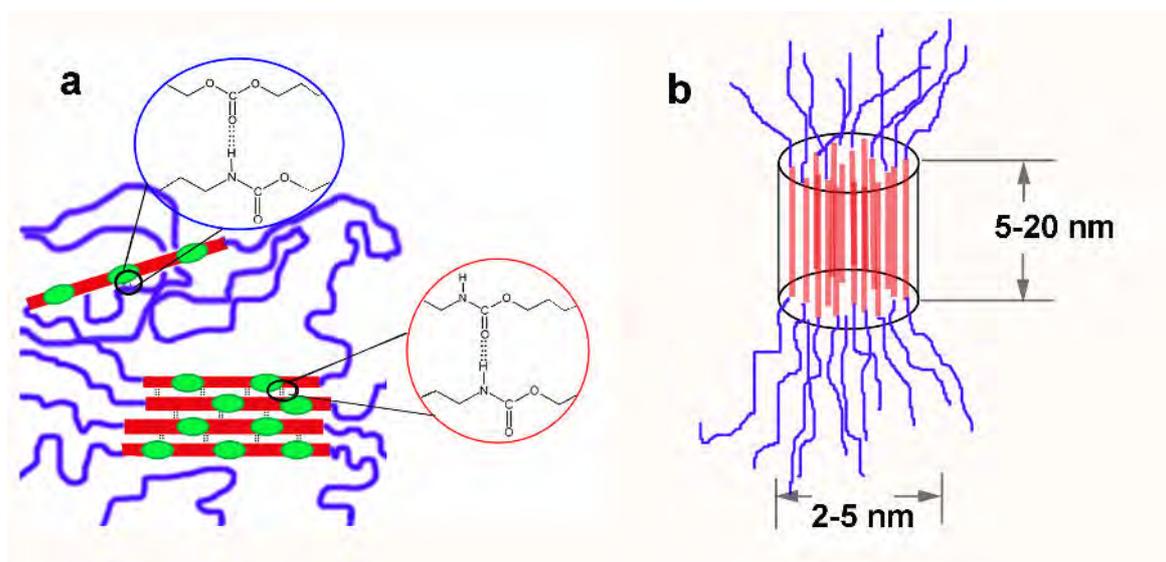


Figura 1.2 Nanoestructura de los poliuretanos. a) Representación de la asociación entre segmentos rígidos (representados en rojo y verde) por enlaces por puentes de hidrógeno (círculo rojo) e interacción con el segmento flexible, representado en azul (círculo azul).
b) Dimensiones típicas de los dominios rígidos.

deformación debido a la tendencia de los segmentos flexibles de recuperar su volumen libre.

La estructura separada en nanofases que presentan los poliuretanos ha sido comparada con la de la tela de araña^[10], relacionándose su elevada tenacidad con una estructura separada en dominios rígidos y flexibles. Esta característica de los poliuretanos segmentados resulta prometedora a la hora de desarrollar materiales ultratenaces. En la Figura 1.3a se muestra un esquema de la separación en nanofases de los poliuretanos, donde los segmentos rígidos se representan en rojo y verde y los segmentos flexibles en azul. El tamaño de los dominios rígidos oscila entre 5 y 20 nm de diámetro^[32,33].

En la Figura 1.3b, imagen de fases de 500 nm x 500 nm obtenida mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), se muestra la superficie de fractura criogénica de un poliuretano con un contenido de 17 % de segmento rígido sintetizado en esta Tesis. Las regiones brillantes corresponden a los dominios rígidos y presentan tamaños del orden de 15 ± 2 nm.

La Figura 1.3c corresponde a una imagen topográfica de AFM de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ de un film del mismo poliuretano preparado a partir de una solución en dimetilformamida. El disolvente ha sido eliminado a 90°C durante 48 h. Se observa una estructura pseudo-esferulítica de los cristales de poliuretano. La Figura 1.3d representa el reordenamiento de los segmentos flexibles y rígidos cuando el material es sometido a una carga de tracción^[19,34]. Los segmentos flexibles decrecen su volumen libre y se alinean a lo largo del eje de estiramiento. En estas condiciones las cadenas poliméricas pueden experimentar el llamado *endurecimiento de la fase flexible* o la *cristalización inducida*

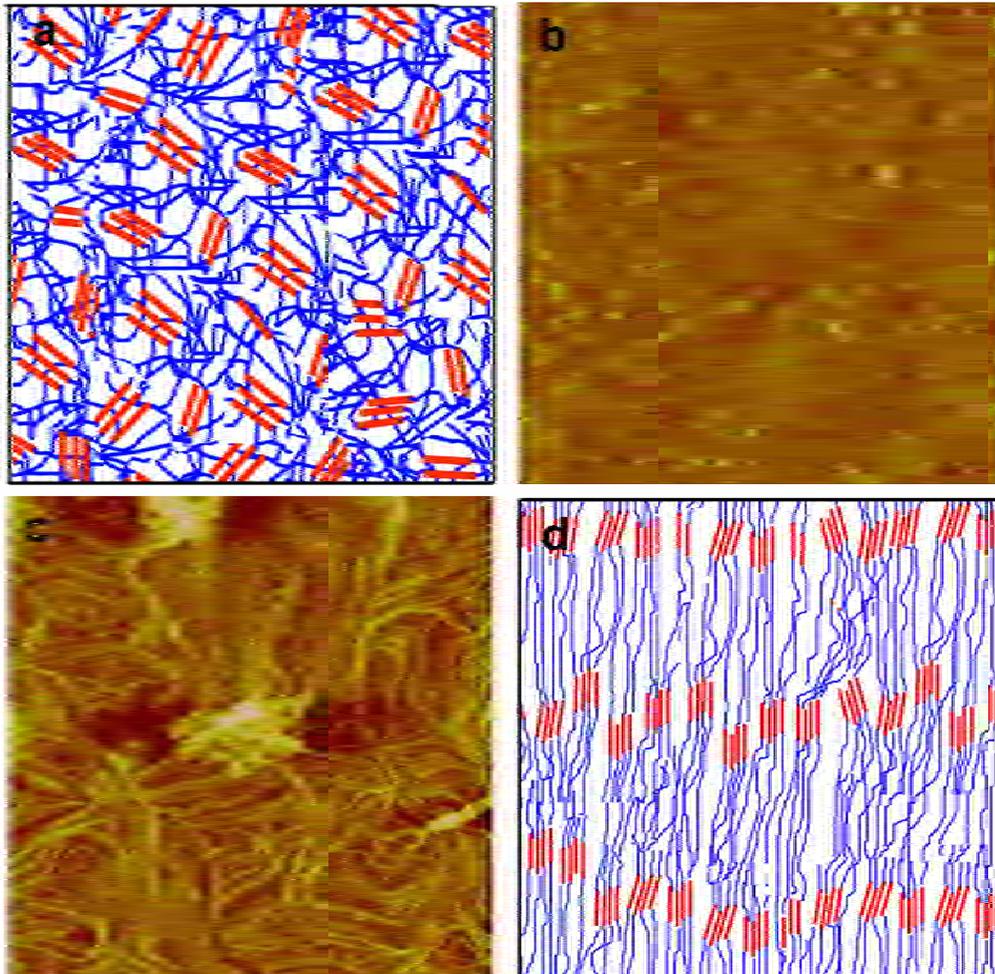


Figura 1.3 Nano/microestructura de los poliuretanos. a) Esquema de la estructura separada en nanofases de los poliuretanos. b) Imagen de AFM de 500 nm x 500 nm de un poliuretano con 17 % masa de segmento rígido preparado en esta Tesis y esquematizada en a). c) Imagen de AFM de 15 μm x 15 μm del poliuretano mostrado en b), obtenido a partir de una solución en dimetilformamida tratada a 90 $^{\circ}\text{C}$ durante 48 h. d) Representación esquemática de la morfología resultante de un poliuretano segmentado sometido a tracción.

por la deformación, que provoca un aumento del módulo elástico y de la resistencia. En la Figura 1.4 se muestra el comportamiento que presenta un poliuretano termoplástico cuando es sometido a un esfuerzo de tracción. La línea roja representa la curva de tensión-deformación. Típicamente estos poliuretanos elastoméricos presentan un comportamiento elástico hasta el 20 % de deformación. En esta región la deformación elástica está gobernada por la cristalinidad del poliuretano, el contenido y ordenamiento de segmento rígido^[10,35].

El punto de fluencia corresponde a la rotura de la red interconectada formada por los dominios rígidos a la que le siguen dos regiones de deformación plástica diferenciadas^[10,36]. La primera región corresponde a un comportamiento plástico de

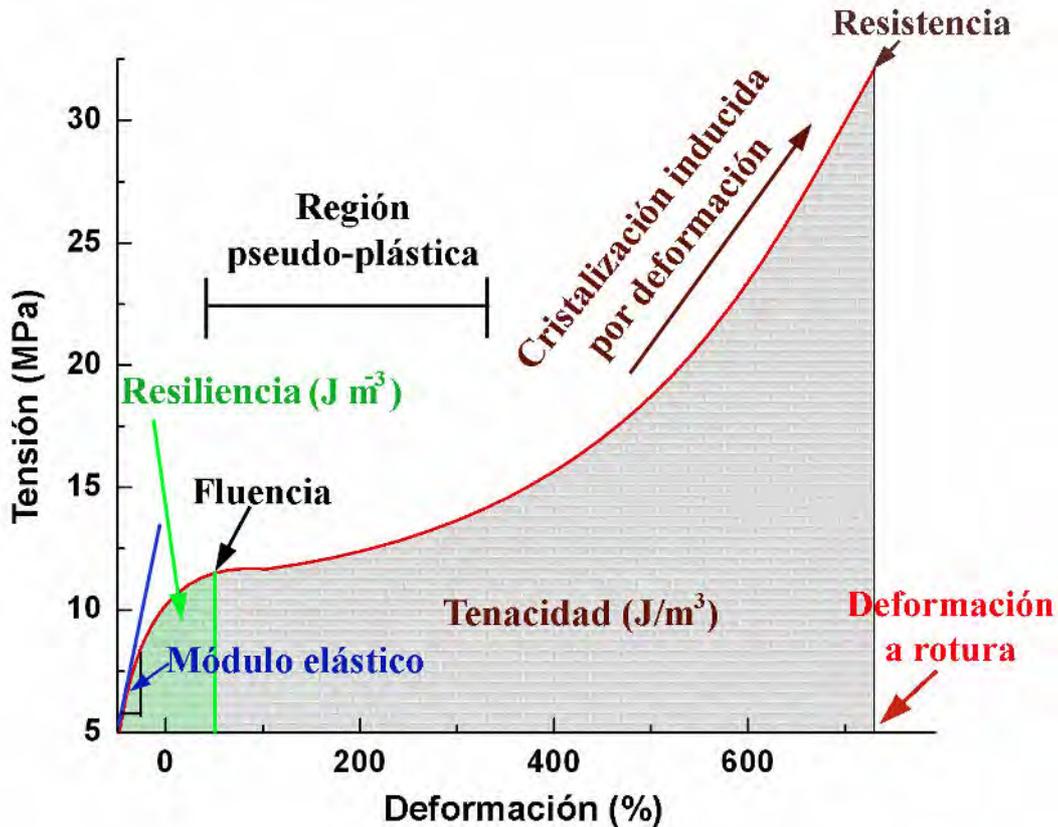


Figura 1.4 Típico comportamiento ténsil de un poliuretano elastomérico. Típica curva tensión-deformación de un poliuretano elastomérico con indicación de algunas propiedades que caracterizan a estos materiales.

flujo viscoso denominada *región pseudo-plástica* o de *regimen viscoso*. En la segunda región las cadenas poliméricas que han perdido su volumen libre comienzan a cristalizar en la dirección perpendicular al esfuerzo aplicado, provocando un aumento del módulo elástico. Finalmente la rotura del material se produce como consecuencia de la rotura de los dominios rígidos a lo largo de las cadenas^[10,36].

1.3 NANOCOMPOSITES DE NANOTUBOS DE CARBONO

1.3.1 Introducción a los nanotubos de carbono

Desde que fueran descubiertos por Ijima en 1991, los nanotubos de carbono (CNT) que combinan excelentes propiedades mecánicas^[37,38], alta conductividad eléctrica^[39] y térmica^[40-42], han suscitado gran interés en la ciencia de materiales. Estas propiedades han motivado el interés de desarrollar nuevos materiales composites basados en CNT^[43] de cara a la obtención de materiales superligeros con propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas mejoradas. El atractivo de la utilización de nanotubos de carbono recae en la posibilidad de preparar nanocomposites multifuncionales con propiedades

simultáneamente mejoradas, como por ejemplo, propiedades mecánicas y eléctricas^[44].

Los nanotubos de carbono son considerados por algunos investigadores como una de los ocho formas alotrópicas del carbono^[45,46] con nanoestructura cilíndrica (ver Figura 1.5). Los CNTs están formados por átomos de carbono con hibridación sp^2 , los cuales forman una malla hexagonal tipo panal de abejas (ver Figura 1.5c) que determinan sus singulares propiedades. Se han sintetizado nanotubos de carbono con una relación longitud/diámetro de 28×10^6 ^[47], significativamente mayor que la observada en otros nanorrefuerzos. Sin embargo, sus dimensiones oscilan entre 2 y 40 nm de diámetro y entre 500 nm y 20 μm de longitud. Los nanotubos pertenecen a la familia de los fullerenos a la cual también pertenecen las nanoesferas de carbono. Los extremos de los nanotubos pueden estar formados por seminanoesferas^[48].

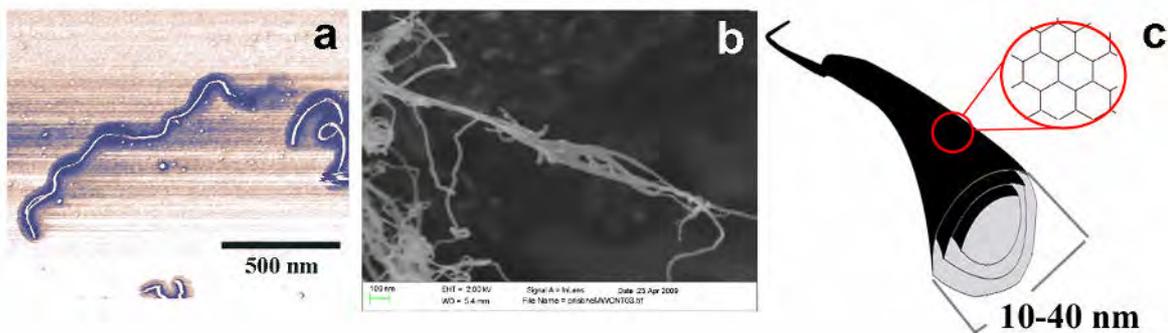


Figura 1.5 Nanotubos multipared. a) Imagen de fases AFM de nanotubos multipared. b) Micrografía electrónica de un ramillete de nanotubos multipared observado en la muestra comercial. c) Esquema de un nanotubo multipared mostrando el intervalo promedio de tamaños diametrales, así como la estructura gráfica de la superficie.

Fundamentalmente, existen dos tipos de nanotubos de carbono, nanotubos de pared simple (*Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWCNT) que consisten en una única laminilla de grafeno enrollado sobre si misma y los nanotubos multipared (*Multiwalled Carbon Nanotubes*, MWCNT) que consisten en una serie de nanotubos concéntricos embebidos unos dentro de otros, al estilo de una muñeca rusa^[44], los cuales conforman estructuras similares a las formadas por las cortezas o anillos de los árboles (Figura 1.5c)^[49]. Los nanotubos de gran calidad presentan elevado carácter metálico, ya que debido a su quasi-mono-dimensionalidad, el transporte electrónico ocurre balísticamente (sin dispersión)^[49-51].

Las propiedades mecánicas de los diferentes tipos de nanotubos han sido extensivamente estudiadas tanto por métodos experimentales como computacionales^[44,52,53]. Se han estimado valores de resistencia comprendidos entre 100 y 600 GPa. Estos valores son dos órdenes de magnitud mayor que el de las fibras de carbono^[54-57]. Experimentalmente se han determinado valores inferiores, del orden

de 10-60 GPa^[58]. Su densidad oscila entre 1.3 g cm⁻³ para los SWCNT^[59], inferior al de las fibras de carbono comerciales (1.8-1.9 g cm⁻³) y entre 1.7 y 2.15 g cm⁻³ para los MWCNT.

Los nanotubos de carbono son uno de los refuerzos con mayor rigidez sintetizados hasta la fecha, con módulos del orden de 1 a 5 TPa^[54,60,61], si se comparan con las fibras de carbono que presentan valores de módulo elástico de 750 GPa.

Los nanotubos pueden ser preparados por evaporación de arco eléctrico^[62], ablación por láser^[63], pirólisis^[64], deposición de vapores carbonáceos^[65], medios electroquímicos^[66,67] o incluso en un horno microondas casero^[68].

Las propiedades que presentan los nanotubos de carbono los convierten en perfectos candidatos para ser explorados como constituyentes de una nueva generación de nanocomposites de altas prestaciones.

1.3.2 Fundamentos de nanocomposites reforzados con fibras cortas

El atractivo de los nanotubos de carbono reside en la posibilidad de proporcionar refuerzo mecánico a una matriz, además de otras propiedades excepcionales.

Mientras que el enfoque clásico para maximizar el carácter reforzante de las fibras es aumentar la longitud de la fibra, ecuación (1.2), de modo que el esfuerzo sea transferido eficientemente a toda la fibra, en el desarrollo de nanocomposites, la idea es reducir el diámetro de la fibra, de modo que la longitud crítica necesaria para transferir la resistencia de toda la fibra al composite sea reducida. La reducción de la longitud de la fibra presenta ventajas notables en la procesabilidad de los nanocomposites^[9]. Este principio se esquematiza en la Figura 1.6.

Como muestra en la ecuación (1.2), la longitud crítica, l_c , para una determinada fibra en una determinada matriz, es proporcional a la resistencia a tracción de la fibra, σ_f , a su diámetro, D , e inversamente proporcional a la resistencia interfacial, τ_c , entre la fibra y la matriz^[69].

$$l_c = \frac{\sigma_f D}{2\tau_c} \quad (1.2)$$

Dado un determinado valor de σ_f , la posibilidad de reducir la longitud crítica es disminuir el diámetro de la fibra o, alternativamente, incrementar la resistencia interfacial. Para un sistema dado, con valores de τ_c , σ_f y D conocidos, si la

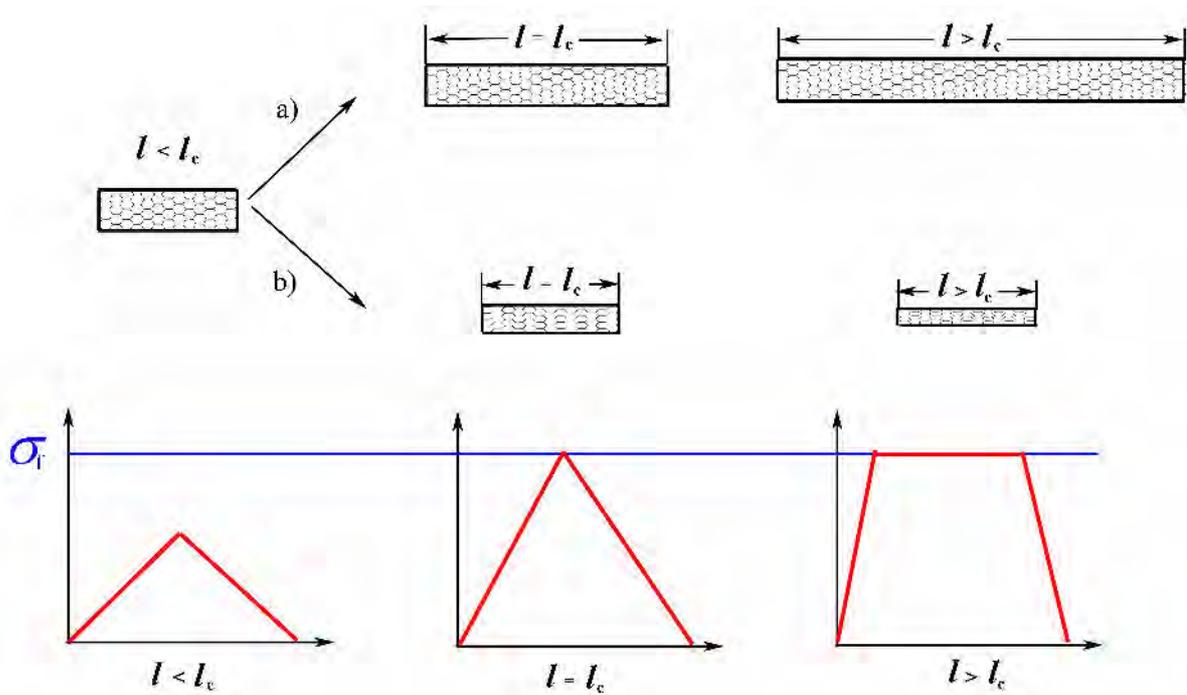


Figura 1.6 Refuerzo de fibras y nanofibras. a) Esquema de la metodología clásica para incrementar la resistencia de los composites mediante el aumento de la longitud de la fibra. b) Esquema de la metodología en nanocomposites mediante la disminución del diámetro de la nanofibra.

Los perfiles inferiores esquematizan la transferencia de carga en función del tamaño de fibra respecto a la longitud crítica del sistema.

longitud de la nanofibra es menor que l_c , el composite no se beneficiará de la resistencia de ésta, por lo tanto la resistencia del composite presentará poca variación. En esta situación la nanofibra, en lugar de romperse, sobresaldrá desde la superficie de fractura.

Por otra parte, si se incrementa τ_c , bien mediante agentes de acoplamiento o bien mediante técnicas de injerto en la superficie de los nanorrefuerzos, el valor de l_c decrece. En los casos en los que la longitud de la nanofibra sea menor que la longitud crítica, la resistencia viene determinada por la resistencia interfacial, y las nanofibras sobresaldrán de la superficie de fractura. La resistencia del nanocomposite puede describirse mediante la ecuación (1.3)^[70]:

$$\sigma_c = (\tau_c l / D - \sigma_m) \phi + \sigma_m \tag{1.3}$$

donde σ_c es la resistencia del composite, σ_m la resistencia de la matriz y ϕ la fracción en volumen de la nanofibra en el composite. En la ecuación (1.3) se observa que la resistencia decrece al disminuir la longitud, l , de la fibra. La ecuación (1.3) se ajusta a la fractura del composite con fibras alineadas en la dirección del esfuerzo y puede ser

considerada un caso especial del modelo de Bowyer-Bader^[71,72]:

$$\sigma_c = (\eta_0 \eta_l \sigma_f - \sigma_m) \phi + \sigma_m \quad (1.4)$$

donde η_0 es el factor de eficiencia de la orientación y η_l el factor de eficiencia de la longitud. El factor de orientación toma valores de $\eta_0 = 1$ para fibras alineadas, $\eta_0 = 3/8$ para fibras alineadas en el plano y $\eta_0 = 1/5$ para fibras distribuidas al azar^[73,74]. El factor de eficiencia de longitud toma los siguientes valores:

$$\eta_l = l / 2l_c \quad \text{cuando } l < l_c \quad (1.5)$$

y

$$\eta_l = 1 - l_c / (2l) \quad \text{cuando } l > l_c \quad (1.6)$$

El producto $\eta_0 \eta_l$ es también llamado el factor de eficiencia del composite^[75].

Las ecuaciones (1.3) y (1.4) derivan de la ley de mezclas. Se puede emplear una expresión similar para predecir el módulo elástico de un nanocomposite:

$$E_c = (\eta_0 \eta_l E_f - E_m) \phi + E_m \quad (1.7)$$

donde E_c , E_f y E_m son los módulos elásticos del nanocomposite, de la fibra y de la matriz, respectivamente. En la aproximación desarrollada por Cox, el factor de eficiencia de longitud viene dado por^[73, 76]:

$$\eta_l = 1 - \frac{\text{Tanh}(a \cdot l / D)}{a \cdot l / D} \quad (1.8)$$

con

$$a = \sqrt{\frac{-3E_m}{2E_f \ln V_f}} \quad (1.9)$$

Otro modelo ampliamente utilizado para predecir el módulo elástico de composites es el modelo hidrodinámico de Guth-Gold-Cohan^[77-79], derivado del modelo hidrodinámico de Einstein para suspensiones viscosas^[80], y en el que se considera que el módulo del refuerzo es muy superior al de la matriz:

$$E_c = E_m(1 + 0.675(l/D)\phi + 1.62(l/D)^2\phi^2) \quad (1.10)$$

El modelo de Halpin-Tsai^[81] se ha desarrollado para la predicción de módulos elásticos de elastómeros reforzados, el cual fue originalmente aplicado a fibras continuas y está basado en el trabajo de Hill^[82]. Para fibras distribuidas tridimensionalmente al azar la expresión del modelo es:

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \left(\frac{1 + \zeta\eta_L\phi}{1 - \eta_L\phi} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2\eta_T\phi}{1 - \eta_L\phi} \right) \right] \quad (1.11)$$

donde $\zeta = 2l/D$, con

$$\eta_L = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \zeta} \quad (1.12)$$

y

$$\eta_T = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2} \quad (1.13)$$

Por último, otro modelo considerado en la predicción de los módulos elásticos es el basado en la teoría general de sistemas percolativos^[83], el cual permite modelizar las propiedades del composite por encima de la concentración crítica de formación de red o percolación. El comportamiento de estos sistemas percolados normalmente sigue una ley escalar de la forma^[10]:

$$E_c = E_m + A(\phi - \phi_p)^t \quad (1.14)$$

el cual es válido para $\phi > \phi_p$, donde ϕ_p es la fracción en volumen de refuerzo de percolación del sistema y A y t son parámetros del modelo, que dependen de las dimensiones y geometría del nanorrefuerzo.

1.3.3 Nanocomposites poliméricos con nanotubos de carbono.

El concepto de nanocomposites multifase, estructurales y funcionales, con propiedades mejoradas está siendo objeto de desarrollo en un amplio rango de materiales metálicos, cerámicos, pero con especial énfasis en materiales con matriz polimérica^[3,4].

Mediante la introducción de nanotubos de carbono en una matriz polimérica, propiedades como las mecánicas^[84,85], termomecánicas^[84,86], eléctricas^[87,88], térmicas^[89,90], químicas^[84,91] y ópticas^[84, 88,92] pueden ser mejoradas conjuntamente con diferentes propósitos.

En este sentido, se han preparado nanocomposites poliméricos con CNT mediante diferentes técnicas como polimerización *in-situ*^[93-102] del polímero con nanotubos dispersos en los precursores, mezclado en solución utilizando un disolvente apropiado que posteriormente es eliminado^[103-109], procesado en fundido^[110-114], infiltración de soluciones poliméricas en redes de nanotubos^[115-118] o por coagulación^[85,119,120].

Los nanotubos han sido empleados como refuerzos de matrices poliméricas tales como poli(metil metacrilato) (PMMA)^[93,121, 122], poliamida 6 (PA6)^[95], poli(acrilonitrilo)^[123], poliestireno (PS)^[105], poli(vinil alcohol) (PVA)^[104,124,125], poli(vinil carbazol) (PVK)^[126], poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS)^[127], epoxy^[118,128,129], poli(ácido-L-láctico) (PLLA)^[130], elastómero de poli(etileno-propileno dieno) (EPDM)^[131], polipropileno (PP)^[132], polietileno de alta densidad (HDPE)^[114], policarbonato (PC)^[133] o poliuretano (PU)^[101, 134].

1.3.4 Nanocomposites poliuretano/nanotubos de carbono

Actualmente, los poliuretanos (PU) son uno de los materiales más versátiles^[13,17,101] y pueden ser diseñados de acuerdo a los requisitos necesarios para una aplicación determinada, mediante la adecuada selección de precursores, relación estequiométrica y método de síntesis. Dependiendo de la formulación y el método de síntesis empleado, es posible obtener diferentes valores de resistencia, elongación a rotura, biodegradabilidad o dureza. Sin embargo, algunas propiedades como estabilidad térmica, conductividad eléctrica, módulo elástico o recuperación del esfuerzo, pueden ser mejoradas mediante la adición de CNT. La incorporación de CNT a PU elastoméricos permitirá desarrollar una nueva gama de materiales multifuncionales con propiedades combinadas.

Tal y como se representa en la Figura 1.7, los nanocomposites de PU/CNT pueden ser

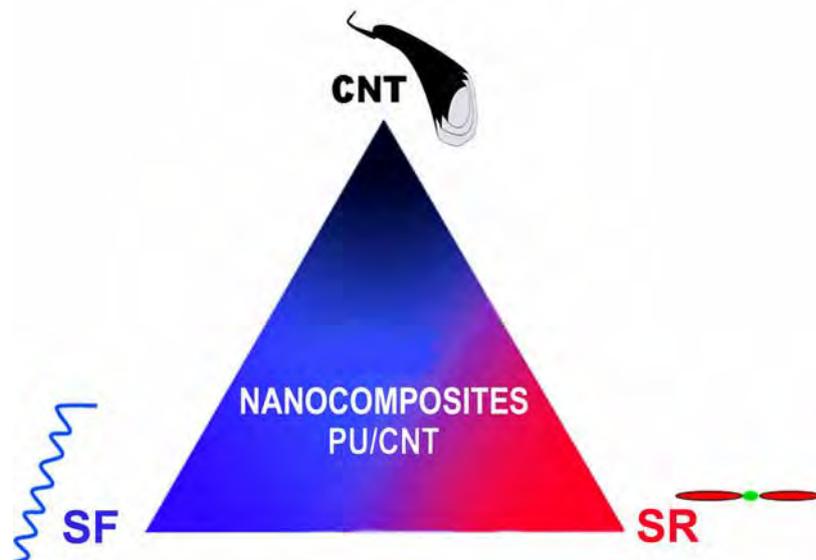


Figura 1.7 Nanocomposites PU/CNT. Diagrama ternario de un sistema típico de poliuretano/nanotubos de carbono, compuesto por nanotubos de carbono, segmento flexible y segmento rígido.

considerados sistemas ternarios formados por nanotubos, segmentos rígidos y segmentos flexibles, cada uno de los cuales puede variar en cantidad, composición y propiedades físicas.

Debido a que pueden ser sintetizados por múltiples combinaciones y procedimientos, los nanocomposites PU/CNT están siendo objeto de numerosas investigaciones. El conocimiento científico de estos sistemas se considera imprescindible de cara al desarrollo industrial de diversos productos basados en ellos. Atendiendo a las interacciones del nanorrefuerzo y la nano/micromorfología intrínseca de la matriz, cada nanocomposite de PU puede considerarse un sistema único y en general difícil de abordar.

Dado que las matrices poliuretano son ampliamente utilizadas en el sector biomédico, muchos trabajos de investigación han estudiado el efecto de la adición de CNT a las matrices PU y su aplicabilidad en el campo de la biomedicina^[135-137]. Sin embargo, otras investigaciones se han orientado al estudio de los nanocomposites PU/CNT desde el punto de vista de la ciencia de materiales. En este sentido, la investigación se ha encaminado hacia la comprensión de la adición de CNT a la matriz PU mediante diversos procedimientos de preparación, en fundido^[134] y disolución^[108,135,136,138,139]. Otros trabajos han intentado beneficiarse de la química de los poliuretanos para crear híbridos de CNT funcionalizados, desarrollando, bien procesos de preparación de nanocomposites mediante polimerización *in-situ* formando redes entrecruzadas con CNT^[102,140-145], o bien adicionándolos a matrices de PU en disolución, y estudiar y comparar los efectos de los diferentes tratamientos superficiales de los nanotubos^[138,146,147] y procedimientos de síntesis.

1.3.4.1 Propiedades mecánicas de los nanocomposites de poliuretano/nanotubos de carbono

La Tabla 1.2 recoge algunas propiedades mecánicas encontradas en la bibliografía de nanocomposites PU/CNT. Se debe reseñar que las matrices utilizadas en esos estudios se han sintetizado en base a diisocianatos aromáticos, los cuales tienden a desarrollar nanodomínios menos separados que los diisocianatos alifáticos^[20]. La naturaleza del segmento rígido, como se discutirá posteriormente, puede ser un factor importante en la capacidad de confinamiento de los nanotubos en la matriz de poliuretano, así como en las propiedades finales de los nanocomposites con respecto a la matriz de poliuretano.

Como aparece reflejado en la columna $\varepsilon_c/\varepsilon_m$ de la Tabla 1.2, siendo ε_c la elongación a rotura del nanocomposite y ε_m la elongación a rotura de la matriz poliuretano, se observa que los nanocomposites analizados presentan una disminución de la ductilidad con respecto a la ductilidad de la matriz.

Por otro lado, como se indica en la columna σ_c/σ_m , la resistencia de los nanocomposites es generalmente más elevada que la de la matriz poliuretano. Como excepción a esta tendencia, C. M. Williams *et al.*^[136] obtienen valores de resistencia del nanocomposite inferiores con respecto a la matriz, lo que se atribuye a una mala dispersión de los nanotubos como consecuencia del ineficaz tratamiento de sonicación/dispersión que reportan.

Los valores de la columna $dE_c/d\phi$ representa la capacidad de refuerzo de los nanotubos sobre el módulo elástico en función de la fracción en volumen de nanotubos. Estos valores han sido estimados utilizando los valores de E_c reportados por los autores, y calculando la pendiente de la representación gráfica de E_c frente a ϕ . Estos valores varían significativamente de un autor a otro, lo cual puede deberse a la técnica de procesamiento empleada, los precursores utilizados y los tiempos de sonicación. La mayoría de las referencias presentan refuerzos de módulo inferiores a 1000 MPa. Dos referencias presentan valores entre 1000 y 2000 MPa, tres referencias entre 2000 y 3000 MPa, y excepcionalmente en el trabajo de M. Xu *et al.*^[144], en el que los nanotubos fueron utilizados como agentes de entrecruzamiento, el refuerzo es superior a 8900 MPa. Este efecto de entrecruzamiento también ha sido estudiado por H. Xia *et al.*^[141], analizando dos series de nanocomposites, una preparada mediante polimerización *in-situ* y otra favoreciendo la unión química entre la matriz y los nanotubos. De este trabajo se concluye que los nanocomposites con nanotubos enlazados químicamente presentan mayor módulo, atribuyéndose a un aumento del número de puntos de entrecruzamiento y a la dificultad de los dominios a alinearse cuando son sometidos a esfuerzos uniaxiales.

Otra aspecto importante a tener en cuenta en la capacidad de refuerzo del nanotubo es la variación de la resistencia a tracción con respecto a la fracción en volumen, $d\sigma_c/d\phi$. Para

Tabla 1.2 Propiedades mecánicas de sistemas de PU/CNT reportados en la bibliografía. Resumen de las propiedades mecánicas, técnicas de preparación, y datos sobre la composición de algunos sistemas de poliuretano y nanotubos de carbono estudiados en la bibliografía.

Tipo de CNT	[CNT] (%)	E_m (MPa)	E_c (MPa)	$dE_c/d\phi$ (MPa)	σ_c/σ_m	ϵ_c/ϵ_m	Técnica	Datos del PU	Ref.
MWCNT (D: 40-60 nm)	5 10	5	18 135	1030/206*	1.7 3.0	1.3 0.7	Extrusión	-	[134]
MWCNT (D: 8-15 nm)	2	5.8	6.7	30/5.2*	1.1	0.9	Ball milling + polimerización <i>in-situ</i>	26 % masa MDI-BD Poliol: 2000 g mol ⁻¹	[101]
MWCNT (D: 10-30 nm)	2	-	-	-	1.2	0.9	Polimerización <i>in-situ</i>	TDI-MOCA Poliol: 1000g mol ⁻¹	[140]
SWCNT (D: 1-2 nm)	0.7 0.7 (enlazado)	7.9	11.8 22.1	547/69.2* 2023/256*	1.3 1.2	1.05 1.0	Funcionalización+ polimerización <i>in-situ</i>	30 % masa MDI-BD Poliol: 2000g mol ⁻¹	[141]
MWCNT (D: 10-20nm, l: 20 µm)	4	3	8	146/48.7*	1.6	0.6	Polimerización <i>in-situ</i>	40 % masa MDI-BD Poliol: 3000 g mol ⁻¹	[142]
MWCNT (D: 15 nm)	1.5	10.2	14.9	438/42.9*	1.05	0.96	Polimerización <i>in-situ</i> (PU soluble en agua)	20 % masa IPDI-EDA Poliol: 2000 g mol ⁻¹	[143]
MWCNT (D: 15-30 nm, l: 0-50 µm)	0.5	9.7	36.4	8907/918*	1.6	0.9	Entrecruzado <i>in-situ</i>	60 % masa MDI-AEAPS Poliol: 1000 g mol ⁻¹	[144]
MWCNT (D: 40-60 nm, l: 0.5-40 µm)	4	77	131	1789/23*	3.7	-	Solución + polimerización <i>in-situ</i>	IPDI-EDA Poliol: 1250 g mol ⁻¹	[145]
MWCNT	7.2	0.8	2.4	37/46*	3.3	0.6	Solución-anclaje químico	MDI-DMPA Poliol: 1000g mol ⁻¹	[102]
MWCNT (D: 10-20 nm, l: 20 µm)	20	45	415	2310/51*	2.8	0.07	Mezclado en solución	30 % masa MDI-BD Poliol: 4000 g mol ⁻¹	[138]
MWCNT (D: 15 nm)	1.5	102	121	168/1.6*	1.1	1.0	Mezclado en solución (soluble en agua)	20 % masa IPDI-EDA Poliol 2000 g mol ⁻¹	[139]
MWCNT	15	21	30	86/4.1*	0.3	0.6	Mezclado en solución	45 % masa MDI-BD	[136]

* Valores calculados normalizando el refuerzo del módulo sobre el valor del módulo de la matriz: $(dE_c/d\phi) E_m^{-1}$

Tabla 1.2 Continuación

Tipo de CNT	[CNT] (%)	E_m (MPa)	E_c (MPa)	$dE_c/d\phi$ (MPa)	σ_c/σ_m	ϵ_c/ϵ_m	Técnica	Datos del PU	Ref.
CNT	16	12	95	923/77*	0.9	0.8	Mezclado en solución	10 % masa MDI-(diol lineal + cíclico)	[108]
CNF (D: 60 nm)	10 25	4	22 38	182/45*	1.8 1.0	1.0 0.1	Mezclado en solución	Polycarbonato	[135]
MWCNT (D: 40-60 nm, l: 1-10 μ m)	10 20	9.2	27.5 66.2	385/41.8*	1.1 1.1	0.3 0.7	Tratamiento ácido + mezclado en solución	MDI-BD Poliol: 1000 g mol ⁻¹	[146]
MWCNT (D: 10-20 nm)	0.5	15	23.5	2432/162*	1.1	0.8	Funcionalización + mezclado en solución	MDI-BD	[147]

* Valores calculados normalizando el refuerzo del módulo sobre el valor del módulo de la matriz: $(dE_c/d\phi) E_m^{-1}$

sistemas en los que el refuerzo está condicionado a la resistencia interfacial entre el refuerzo y la matriz, la resistencia a tracción de acuerdo con la ecuación (1.3), viene dada por:

$$\frac{d\sigma_c}{d\phi} = \tau_c l / D - \sigma_m \tag{1.15}$$

A partir de la pendiente de la representación de σ_c frente a ϕ de los datos recogidos de la bibliografía de la Tabla 1.2, se han calculado τ_c , utilizando los valores medios de l y D , junto con los valores de resistencia de cada matriz.

La distribución de los resultados de τ_c se ha representado en un histograma, Figura 1.8. Se han utilizado las relaciones de aspecto reportados por los autores. En aquellos trabajos en los que no se aportan estos valores, se han utilizado valores comerciales de l y D , 1500 nm y 14 nm, respectivamente. Una sobreestimación de l llevará a una desestimación de τ_c . Por otra parte, una desestimación de D supondrá una sobreestimación de τ_c . Por todo ello es de gran importancia el conocer las distribuciones de longitudes y diámetros de las fibras empleadas en la fabricación de nanocomposites, para así poder estimar con mayor precisión los valores de τ_c .

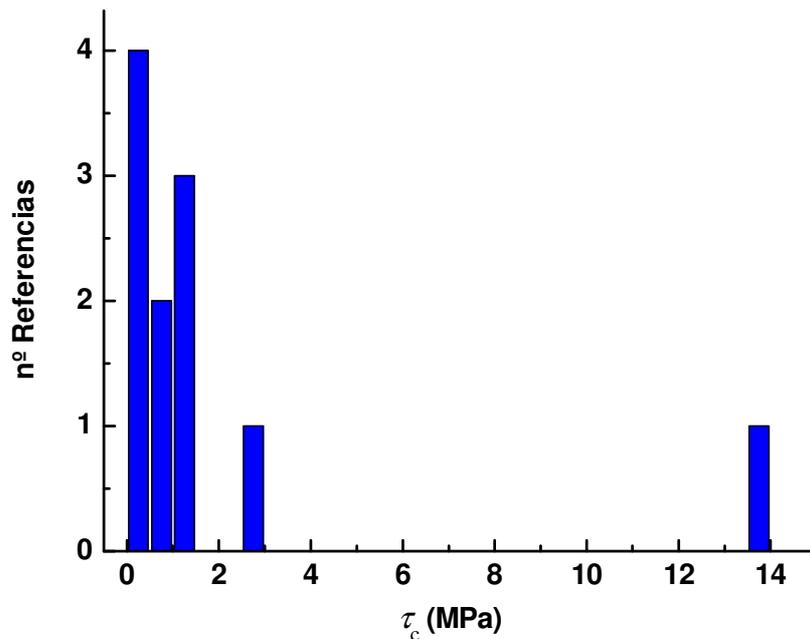


Figura 1.8 Datos de resistencia interfacial. Distribución de la resistencia interfacial de los sistemas PU/CNT calculados a partir de datos bibliográficos.

Como se observa en la Figura 1.8, en la mayoría de los trabajos se obtuvieron valores de resistencia interfacial del orden de 1 MPa. Aunque para la mayoría de los sistemas se han obtenido resultados similares, para un cálculo más preciso de τ_c , serían necesarios datos más exactos de la distribución de tamaños de los nanotubos. En el trabajo de W. Chen *et al*^[134], se obtuvo un valor de 14 MPa. Este valor, muy superior al resto, puede relacionarse con el alineamiento de las nanofibras conseguido mediante el proceso de extrusión. El trabajo de M. Xu *et al*^[144] presenta un valor de 3 MPa, ligeramente mayor que la tendencia general, probablemente debido a una mayor transferencia de esfuerzos a través de los enlaces químicos entre los nanotubos y la matriz.

Debe destacarse el hecho de que entre los valores próximos a 1 MPa también existen sistemas en los que se intentó unir químicamente la matriz con los nanotubos, pero sin un resultado significativo sobre τ_c , en comparación con otros sistemas en los que los nanotubos fueron simplemente mezclados con matrices de poliuretano. Esto sugiere que, o bien los enlaces químicos no tuvieron la densidad de anclaje suficiente, o bien prevalecieron factores tales como concentración de tensiones, relevando a una menor aportación el efecto de los nanotubos anclados.

Pero como se discutirá en el último apartado del Capítulo 4, puede ocurrir que en el caso en que se pretenda una polimerización *in-situ*, parámetros tales como el grado de polimerización se vea alterado debido a la introducción de nanotubos durante el proceso de polimerización, con un resultado contrario al deseado y empeoramiento de las propiedades del material original.

El análisis de la ecuación (1.15) permite hacer una serie de deducciones. Si se toma 10 MPa como un valor alcanzable de τ_c , y suponiendo $\sigma_f \approx 50$ GPa y $D = 14$ nm, la longitud crítica necesaria para romper la fibra sería de ≈ 35 μ m. Opuestamente, si se desea obtener una longitud crítica de fibra de 1500 nm (aproximadamente la que presentan los nanotubos comerciales empleados en este trabajo) requeriríamos una $\tau_c \approx 233$ MPa, lo cual es efectivamente un valor muy superior a los valores obtenidos hasta ahora para sistemas poliuretano con nanotubos de carbono.

Si se plantea como objetivo aumentar τ_c , podría llevarse a cabo mediante modificación química de la superficie de los nanotubos antes de ser adicionados a los precursores de poliuretanos. Posteriormente se lleva a cabo la reacción de policondensación, proporcionando puntos de anclaje químico sobre la superficie de los nanotubos.

El aumento de la τ_c podría llevarnos hacia materiales ultrasensibles, ultradúctiles y ultratenaces, a la vez de proporcionar otras propiedades como conductividad eléctrica, y con la ventaja práctica de ser fácilmente procesables debido a la incorporación de nanorefuerzos de dimensiones nanométricas. Con este objeto –tal y como se discutirá en el Capítulo 4– la química y naturaleza de los componentes de los poliuretanos podría ser de gran importancia a la hora de diseñar materiales con mayor τ_c .

1.3.4.2 Propiedades eléctricas de nanocomposites de poliuretano/nanotubo de carbono

La adición de nanotubos de carbono a una matriz de poliuretano, además de mejorar las propiedades mecánicas, también proporciona conductividad eléctrica, la cual es función de la fracción de nanotubos añadida, de la homogeneidad de la dispersión, de las características del nanotubo y de su funcionalización. La conductividad eléctrica de un nanocomposite es función de la concentración de nanotubos, aumenta moderadamente hasta alcanzar la fracción crítica de percolación, donde los contactos entre nanotubos proporcionan suficientes pasos de conducción eléctrica, de modo que la conductividad crece rápidamente (ver Figura 1.9). Por encima del nivel de percolación, la conductividad depende notablemente de la fracción de nanotubos añadida.

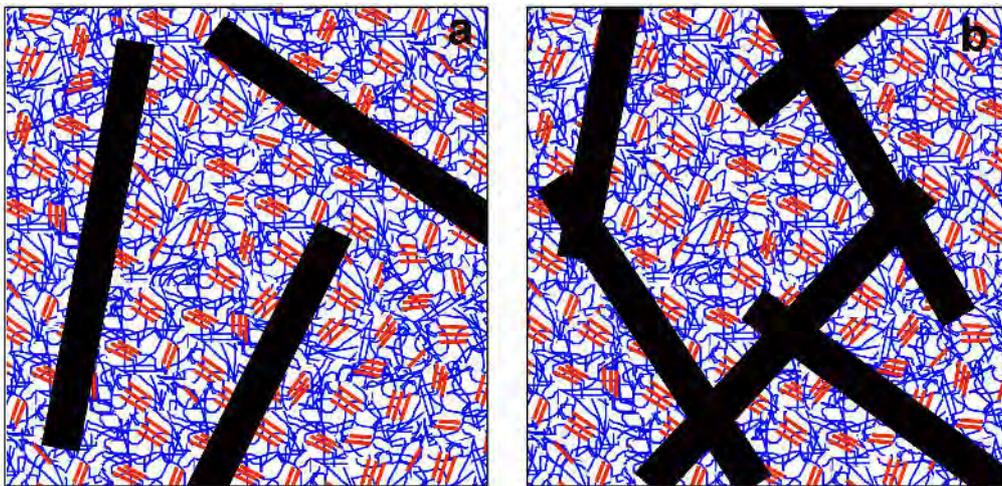


Figura 1.9 Concentración de percolación eléctrica. a) Composite de poliuretano con nanotubos de carbono en concentración inferior a la fracción de percolación y b) en concentración superior a la fracción de percolación. Las longitudes de los nanotubos pueden no estar a escala en comparación con los tamaños de los dominios rígidos (rojo). Se ha procurado mantener una relación entre los dominios rígidos y diámetros de los nanotubos cercana a la real.

En la Tabla 1.3 se recogen algunas propiedades eléctricas reportadas en la bibliografía. En la mayoría de los trabajos analizados se observa que al adicionar un 1 % masa de nanotubos la conductividad aumenta a valores entre 10^{-5} y 10^{-4} S cm^{-1} , lo cual es alrededor de 5 órdenes de magnitud superior a la de las matrices poliuretano, del orden de 10^{-10} S cm^{-1} .

Al aumentar la concentración de nanotubos se pasa de un material semiconductor a un material conductor. Con concentraciones de 20 % masa se obtienen materiales conductores con conductividades que oscilan entre 10^{-6} y 6 S cm^{-1} . Las diferencias observadas pueden deberse a las características del nanotubo, de las matrices y métodos de dispersión empleados.

Tabla 1.3 Conductividad DC de nanocomposites PU/CNT reportados en bibliografía.
Conductividades eléctricas de diferentes nanocomposites en función de la concentración de nanotubos.

Tipo de CNT	[CNT] (% masa)	S cm ⁻¹	Ref.
MWCNT	1/1.5	4x10 ⁻⁴ /8x10 ⁻⁴	[143]
MWCNT-COOH	1/1.5	7x10 ⁻⁴ /1.1x10 ⁻³	[143]
MWCNT-COOH	1/1.5	6 x 10 ⁻⁵ /1.2x 10 ⁻⁴	[139]
MWCNT	1/20	<10 ⁻⁵ / 0.1	[136]
CNT	1/20	10 ⁻⁵ /6	[108]
CNF (D: 60nm)	2/25	5 x 10 ⁻⁵ /2.8	[135]
MWCNT (D: 40-60 nm, l: 1-10 μm)	1/20	5.4 x 10 ⁻⁹ / 6.6 x 10 ⁻⁶	[146]

1.4 MOTIVACIÓN

El control de las complejas relaciones nano/microestructura/propiedades físico-químicas de los poliuretanos y sus nanocomposites, puede conducirnos hacia una nueva familia de nanocomposites que, jerárquicamente ordenados, pueden ofrecer nuevas e inesperadas propiedades, así como nuevas posibilidades. La adición de nanocargas con propiedades singulares tales como los nanotubos multipared pueden ofrecer propiedades interesantes para ser explotadas de cara a la creación de nuevos materiales con propiedades mecánicas y eléctricas imprevistas.

El conocimiento de cómo la complejidad de los poliuretanos afecta a sus nanocomposites en base a MWCNT puede ofrecer nuevas vías para la creación de nuevos materiales a medida basados en PU/MWCNT. En este sentido, parámetros tales como la naturaleza y contenido de segmento rígido y funcionalización y contenido de MWCNT, tienen una importancia relevante en los mecanismos de autoensamblado entre el PU y los MWCNT, así como en las propiedades finales de sus nanocomposites.

1.5 RESUMEN DE LA TESIS

En este trabajo se han preparado poliuretanos con diferente cantidad y naturaleza de segmento rígido. La cinética de polimerización, nano/microestructura y propiedades finales se estudian y analizan en el Capítulo 2.

Con la intención de favorecer la obtención de nanocomposites PU/MWCNT ensamblados jerárquicamente, los nanotubos de carbono han sido funcionalizados con diferentes grupos orgánicos. En el Capítulo 3 se presentan los resultados del trabajo realizado a este respecto.

En el Capítulo 4 se exponen los resultados derivados del estudio de la preparación de nanocomposites mediante mezclado en solución, infiltración de nanorredes de nanotubos y polimerización *in-situ*. Se analizan las propiedades mecánicas, térmicas y mecánico dinámico térmicas, relacionándolas con la nano/microestructura de los nanocomposites.

Finalmente en el Capítulo 5 se presentan algunas posibles aplicaciones que ofrecen los nanocomposites PU/MWCNT preparados y caracterizados en esta Tesis.

1.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. B. John. *Introduction to engineering materials*. Macmillan. London (1972).
- [2] T. J. Reinhart. *Engineered Materials Handbook. Vol. 1, Composites. Section 1: Introduction to composite materials*. ASM-International, Ohio (1987).
- [3] P. M. Ajayan, P. Redlich, M. Rühle. *Structure of carbon nanotube-based nanocomposites*. *J. Microsc.-Oxford*, 185, 275 (1997).
- [4] M. Shaffer, J. Sandler, Chapter 1 “Carbon nanotube/Nanofibre polymer composites”. Ed. S. G. Advani. *Processing and properties of nanocomposites*. University of Delaware, USA (2006).
- [5] U. Khan. *Mechanical and morphological properties of carbon nanotubes polymeric composites*. Ph. D Thesis. Trinity College of Dublin (2008).
- [6] C. P. Poole, F.J. Owens. *Introduction to nanotechnology*. Introduction, pp. 1. Wiley (2003).
- [7] I. Garcia. *Nanostructured composited using polymer brushes-modified magnetic nanoparticles and self-assembled block copolymers*. Ph. D Thesis. Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián, España (2007).
- [8] J. H. Koo. *Polymer nanocomposites*. McGraw-Hill (2006).
- [9] P. Ciselli. *The potential of carbon nanotubes in polymer composites*. Ph.D Thesis. Eindhoven University of Technology (2007).
- [10] M. S. Liff, M. Kumar, G. H. McKinley. *High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing*. *Nature*, 6, 76 (2007).
- [11] A. Wurtz. *Recherches sur les ethers cyaniques et leurs derives*. *C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci.* 27, 241 (1848).
- [12] A. W. Hofmann. *Ueber die einwirkung des broms in alkalischer lösung auf amide*. *Chem. Ber*, 14, 2725 (1881).
- [13] C. Hepburn. *Polyurethane Elastomers*, Elsevier (1992).
- [14] E. Grigat, D. Diterich. “*Principles of polyurethane chemistry and special applications*”. *Polyurethane Handbook*. Ed. Günter Oertel, Hanser Publishers Munich,Vienna, New York, pp. 11 (1994).
- [15] DE-PS 728.981. (Germ. Pat.) O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Ortner, H. Schild.. I. G. Farben. (1937).
- [16] G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons (1990).
- [17] S. Gogolewski. *Selected topics in biomedical polyurethanes. A review*. *Colloid Polym Sci* 267, 757 (1989).
- [18] US Patent 5,449,818. K. Biskup, C. Köning, E. Waldau. Bayer Aktiengesellschaft. Leverkusen (1995).

- [19] K. Schauerte, R. Sundermann. "Raw Materials: Isocyanates". *Polyurethane Handbook*. Ed. Günter Oertel, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, pp. 77 (1994).
- [20] B. Fernández-d'Arlas, L. Rueda, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza. *Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI*. *Polym. Eng. Sci.*, 48, 519 (2008).
- [21] D. K. Lee, H. B. Tsai. *Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates*. *J. Appl. Poly. Sci.*, 75, 167 (1999).
- [22] Y. W. Tang, R. S. Labow, J. P. Santerre. *Enzyme-induced biodegradation of polycarbonate-polyurethanes: Dependence on hard-segment chemistry*. *J. Biomed. Mat. Res.*, 57, 597 (2001).
- [23] Y. W. Tang, R. S. Labow, J. P. Santerre. *Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes*. *Biomaterials*, 24 2805 (2003).
- [24] B. Fernandez d'Arlas, L. Rueda, P. Stefani, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, *Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol*. *Thermochim. Acta*, 459, 94 (2007).
- [25] D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy. *Effect of soft segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers*. *J. Appl. Poly. Sci.*, 60, 557 (1996).
- [26] D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, S. J. McCarthy, P. A. Gunatillake. *The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethanes elastomers. I. Characterization of the series*. *J. Appl. Poly. Sci.*, 62, 1377 (1996).
- [27] E. M. Cristenson, M. Dadsetan, M. Wiggins, J. M. Anderson. *Poly(carbonate urethane) and poly(ether urethane) biodegradation: In vivo studies*. *Biomed. Mater. Res.*, 69, 407 (2004).
- [28] R. S. Labow, E. Meek, J. P. Santerre. *Hydrolytic degradation of poly(carbonate-urethanes) by monocyte-derived macrophages*. *Biomaterials*, 22, 3025 (2001).
- [29] M. Schuur, B. Noordover, R. J. Gaymans. *Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length*. *Polymer*, 47, 1091 (2006).
- [30] S. Cooper, A. Tobolsky. *Properties of linear elastomeric polyurethanes*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837 (1966).
- [31] C. Sung, N. Schneider. *Infrared Studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes*. *Macromolecules*, 8, 68 (1975).
- [32] R. S. Maclean, B. B. Sauer. *Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers*. *Macromolecules*, 30, 8314 (1997).

- [33] J. T. Garrett, C. A. Siedlecki, J. Runt. *Microdomain morphology of poly(urethane urea) multiblock copolymers*. *Macromolecules*, 34, 7066 (2001).
- [34] R. Bonart. *X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers*. *J. Macromol. Sci., Phys.*, B2, 115 (1968).
- [35] C. B. Wang, S. L. Cooper. *Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas*. *Macromolecules*, 16, 775 (1983).
- [36] F. Yeh, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, S. Michel, H. W. Siesler. *In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly(urethane-urea) elastomer*. *Macromolecules*, 36, 1940 (2003).
- [37] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine. *Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain*. *Nature*, 389, 582 (1997).
- [38] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. *Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*. *Science*, 277, 1971 (1997).
- [39] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio. *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*. *Nature*, 382, 54 (1996).
- [40] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tománek. *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613 (2000).
- [41] J. Che, T. Cagin, W. A. Goddard III. *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. *Nanotechnology* 11, 65 (2000).
- [42] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press., London (1999).
- [43] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth. *Aligned Carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite*. *Science*, 265, 1212 (1994).
- [44] O. Breuer, U. Sundararaj. *Big returns from small fibers : A review of polymer/carbon nanotube composites*. *Polymer Composites*, 5, 630 (2004).
- [45] B. W. Smith, D. E. Luzzi. “Carbon nanotubes”. *Introduction to nanoscale science and technology*. Ed. M. Di Ventra, S. Evoy, J. R. Heflin Jr. Springer. New York (2004).
- [46] Wikipedia. *Carbon Nanotubes*.
- [47] L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu. *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. *Nat. Mater.*, 3, 673 (2004).
- [48] R. Booker, E. Boysen. *Nanotechnology for dummies*. Wiley. “Nanomaterials galore”. pp. 73 (2005)
- [49] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. *Carbon nanotubes-the route toward applications*. *Science*, 297, 787 (2002).

- [50] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, H. Park. *Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide*. Nature, 411, 665 (2001)
- [51] S. P. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer. *Carbon nanotube quantum resistors*. Science 280, 1744 (1998).
- [52] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.F. Yu, R. S. Ruoff. *Mechanics of carbon nanotubes*. App. Mech. Rev., 55, 495 (2002).
- [53] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Comp. Sci. Technol., 61, 1899 (2001).
- [54] C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer and H. D. Wagner. *Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix*. Comp.Sci.Technol., 62, 1105 (2002).
- [55] M. Meyyappan, D. Srivastava. IEEE Potentials, August/September, 16-19 (2000).
- [56] S. Srivastava, 2nd Annual Nanostructured Materials 2001-Application and commercialization, Chicago (June 2001).
- [57] M. Sennett, E. Welsh, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate*. Appl. Phys. A., 76, 11 (2003).
- [58] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff. *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 287, 637 (2000).
- [59] M. N. Iliev, S. Arepalli, P. Nikolaev, B. S. Files. *Raman scattering test of single-wall carbon nanotube composites*. Appl. Phys. Lett, 78, 3193 (2001).
- [60] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354, 56 (1991).
- [61] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, and O. Zhou. *Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites*. Appl. Phys. Lett, 74, 3317 (1999).
- [62] T. W. Ebbesen. *Carbon nanotubes*. Ann. Rev. Mater. Sci, 24:235 (1994).
- [63] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley. *Self-Assembly of Tubular Fullerenes*. J. Phys. Chem, 99, 10694 (1995).
- [64] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H.W. Kroto. *The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)*. J. Phys. Chem. Solids, 54, 1841(1993).
- [65] O. Groening, O. M. Kuettel, Ch. Emmenegger, P. Groening, L. Schlapbach. *Field emission properties of carbon nanotubes*. J. Vac. Sci. Technol, B18: 665 (2000).
- [66] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Condensed phase nanotubes*. Nature, 377, 687 (1995).
- [67] W. K Hsu, M Terrones, J. P. Hare, H Terrones, H W Kroto and D R M Walton.

- Electrolytic formation of carbon nanostructures.* Chem. Phys. Lett., 262, 161 (1996).
- [68] G. Ortega-Cervantez, J. Vivas-Castro, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-Lopez. *Carbon nanotubes fabricated with microwaves from metal acetate.* NT08. Ninth international conference on the science and application of nanotubes. Montpellier, France, 29th June-4th July (2008).
- [69] A. Kelly, W. R. Tyson. Tensile properties of fibre-reinforced metals-copper/tungsten and copper/molybdenum. J. Mech. Phys. Solids, 13, 329 (1965).
- [70] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites.* Carbon, 44, 1624 (2006).
- [71] W. H. Bowyer, M. G. Bader. *On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres.* J. Mater. Sci., 7, 1315 (1972).
- [72] M. G. Bader, W.H. Bowyer. *The mechanical properties of thermoplastics strengthened by short discontinuous fibres.* J. Phys. D: Appl. Phys., 5, 2215 (1972).
- [73] H. L. Cox. *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials.* Brit. J. Appl. Phys., 3, 72 (1952).
- [74] H. Krenchel. *Fibre reinforcement.* Copenhagen: Akademisk Forlag (1964).
- [75] S. Y. Fu, B. Lauke. *Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber reinforced polymers.* Comp Sci. Tech. 56, 1179 (1996).
- [76] G. P. Carman, K. L. Reissner. *Micromechanics of short-fibre composites.* Compos. Sci. Technol., 43, 137 (1992).
- [77] E. Guth, O. Gold. *On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions.* Phys. Rev. 53, 322 (1938).
- [78] E. Guth. *Theory of filler reinforcement.* J. Appl. Phys., 16, 20 (1944).
- [79] L. H. Cohan. *The mechanism of reinforcement of elastomers by pigments.* India Rubber World, 117 343 (1947).
- [80] A. Einstein. *Eine neue bestimmung der molekuldimensionen.* Ann. Phys., Paris, 19, 289 (1906).
- [81] J. C. Halpin, J. L. Kardos. *The Halpin-Tsai equations: a review.* Polym. Eng. Sci., 16, 344 (1976).
- [82] R. Hill. *Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behaviour.* J. Mech. Phys. Solids, 12, 199 (1964).
- [83] H. L. Frisch, J. M. Hammersley. *Percolation processes and related topics.* J. Soc. Indust. Appl. Math., 11, 894 (1963).
- [84] T. V. Sreekumar, T. Liu, B. G. Min, H. Guo, S. Kumar, R. H. Hauge, R. E. Smalley. *Polyacrylonitrile single-walled carbon nanotube composite fibers.* Adv. Mater., 16, 58 (2004).

- [85] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman. *Super-tough carbon-nanotube fibres*. Nature, 423, 703, (2003).
- [86] J. J. Zeng, B. Saltysiak, W. S. Johnson, D. A. Schiraldi, S. Kumar. *Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nano fiber composite*. Comp. Part B-Eng., 35, 173 (2004).
- [87] J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannon, J. L. Bahr. *Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold*. Adv. Mater., 16, 150 (2004).
- [88] J. M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, O. Chauvet. *Optical properties of carbon nanotube-PPVcomposites: influence of the PPV conversion temperature and nanotube concentration..* Synth. Met., 121, 1215 (2001).
- [89] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fisher. *Carbon nanotube composites for thermal management*. Appl. Phys. Lett., 80, 2767 (2002).
- [90] S. Shenogin, L. P. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D. G. Cahill. *Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites*. J. Appl. Phys., 95, 8136 (2004).
- [91] H. Guo, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar. *Structure and properties of polyacrylonitrile/single wall carbon Nanotube composite films*. Polymer, 46, 3001 (2005).
- [92] M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba, A. Nakamura. *Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer*. Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process., 78, 1117 (2004).
- [93] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu. *Study on poly(methyl methacrylate)/ carbon nanotube composites*. Mater. Sci. Eng., A; 27, 395 (1999).
- [94] S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, R. A. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, P. A. Willis. *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites*. Macromolecules, 35, 24, 9039 (2002).
- [95] C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D.W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C. C. Han . *Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization*. Polymer, 46, 14, 5125 (2005).
- [96] J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Hadgon. *Continuous spinning of single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber*. J. Am. Chem. Soc., 127, 3847 (2005).
- [97] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera. *Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites*

- through functionalization*. Nano Lett., 3, 1107 (2003).
- [98] J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, E. V. Barrera. *Reinforcing epoxy polymercomposites through covalent integration and functionalized nanotubes*. Adv. Funct. Mater., 14, 643 (2004).
- [99] J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Peng, I. W. Chiang, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave. *Sidewall amino-functionalisation of single-walled carbon nanotubes through fluorintion and subsequent reactions with terminal diamines*. Nano Lett., 3, 331 (2003).
- [100] F. H. Gojny, K. Schulte. *Functionalisation effect on the thermomechanical behaviour of mullti-wall carbon nanotube/epoxy-composites*. Compos. Sci. Technol., 64, 2003 (2004).
- [101] H. Xia, M. Song. *Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites*. Soft Matter, 1, 386, (2005).
- [102] T. L. Wang, C. G. Tseng. *Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nanotubes functionalized with segmented polyurethane*. J. Appl. Polym. Sci., 105, 1642 (2007).
- [103] L. Jin, C. Bower, O. Zhou. *Aligment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching*. Appl. Phys. Lett., 73, 1197 (1998).
- [104] M. S. P. Shaffer, A. H. Windle. *Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites*. Adv. Mater., 11, 937 (1999).
- [105] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*. Appl. Phys. Lett, 76, 20 (2000).
- [106] B. Safadi B, R. Andrews, E. A. Grulke. *Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films*. J. Appl. Polym. Sci., 14, 2660 (2002).
- [107] C. Velasco-Santos, A. L Martinez-Hernandez, F. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castaño. *Dynamical-mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethyl methacrylate nanocomposites*. J. Phys. D, Appl. Phys., 36, 1423 (2003).
- [108] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, M. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia. *Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites*. Polymer, 46, 4405 (2005).
- [109] U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau, J. N. Coleman. *The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Comp. Sci. Technol., 67, 3158 (2007).
- [110] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell. *Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing*. Macromol. Mater. Eng., 287, 395 (2002).
- [111] P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, H. Goering. *Melt mixing of*

- polycarbonate/multiwall carbon nanotubes composites*. *Compo. Interf.*, 10, 389 (2003).
- [112] T. X. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. De. Zhang. *Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced Nylon-6 composites*. *Macromolecules*, 37, 7214 (2004).
- [113] W. De Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, T. X. Liu. *Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding*. *Macromolecules*, 37, 256 (2004).
- [114] W. Tang, M. H. Santare, S. G. Advani. *Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotubes/high density polyethylene (MCNT/HDPE) composite films*. *Carbon*, 41, 2779 (2003).
- [115] F. Du, C. Guthy, T. Kashiwagi, J. E. Fischer, K. I. Winey. *An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity*. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 44, 1513 (2006).
- [116] C. J. Frizzell, M. Panhuis, D. H. Countinho, K. J. Balkus Jr., A. I. Minett, W. J. Blau, and J. N. Coleman. *Reinforcement of macroscopic carbon nanotube structures by polymer intercalation: The role of polymer molecular weight and chain conformation*. *Phys. Rev. B* 72, 245420 (2005).
- [117] G. T. Pham, Y. B. Park¹, S. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, P. Funchess, L. Kramer. *Mechanical and electrical properties of polycarbonate nanotube buckypaper composite sheets*. *Nanotechnology*, 19, 325705 (2008).
- [118] C. M. C. Pereira, P. Nóvoa, M. Martins, S. Forero, F. Hepp, L. Pambaguian. *Characterization of carbon nanotube 3D-structures infused with low viscosity epoxy resin system*. *Compos. Struct.*, 92, 2252 (2009).
- [119] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. *Science*, 290, 5495, 1331 (2000).
- [120] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, C. Zakri. *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*. *Nano Lett.*, 5, 2212 (2005).
- [121] C. Velasco-Santos, A. Martinez-Hernandez, F. T. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castaño. *Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization*. *Chem. Mater.*, 15, 4470 (2003).
- [122] K. W. Putz, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, P. F. Green. *Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 42, 2286 (2004).
- [123] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Nagui, H. H. Ye, G. L. Yang, C. Li, P. Willis. *Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns*. *Adv. Mater.*, 15, 1161 (2003).
- [124] L. Liu, A. H. Barber, S. Nuriel, H. D. Wagner. *Mechanical properties of functionalized*

- single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. *Ad. Funct. Mater.*, 15, 975 (2005).
- [125] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W. J. Blau. *Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites*. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 5123 (2002).
- [126] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Béguin, W. J. Blau. *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: The role of nanotube surface area*. *Nano Lett.*, 4, 2, 353 (2004).
- [127] R. Andrews, D. Jacques, D. L. Qian, T. Rantell. *Multiwalled carbon nanotubes: Synthesis and application*. *Acc. Chem. Res.*, 35, 12, 1008 (2002).
- [128] B. Kim, J. Lee, I. S. Yu. *Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites*. *J. Appl. Phys.*, 94, 6724 (2003).
- [129] J. K. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle. *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. *Polymer*, 44, 5893 (2003).
- [130] D. Zhang, M. A. Kandadai, J. Cech, S. Roth, and S. A. Curran. *Poly(L-Lactide)(PLLA)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) composite: characterisation and biocompatibility evaluation*. *J. Phys. Chem. B*, 110, 12910 (2006).
- [131] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Y. Gotoh, N. Wada, J. Seiyama. *Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite*. *Script. Materialia*, 54, 31 (2006).
- [132] J. C. Kearns, R. L. Shambaugh. *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 2079 (2002).
- [133] P. Potschke, T. D. Fornes, D. R. Paul. *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*. *Polymer*, 43, 3247 (2002).
- [134] W. Chen, X. Tao, Y. Liu. *Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers*. *Comp. Sci. Technol.*, 66, 3029 (2006).
- [135] T. J. Webster, M. C. Waid, J. L. Mackenzie, R. L. Price, J. U. Ejiolor. *Nanobiotechnology: Carbon Nanofibers as Improved Neural and Orthopedic Implants*. *Nanotechnology*, 15, 48 (2004).
- [136] C. M. Williams, M. A. Nash, L. A. Poole-Warren. *Electrically conductive polyurethanes for biomedical applications*. *Biomedical Applications of Micro-and Nanoengineering II*. Edit. Dan V. Nicolau, vol. 5651 (2005).
- [137] J. Meng, H. Kong, H. Y. Xu, L. Song, C. Y. Wang, S. S. Xie. *Improving the blood compatibility of polyurethane using carbon nanotubes as fillers and its implications to cardiovascular surgery*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 74A, 208 (2005).
- [138] N. P. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, J. W. Cho. *Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites*. *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1773 (2006).

- [139] J. Y. Kwon, H. D. Kim. *Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/ waterborne polyurethane nanocomposites*. J. Appl. Poly. Sci., 96, 595 (2005).
- [140] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, X. Wang. *The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite*. Carbon, 44, 2701 (2006).
- [141] H. Xia, M. Song. *Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes derived polyurethane nanocomposites*. J. Mater. Chem., 16, 1843 (2006).
- [142] Y. C. Jung, N. G. Sahoo, J. W. Cho. *Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers*. Macrom. Rapid. Commun., 27, 126 (2006).
- [143] J. Kwon, H. Kim. *Comparison of the properties of waterborne polyurethane/multiwalled carbon nanotube and acid-treated multiwalled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization*. J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem., 43, 3973 (2005).
- [144] M. Xu, T. Zhang, B. Gu, J. Wu, Q. Chen. *Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites*. Macromolecules, 39, 3540 (2006).
- [145] H. C. Kuan, C. C. M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H. H. Wu, T. M. Lee. *Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite*. Comp. Sci. Technol., 65, 1703 (2005).
- [146] C. H. Lee, J. Y. Liu, S. L. Chen Y. Z. Wang. *Miscibility and properties of acid-treated multi-walled carbon nanotubes/polyurethane nanocomposites*. Polym. J., 39, 2, 138 (2007).
- [147] J. Deng, X. Zhang, K. Wang, H. Zou, Q. Zhang, Q. Fu. *Synthesis and properties of poly(ether urethane) membranes filled with isophorone diisocyanate-grafted carbon nanotubes*. J. Membr. Sci., 288, 261 (2007).

Poliuretanos Termoplásticos Elastoméricos
Biocompatibles:
Síntesis y Caracterización

2.1	INTRODUCCIÓN	47
2.2	REACTIVOS	47
2.3	PREPARACIÓN DE POLIURETANOS	48
2.4	CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE POLICONDENSACIÓN	50
2.4.1	Modelado de la cinética	51
2.4.2	Métodos isoconversionales libres de modelo	59
2.4.3	Análisis termodinámico	65
2.5	NANO/MICROESCTRUCTURA DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS	66
2.5.1	Preparación de muestras y adquisición de datos	68
2.5.2	Resultados	68
2.6	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS	88
2.6.1	Métodos	88
2.6.2	Ensayos de tracción	88
2.6.3	Dureza	90
2.6.4	Análisis mecánico dinámico térmico	91
2.7	BIODEGRADACIÓN Y BIOCAMPATIBILIDAD DE LOS POLIURETANOS PREPARADOS	92
2.7.1	Ensayos de biodegradación <i>in-vitro</i>	92
2.7.2	Experimentos de biocompatibilidad <i>in-vitro</i>	94

2.8	CONCLUSIONES	95
2.9	BIBLIOGRAFÍA	96

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudian la cinética de polimerización y la relación nano/microestructura/propiedades finales de los poliuretanos termoplásticos biocompatibles sintetizados. El principal objetivo de este trabajo es relacionar las propiedades macroscópicas, tales como el carácter hidrofílico, propiedades térmicas, mecánicas y biodegradabilidad, con la cinética y la nano/microestructura obtenida en sistemas poliuretanos basados en un diisocianato alifático como el diisocianato de 1,6-hexametileno y compararlas con las de sistemas poliuretano basados en un diisocianato aromático, diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

2.2 REACTIVOS

Atendiendo a los diferentes métodos de preparación y a la gran variedad de precursores que pueden utilizarse en la preparación de poliuretanos, así como a la posibilidad de variar la relación molar de los precursores, los poliuretanos son materiales muy versátiles que posibilitan la preparación y desarrollo de una amplia gama de materiales.

Los poliuretanos segmentados termoplásticos elastoméricos (STPUE) de tipo poli(éster)uretano y poli(carbonato)uretano son materiales prometedores en el área de las ciencias biomédicas, en implantes de larga/media duración y aplicaciones que implican contacto sanguíneo^[1-6], así como en aplicaciones ingenieriles. Mediante la adecuada selección de los precursores pueden prepararse poliuretanos con un amplio intervalo de propiedades químico-físicas^[7], de biocompatibilidad y de biodegradación controlada en el tiempo. Sin embargo, la mayoría de los poliuretanos incluyen precursores no biocompatibles o que producen productos de biodegradación potencialmente tóxicos^[1,5,6]. En este sentido, el diisocianato de 1,6-hexametileno se considera adecuado en aplicaciones biomédicas, ya que no se producen diaminas potencialmente tóxicas entre los productos de degradación^[1,6]. En este trabajo no se han utilizado catalizadores con el propósito de obtener materiales respetuosos con el medio ambiente y evitar problemas de biocompatibilidad.

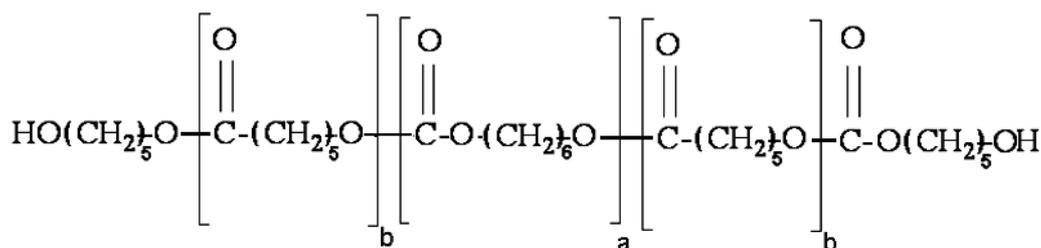


Figura 2.1 Polioli. Estructura molecular de poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilenocarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol, empleado en la síntesis de los poliuretanos y principal componente del segmento flexible.

El diisocianato de 1,6-hexametileno utilizado en este trabajo ha sido suministrado por Bayer (Desmodur® H). Este reactivo, a pesar de que posee baja presión de vapor, ha sido manipulado cuidadosamente debido a que es tóxico por inhalación. El polioliol utilizado es poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilencarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol (PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL). Este polímero ha sido suministrado por Polimeri Europe, Ravenna, con el nombre comercial de Ravecarb R111 y ha sido secado en un rotavapor a 70 °C durante dos horas. En la Figura 2.1 se muestra su estructura química. La masa molecular promedio, calculada a partir del índice de hidroxilo determinado utilizando el método ASTM-D 4274-88^[8], es de 2023 g mol⁻¹. El polioliol es un copolímero de bloque formado por bloques de policaprolactona y policarbonato en una relación en masa de 55 y 45 %, respectivamente. En la Tabla 2.1 se recogen algunas de sus propiedades físicas. El extendedor de cadena 1,4-butanodiol (BD) ha sido suministrado por Aldrich y se ha utilizado sin tratamiento previo. El diisocianato de 4,4'-difenilmetano (Desmodur 44) utilizado en este trabajo ha sido suministrado por Bayer en forma de escamas y utilizado sin tratamiento previo.

Tabla 2.1 Propiedades del polioliol. Características químico-físicas del polioliol poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilencarbonato-*b*- ϵ -caprolactona) empleado en este trabajo.

Abreviación	I _{OH} ^Ø (mg KOH g ⁻¹)	Mw [♦] (g mol ⁻¹)	a*	b*	Tg [§] (°C)	Tm [§] (°C)	Estado físico a 25 °C
PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL	55.4	2023	6	4	-80	5	Fluido viscoso

Ø Índice de hidroxilo determinado mediante la norma ASTM-D 4274-88.

♦ Calculado a partir de I_{OH}

* Calculado a partir de la masa molecular obtenida mediante la norma ASTM-D 4274-88 en combinación con el análisis de resonancia magnética nuclear.

§ Medido mediante calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 40 °C min⁻¹, desde -100 °C hasta 100 °C.

2.3 PREPARACIÓN DE POLIURETANOS

Los poliuretanos preparados en este trabajo se han sintetizado en masa mediante el método de polimerización en dos etapas, de acuerdo al esquema mostrado en la introducción de esta Tesis. Se han sintetizado diferentes poliuretanos variando la relación molar de los precursores del poliuretano: polioliol (PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL), diisocianato (HDI o MDI) y extendedor de cadena (BD). En la primera etapa, se ha introducido en un reactor de cinco bocas, provisto de agitador mecánico (ver montaje en la Figura 2.2), entrada de nitrógeno gas y condensador, la cantidad apropiada de polioliol se ha calentado hasta la temperatura de reacción. Posteriormente, se ha adicionado la cantidad de diisocianato requerida para cada relación molar y se ha mantenido a la temperatura de reacción el tiempo establecido en función del estudio cinético, 5 h a 95 °C. En la segunda etapa del proceso de polimerización, se ha adicionado el extendedor

de cadena y se ha agitado vigorosamente a fin de obtener una mezcla homogénea. La viscosidad del sistema aumenta considerablemente al cabo de aproximadamente 5 min, por lo que la mezcla reactiva se vierte inmediatamente en un molde rectangular de 15 x 15 x 1,5 cm³ recubierto con un film autoadhesivo de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) completándose la polimerización en una prensa a 100 °C y 50 bar durante 10 h. Las placas de poliuretano se han extraído del molde y se han almacenado en bolsas de plástico para su posterior caracterización.

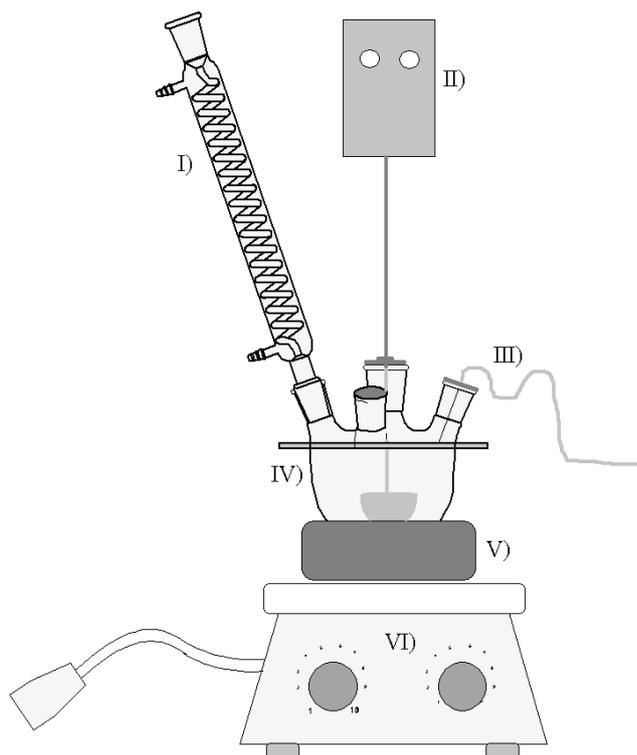


Figura 2.2 Montaje utilizado en la síntesis. Montaje para la síntesis de poliuretanos, I) condensador, II) motor de agitación, III) entrada de nitrógeno, IV) reactor, V) baño termostático y VI) controlador de temperatura.

En la Tabla 2.2 se recogen la nomenclatura utilizada para designar a los diferentes poliuretanos, el diisocianato, el porcentaje de segmento rígido y la relación molar de los precursores. Los poliuretanos basados en HDI se han nombrado como “HDI” seguido del porcentaje en masa del segmento rígido en el poliuretano. Los poliuretanos basados en MDI, se han nombrado utilizando “MDI” seguido del porcentaje de segmento rígido. Siendo en todos los casos, el polioliol y extendedor de cadena utilizados los mismos, se ha omitido hacer referencia a ellos en la nomenclatura.

En la tabla también se incluyen poliuretanos con 100 % masa de SR formado por HDI y BD y por MDI y BD. Es bien conocido, y se discute más adelante, que estas variaciones en la relación molar afectan considerablemente a las propiedades químico-físicas de los poliuretanos.

Tabla 2.2 Composición de los poliuretanos. Nomenclatura, contenido de SR y relación molar de los poliuretanos sintetizados.

Nomenclatura	Isocianato	Segmento rígido (%)	PCL- <i>b</i> -PC- <i>b</i> -PCL : BD : Isocianato
HDI10	HDI	10.3	4:1:5
HDI14	HDI	14.4	3:2:5
HDI17	HDI	17.4	1:1:2
HDI21	HDI	21.5	2:3:5
HDI25	HDI	25.3	1:2:3
HDI30	HDI	30	1:3:4
HDI40	HDI	40	2:9:11
HDI50	HDI	50	1:7:8
HDI80	HDI	80	1:31:32
HDI/BD	HDI	100	0:1:1
MDI30	MDI	30	1:2:3
MDI40	MDI	40	1:3:4
MDI50	MDI	50	1:5:6
MDI60	MDI	60	1:8:9
MDI/BD	MDI	100	0:1:1

2.4 CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE POLICONDENSACIÓN

El conocimiento de los parámetros cinéticos de un sistema reactivo es esencial en el diseño y preparación de poliuretanos y sus mezclas reactivas. La predicción del curado debe de realizarse en un amplio rango de temperaturas.

De cara a establecer los parámetros temperatura-tiempo óptimos para la formación del prepolímero se ha estudiado detalladamente la cinética del sistema reactivo PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL/HDI. La reacción se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas y se ha monitorizado mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La reacción se ha estudiado también mediante barridos dinámicos de DSC. En el estudio cinético de la reacción se han empleado tanto modelos autocatalíticos como métodos isoconversionales libres de modelo, los cuales también se han utilizado a efectos prácticos.

Con el fin de establecer los parámetros óptimos de temperatura-tiempo de la segunda etapa de la reacción de polimerización, ésta también ha sido estudiada mediante DSC.

2.4.1 Modelado de la cinética

Los modelos cinéticos desarrollados para el estudio de las reacciones de resinas epoxi termocurables mediante DSC han sido ampliamente utilizados^[9-16]. Recientemente, algunos trabajos han mostrado su aplicabilidad al estudio de la polimerización de sistemas poliuretano^[17-22]. Estos modelos también se han utilizado en el estudio cinético de transiciones sólido-sólido y transiciones gas^[23], curado de poliésteres insaturados^[24-26], transiciones alotrópicas^[27], curado de resinas de bonzoxazina^[28], curado de resinas fenólicas^[29] y reacciones de difusión controlada^[30], entre otras.

En la forma más simple, para la policondensación de poliuretano y utilizando la definición de conversión, $\alpha = 1 - [\text{NCO}]_t / [\text{NCO}]_0$, siendo $[\text{NCO}]_t$ y $[\text{NCO}]_0$ las concentraciones de diisocianato a un tiempo t de reacción y al comienzo de la misma, respectivamente, la velocidad de reacción puede ser descrita mediante una ecuación de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.1)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, $k(T)$ es una constante dependiente únicamente de la temperatura, y $f(\alpha)$ es una función de la conversión. $k(T)$ es normalmente descrita mediante la relación de Arrhenius:

$$k = A \exp[-E_a / RT] \quad (2.2)$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción, T la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases y A el factor pre-exponencial o de frecuencia, el cual proporciona una idea de la tendencia de asociación entre las moléculas que reaccionan. En las ecuaciones (2.1) y (2.2), se observa que cuanto mayor es A , más rápida es la reacción.

El valor de $f(\alpha)$ de la ecuación (2.1) se elige acorde con los datos experimentales, y está relacionada con los mecanismos de reacción. Se han propuesto muchas funciones para $f(\alpha)$, algunas de las cuales se analizan en la referencia [14]. Una de las funciones más ampliamente utilizada corresponde a una de orden n :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.3)$$

La sustitución de la ecuación (2.3) en (2.1) resulta en una ecuación que representa un mecanismo con máxima velocidad de reacción a $\alpha = 0$, es decir, al inicio de la reacción.

Otra función propuesta es la llamada ecuación de Prout-Tompkins^[31]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) describe un mecanismo autocatalítico con velocidad inicial igual a cero.

La combinación de las ecuaciones (2.3) y (2.4) en (2.1) es la llamada ecuación autocatalítica generalizada de Kamal-Sourour^[24]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.5)$$

donde n y m , son los órdenes de reacción, y k_1 y k_2 , son constantes cinéticas que pueden obtenerse a partir de datos isotermos de DSC mediante el método iterativo propuesto por Kenny^[32].

Una ecuación mecanística ampliamente utilizada para describir la reacción no catalizada externamente entre el alcohol, $-\text{OH}$, e isocianato, $-\text{NCO}$, es la llamada ecuación o modelo de Sato^[33]:

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = K_1 [\text{NCO}] [\text{OH}]^2 + K_2 [\text{NCO}] [\text{OH}] [\text{RNHCOOR}'] \quad (2.6)$$

la cual tiene en cuenta el efecto autocatalítico por asociación entre alcoholes y uretanos, $-\text{RNHCOOR}'$. Teniendo en cuenta la definición de conversión, la ecuación puede ser expresada de la siguiente forma^[34]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (2.7)$$

donde $k_1 = K_1/A_0^2$ y $k_2 = (K_2 - K_1)A_0^2$ son las constantes absolutas de reacción y $A_0^2 = [\text{NCO}]_0^2 = [\text{OH}]_0^2$.

Con el fin de comparar el comportamiento cinético del sistema poliuretano estudiado en este trabajo con los encontrados en la bibliografía, los cuales mayoritariamente se basan en la ecuación (2.7), se han utilizado éste y otros modelos. Los parámetros de la ecuación (2.5) se han calculado mediante el método iterativo propuesto por Kenny^[32].

2.4.1.1 Preparación de muestras y adquisición de datos.

Para el estudio cinético mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, se han preparado sándwiches conteniendo pequeñas cantidades de muestra reactiva entre pastillas de KBr. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro FT-IR Nicolet-Nexus provisto de una cámara de temperatura de la casa Specac. Los espectros se han obtenido promediando 20 barridos entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

La conversión de la reacción se ha calculado midiendo el área de la banda de vibración de tensión del grupo isocianato, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, a 2273 cm^{-1} , A_{NCO} , a diferentes tiempos de reacción y normalizándola respecto a la banda de vibración de tensión simétrica y asimétrica del grupo C-H comprendida en el intervalo 2950 y 2850 cm^{-1} , A_{ref} , la cual no varía significativamente con la conversión^[35]. Se ha asumido que la ley de Lambert-Beer se cumple para todos los grupos funcionales y que durante el avance de la reacción los cambios relativos a la absorptividad molar de la banda del grupo isocianato y de la banda de referencia son iguales.

De esta manera la conversión de isocianato se ha estimado mediante:

$$\alpha = 1 - \frac{(A_{\text{NCO}}/A_{\text{ref}})_t}{(A_{\text{NCO}}/A_{\text{ref}})_{t=0}} \quad (2.8)$$

Se han realizado medidas a 90, 110, 120, 130 y 140 °C.

Los barridos isotermos y dinámicos de DSC se han realizado utilizando un equipo Mettler Toledo DSC822° provisto de un brazo robótico y un refrigerador, en condiciones de atmósfera inerte de N_2 . Las medidas isotermas se han llevado a cabo a temperaturas comprendidas entre 90 °C y 140 °C. Las medidas dinámicas se han realizado empleando velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 30 y 40 °C min^{-1} en un rango de temperaturas entre 30 °C y 200 °C. La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo ha sido del orden de 5-10 mg.

En el análisis isoterma, se asume proporcionalidad directa entre el flujo de calor y la velocidad de reacción. La conversión correspondiente a cada tiempo de reacción, t , se ha calculado refiriendo el calor liberado hasta el tiempo t , ΔH_t , respecto al calor total de

reacción mediante la ecuación (2.9):

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}} \quad (2.9)$$

donde ΔH_{iso} es el calor liberado en el barrido isoterma, y ΔH_{res} es el calor residual medido dinámicamente después de cada medida isoterma con una velocidad de calentamiento de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. En todos los casos se han obtenido valores de calor residual muy pequeños, lo que indica que se alcanzaron conversiones elevadas en cada caso durante los ensayos isotermos.

El análisis de los productos de reacción se ha realizado mediante resonancia magnética nuclear (NMR) utilizando un espectrómetro Bruker 300 MHz. Las muestras se han disuelto en cloroformo deuterado (CDCl_3) en una concentración del 10 % masa. Los desplazamientos químicos de ^{13}C -NMR se han referenciado con respecto al tetrametilsilano (TMS) utilizado como patrón interno. Se han empleado las siguientes condiciones de ensayo: anchura de barrido = 18832 Hz, anchura de pulso = 5.5 microsegundos, retardo del pulso = 10 s, tiempo de adquisición = 1.75 s y número de puntos = 65500.

La Figura 2.3 muestra los resultados experimentales de la evolución de la reacción a diferentes temperaturas obtenidos mediante DSC (Figura 2.3a) y a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenidos mediante FT-IR (Figura 2.3b). La Figura 2.3c muestra la conversión calculada mediante las ecuaciones (2.8) y (2.9). Se observa una buena correlación entre ambas técnicas experimentales. Por lo tanto, la relación $\alpha(t,T)$ se ha considerado la misma mediante ambas técnicas y para el ulterior estudio cinético únicamente se han empleado datos obtenidos mediante DSC. La Figura 2.3d muestra un esquema de la reacción estudiada.

2.4.1.2 Resultados

El mecanismo y cinética de reacciones no catalizadas entre isocianatos y alcoholes, ha sido ampliamente investigado^[18,34,36-41]. Aunque en la mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía, la reacción se aproxima a una reacción de tercer orden ($n + m = 3$), en este trabajo se demuestra que para algunos sistemas hacen falta modelos mecanísticos más complejos que el de Sato.

En otros trabajos^[41], el efecto autocatalítico observado en algunos sistemas poliuretano se ha atribuido a los grupos alcohol y/o uretano presentes en el sistema reactivo y también al consumo de NCO mediante reacciones laterales, tales como la formación de alofanatos. La ausencia de reacciones laterales se ha estudiado mediante ^{13}C -NMR, a partir de los espectros del polioliol y del poliuretano formado, analizando la formación de grupos carbonilo de uretano, grupos alquilo unidos a carbonilo de uretano y la

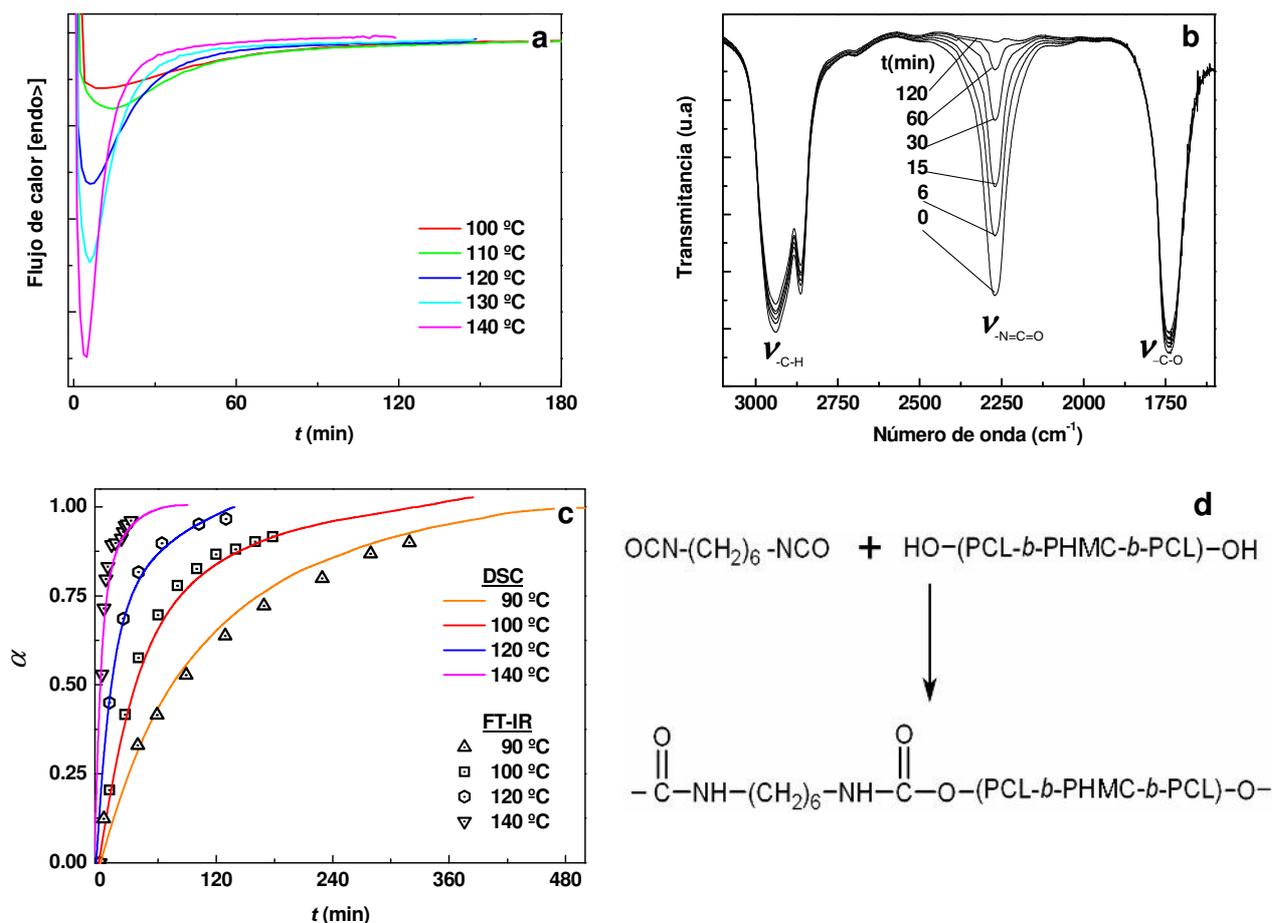


Figura 2.3 Caracterización cinética. a) Termogramas de calorimetría diferencial de barrido obtenidos en la formación del prepolímero de poliuretano. b) Espectros infrarrojos de transformada de Fourier obtenidos a 120 °C a diferentes tiempos de reacción. c) Conversión frente a tiempo obtenida tanto mediante DSC, líneas, como mediante FT-IR, símbolos. d) Esquema de la reacción estudiada.

desaparición de grupos alquílicos próximos al grupo hidroxilo del polioli. En la Figura 2.4a,b se indican los átomos de carbono del polioli y del uretano considerados en el análisis. La Figura 2.4c muestra un espectro ^{13}C -NMR de la región de carbonilo del polioli y de los poliuretanos curados a 120 °C y 140 °C. La Figura 2.4d corresponde a la región de carbonos alifáticos. La principal diferencia entre los espectros del poliuretano y el polioli es la desaparición del carbono C_1 a 64 ppm, correspondiente al carbono unido al grupo hidroxilo, C_2 a 33 ppm, correspondiente al carbono unido al carbono C_1 , la aparición de una banda de carbonilo de uretano, C_9 a 156 ppm, la aparición de una banda a 30 ppm, correspondiente al carbono del HDI unido al nitrógeno del grupo uretano, C_α , y la aparición de una banda a 41 ppm, correspondiente al carbono unido a C_α , C_β . Además, a 26 ppm se aprecia otra banda relacionada con la estructura del HDI, C_γ , correspondiente al carbono unido a C_β . Del análisis se concluye que en el rango de temperaturas estudiado no se dan reacciones laterales tales como formación de alofanato

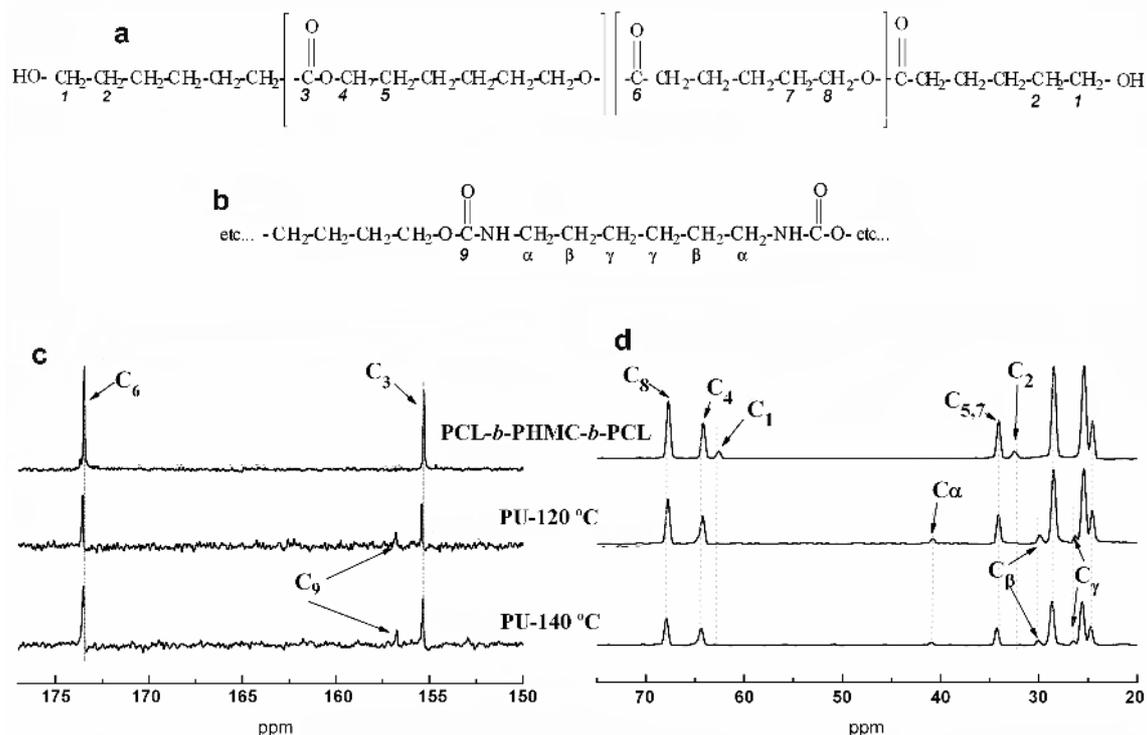


Figura 2.4 Formación de poliuretano. Átomos de carbono considerados en el análisis de ^{13}C -NMR del a) polirol y b) uretano. c) Región carbonilo de ^{13}C -NMR. d) Región alifática de ^{13}C -NMR.

o isocianuratos, siendo las reacciones que conducen a la formación de poliuretanos las que prevalecen.

En la Figura 2.3b se observa claramente la desaparición del la banda de tensión asimétrica del grupo isocianato a 2273 cm^{-1} como consecuencia de la reacción entre los grupos hidroxilo e isocianato. En los espectros de FT-IR obtenidos a diferentes temperaturas tampoco se han observado bandas atribuibles a la formación de alofanatos o isocianuratos en el rango comprendido entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, en concordancia con el análisis de ^{13}C -NMR.

La Figura 2.5a muestra la evolución de la velocidad de reacción con la conversión a diferentes temperaturas. Puede observarse que el sistema presenta una velocidad inicial distinta de cero y un valor de velocidad inicial que tampoco coincide con la velocidad máxima, por lo que el modelo común de orden n y las ecuaciones (2.3) y (2.4) no son aplicables.

Algunos estudios cinéticos encontrados en la bibliografía^[33,34,37-40] describen la cinética de formación de poliuretanos mediante el ajuste a una ecuación de tipo Kamal-Sorour con órdenes de reacción $n = 2$ y $m = 1$, tal y como se describe en las ecuaciones (2.6) y (2.7), que aplicado a las reacciones de formación de poliuretanos coincide con el modelo autocatalítico de Sato^[33]. A partir de los resultados obtenidos experimentalmente mediante DSC y la ecuación (2.7), utilizando un método de iteración Runge-Kutta, se

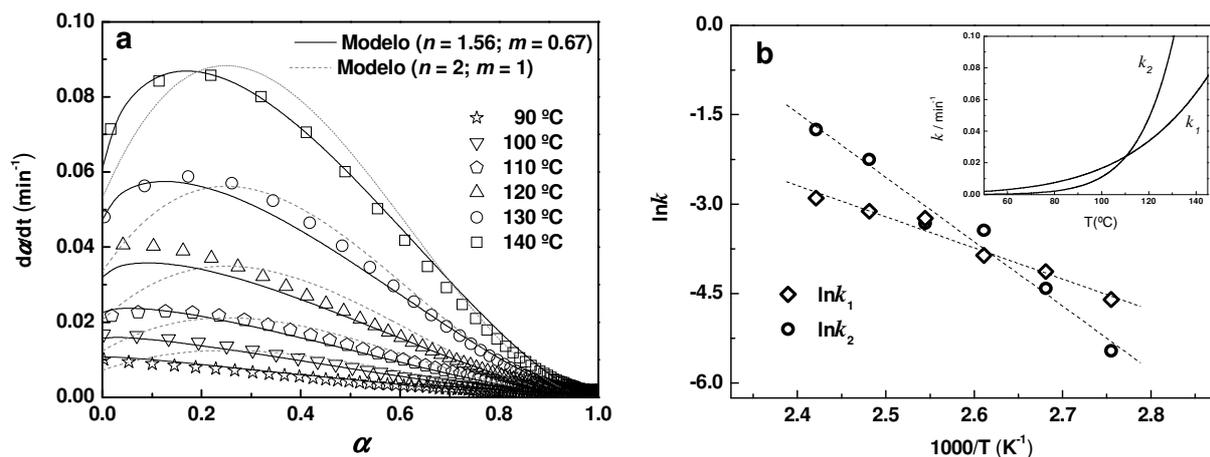


Figura 2.5 Modelos cinéticos y su comparación. a) Evolución de la velocidad de reacción con la conversión y temperatura. b) Representación de Arrhenius para las constantes cinéticas k_1 y k_2 , tal y como han sido calculadas a diferentes temperaturas. En el recuadro interior se representan las constantes cinéticas frente a la temperatura.

han obtenido las constantes absolutas k_1 y k_2 . Aunque este modelo ha sido utilizado por otros autores para describir reacciones equimoleculares entre alcoholes y diisocianatos alifáticos^[42] y aromáticos^[37], como puede verse en la Figura 2.5a el modelo no se ajusta a los resultados experimentales, pudiendo ser una de las razones el intervalo de temperaturas empleado, ligeramente superior a los empleados en bibliografía. Los órdenes de reacción se han obtenido mediante el método iterativo de Kenny^[32], asumiendo que $d\alpha/dt = k_1$ cuando $\alpha = 0$.

Como se muestra en la Figura 2.5, los datos experimentales se ajustan bien a un modelo del tipo Kamal-Sourour con $n = 1.56$ y $m = 0.67$. De acuerdo con estos resultados el orden global de la reacción, $m + n \approx 2$, se aproxima al reportado en la bibliografía para otros sistemas^[22,32], a diferencia del orden $m + n = 3$ del modelo de Sato.

La Figura 2.5b muestra la relación de Arrhenius para las constantes absolutas obtenidas por este método. Asumiendo una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius a partir de la pendiente de la representación de $\ln k$ vs. $1/T$, se han calculado las energías de activación para los procesos descritos por la ecuación 2.5.

La Tabla 2.3 recoge las constantes k_1 y k_2 obtenidas a cada temperatura. Al aumentar la temperatura de 90 °C a 140 °C la relación k_1/k_2 varía de 2.15 a 0.34 y $k_2 > k_1$ a temperaturas mayores que 110 °C, siendo el efecto autocatalítico más notable a temperaturas elevadas. Además, un valor de m inferior a la unidad, indica que la autocatálisis es el mecanismo que más contribuye en la velocidad de reacción.

Los resultados obtenidos en los ensayos isoterms se han comparado con los predichos por el modelo de Kamal-Sourour con $n = 3/2$ y $m = 1/2$. Las diferentes ecuaciones diferenciales correspondientes a cada temperatura se han integrado numéricamente

Tabla 2.3 Resultados de la iteración. Constantes cinéticas para la reacción estudiada.

T (°C)	n = 1.56			m = 0.67		
	k ₁ (10 ² min ⁻¹)	E _{a1} (kJ mol ⁻¹)	A ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (10 ² min ⁻¹)	E _{a2} (kJ mol ⁻¹)	A ₂ (min ⁻¹)
90	1.05			0.50		
100	1.58			1.11		
110	2.26	43.5	1.9 x 10 ⁴	2.37	89.8	4.2 x 10 ¹⁰
120	3.26			4.85		
130	4.40			9.53		
140	6.03			18.38		

obteniéndose los valores de tiempo correspondientes a cada valor de conversión. Las curvas que se muestran en la Figura 2.6 se han representado considerando un número de tiempos elevado. También se representan los valores experimentales obtenidos mediante DSC (símbolos). Como puede observarse, el ajuste es muy bueno para todo el rango de temperaturas y conversiones. En la Tabla 2.3 también se muestran los factores de frecuencia para las vías de reacción no catalizada, A₁, y autocatalizada, A₂. Los valores siguen la secuencia A₁ < A₂ < 10¹⁴ min⁻¹, lo cual está de acuerdo con la teoría general de la cinética de reacción, ya que la polimerización es un proceso en el que la entropía disminuye a lo largo de la reacción^[43]. Aunque los valores A₂ >> A₁ indican que las asociaciones más probables son las del grupo uretano, la mayor energía de activación obtenida para la autocatálisis dificulta esta vía de reacción hasta cierta temperatura a partir de la cual se resta importancia al valor entálpico de la transición frente al aumento

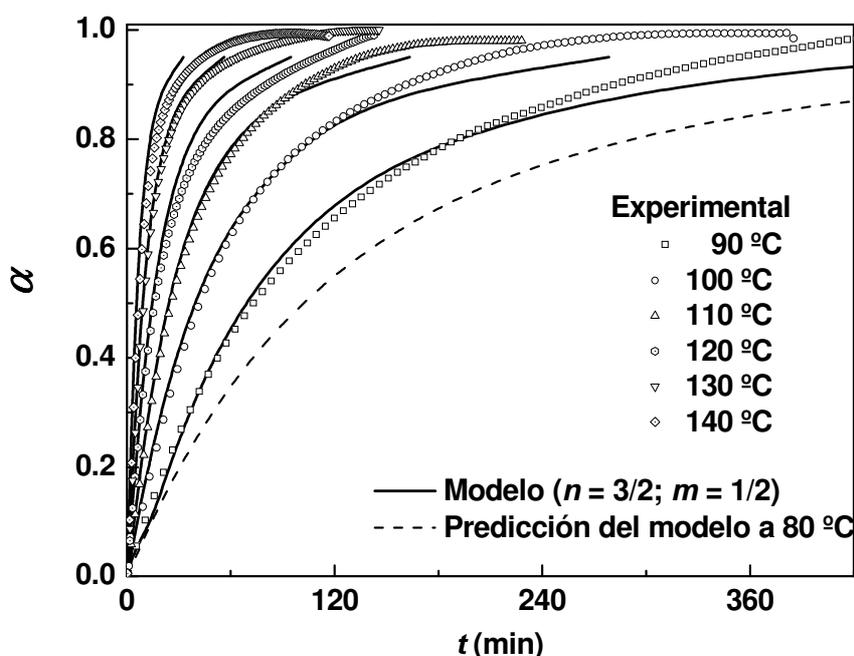


Figura 2.6 Ajuste y predicción del modelo. Valores experimentales (símbolos) obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y valores predichos por el modelo con $n = 3/2$ y $m = 1/2$ (líneas). La línea a trazos indica la predicción del modelo a 80 °C.

de colisiones. Esto se explica más adelante teniendo en cuenta consideraciones termodinámicas. Los valores de energías de activación presentados en este trabajo son mayores que los encontrados en la bibliografía para sistemas con diisocianatos aromáticos y polioles con masa molecular similar^[37], lo cual indica una menor reactividad de los diisocianatos alifáticos. En cualquier caso, las energías de activación obtenidas para las reacciones autocatalizadas por uretano son mayores. Esta tendencia también sigue la tendencia reportada por otros autores ($k_{\text{aromático}} > k_{\text{alifático}}$, $E_{a, \text{aromático}} < E_{a, \text{alifático}}$, y $E_{a,2} > E_{a,1}$)^[37-41].

2.4.2 Métodos isoconversionales libres de modelo

La ventaja del análisis de datos cinéticos utilizando métodos isoconversionales o libres de modelo es que no asumen ningún modelo o mecanismo de antemano, y por lo tanto son capaces de predecir reacciones muy complicadas a diferentes rangos de temperaturas. Vyazovkin y Sbirrazzuoli^[9-11] han desarrollado estos métodos y también existen buenas revisiones bibliográficas^[44-46].

En estos métodos se asume que el mecanismo de reacción no varía con la temperatura o la velocidad de calentamiento. El principio isoconversional es que en teoría las constantes cinéticas a una determinada conversión, son únicamente función de la temperatura.

Los métodos isoconversionales no proporcionan detalles cinéticos. Describen la cinética con un valor de energía de activación promedio, función de la conversión y temperatura^[44]. Por lo tanto asumen que la velocidad de reacción se puede expresar como un producto función de la temperatura y conversión, similar a la ecuación (2.1).

2.4.2.1 Métodos isoconversionales isoterms

Estos métodos utilizan resultados de curado isoterma a diferentes temperaturas.

2.4.2.1.1 Método diferencial o de Friedman^[47]

Este método está basado en la forma logarítmica de la ecuación (2.1):

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11)$$

La pendiente del ajuste lineal de la representación de $\ln(d\alpha/dt)$ vs. $1/T$ para un valor determinado de α , permite el cálculo de E_a .

2.4.2.1.2 Método integral

Asumiendo que $k(T)$ tiene una dependencia de tipo Arrhenius, este método emplea la forma integral de la ecuación (2.1) sobre un rango de conversión $\langle 0, \alpha \rangle$:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = At_{\alpha} \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (2.12)$$

donde $g(\alpha)$ es una función indeterminada de la conversión, y t_{α} es el tiempo requerido para alcanzar una conversión α a una temperatura T . Tomando logaritmos de la ecuación (2.12):

$$\ln(t_{\alpha}) = \ln \frac{g(\alpha)}{A} + \frac{E_a}{RT} \quad (2.13)$$

La pendiente del ajuste lineal de la representación de $\ln(t_{\alpha})$ vs. $1/T$ para un valor de conversión determinada, permite calcular la energía de activación para esa conversión particular. De la intersección con el origen se puede obtener el valor $g(\alpha)/A$ para cada conversión, asumiendo que es independiente de la temperatura. Utilizando la ecuación (2.13) y el par de valores $[E_a, g(\alpha)/A]_{\alpha}$ para cada conversión, se puede calcular el tiempo requerido para alcanzar esa conversión a cualquier otra temperatura.

Tal y como ha sido demostrado por otros autores^[44,45], este método es una aproximación por el hecho de considerar un valor constante de E_a en la integración de la ecuación (2.12). Recientemente Vyazovkin *et al*^[48] utilizando un procedimiento numérico para resolver la integral (2.12), han propuesto un método mediante el cual la energía de activación no es promediada en el rango de integración.

2.4.2.1.3. Resultados

Los métodos integral y de Friedman se han utilizado para calcular las energías de activación a diferentes conversiones, así como para obtener las correspondientes curvas de α vs. t y $d\alpha/dt$ vs. t , respectivamente. Las energías de activación se han calculado a partir de las pendientes para cada conversión. El método de Friedman se ha aplicado como sigue: primeramente se han calculado los pares $A_{\alpha} = A f(\alpha)$, $B_{\alpha} = E_a/R$ para cada conversión. Estos valores se han empleado para dibujar las curvas correspondientes a cada temperatura utilizando la forma no-logarítmica de la ecuación (2.11).

Las curvas resultantes junto con los datos experimentales y con el modelo de Kamal-Sourour, utilizando los valores de la iteración, se muestran en la Figura 2.7a. El procedimiento seguido para representar las curvas de conversión frente tiempo utilizando el método integral ha sido el siguiente: primeramente se han calculado los pares $A_\alpha = A/g(\alpha)$, $B(\alpha) = E_a(\alpha)/R$, para diferentes conversiones (Figura 2.7b). A continuación estos valores se han introducido en la ecuación (2.13) permitiendo calcular los tiempos, t_α , requeridos para alcanzar una conversión α , a diferentes temperaturas T . En la Figura 2.7c se muestra la dependencia con la conversión de las energías de activación, calculadas por ambos métodos y se comparan con el valor de energías de activación promedio obtenido mediante factores de desplazamiento de curvas isotermas en la representación de α vs. $\ln(t)$ para obtener la curva maestra. Estos factores

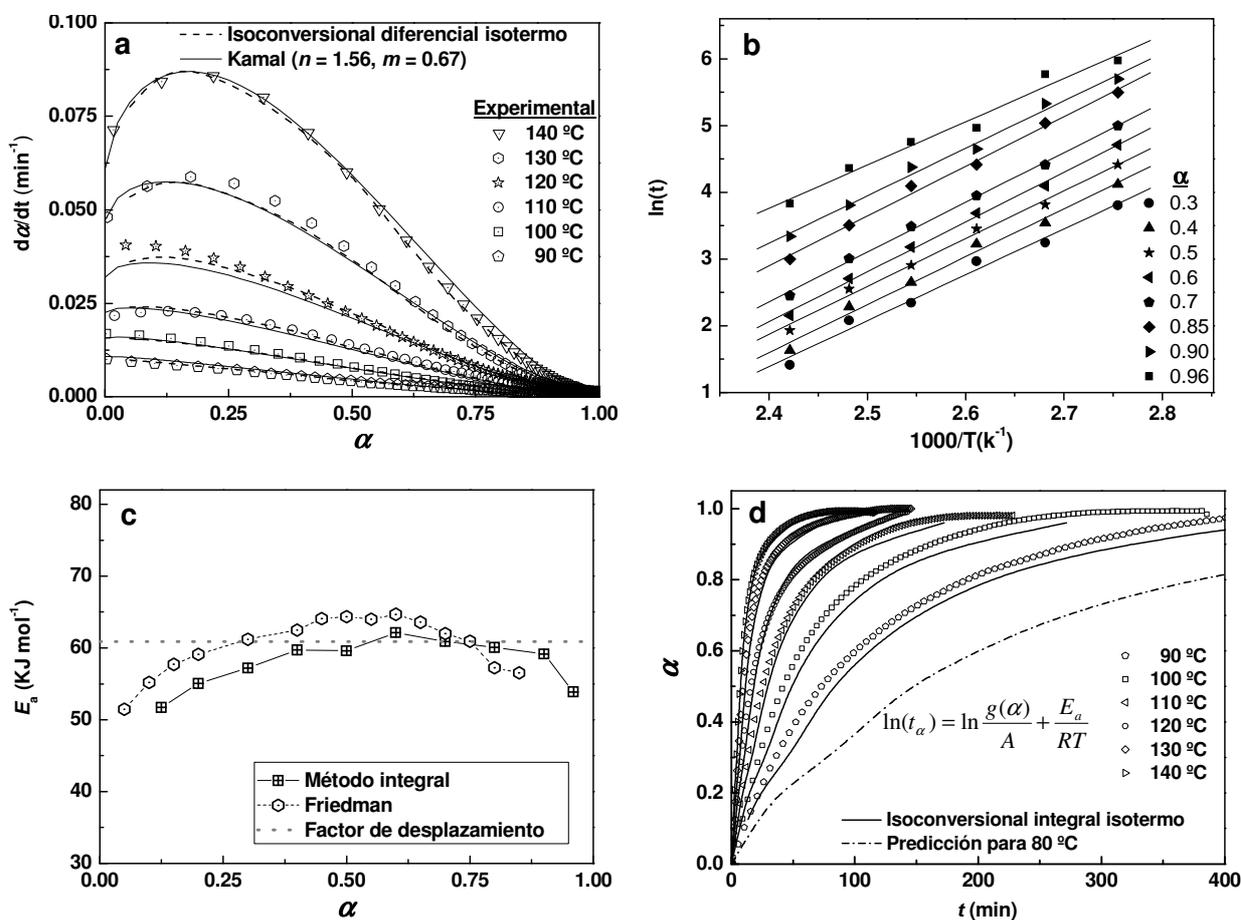


Figura 2.7 Aplicación de los método isoconversionales isotermos y comparación con los modelos. a) Comparación del modelo de Kamal-Sourour con el método diferencial o de Friedman (línea discontinua) y con valores experimentales (símbolos). b) Representación de $\ln(t)$ vs. $1/T$ para el cálculo de las energías de activación a cada conversión aplicando el método integral isotermo. c) Patrones de energías de activación vs. α obtenidas por el método integral (cuadrados) y por el método diferencial o de Friedman (hexágonos), junto con el valor obtenido mediante factores de desplazamiento (línea punteada). d) Conversión vs. tiempo, utilizando el método isoconversional integral (líneas sólidas) junto con los datos experimentales (símbolos), y una predicción para 80 °C (línea discontinua-punteada).

representados frente a $1/T$ proporcionan un valor promedio de la energía de activación^[49]. La tendencia convexa de $E_a(\alpha)$ vs. α mostrada en la Figura 2.7c es característica de procesos autocatalíticos con régimen de difusión en sus etapas avanzadas^[10].

Como ya se ha mencionado, mediante este método en la integración de la ecuación (2.12) se comete un error^[44-48] al considerar una energía de activación promediada en el rango $\langle 0, \alpha \rangle$. A pesar de ello, a la hora de comparar las curvas predichas con los valores experimentales de la Figura 2.7d, este método proporciona errores menores del 4 % para el presente sistema. Este método también se ha utilizado para predecir el curado a 80 °C, tal y como se muestra en la Figura 2.7d.

2.4.2.2 Métodos isoconversionales dinámicos

Estos métodos se basan en datos de curados a diferentes velocidades de calentamiento.

2.4.2.2.1 Método diferencial o de Friedman

En condiciones no isotermas la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A f(\alpha) \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (2.13)$$

donde β es la velocidad de calentamiento y T la temperatura absoluta.

Tomando logaritmos, obtenemos la ecuación (2.14):

$$\ln \beta_i \frac{d\alpha}{dT} = \ln A f(\alpha) - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (2.14)$$

donde T_α es la temperatura a la cual el sistema alcanza una conversión de α , y β_i es una velocidad de calentamiento establecida. Para un valor de α constante, el ajuste lineal de la representación de $\ln \beta_i (d\alpha/dT)$ vs. $1/T_\alpha$ permite el cálculo de la energía de activación para esa conversión particular.

2.4.2.2.2 Métodos integrales

Estos métodos se basan en la integración de la ecuación (2.13):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (2.15)$$

donde $x = E_a/RT$ y $p(x)$ es la llamada integral de temperatura o integral exponencial, la cual no puede ser calculada exactamente^[44-48]. Los métodos integrales difieren en la aproximación empleada para resolver esta integral. Una de ellas es la propuesta por Flynn y Wall^[50], y Ozawa^[51], la cual se basa en la aproximación de Doyle^[52]:

$$\ln p(x) = -5.331 - 1.052x \quad (2.16)$$

Tomando logaritmos en (2.15) y sustituyendo en la ecuación (2.16) se llega a:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (2.17)$$

Para una conversión constante, la representación de $\ln \beta$ vs. $1/T$, a diferentes velocidades de calentamiento, proporciona una línea recta de cuya pendiente se calcula E_a . Este método es conocido como el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

En el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), la expresión de $p(x)$ se expresa utilizando la aproximación de Coats-Redfern^[53]:

$$p(x) \cong \frac{\exp[-x]}{x^2} \quad (2.18)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.15) y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) \cong \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.19)$$

La pendiente del ajuste lineal de la representación de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$, para una conversión constante, permite calcular el valor de E_a a esa conversión.

En este trabajo se han aplicado los métodos isotermos y dinámicos presentados.

2.4.2.2.3 Resultados

Se han realizado curados dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento tal y como se explica en el apartado 2.4.1.1. El objetivo de este trabajo ha sido predecir el patrón isoterma a partir de datos dinámicos. La dependencia $E_a(\alpha)$ se ha obtenido aplicando los métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose. La Figura 2.8a muestra los patrones $E_a(\alpha)$ resultantes de estos métodos. La relación isoterma $\alpha(t)$ a partir de datos dinámicos se ha obtenido empleando la relación propuesta por Vyazovkin y Lesnikovich^[10,54]. De acuerdo con este método, para una conversión dada, la integral $g(\alpha)$, previamente definida en la ecuaciones (2.12) y (2.15), ha de ser igual en los métodos isotermos y dinámicos.

Igualando las ecuaciones (2.12) y (2.15), se obtiene la ecuación (2.20):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A t_\alpha \exp\left[\frac{-E_a}{RT_0}\right] = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left[\frac{-E_a}{RT_\alpha}\right] dT \quad (2.20)$$

donde T_α es la temperatura a la cual se alcanza la conversión en las medida dinámica, T_0 es la temperatura a la que se quiere predecir la relación $\alpha(t)$ y t_α es el tiempo necesario para alcanzar una conversión α a la temperatura T_0 . A partir del miembro de la derecha de la ecuación (2.20) y utilizando la, previamente mencionada, aproximación de

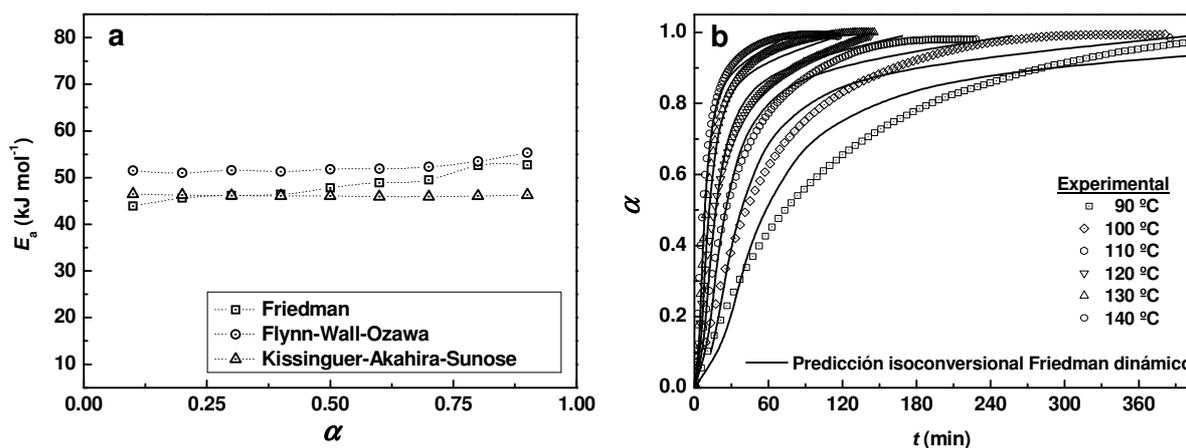


Figura 2.8 Métodos isoconversionales dinámicos. a) Energías de activación en función de la conversión calculadas mediante los métodos de Friedman (cuadrados), Flynn-Wall-Ozawa (círculos) y Kissinger-Akahira-Sunose (triángulos). b) Conversión a diferentes temperaturas empleando la dependencia $E(\alpha)$ obtenida por Friedman en la ecuación (2.21) (líneas sólidas), junto con los datos experimentales (símbolos) a las temperaturas indicadas.

Coats-Redfern, se obtiene la ecuación (2.21):

$$t_{\alpha} = \frac{R T_{\alpha}^2}{\beta E_{a\alpha}} \exp \left[\frac{E_{a\alpha}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) \right] \quad (2.21)$$

Conociendo los pares $E_{a\alpha}, T_{\alpha}$, se puede calcular el tiempo t_{α} necesario para alcanzar los valores de conversión a la temperatura T_0 .

Utilizando la dependencia $E_a(\alpha)$ obtenida por Friedman se han calculado una serie de valores de t_{α} para diferentes conversiones y temperaturas. El método de Friedman se ajusta mejor a los datos experimentales y su predicción se muestra en la Figura 2.8b. La desviación observada a valores intermedios de conversión se atribuye a las altas velocidades de calentamiento empleadas en los ensayos dinámicos, lo cual puede producir una desviación mayor del carácter isoterma de la reacción. Otro factor a tener en cuenta a la hora de explicar esta desviación, es la diferencia observada en la dependencia de $E_a(\alpha)$ con la conversión, obtenida mediante los métodos isotermos y dinámicos. Otra razón puede ser que el factor pre-exponencial utilizado en el cálculo de $E_a(\alpha)$ ha sido considerado ser independiente de la temperatura^[55].

2.4.3 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico resulta muy útil en la comprensión del mecanismo autocatalítico de la reacción de formación de uretano. En el estudio cinético previo, en el cálculo de las constantes cinéticas mediante el método iterativo, se ha utilizado un factor pre-exponencial independiente de la temperatura. En este apartado se presenta el estudio cualitativo realizado considerando factores dependientes de la temperatura.

La teoría de Wynne-Jones-Eyring-Evans^[43,56] presenta un factor pre-exponencial dependiente de la temperatura, de modo que la constante cinética se expresa de la forma:

$$k = \frac{k_B T^n}{h} \exp \left[N + \frac{\Delta S^{\#}}{R} \right] \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (2.22)$$

donde k_B y h son las constantes de Boltzman y Planck, respectivamente, N es la llamada molecularidad, $\Delta S^{\#}$ es la entropía de activación y $E_a = \Delta H^{\#} + NRT$, una función de la entalpía de activación, $\Delta H^{\#}$, y la molecularidad. Para la constante clásica de Arrhenius, $N = 0$. N toma valores de 1 en reacciones que tienen lugar en estado líquido^[43]. Por lo tanto asumiendo $N = 1$ y representando $\ln(k/T)$ vs. $1/T$, se obtienen valores de $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ de la pendiente y ordenada en el origen, respectivamente.

La Tabla 2.4 presenta los valores de las entalpías y entropías de activación para el sistema poliuretano en base a HDI, calculadas a partir de las constantes absolutas de reacción obtenidas mediante la iteración de la ecuación (2.5). De esta manera se han obtenido los pares de entalpía y entropía de activación para la reacción no-catalizada, $\Delta H^{\#}_1$ y $\Delta S^{\#}_1$, así como para la reacción autocatalizada, $\Delta H^{\#}_2$ y $\Delta S^{\#}_2$. En el análisis de los resultados es interesante considerar la definición de variación de entropía, $\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$. Considerando un estado entrópico inicial similar tanto para la reacción no-catalizada como para la autocatalizada (cuando las moléculas están muy separadas unas de otras), un valor de entropía de activación menor de la reacción no catalizada, $\Delta S^{\#}_1$, sugiere que el estado final asociado al proceso no-catalizado es más ordenado, indicando que está desfavorecido desde el punto de vista termodinámico. Este hecho hace que este proceso esté incluso más desfavorecido al aumentar la temperatura.

Tabla 2.4 Resultados termodinámicos. Parámetros de activación calculados de acuerdo con la ecuación de Wynne-Jones-Eyring-Evans, para los mecanismos no catalizados y autocatalizados del sistema reactivo PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL/HDI.

Mecanismo de reacción	$\Delta H^{\#}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\#}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>No catalizada</i>	40.2	-173.5
<i>Autocatalizada</i>	86.7	-52.1

Los valores de entropías de activación negativos proporcionan información acerca de la importancia de la asociación de los reactivos en la etapa previa a la reacción^[43,57], respaldando por lo tanto, el mecanismo autocatalítico para los sistemas de poliuretano.

Los valores de energías de activación obtenidos para el sistema estudiado, diisocianato alifático, son mayores que los encontrados en la bibliografía para diisocianatos aromáticos y puede ser explicado teniendo en cuenta aspectos termodinámicos. Así, algunos autores^[33,38] han señalado que debido a la conjugación entre el anillo aromático y el grupo NCO se forma un complejo activado más estable, por lo que estos isocianatos presentan mayor tendencia a asociarse, dando lugar a mayores constantes cinéticas.

2.5 NANO/MICROESCTRUCTURA DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS

La versatilidad de los poliuretanos segmentados se debe, en gran parte, a la estructura nano/microseparada en fases^[58], representada en la Figura 1.2 de la Introducción, que estos materiales presentan. Los dominios rígidos, generalmente formados por la unión de moléculas de diisocianato y extendedor de cadena, actúan como puntos de entrecruzamiento térmicamente reversibles, así como refuerzo de la fase flexible. Los

dominios flexibles, generalmente proporcionan elasticidad y ductilidad al material, y controlan las propiedades de los poliuretanos a bajas temperaturas, por ejemplo la susceptibilidad a la degradación^[1,59].

Los puentes de hidrógeno, así como la composición de las microfases, son parámetros importantes a la hora de diseñar materiales bioestables o susceptibles a la biodegradación. La distribución de enlaces por puente de hidrógeno ha resultado ser un factor importante a la hora de determinar la susceptibilidad a la degradación hidrolítica. Tang *et al*^[6] proponen el siguiente orden para la susceptibilidad hidrolítica de los diferentes carbonilos presentes en un poliuretano elastomérico: carbonatos libre > uretanos libres > carbonatos enlazados por puentes de hidrógeno > uretanos enlazados por puentes de hidrógeno. De ahí que el conocimiento de la distribución de enlaces por puente de hidrógeno en un poliuretano, resulte fundamental a la hora de diseñar materiales con una velocidad de degradación controlada.

De cara a diseñar las propiedades de un material, además del conocimiento de la distribución de enlaces por puentes de hidrógeno, el estudio de la nano/microseparación de fases en los poliuretanos, en función de las propiedades físicas y químicas de sus precursores, es de suma importancia. Sung *et al*^[60] mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) han encontrado que los poliuretanos basados en diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI) y polioles de tipo poliéter, dan lugar a estructuras más separadas en fases y asociadas por puentes de hidrógeno que sus homólogos en base a diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI). Li *et al*^[61] mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y DSC han comparado la movilidad de dos segmentos rígidos, HDI/BD y MDI/BD, de poliuretanos basados en poliéster, y han encontrado que los primeros tienen mayor movilidad que los segundos. Paralelamente, también han observado que la viscosidad de los sistemas sigue la tendencia inversa, esto es, los sistemas basados en HDI presentan menores viscosidades que los basados en MDI. Recientemente, Yilgor *et al*^[62], han estudiado el efecto de la simetría del diisocianato en la microestructura del poliuretano y en la cinética de separación de fases. Han comparado cuatro sistemas, dos diisocianatos aromáticos, diisocianato de 1,4-fenileno (PPDI) y MDI, y sus homólogos alifáticos, diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI) y diisocianato bis(4-ciclohexil)metano (HMDI). De su trabajo se concluye que los poliuretanos basados en el diisocianato alifático CHDI se separan en fases más y más rápidamente que los basados en PPDI, sugiriendo que la aromaticidad del diisocianato influye en la microestructura final del poliuretano.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la nano/microestructura y distribución de enlaces de hidrógenos de los poliuretanos sintetizados en base a los segmentos rígidos HDI/BD y MDI/BD con segmentos flexibles de (PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL), mediante técnicas de análisis como DSC, FT-IR, AFM y ángulo de contacto (“*Contact Angle*”, CA).

2.5.1 Preparación de muestras y adquisición de datos

Las muestras para el análisis por FT-IR se han preparado disolviendo los poliuretanos en tetrahidrofurano (THF), depositando gotas de estas soluciones sobre pastillas de KBr y dejando luego evaporar el THF. Los espectros no muestran ninguna señal asociada al disolvente residual. En la adquisición de los espectros, se ha utilizado un espectrómetro Nicolet-Nexus-FT-IR, provisto de una cámara de control de temperatura (Specac). Los espectros de las muestras se han obtenido a temperatura ambiente promediando un total de 40 barridos entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

La región correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo de los diferentes poliuretanos se ha resuelto en cuatro picos Gaussianos utilizando el programa Origin-Pro-7.0 con una anchura de 20 cm^{-1} a media altura de pico.

Los barridos de DSC por encima de 0 °C se han realizado utilizando un DSC822^e Mettler Toledo provisto de un sistema de enfriamiento. Se han utilizado cápsulas de aluminio y cantidades de muestra comprendidas entre 5 y 10 mg. Se han realizado barridos de temperatura desde 0 °C hasta 220 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C min^{-1} . Los barridos por debajo de la temperatura ambiente se han llevado a cabo en un equipo Perking Elmer provisto de un sistema de enfriamiento en base a nitrógeno líquido. Se han empleado masas de entre 5 y 10 mg, y los barridos se han realizado desde -100 °C a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 40 °C min^{-1} .

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas se han adquirido mediante el modo de contacto intermitente (“*tapping*”) tanto sobre films depositados por solución como sobre superficies de rotura criogénica.

La dureza de los poliuretanos se ha medido utilizando un equipo DuroTECH modelo M202 siguiendo la norma Shore D.

La medida óptica de ángulos de contacto estáticos se ha llevado a cabo utilizando gotas de 3 μL de agua desionizada, depositadas sobre los diferentes poliuretanos, y utilizando un equipo Dataphysics Contact Angle System, modelo OCA Series 1. Las medidas se han realizado en aire y a temperatura ambiente.

2.5.2 Resultados

2.5.2.1 Análisis FT-IR

El análisis de la separación de fases mediante FT-IR es algo extendido en los poliuretanos^[60,63-65] así como en las poliamidas^[66]. Los poliuretanos basados en poliéter presentan dos absorciones de carbonilo características, una correspondiente a grupos uretanos asociados por puentes de hidrógeno y otra correspondiente a uretanos libres. Aunque existen estudios de FT-IR con poliuretanos basados el poliéster^[67], no se han

encontrado trabajos en los que se aplica la deconvolución de absorciones de FT-IR en el estudio de poliuretanos basados en poli(carbonato-co-éster)dioles. En este trabajo se han analizado tres tipos de carbonilo diferentes, éster, carbonato y uretano, y sus correspondientes especies asociadas por puentes de hidrógeno. La resolución de las bandas éster y carbonato no ha sido posible y se han agrupado en un mismo pico. Tampoco se han diferenciado entre ésteres y carbonatos asociados por puentes de hidrógeno y se han analizado conjuntamente como parte de la estructura del segmento flexible. Por lo tanto en el análisis se han empleado un total de cuatro picos cuyas características se listan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Bandas FT-IR de carbonilo. Número de onda y asignación de las diferentes bandas.

Banda	Pico (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Asignación
I	1741	δ^- 	Carbonatos libres + ésteres libres
II	1720		Carbonatos asociados + ésteres asociados
III	1700	δ^+ 	Uretanos libres
IV	1685		Uretanos asociados

Las Figuras 2.9a-d muestran la región de carbonilo de espectros de poliuretanos basados en HDI con 10, 17, 30 y 40 % masa de segmento rígido. Los picos se han resuelto en bandas Gaussianas utilizando los picos de la Tabla 2.5 como referencia. Como se observa, la banda IV, correspondiente a carbonilos uretanos asociados, aumenta con el contenido de segmento rígido, mientras que la banda III, asociada a uretanos libres, disminuye. La relación entre las dos bandas puede ser utilizada para calcular la fracción de carbonilos de uretano asociados por puentes de hidrógeno, X_b . Para ello, es necesario tener en cuenta las diferencias existentes entre los coeficientes de absorción de carbonilos de uretano libres, ϵ_f , y de los carbonilos de uretano asociado por puentes de hidrógeno, ϵ_b . La medida de la relación entre coeficientes de extinción molar, $k' = \epsilon_b/\epsilon_f$, ha sido objeto de estudio de varios investigadores^[68-74] y algunos de sus resultados se listan en la Tabla 2.6. En este trabajo se han empleado los valores obtenidos por Spencer *et al*^[68], también utilizados por Wang y Cooper^[75], de $k' = 1.2$. Considerando al material isotrópico la relación de absorbancias viene dada por:

$$\frac{A_b}{A_f} = \left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_f} \right) \frac{X_b}{1 - X_b} = k' \frac{X_b}{1 - X_b} \tag{2.23}$$

siendo A_b la absorbancia de carbonilos de uretano asociados por puentes de hidrógeno, A_f la absorbancia de carbonilos de uretanos libres.

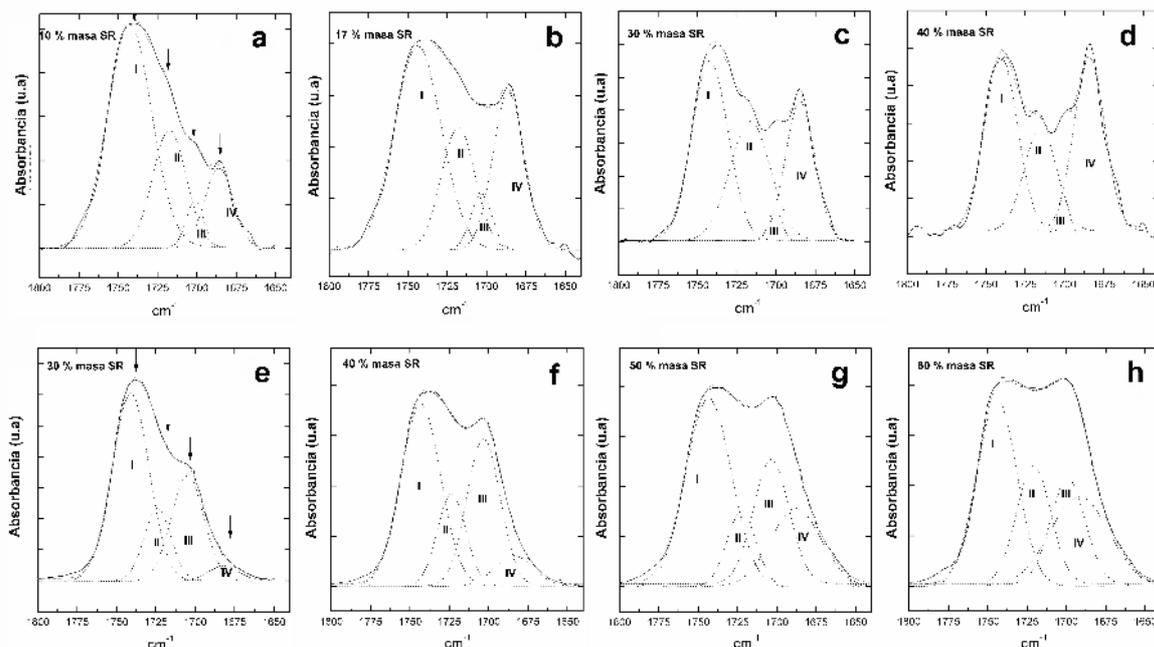


Figura 2.9 Análisis FT-IR de la microestructura. Espectros de poliuretanos con diferente contenido de segmento rígido basados en (a-d) HDI y (e-h) MDI.

A partir de la ecuación (2.23) la fracción X_b puede expresarse:

$$X_b = \frac{A_b}{k'A_f + A_b} \quad (2.24)$$

Los espectros FT-IR de la región de carbonilo de poliuretanos basados en MDI con 30, 40, 50 y 60 % masa de segmento rígido se muestran en las Figuras 2.9e-h. La diferencia que se observa respecto a los espectros de los poliuretanos basados en HDI es que las bandas de los poliuretanos basados en HDI son más agudas que las de los basados en MDI. Este hecho se puede relacionar con una mayor monodispersidad de las especies asociadas por puentes de hidrógeno en el caso de los poliuretanos basados en HDI. Otra diferencia es la débil absorción que presentan los poliuretanos basados en MDI en la región de carbonilo de uretano asociados por puentes de hidrógeno, alrededor de 1685 cm^{-1} , incluso a altos contenidos de segmento rígido.

La ecuación composicional propuesta por Sung *et al*^[60], la cual supone que la mayor parte de los carbonilos de uretano asociados por puentes de hidrógeno pertenecen a la fase rígida, puede utilizarse en la determinación cuantitativa de la composición segmental en cada una de las fases:

$$W_2 = \frac{(1 - X_b)f}{[(1 - X_b)f + (1 - f)]} \quad (2.25)$$

siendo W'_2 la fracción de segmento rígido en la fase flexible y f la fracción de segmento rígido en el poliuretano. A partir de estas definiciones puede obtenerse la fracción de segmento rígido presente en la fase flexible, W'_2/f .

Tabla 2.6 Relación de coeficientes de extinción molar. Valores de k' encontrados en la literatura.

Autores	$k'(\epsilon_b/\epsilon_f)$	Ref.
Spencer <i>et al</i>	1.2	[20]
Coleman <i>et al</i>	1.5 - 1.7	[21]
Senich <i>et al</i>	1.05 ± 0.15	[22]
Meuse <i>et al</i>	1.0 - 1.05	[23]
Pimentel <i>et al</i>	1.0 - 1.3	[24]
Boobyerd <i>et al</i>	1.0 - 1.3	[25]
Barrow <i>et al</i>	1.0 - 1.3	[26]

En la Tabla 2.7 se presentan los valores X_b , W'_2 y W'_2/f , calculados a partir de las áreas A_b y A_f obtenidas de la integración de las bandas resueltas de los espectros de los poliuretanos basados en HDI y MDI. Los altos valores de X_b , y los bajos valores de W'_2 y W'_2/f de los PU basados en HDI indican una alta tendencia de estos sistemas a la separación de fases en contraposición a los sistemas basados en MDI. Wang y Cooper^[75] reportan un valor de $X_b = 0.41$ para la fracción de carbonilos de uretano asociados por puentes de hidrógeno de poliuretanos basados en poliéter de 2000 g mol^{-1} , TDI, etilendiamina (EA) como extendedor de cadena, al cual se le atribuye una mayor capacidad de separación en fases que los dioles^[76], y con un contenido de segmento rígido del 46.5 % masa. En el presente trabajo, sin embargo, con un sistema basado en HDI, un polioliol de la misma masa molecular, BD como extendedor de cadena y con un contenido de 40 % masa de segmento rígido, se ha obtenido un valor de $X_b = 0.90$, lo que indica una mayor tendencia a la separación de fases.

Comparando los valores de la Tabla 2.7 para los sistemas basados en HDI y MDI se aprecia una mayor tendencia a la separación de fases de los poliuretanos basados en HDI. También se observa que la tendencia a la separación de fases del sistema basado en MDI/BD como segmento rígido es menor que la obtenida por Wang y Cooper, para poliuretanos con TDI/EA como segmento rígido. Esta diferencia en la separación de fases entre los segmentos MDI/BD y TDI/EA se asocia con la mayor tendencia a la separación de fases de los sistemas basados en extendedores de tipo amina, tal y como se ha mencionado en la Introducción.

2.5.2.2 Caracterización térmica por DSC.

En la Figura 2.10 se presentan los termogramas de DSC obtenidos para los diferentes poliuretanos en el rango de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 2.10a se muestran los

Tabla 2.7 Composición de microdominios obtenida por FT-IR. Características composicionales de los microdominios de poliuretanos basados en HDI y MDI obtenidas por FT-IR.

Material	Polidiol : BD : Isocianato	f	X_b	W'_2	W'_2/f
HDI-10	4 : 1 : 5	0.10	0.70	0.03	0.30
HDI-17	1 : 1 : 2	0.17	0.77	0.04	0.23
HDI-30	1 : 3 : 4	0.30	0.86	0.06	0.20
HDI-40	1 : 4 : 5	0.40	0.90	0.06	0.15
HDI-80	1 : 31 : 32	0.80	0.94	0.19	0.24
MDI-30	1 : 2 : 3	0.30	0.10	0.28	0.93
MDI-40	1 : 3 : 4	0.40	0.16	0.36	0.89
MDI-50	1 : 5 : 6	0.50	0.42	0.37	0.73
MDI-60	1 : 8 : 9	0.60	0.47	0.44	0.74

termogramas correspondientes al polioliol y al segmento rígido, HDI/BD. El termograma del segmento rígido se ha adquirido a $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ mientras que el resto se ha realizado a $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. En la Figura 2.10b se muestran los termogramas de una serie de poliuretanos basados en HDI con diferente contenido en segmento rígido. Al aumentar el contenido de segmento rígido se obtienen poliuretanos con temperaturas de fusión mayores. En la Figura 2.10c se representan los valores de temperaturas de fusión, tanto del segmento rígido como flexible, en función de porcentaje de segmento rígido en el poliuretano. Se observa una disminución de la temperatura de fusión del segmento flexible con el aumento del contenido de segmento rígido. Esto se asocia a una mayor separación de fases, así como al impedimento del segmento flexible a formar estructuras más ordenadas al aumentar el contenido de segmento rígido. Por otro lado el aumento de la temperatura de fusión de la fase rígida puede asociarse a la formación de estructuras cristalinas más perfectas. Al aumentar el contenido de segmento rígido, el grado de polimerización de los segmentos rígidos y la capacidad de formar enlaces inter-uretano aumentan.

La Figura 2.10d muestra dos termogramas de poliuretanos basados en HDI y MDI con contenidos similares de segmento rígido, indicando las diferentes transiciones térmicas. Los termogramas presentan cuatro temperaturas características correspondientes a transiciones propias de los materiales, como la temperatura de transición vítrea de la fase flexible, $T_{g\text{ Flex}}$, la temperatura de fusión de la fase flexible cristalina, $T_{m\text{ Flex}}$, la temperatura de transición vítrea de la fase rígida amorfa, $T_{g\text{ Rig}}$ y la temperatura de fusión de la fase rígida cristalina, $T_{m\text{ Rig}}$.

En la Tabla 2.8 se recogen los datos de las transiciones vítreas de poliuretanos basados en HDI y MDI. Los valores de $T_{g\text{ Flex}}$ de los basados en HDI son más próximos a los de la T_g del polioliol, indicando que la cantidad de segmento rígido presente en la fase flexible es baja. Esto se atribuye a una buena separación de fases. En la tabla se puede ver que las, $T_{g\text{ Flex}}$ de los PU basados en MDI, en comparación con los sistemas basados en HDI, son mayores, indicando esto una mayor presencia de segmentos rígidos (MDI/BD) en

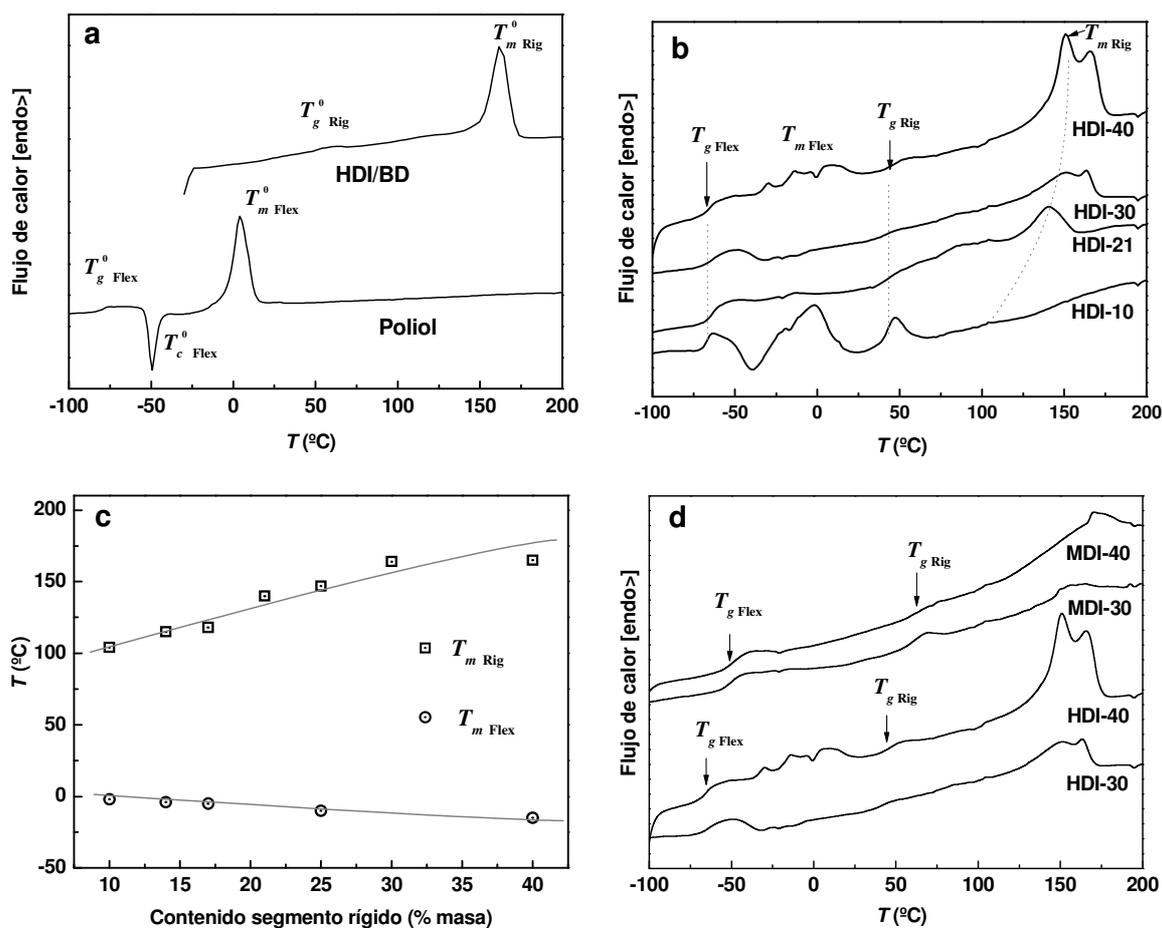


Figura 2.10 Propiedades térmicas de los poliuretanos. Propiedades térmicas de los poliuretanos estudiadas por DSC. a) Termograma del polioli y segmento rígido puro. b) Termogramas de los poliuretanos basados en HDI con diferente contenido de segmento rígido. c) Influencia del contenido de segmento rígido en las temperaturas de fusión de segmento rígidos y flexibles. d) Comparación de termogramas de poliuretanos basados en HDI y MDI.

la fase flexible, lo cual indica una menor tendencia a la separación de fases. El valor listado para el segmento rígido MDI/BD puro es el obtenido por Chen *et al*^[77]. Estos resultados concuerdan con los previamente obtenidos mediante FT-IR.

La variación de la capacidad calorífica específica, ΔC_p , en función del contenido en segmento rígido, sugiere que la transición, asociada a la movilidad del segmento rígido, alrededor de 50 °C, puede deberse a la interacción entre segmentos rígidos y flexibles, la cual adquiere un carácter de transición vítrea cuando el grado de polimerización de los segmentos rígidos es suficientemente grande. La variación observada, puede por lo tanto, deberse a dos efectos: las interacciones interfaciales entre fases y la transición asociada con el segmento rígido amorfo, la cual disminuye como consecuencia de una mayor separación de fases y cristalinidad con altos contenidos de segmento rígido. Al aumentar la separación de fases disminuye así el área interfacial.

Como se muestra en la Figura 2.10c para los poliuretanos basados en HDI, las

Tabla 2.8 Transición vítrea y capacidad calorífica. Temperaturas de transición vítrea y variación de la capacidad calorífica en las fases flexibles y rígidas de los poliuretanos estudiados.

Material	$T_{g \text{ Flex}}$ (°C)	$\Delta C_{p \text{ Flex}}$ (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	$T_{g \text{ Rig}}$ (°C)	$\Delta C_{p \text{ Rig}}$ (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
Poliol (R111)	-80	0.304	-	-
HDI/BD	-	-	70	0.120
MDI/BD*	-	-	108	0.380
HDI-10	-68	0.445	43	0.820
HDI-14	-67	0.422	38	0.500
HDI-17	-67	0.390	52	0.615
HDI-21	-64	0.383	45	0.448
HDI-25	-65	0.447	36	0.405
HDI-30	-63	0.218	41	0.184
HDI-40	-66	0.292	47	0.197
MDI-30	-51	0.292	61	0.253
MDI-40	-48	0.202	65	0.083

* Según Chen *et al*^[77]

temperaturas de fusión de los segmentos flexible y rígido dependen del contenido de segmento rígido. Los poliuretanos con bajo contenido de segmento rígido presentan una endoterma alrededor de -5 °C correspondiente a la fusión de estructuras ordenadas de la fase flexible. En estos poliuretanos también se aprecia una exoterma alrededor de -45 °C correspondiente a la cristalización de la fase flexible durante el calentamiento, de acuerdo al termograma del poliol puro presentado en la Figura 2.10a.

Los resultados obtenidos mediante DSC se han empleado junto con los datos de FT-IR para estimar la distribución de puentes de hidrógeno en los poliuretanos. En una primera aproximación para el cálculo de la fracción de fase flexible asociada por puentes de hidrógeno se ha utilizado la relación de DiBenedetto^[78]-DiMarzio^[79]:

$$\frac{T_{g \text{ Flex}} - T_{g \text{ Flex}}^0}{T_{g \text{ Flex}}^0} = k \frac{X_c}{1 - X_c} \quad (2.26)$$

donde $T_{g \text{ Flex}}^0$ es la transición vítrea del segmento flexible puro, X_c la fracción molar de aceptores de protones de la fase flexible asociados por puentes de hidrógeno y k es una constante que oscila entre 1.2 y 1.5^[60]. La Tabla 2.9 presenta los valores de X_c calculados a partir de la ecuación (2.26), así como la fracción estimada de grupos N-H de uretano asociados por puentes de hidrógeno con carbonilos flexible, $X_{\text{N-H}::\text{Flex}}$. Estos valores confirman la gran tendencia de los poliuretanos basados en HDI a la separación de fases.

La mayor fracción de unidades N-H unidas por puentes de hidrógeno a segmentos

Tabla 2.9 Incremento en la transición vítrea y composición de microdominios. Incremento en la temperatura de transición vítrea y valores calculados de X_c y $X_{N-H::Flex}$.

Material	$T_{g\ Flex} - T_{g\ Flex}^0$ (°C)	X_c^{\wedge}	$X_{N-H::Flex}^*$
HDI-10	12	0.040	0.367
HDI-14	13	0.043	0.269
HDI-17	14	0.046	0.229
HDI-21	16	0.048	0.184
HDI-25	15	0.046	0.141
HDI-30	16	0.048	0.114
HDI-40	14	0.046	0.070
MDI-30	29	0.091	0.176
MDI-40	32	0.099	0.123

[^] Calculado a partir de la ecuación (2.26)

^{*} Calculado a partir de X_c , utilizando la proporción de donores y aceptores de protones de la composición y considerando únicamente los carbonilos de la fase flexible como posibles aceptores.

flexibles para los poliuretanos basados en MDI en contraste con los basados en HDI, indica una mayor separación de fase de los últimos. Sung y Schneider^[60] reportan valores de X_c entre 0.14 y 0.30 para poliuretanos basados en 2,4-TDI, BD y polióxido de tetrametileno de $1000\ g\ mol^{-1}$ con composiciones de entre 31 y 60 % masa de segmento rígido, respectivamente. Los valores obtenidos por estos autores se aproximan más a los valores obtenidos con MDI que a los obtenidos con HDI.

La fracción $X_{N-H::Flex}$, se ha calculado teniendo en cuenta únicamente los grupos carbonilos de los segmentos flexibles como posibles aceptores para enlaces por puente de hidrógeno. Esta suposición puede no ser completamente correcta, tal y como observaron Sung y Schneider^[60] indicando una notable asociación entre uretano y grupos alcoxi en poliuretanos elastoméricos. Por lo tanto, en el siguiente análisis se consideran todos los posibles aceptores de protones de las cadenas flexibles (carbonilos y alcoxi) para el cálculo de $X_{N-H::Flex}$. Con este fin para el cálculo de la fracción de segmento flexible asociada por puentes de hidrógeno se ha seguido el análisis de Sung y Schneider^[60], en el que en la $T_{g\ Flex}$ de la ecuación de DiBenedetto-DiMarzio se añade el efecto de la composición del copolímero. Para este propósito se ha empleado la ecuación de Fox aplicada a la composición de la fase flexible:

$$1/T_{g\ Flex} = (W_1/T_{g\ Flex}^0) + (W_2/T_{g\ Rig}^0) \tag{2.27}$$

donde W'_1 es la fracción de segmento flexible en la fase flexible y W'_2 la fracción de segmento rígido en la fase flexible. Para relacionar la variación de la $T_{g\text{ Flex}}$ predicha por la ecuación (2.27) con X_c , se han utilizado las siguientes relaciones:

$$W'_1 + W'_2 = 1 \quad (2.28)$$

$$W'_2 = M_1 / (M_1 + M_2 / X_c) \quad (2.29)$$

donde M_1 es la masa molecular de la unidad repetitiva del segmento rígido, 258 y 338 g mol⁻¹ para HDI/BD y MDI/BD respectivamente, y M_2 es la masa molecular promedio de la unidad repetitiva del segmento flexible [129 g mol⁻¹ = (PCL+PHMC)/2]. Sustituyendo estos datos en las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.27), obtenemos:

$$\frac{\Delta T_{g\text{ Flex}}}{T_{g\text{ Flex}}^0} \cong \frac{X_c}{X_c + 0.5} \quad (2.30)$$

para sistemas basados en HDI, y

$$\frac{\Delta T_{g\text{ Flex}}}{T_{g\text{ Flex}}^0} \cong \frac{X_c}{X_c + 0.38} \quad (2.31)$$

para sistemas basados en MDI. Teniendo en cuenta estas relaciones en la ecuación de DiBenedetto-DiMarzio, y considerando $k=1.5$, se obtiene:

$$\frac{\Delta T_{g\text{ Flex TOTAL}}}{T_{g\text{ Flex}}^0} \cong \frac{1.75 X_c}{0.5 X_c + 0.5} \quad (2.32)$$

para sistemas basados en HDI, y

$$\frac{\Delta T_{g\text{ Flex TOTAL}}}{T_{g\text{ Flex}}^0} \cong \frac{1.57 X_c}{0.62 X_c + 0.38} \quad (2.33)$$

para sistemas basados en MDI.

Los símbolos de aproximación se deben al desprecio de términos cuadráticos en X_c . Mediante las ecuaciones (2.32) y (2.33) y midiendo el incremento total de la temperatura de transición vítrea de la fase flexible, $\Delta T_{g \text{ Flex TOTAL}}$, se han calculado los valores de X_c para los diferentes sistemas. Estos valores se han empleado para el cálculo de $X_{N-H::Flex}$, y la fracción de N-H unidos a grupos alcoxi de uretanos, $X_{N-H::Alcoxi}$, considerando dos casos. El primero en el que solo los grupos carbonilos actúan de aceptores de protones y el otro en el que tanto carbonilos como grupos alcoxi actúan como aceptores de protones en los segmentos flexibles.

En la Tabla 2.10 se listan los valores obtenidos considerando únicamente los grupos carbonilo como posibles aceptores mientras que los obtenidos considerando tanto grupos carbonilos como alcoxi como posibles aceptores se muestran en la Tabla 2.11.

Tabla 2.10 Distribución de enlaces de hidrógeno por DSC y FT-IR (I). Distribución de enlaces de hidrógeno calculados mediante la combinación de FT-IR y DSC, asumiendo los carbonilos como únicos aceptores de protones en los segmentos flexibles.

Material	X_b^θ	$1 - X_b^\theta$	$X_c^\#$	$X_{N-H::Flex}^*$	$X_{N-H::Alcoxi}^\wedge$
HDI-10	0.70	0.30	0.017	0.158	0.142
HDI-14	-	-	0.019	0.120	-
HDI-17	0.77	0.23	0.020	0.100	0.130
HDI-21	-	-	0.023	0.089	-
HDI-25	-	-	0.022	0.068	-
HDI-30	0.86	0.14	0.023	0.055	0.085
HDI-40	0.90	0.10	0.020	0.031	0.069
MDI-30	0.10	0.90	0.039	0.122	0.778
MDI-40	0.17	0.83	0.043	0.087	0.743
MDI-50	0.42	0.58	-	-	-
MDI-60	0.47	0.53	-	-	-

^θ Calculado mediante FT-IR.

[#] Calculado utilizando la ecuación (2.32) para los sistemas basados en HDI y la ecuación (2.33) para poliuretanos basados en MDI.

^{*} Calculados a partir de X_c , utilizando la proporción de donores y aceptores de protones en los segmentos flexibles y considerando únicamente los carbonilos como posibles aceptores.

[^] Obtenido de la diferencia entre las columnas III y V.

Los valores obtenidos de esta manera para $X_{N-H::Flex}$, son incluso mayores que los obtenidos para la fracción de uretanos no asociados, $1 - X_b$, calculados mediante FT-IR. Los valores obtenidos considerando únicamente los carbonilos como posibles aceptores en la fase flexible (Tabla 2.10) muestran un mejor ajuste con los datos de FT-IR, lo cual puede deberse a una mayor facilidad de los carbonilos para actuar como aceptores, respecto a los alcoxi. En general los datos de DSC concuerdan bien con los de FT-IR. Los

valores de la fracción de N-H asociados a grupos alcoxi deben considerarse con cautela y considerados más bien como grupos N-H no unidos a grupos carbonilo de uretano ni a cadenas flexibles. Pueden existir N-H no asociados por puentes de hidrógeno, pocos como se ha visto por FT-IR en la región de vibración de N-H, pero algunos, como se discute más adelante (representados en la Figura 1.2) a bajas temperaturas. A pesar de ello, la suma de las fracciones $X_{N-H::Alcoxi}$ y X_b para sistemas basados en HDI resulta ser mayor que para los sistemas basados en MDI, lo que significa que existen más asociaciones inter-uretano en los sistemas basados en HDI que en los basados en MDI.

La distribución de enlaces por puente de hidrógeno obtenida por combinación de análisis de FT-IR y DSC se analiza en dos espectro FT-IR de poliuretanos con 30 % masa de segmento rígido basados en HDI y MDI. La Figura 2.11 muestra los espectros de MDI-30 y HDI-30. En el caso del MDI-30 el pico asociado a la vibración de tensión N-H se desplaza a frecuencias mayores como consecuencia de una menor fuerza de enlace por puente de hidrógeno en comparación con el poliuretano basado en HDI. Las diferencias obtenidas en la región de carbonilo se han discutido anteriormente.

Tabla 2.11 Distribución de enlaces de hidrógeno por DSC y FT-IR (II). Distribución de enlaces de hidrógeno en diferentes materiales calculadas mediante la combinación de FT-IR y DSC, asumiendo tanto carbonilos como alcoxis como aceptores de protones en los segmentos flexibles.

.Material	X_b^θ	$1 - X_b^\theta$	$X_c^\#$	$X_{N-H::Flex}^*$	$X_{N-H::Alcoxi}^\wedge$
HDI-10	0.70	0.30	0.017	0.378	-
HDI-14	-	-	0.019	0.286	-
HDI-17	0.77	0.23	0.020	0.240	-
HDI-21	-	-	0.023	0.212	-
HDI-25	-	-	0.022	0.162	-
HDI-30	0.86	0.14	0.023	0.133	0.007
HDI-40	0.90	0.10	0.020	0.074	0.026
MDI-30	0.10	0.90	0.039	0.293	0.607
MDI-40	0.17	0.83	0.043	0.207	0.623
MDI-50	0.42	0.58	-	-	-
MDI-60	0.47	0.53	-	-	-

^θ Calculado mediante FT-IR.

[#] Calculado utilizando la ecuación (2.32) para los sistemas basados en HDI, y con la ecuación (2.33) para poliuretanos basados en MDI.

^{*} Calculados a partir de X_c , utilizando la conocida proporción de donores y aceptores de protones en los segmentos flexibles, y considerando tanto carbonilos como alcoxis como posibles aceptores.

[^] Obtenido de la diferencia entre las columnas III y V.

En la región de aleteo de los N-H, alrededor de 1545 cm^{-1} , se observa que los poliuretanos basados en HDI presentan múltiples señales agudas, sugiriendo estructuras más ordenadas y mejor definidas.

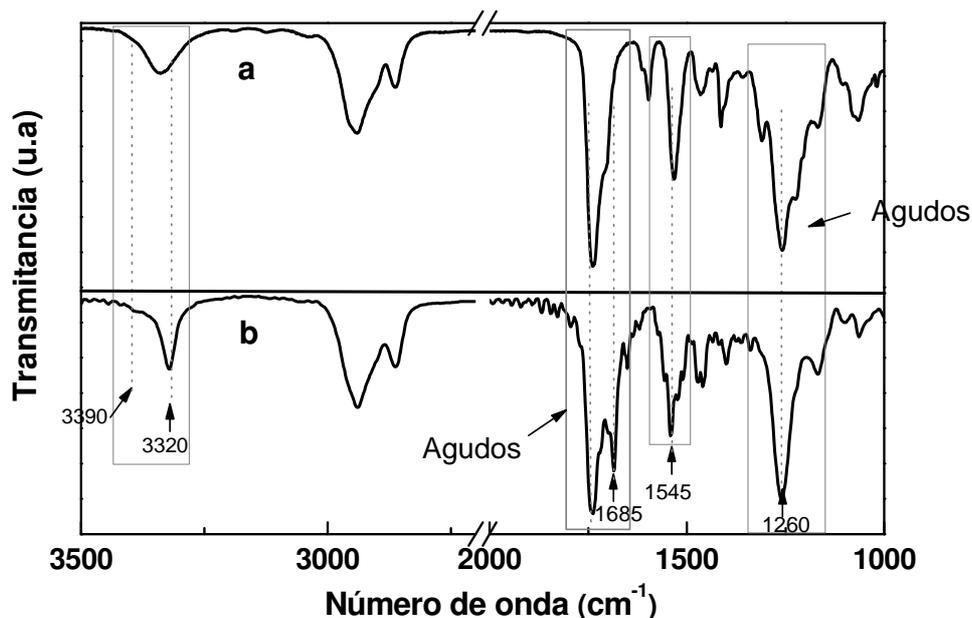


Figura 2.11 Espectro de poliuretanos aromáticos y alifáticos. a) Espectro FT-IR de MDI-30 y b) HDI-30, indicando las diferencias en distribuciones de puentes de hidrógeno.

Por otro lado en la región de vibración de tensión de grupos alcoxi, alrededor de 1260 cm^{-1} , se observa que los poliuretanos basados en MDI presentan señales más agudas que los poliuretanos basados en HDI. Esto sugiere que las estructuras asociadas de tipo alcoxi en los poliuretanos basados en MDI son más abundantes y mejor definidas que en el caso de los poliuretanos basados en HDI. Esto concuerda con los resultados presentados en las Tablas 2.10 y 2.11 donde se ha indicado que los N-H no enlazados con carbonilos presentan mayor posibilidad de enlazarse con grupos alcoxi.

En la Tabla 2.12 se recogen los parámetros de solubilidad calculados para los diferentes segmentos. Pese a que el segmento HDI/BD es termodinámicamente más compatible con la fase flexible que el basado en MDI/BD, los resultados distan de las predicciones realizadas únicamente en base a criterios termodinámicos. Este hecho se ha relacionado

Tabla 2.12 Parámetros de solubilidad para los bloques de poliuretano. Parámetros de interacción calculados para los diferentes segmentos de poliuretano.

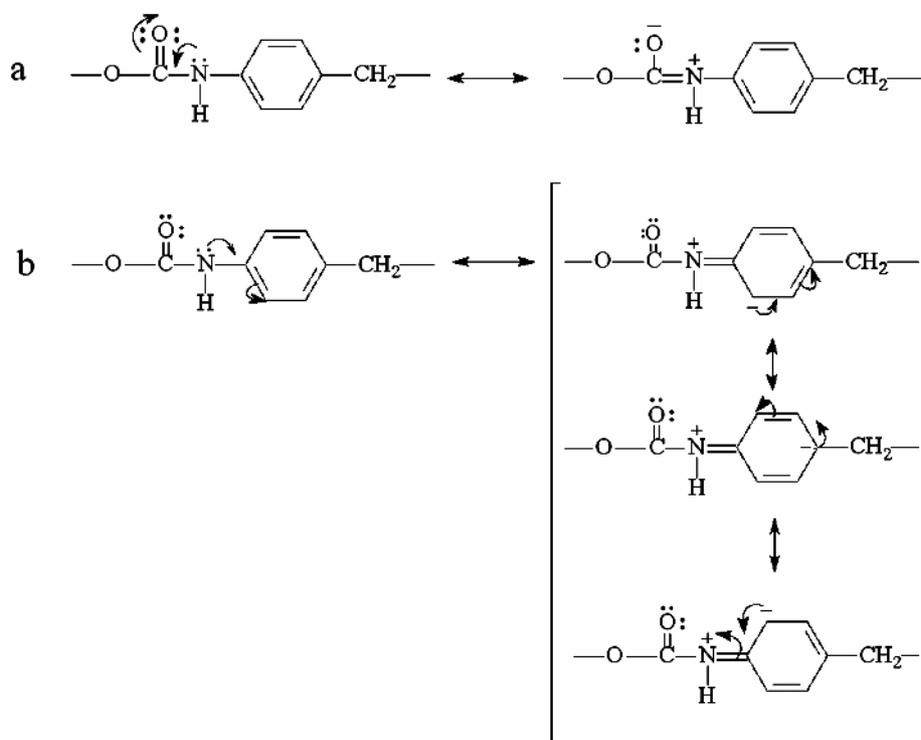
Segmento	δ ($\text{J}^{1/2} \text{cm}^{-1/2}$)*
HDI/BD	23.0
MDI/BD	25.3
PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL	20.9

* Calculado mediante el método de Hoftyzer-Van Krevelen. Los volúmenes molares se han calculado según Feedors.

con la mayor movilidad de los segmentos HDI/BD con respecto a los basados en MDI/BD^[61]. Las razones para la diferencia en la separación de fases pueden deberse a las diferencias cinéticas y estéricas entre los segmentos. La naturaleza aromática del sistema basado en MDI puede ser responsable de la menor movilidad de sus segmentos rígidos dando lugar a estructuras de menor energía libre.

En el Esquema 2.1 se representan las especies resonantes de los segmentos basados en MDI. El Esquema 2.1a muestra el efecto resonante como consecuencia de la conjugación electrónica entre el enlace π del carbonilo con el par de electrones libres del grupo amino, siendo éste común tanto en el sistema aromático como en el alifático. El Esquema 2.1b representa la conjugación del par de electrones libres del grupo amino con el anillo aromático. Esta conjugación da lugar a dos enlaces dobles adicionales en la unidad repetitiva del segmento rígido de los sistemas aromáticos con respecto a los alifáticos, lo cual explica su rigidez, su mayor T_g Rig, y la menor movilidad de sus segmentos rígidos. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos por Yilgor *et al*^[62] en los que miden y comparan la cinética y el grado de separación de fases de diferentes series de poliuretanos basados en diisocianatos alifáticos y sus homólogos aromáticos, con la naturaleza del diisocianato como única variable.

Otro factor que puede contribuir en las diferencias de cristalinidad entre sistemas basados en diisocianatos MDI^[80,81] y HDI^[82], son las diferencias entre las posibles



Esquema 2.1 Efecto de la estructura en la separación de fases. Especies resonantes más probables de los segmentos basados en MDI. a) Deslocalización electrónica entre el nitrógeno y el grupo carbonilo. b) Deslocalización electrónica entre el nitrógeno y el anillo aromático.

estructuras secundarias, tal y como se muestra en la Figura 2.12. Los poliuretanos basados en MDI tienen una estructura secundaria de menor entropía, debido al requisito configuracional entre dos unidades repetitivas, para que se de una totalidad de enlaces de

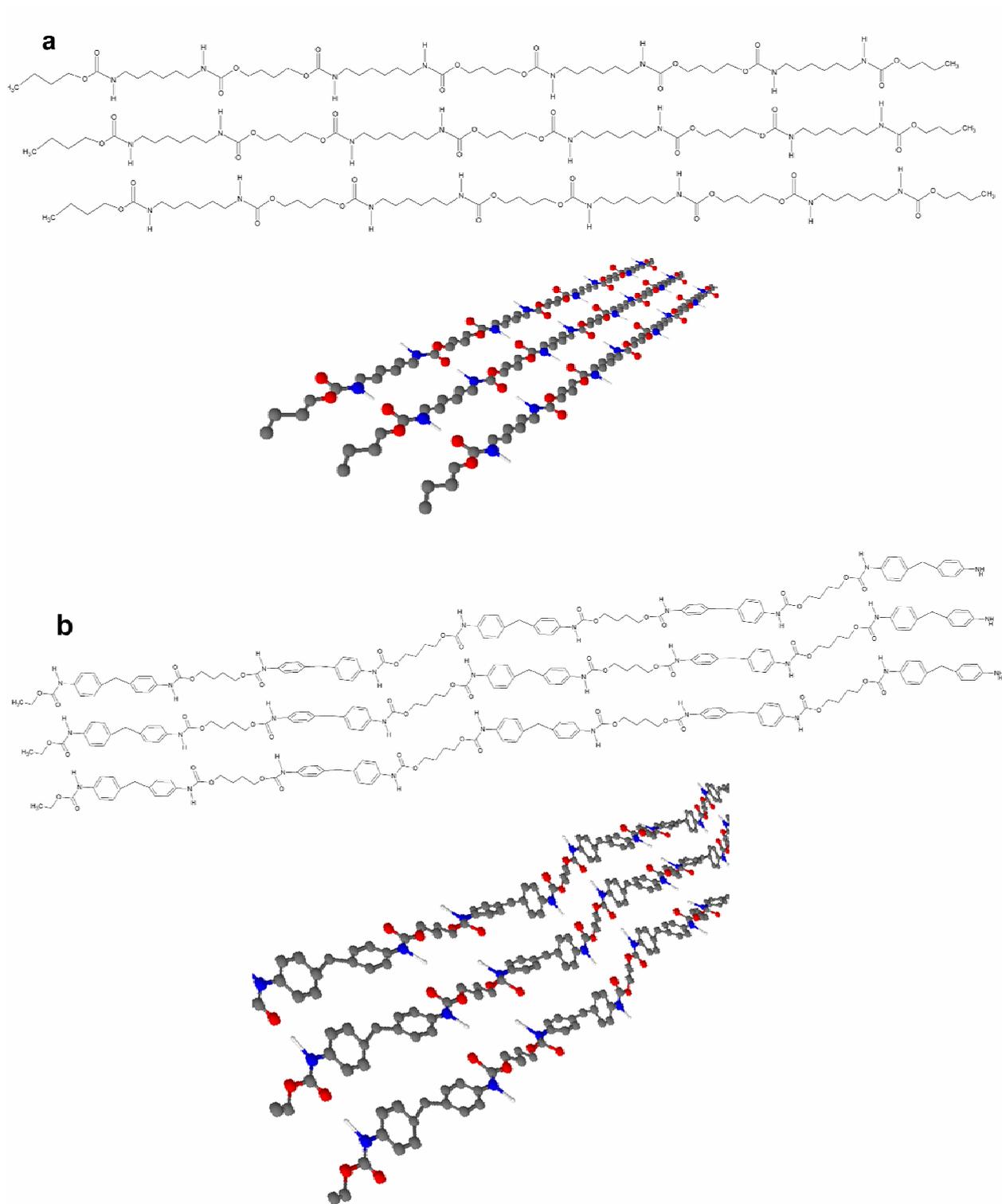


Figura 2.12 Estructura secundaria de los segmentos rígidos. a) Estructura propuesta para los segmentos HDI/BD con una disposición planar. b) Estructura propuesta en la literatura de conformación escalonada para segmentos MDI/BD. En los modelos (●) nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.

hidrógeno entre los grupos amino y carbonilo. Por otro lado las unidades de HDI/BD, sin ese requisito conformacional, pueden dar lugar a la formación de cristales de segmento rígido más estables.

Estos dos fenómenos, estérico-conjugacional influyente en la movilidad, y estérico-conformacional influyente en la cristalinidad, pueden ser los responsables de que los poliuretanos basados en HDI presenten una mayor separación de fases y cristalinidad que los poliuretanos basados en MDI, dando lugar a materiales con propiedades físicas macroscópicas muy diferentes entre si, pese a la similitud del resto de su composición incluso para contenidos de segmento rígido semejantes.

2.5.2.3 Análisis térmico de FT-IR

En este apartado, de cara al estudio de la implicación de los diferentes grupos funcionales en la microestructura y transiciones térmicas de los mismos, se ha llevado a cabo un análisis térmico de FT-IR con poliuretanos basados en HDI.

En la Figura 2.13a,b se muestran las regiones de vibración de tensión de amina, N-H, y carbonilo, C=O, respectivamente, del espectro infrarrojo de un poliuretano HDI-30 a diferentes temperaturas. En ambos casos se observa la evolución hacia especies menos asociadas por puentes de hidrógeno con el aumento de temperatura.

Como puede observarse en la Figura 2.14 el análisis térmico proporciona información acerca de la naturaleza de las transiciones observadas alrededor de 50 °C, las cuales se asocian a movimientos de segmento rígidos y son consecuencia de una disminución de especies N-H. En la Figura 2.14 se representa la fracción entre la absorbancia de especies N-H asociadas por puentes de hidrógeno, $A_{N-H,b}$, con máximo a 3320 cm^{-1} , respecto a la absorbancia de todas las especies N-H, tanto asociadas por puentes de

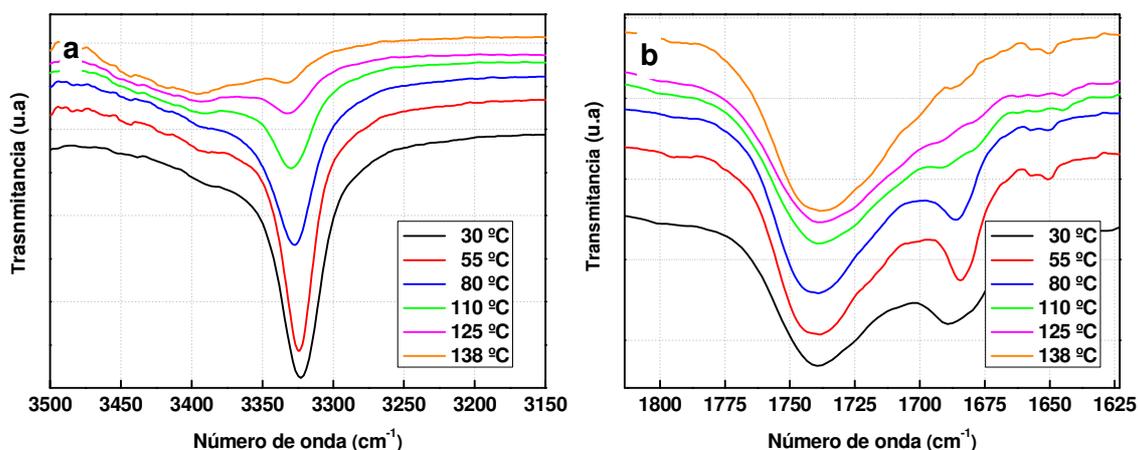


Figura 2.13 FT-IT térmico. Evolución del espectro de FT-IR con la temperatura para el material HDI-30, a) en la región de vibración de tensión N-H y b) en la región de vibración de tensión carbonilo, C=O.

hidrógeno como no asociadas o libres, $A_{N-H,f}$, con máximo en 3390 cm^{-1} , y normalizadas con respecto a la absorbancia de la vibración de tensión de grupos C-H, en función de la temperatura. Se ha estudiado su evolución con la temperatura para tres poliuretanos basados en HDI con diferente contenido de segmento rígido. Alrededor de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una disminución de su valor para todas las composiciones estudiadas. La disminución de las especies asociadas por puentes de hidrógeno por encima de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, se relaciona con la destrucción de los enlaces de hidrógeno interuretano en las fases ordenadas. El poliuretano con 80% masa de segmento rígido presenta una menor disminución relativa de la banda N-H alrededor de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la menor presencia de segmentos rígidos amorfos, mientras que alrededor de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la elevada proporción de segmento rígido cristalino, la disminución de especies N-H asociadas es muy grande.

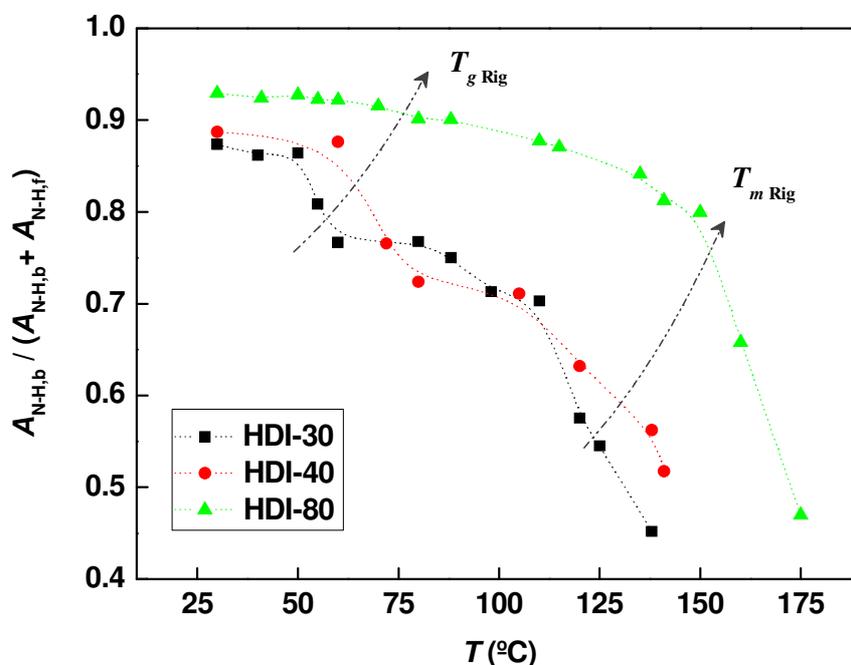


Figura 2.14 Evolución de la banda de tensión N-H con la temperatura y con el contenido de segmento rígido. Fracción de grupos N-H asociados por puentes de hidrógeno en función de la temperatura y contenido de segmento rígido. La fracción se expresa como la fracción entre los picos máximos de absorbancia de las especies libres y asociadas.

2.5.2.4 Análisis de la nano/microestructura mediante microscopía de fuerzas atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas es una herramienta muy útil a la hora de estudiar la morfología de fases de materiales nanoestructurados como copolímeros de bloque^[83], en los que dos nanofases diferenciadas proporcionan una clara resolución.

Los poliuretanos son copolímeros con bloques distintos que poseen propiedades mecánicas, como rigidez y dureza bien diferenciadas. Además, los segmentos flexibles y rígidos se

organizan formando estructuras con dimensiones en la nanoescala, por lo que pueden ser diferenciados bajo la punta del AFM.

La Figura 2.15 muestra una serie de imágenes de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de superficies de fractura criogénica de poliuretanos con diferente contenido de segmento rígido. Un aspecto remarkable es que la escala de fases de las imágenes aumenta con el contenido de segmento rígido. Esto se relaciona con un incremento de la dureza del material al aumentar el contenido de segmento rígido en el poliuretano.

El segundo aspecto a considerar en la morfología de fases es que los segmentos rígidos se asocian formando los llamados *dominios rígidos*, los cuales se organizan en el espacio en una geometría esférica-cilíndrica, como se ha mostrado en la Figura 1.2 de la Introducción.

En la Figura 2.15 se puede apreciar que al aumentar la cantidad de segmento rígido en la composición del poliuretano, el número de dominios rígidos (puntos brillantes) por unidad de superficie aumenta.

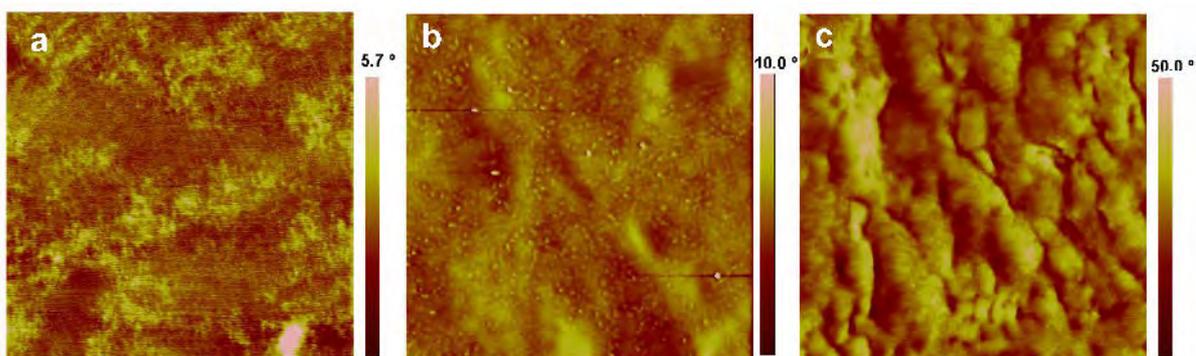


Figura 2.15 Microscopía de fuerzas atómicas de poliuretanos. Imágenes AFM de fase de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de superficies de fractura criogénica de a) HDI-10, b) HDI-17 y c) HDI-30.

La distancia media entre dominios se ha estimado mediante un análisis de densidad de energía del espectro, *power spectra density analysis* (PSD). La distancia entre dominios se ha tomado del máximo de la curva de PSD, considerando de esta manera la media estadística entre las distancias entre los puntos más brillantes de la imagen. Debido a la cercanía entre los dominios rígidos del poliuretano HDI-30, este análisis no ha resultado sencillo. Además las zonas de mayor altura, que también causan un abrillantamiento de la imagen, interfieren con la señal de los dominios rígidos.

En la Figura 2.16a se muestra el espectro PSD de una imagen de superficie de fractura de un poliuretano HDI-17. La distancia entre dominios se ha tomado directamente del máximo de la curva, correspondiendo a una frecuencia o distancia media de $\sim 25\ \text{nm}$. Para los sistemas HDI-10 y HDI-30 la escasa resolución del máximo correspondiente a las distancias entre dominios, ha obligado tomar el punto de inflexión de las curvas de PSD, como valor medio de distancias. En este punto, muy próximo al máximo del pico

embebido, la segunda derivada, $d^2(\text{PSD})/d(\text{Frecuencia}) \approx 0$. Los valores calculados de esta manera se recogen en la Tabla 2.13. Se observa que la distancia entre dominios disminuye de 31 nm para el HDI-10 a 17 nm para el HDI-30. Como puede deducirse, las distancias entre dominios disminuyen a medida que aumenta el contenido de segmento rígido. Este hecho se relaciona con el mayor aumento de dominios rígidos, los cuales se agrupan en un menor espacio a medida que aumenta su contenido.

La Figura 2.16b, muestra la transformada rápida de Fourier de una imagen de AFM de la superficie de fractura del poliuretano HDI-17. Este tipo de imagen puede utilizarse para identificar estructuras de copolímeros^[84]. El patrón circular sugiere un ordenamiento circular o esférico de los dominios rígidos. La Figura 2.16c,d muestra una imagen del poliuretano HDI-17 y el análisis de su perfil de alturas sobre los dos dominios señalados.

Teniendo en cuenta que el grado de polimerización de los segmentos rígidos aumenta con su contenido, es sorprendente encontrar que el tamaño de los nanodominios no sigue la misma tendencia creciente. Este hecho puede deberse a un efecto nucleante

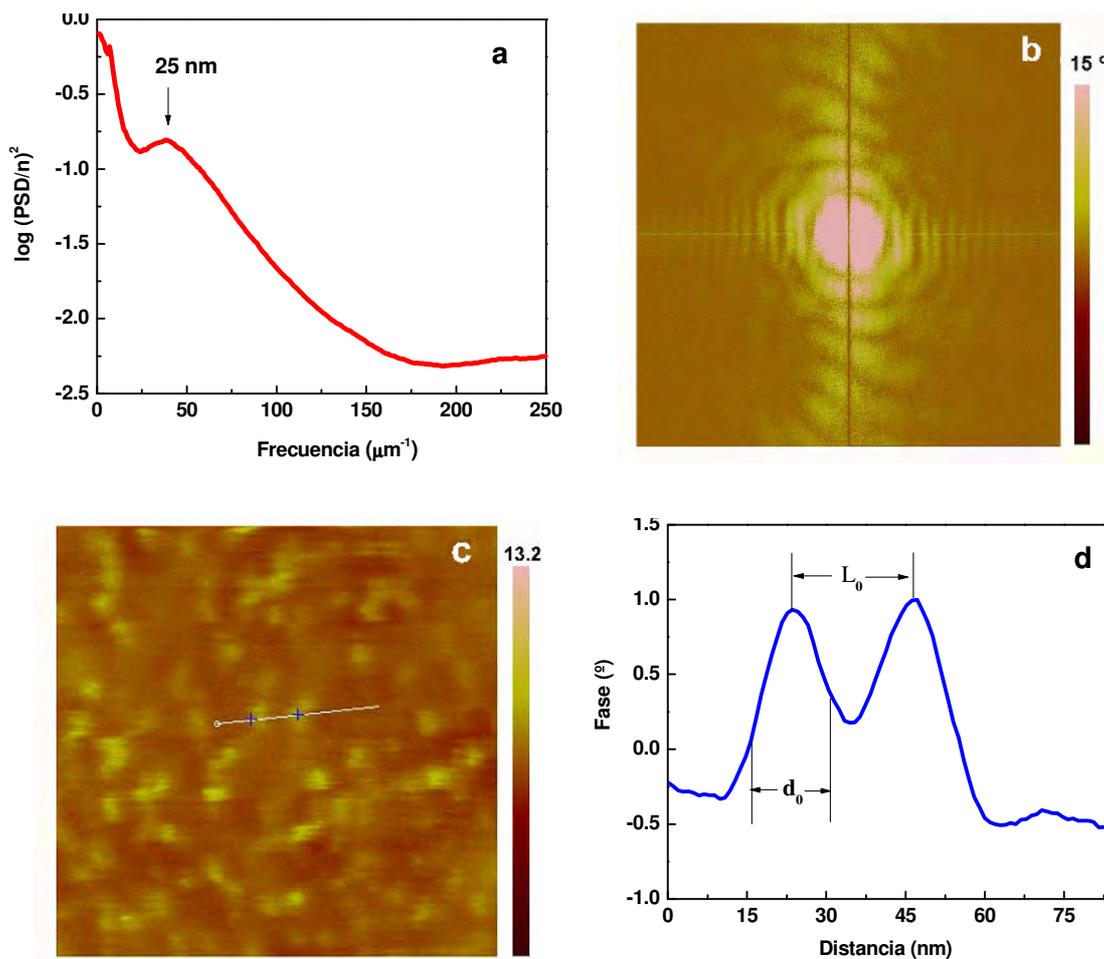


Figura 2.16 Análisis de la nanoestructura mediante AFM. a) Espectro de densidad de energía de una imagen de una muestra de HDI-17. b) Transformada rápida de Fourier de una imagen de 500 nm x 500 nm de HDI-17. c) Imagen de 250 nm x 250 nm de AFM de una muestra de HDI-17 y d) ejemplo de la medición de dos dominios y su distancia.

Tabla 2.13 Resultados de la nanoestructura mediante AFM. Valores de tamaños de dominios (d_0) y distancias interdominio (L_0) obtenidas mediante AFM para poliuretanos basados en HDI.

Material	L_0 * (nm)	L_0 ^ (nm)	d_0 ^ (nm)
HDI-10	31.5	22.6 ± 9.4	11.2 ± 2.0
HDI-17	25.5	24.3 ± 4.1	12.8 ± 2.1
HDI-30	17.0	9.9 ± 4.3	8.4 ± 2.0

* Calculado mediante PSD

^ Media estadística de medidas directas sobre la imagen de AFM

de segmentos rígidos sobre otros segmentos rígidos, dando como resultado un mayor número de dominios pero menores en tamaño, como se observa para el poliuretano HDI-30. Sin embargo, debido a un incremento de la longitud de cadena y a la libertad de asociarse sin impedimento de otros núcleos vecinales, el tamaño de dominios de HDI-17 aumenta respecto a los de HDI-10. Teniendo en cuenta estos resultados se puede sugerir que existe un punto de crítico en composiciones comprendidas entre el 17 y 30 % masa de segmento rígido.

2.5.2.5 Propiedades superficiales de poliuretanos basados en HDI y MDI

Las propiedades superficiales de un material son condicionantes a la hora de diseñar materiales para aplicaciones en contacto con la sangre o con soluciones acuosas, debido a la influencia de la superficie del material en la cinética de degradación o adhesión celular. La naturaleza química y disposición de los segmentos rígidos puede influir de manera dramática en las propiedades superficiales de los poliuretanos, condicionando el carácter hidrofílico, mojabilidad o tensión superficial.

Con el fin de estudiar la mojabilidad y obtener una idea de la polaridad y la tensión superficial de los poliuretanos se han realizado medidas de ángulo de contacto de agua con la superficie de los mismos. La Figura 2.17 recoge imágenes de poliuretanos basados en HDI con diferente contenido en segmento rígido. La Figura 2.18a representa los valores de ángulo de contacto frente al porcentaje de segmento rígido, tanto de poliuretanos basados en HDI como en MDI. Se observa que los poliuretanos basados en MDI tienen ángulos de contacto mayores que los basados en HDI, lo que se relaciona con una menor polaridad de la superficie y una menor tensión superficial.

Esta diferencia en ángulos de contacto puede deberse a dos razones diferentes; a) la diferencia entre los parámetros de interacción, mostrados en la Tabla 2.12, y b) la notoria diferencia en el grado de separación de fases. Esta última razón parece ser el efecto dominante, ya que considerando los nanodominios como pequeños dipolos, los poliuretanos basados en MDI, con un grado de separación de fases menor, darían lugar a momentos dipolares menores, proporcionando al material un carácter más apolar.

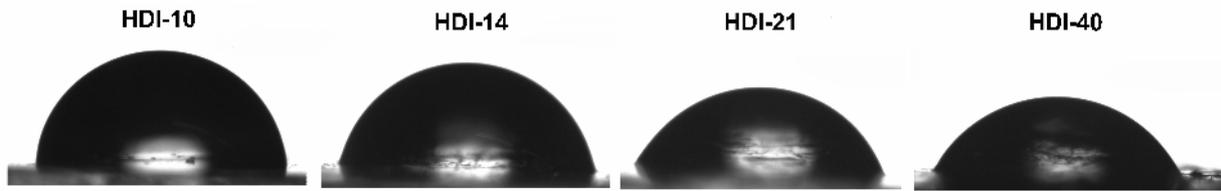


Figura 2.17 Mojabilidad del agua en diferentes poliuretanos. Gotas de agua depositadas sobre poliuretanos basados en HDI con diferente contenido de segmento rígido.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente por diferentes técnicas. Los valores de ángulo de contacto se han utilizado para el cálculo de los valores de tensión superficial, mediante la aproximación de Rayleigh y Good^[85], la cual se deriva de la aproximación de Young:

$$\gamma_{PU} = \frac{1}{4} \gamma_{H_2O} (1 + \cos \theta)^2 \tag{2.34}$$

donde γ_{PU} es la tensión superficial del poliuretano, γ_{H_2O} la tensión superficial de agua (= 72.8 mJ m⁻² [85]) y θ el ángulo de contacto entre el agua y el poliuretano.

La Figura 2.18 muestra los valores de tensión superficial de los poliuretanos en función del contenido de segmento rígido. En ella también se indica el rango de tensión superficial óptima para aplicaciones biomédicas encontrado en la revisión de Gogolewsky^[1]. Se observa, según esta clasificación, que los poliuretanos basados en HDI con bajo contenido de segmento rígido presentan valores de tensión superficial apropiados para aplicaciones biomédicas.

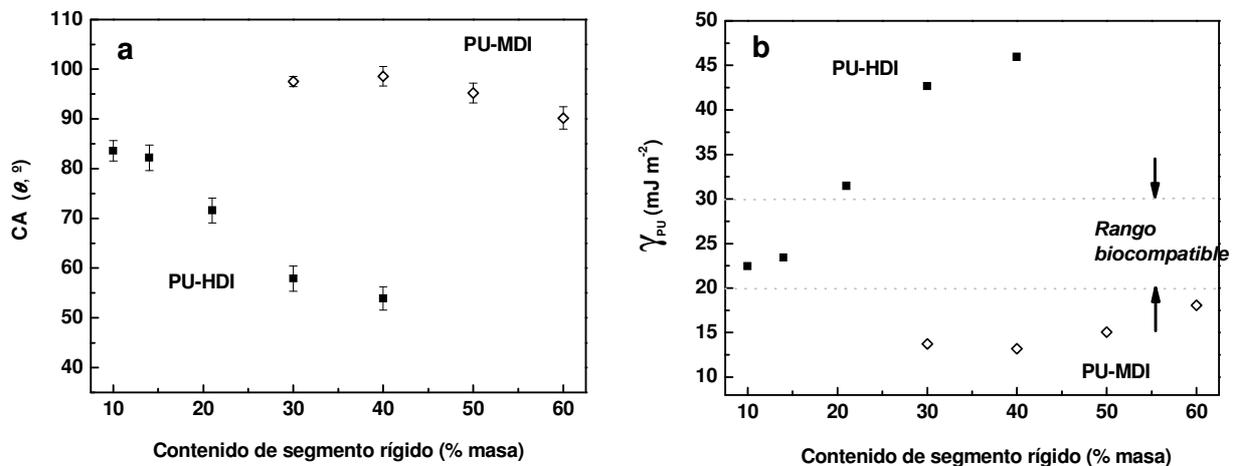


Figura 2.18 Resultados de ángulo de contacto. a) Medidas de CA de gotas de agua sobre poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (◇) con diferente contenido de segmento rígido. b) Tensión superficial, calculada mediante la ecuación (2.34) e indicación del rango biocompatible^[1].

2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados dependen en gran medida del contenido y naturaleza del segmento rígido. Se han realizado tanto ensayos de tracción como de dureza Shore-D, así como análisis mecánico dinámico térmico (DMTA).

2.6.1 Métodos

Se han llevado a cabo ensayos de tracción sobre películas preparadas a partir de soluciones de poliuretano de 25 mg mL^{-1} de concentración en una mezcla de dimetilformamida y tetrahidrofurano en una relación de DMF:THF = 1:1. La velocidad de cruceta ha sido de 100 mm min^{-1} y la distancia inicial entre mordazas de $8.5 \pm 0.5 \text{ mm}$. El espesor de las muestras ha estado comprendida entre 80-140 μm y la anchura de 2.5 mm. El equipamiento utilizado (MTS insight 10) ha estado provisto de mordazas neumáticas (Advantage Pneumatic Grips) y de una célula de carga de 250 N. Los resultados se han promediado de un mínimo de 3 muestras.

Los ensayos de dureza se han realizado utilizando un equipo DuroTECH modelo M202 siguiendo la norma Shore D. Se han tomado más de diez medidas sobre cada muestra, de unos 2 mm de espesor.

Los ensayos mecánico dinámico térmico se han realizado mediante el modo de extensión uniaxial utilizando un analizador TA-Q-800 con geometría de muestra similar a las utilizadas en los ensayos de tracción. La distancia entre mordazas se ha mantenido en el rango de $12.5 \pm 0.6 \text{ mm}$. La frecuencia de operación ha sido de 1 Hz, la amplitud de 25 μm , el rango de temperatura desde $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y la velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.6.2 Ensayos de tracción

La Figura 2.19 muestra curvas representativas tensión-deformación de algunos de los poliuretanos ensayados. La escala del eje x es logarítmica. Como puede verse comparando las curvas de los poliuretanos HDI-10, HDI-30 y HDI-50, la ductilidad disminuye a medida que aumenta el contenido de segmento rígido. Esta tendencia, aunque no mostrada en esta figura, también ha sido observada para los poliuretanos basados en MDI.

Con el objeto de comparar el comportamiento mecánico de los poliuretanos basados en HDI y en MDI, en la Figura 2.19 también se muestra la curva del sistema MDI-40.

La Figura 2.20 compara la elongación a rotura, la resistencia a tracción y el módulo

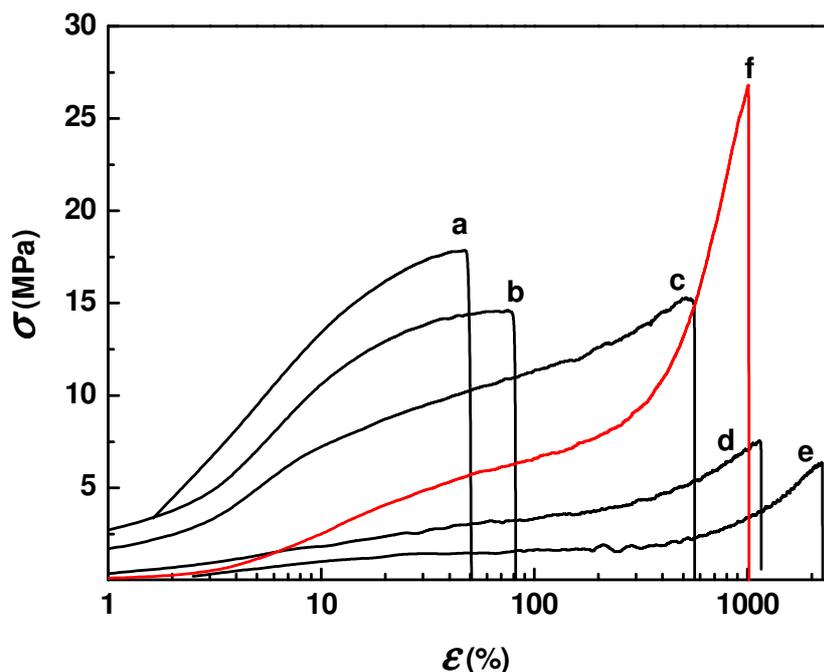


Figura 2.19 Curvas de tensión-deformación de algunos poliuretanos preparados. En negro los poliuretanos basados en HDI: a) HDI-50, b) HDI-40, c) HDI-30, d) HDI-14 y e) HDI-10. f) En rojo un ejemplo de un poliuretano basado en MDI con 40 % masa SR (MDI-40).

elástico de poliuretanos basados en HDI y MDI con diferente contenido de segmento rígido. En ambas series de poliuretano la resistencia aumenta con el contenido de segmento rígido, lo cual no es una tendencia generalizada en todos los poliuretanos^[86]. Este hecho puede asociarse con una buena adhesión interfacial entre dominios rígidos y flexibles.

Por otro lado, es común que el módulo elástico aumente con el contenido de segmento rígido, tal y como ocurre en este estudio tanto para los poliuretanos basados en HDI como en MDI.

Como se puede observar, los poliuretanos basados en MDI presentan mayor ductilidad, mayor resistencia y menor módulo que los basados en HDI para un contenido similar de segmento rígido. Esto está relacionado con la previamente estudiada diferencia de nano/microestructura. La mayor resistencia de los poliuretanos basados en MDI debe relacionarse con la mayor cristalización inducida por deformación, que experimentan los segmentos rígidos de MDI dispersados en los dominios flexibles, los cuales se agrupan bajo la aplicación de una tensión uniaxial, que conlleva a un aumento considerable del número de interacciones entre cadena, como puentes de hidrógeno o fuerzas dispersivas, observándose que el módulo elástico incrementa.

En el caso de los poliuretanos basados en HDI, la mayoría de los segmentos rígidos se encuentran asociados formando dominios rígidos de elevada cristalinidad y dan lugar a una estructura rígida que impide que los segmentos rígidos dispersos en los segmentos

flexibles se ordenen y orienten dando lugar a cristalización inducida por deformación.

A una determinada composición de segmento rígido, los poliuretanos basados en MDI presentan mayor ductilidad y resistencia que aquellos basados en HDI.

Sin embargo, en lo que al módulo elástico se refiere, como se puede observar en la Figura 2.20c, los poliuretanos basados en HDI presentan mayor módulo elástico que los basados en MDI, lo que se asocia con el mayor ordenamiento de los segmentos rígidos, tal y como se ha observado mediante DSC y FT-IR.

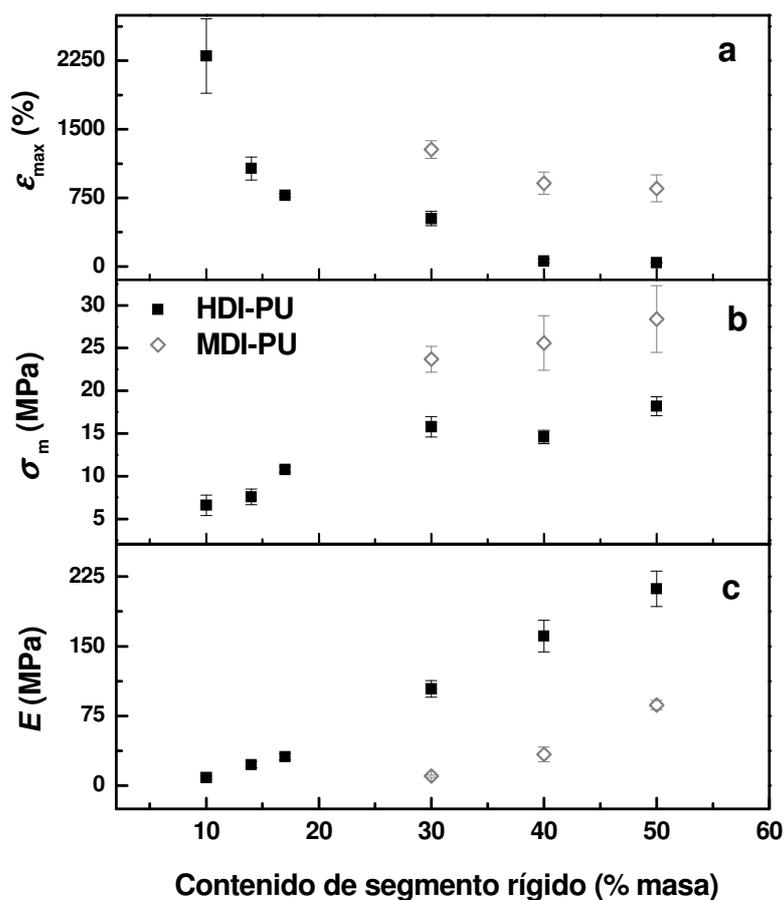


Figura 2.20 Propiedades mecánicas. Resumen de propiedades mecánicas de poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (◇). a) Elongación a rotura, b) resistencia, c) módulo elástico.

2.6.3 Dureza

Las diferencias en la nano/microestructura y naturaleza de los poliuretanos influyen también en otras propiedades macroscópicas de los poliuretanos como la dureza. La Figura 2.21 muestra la dureza Shore D de los poliuretanos basados en HDI y MDI con diferentes proporciones de segmento rígido. Como se observa, los poliuretanos basados en HDI presentan mayor dureza que aquellos basados en MDI para todo el rango de composiciones.

Relacionando estos resultados y los obtenidos mediante FT-IR y DSC con la nano/microestructura, se puede concluir que estas características influyen directamente en las propiedades finales. Cuanto mayor son la separación de fases y la cantidad de puentes de hidrógeno, mayor es la dureza. Estos resultados están también de acuerdo con el módulo elástico y la tensión superficial de los poliuretanos.

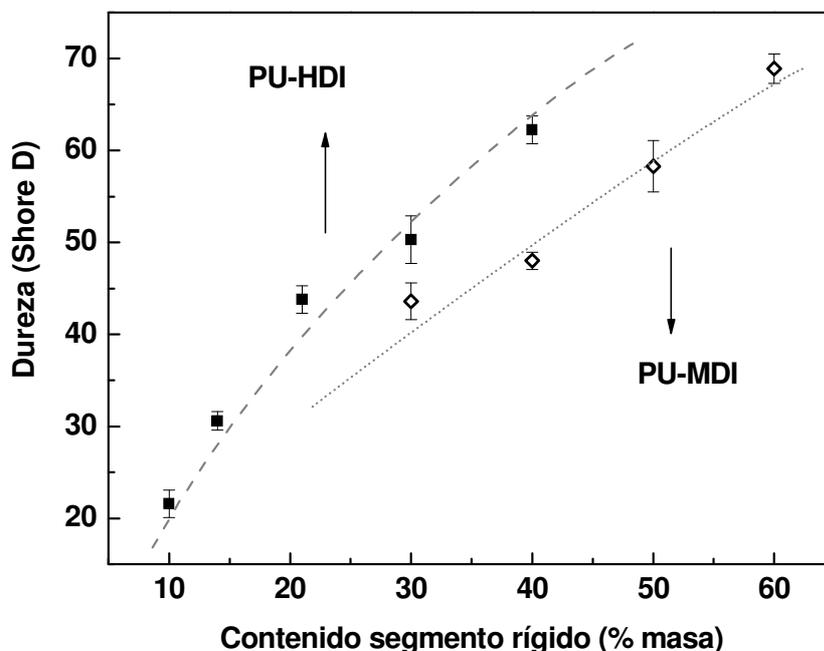


Figura 2.21 Dureza. Resultados de dureza Shore D para los diferentes poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (▽) en función del contenido de segmento rígido.

2.6.4 Análisis mecánico dinámico térmico

El análisis mecánico dinámico térmico aporta información no sólo sobre las propiedades mecánicas sino además sobre la microestructura de los poliuretanos.

Como se puede ver en la Figura 2.22, para los poliuretanos basados en HDI, el incremento del contenido de segmento rígido no influye significativamente en la $T_{g \text{ Flex}}$, también observado por DSC, pero sin embargo aumenta notablemente el módulo de almacenamiento, E' , a temperaturas superiores a esta transición. Uno de los factores más influyentes en las propiedades mecánicas es el morfológico, relacionado con la formación de entrecruzamientos físicos por los segmentos rígidos que proporcionan estabilidad mecánica por encima de la $T_{g \text{ Rig}}$. Entre valores de composición de 10 y 30 % masa de segmento rígido los entrecruzamientos físicos adquieren mayor importancia, como también se observa en las endoterma de DSC y mediante AFM, debido a que el grado de polimerización del segmento rígido es suficientemente grande como para formar dominios rígidos cristalinos mediante puentes de hidrógeno.

Por otro lado se observa una mayor $T_{g \text{ Flex}}$ para el poliuretano MDI-50 atribuido a un mayor grado de mezcla entre los SF y SR. Esto concuerda con los datos de DSC. Para el sistema MDI-50 también se observa una mayor reducción de E' con la temperatura en comparación con el HDI-50. En el caso de los segmentos MDI/BD, la aproximación a $T_{g \text{ Rig}}$ supone una mayor pérdida de módulo de almacenamiento como consecuencia de una mayor proporción del material en estado amorfo en comparación con HDI-50, cuyos

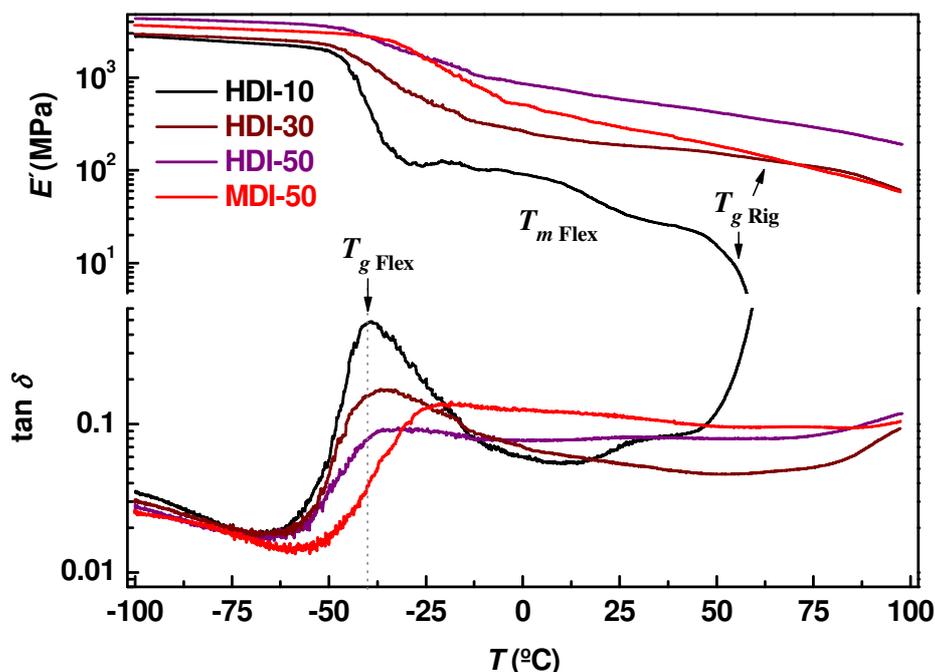


Figura 2.22 Análisis mecánico dinámico térmico de poliuretanos. Termogramas mecano dinámicos de poliuretanos basados en HDI con 10 % masa (HDI-10), 30 % masa (HDI-30) y 50 % masa (HDI-50) de segmento rígido, y en MDI con 50 % masa (MDI-50) de segmento rígido.

segmentos rígidos retienen la estructura físicamente entrecruzada como consecuencia de la formación de estructuras cristalinas con temperaturas de fusión por encima de 150 °C, de acuerdo con los resultados de DSC.

2.7 BIODEGRADACIÓN Y BIOCOMPATIBILIDAD DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS

2.7.1 Ensayos de biodegradación *in-vitro*

Se han llevado a cabo ensayos de degradación hidrolítica incubando películas, de 8 mm de diámetro, 100 μm de espesor y preparadas por compresión, en una solución tampón de $\text{pH} = 7.4$ a 37 °C. Los ensayos se han realizado de acuerdo al procedimiento explicado en bibliografía^[87]. El tampón se compone de NaCl (8 g), KCl (0.2 g),

Na_2HPO_4 (1.44 g), NaH_2PO_4 (0.24 g) disueltos en 1 L de agua desionizada. La proporción tampón/poliuretano se ha mantenido próxima a 47 en todos los casos, con masas de muestra de alrededor de 12 mg en 0.6 mL de solución tampón. Se ha añadido azida de sodio (~ 0.03 % masa) como agente bacteriostático^[2] de la solución tampón.

El efecto del contenido de segmento rígido en la degradación hidrolítica en las condiciones citadas, se ha estudiado a partir de poliuretanos basados en HDI con 14, 17 y 30 % masa de segmento rígido.

Para estudiar la influencia de la naturaleza del segmento rígido en la degradación hidrolítica también se ha incubado un poliuretano basado en MDI, MDI-30. Con el fin de estudiar el efecto de la introducción de segmentos de policaprolactona en los segmentos flexibles, un poliuretano basado en HDI con 30 % masa de segmento rígido y con poli(hexametilencarbonato)diol ($M_w = 2000 \text{ g mol}^{-1}$) como segmento flexible, nombrado HDI-PHMC-30, aludiendo al diisocianato, unidad repetitiva del polioliol y % masa del segmento rígido, ha sido igualmente analizado.

La influencia del tiempo de incubación se ha estudiado extrayendo tres muestras de cada sistema a las 2, 3, 8, 20, 48 y 104 semanas (~ 2 años), las cuales se han utilizado para realizar medidas de pérdida de masa, espectroscopia de reflectancia atenuada (ATR), cromatografía de permeación en gel (GPC), ángulo de contacto y ensayos de dureza Shore D.

La determinación de la pérdida de masa se ha llevado a cabo tras limpiar las películas de los diferentes poliuretanos con agua y etanol y tras ser posteriormente secadas a vacío a 60 °C durante 48 h. En todos los sistemas no se han observado cambios significativos (< 2 % masa) en la masa total de las muestras durante los dos primeros años de degradación *in-vitro*, indicando una pobre migración del polímero hacia la solución tampón.

Los ensayos de GPC se han llevado a cabo disolviendo 10 mg de las muestras secas en la apropiada cantidad de tetrahidrofurano obteniéndose soluciones de 1 % masa de concentración. Para facilitar la solubilización de los segmentos rígidos en los sistemas HDI-17, HDI-30 y HDI-PHMC-30 se han añadido 25 mg de anhídrido acético^[88]. Los cromatogramas han indicado que no existe una reducción significativa de la masa molecular promedio en masa ni variación en la polidispersidad durante los dos primeros años de experimentación. Tampoco se han observado indicios de degradación mediante el resto de técnicas.

Por lo tanto, se concluye, que tras dos años bajo las condiciones experimentadas, no existe degradación hidrolítica apreciable ni en los sistemas basados en HDI ni en MDI, ni con segmento flexibles basados en PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL ni con PHMC. Este hecho puede estar relacionado con la estabilidad que los bloques de policarbonato proporcionan. Debido a ello los policarbonatos han sido investigados para el desarrollo de poliuretanos bioestables para aplicaciones biomédicas^[4-6].

2.7.2 Ensayos de biocompatibilidad *in-vitro*

Los ensayos de biocompatibilidad *in-vitro* se han llevado a cabo siguiendo la norma ISO-10993. Se han realizado los dos siguientes ensayos:

- Toxicidad y proliferación celular *in-vitro* (ISO-10993-5)
- Morfología y adhesión celular (SEM)

El primer ensayo consiste en un análisis espectrofotométrico de los extractos del poliuretano sobre el cual se cultivan células de la cepa L-929. Los resultados positivos representan los casos en los que el material desarrolla cierta toxicidad, análogos al policloruro de vinilo (PVC). Por otro lado, los materiales que se asemejan al polietileno (PE), se consideran no-tóxicos. Como se puede observar en la Figura 2.23a el poliuretano HDI-17 presenta un patrón negativo, incluso mejor que la referencia de PE.

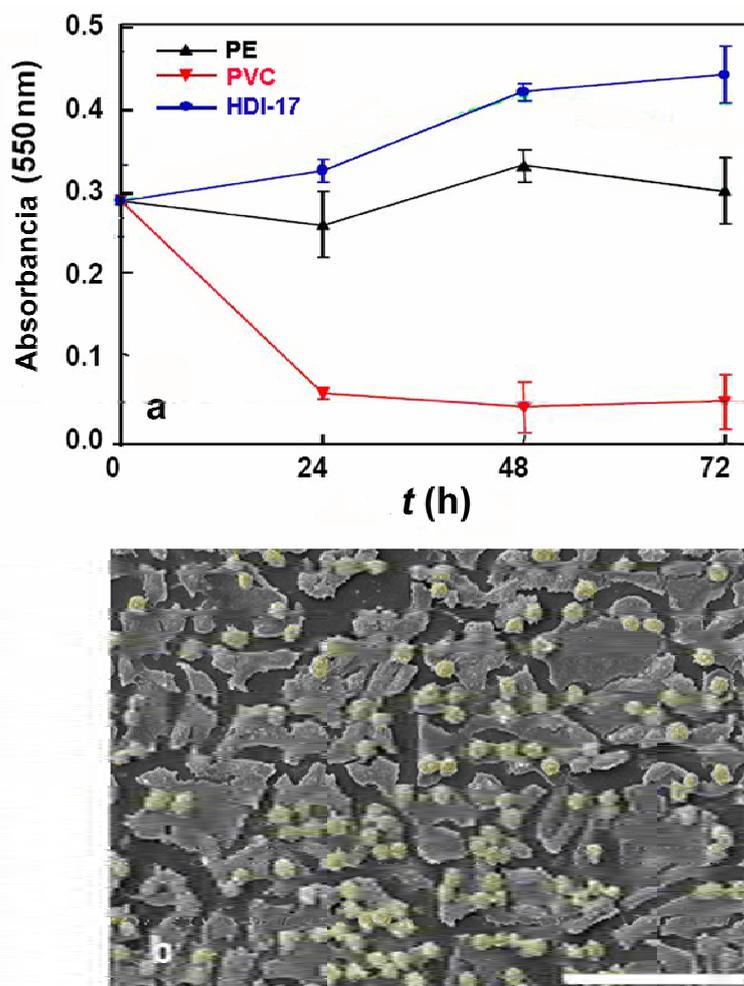


Figura 2.23 Resultados de toxicidad *in-vitro* y adhesión celular. a) Resultados del método extractivo ISO-10993-5 para determinar la toxicidad de los extractos de polietileno, policloruro de vinilo y del poliuretano HDI-17 a diferentes tiempos. b) Crecimiento de la cepa celular de fibroblastos L-929 (amarillo) sobre el HDI-17, indicando buena adhesión.

La escala es de 100 μm.

Por otro lado la micrografía SEM de la Figura 2.23b, muestra una buena proliferación celular de la cepa L-929, al mismo tiempo que la morfología no se ve alterada por el sustrato.

2.8 CONCLUSIONES

- El análisis cinético ha revelado que los poliuretanos basados en HDI siguen un orden global de reacción próximo a $n + m = 2$. Se ha optimizado la etapa correspondiente a la formación del prepolímero, que requiere 5 h a 95 °C.
- Los poliuretanos basados en HDI presentan mayor separación de fases y una morfología más cristalina del segmento rígido que los basados en MDI.
- Los poliuretanos basados en HDI presentan mayor módulo elástico y valores de dureza, pero menor elongación a rotura y resistencia que los basados en MDI. Los poliuretanos basados en MDI experimentan una notable cristalización inducida por deformación, la cual no se observa en los poliuretanos basados en HDI.
- Los poliuretanos basados en HDI presentan una menor dependencia de las propiedades mecánicas con la temperatura en comparación con los poliuretanos basados en MDI.
- Durante los dos primeros años de incubación a pH = 7.4 y 37 °C no se han observado signos perceptibles de degradación hidrolítica *in-vitro* ni bien en los poliuretanos basados en MDI ni en los basados en HDI. Este hecho se relaciona con la gran estabilidad proporcionada por los segmentos de policarbonato presentes en la fase flexible.
- Los poliuretanos basados en HDI no presentan toxicidad sobre el medio de cultivo celular de la cepa L-929, resultando ser materiales biocompatibles.

2.9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Gogolewsky, *Colloid. Polym. Sci., Selected topics in biomedical polyurethanes. A review* 267 757 (1989).
- [2] K. Gorna, S. Gogolewsky. *Preparation, degradation, and calcification of biodegradable polyurethane foams for bone graft substitutes.* J. Biomed. Mater. Res., 67A, 813 (2003).
- [3] K. Gorna, S. Polowinsky, S. Gogolewsky. *Synthesis and characterization of biodegradable poly(ϵ -caprolactone urethane)s. I. Effect of the polyol molecular weight, catalyst, and chain extender on the molecular and physical characteristics.* J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 40 156, (2002).
- [4] Y. W. Tang, R. S. Labow, J. P. Santerre. *Enzyme-induced biodegradation of polycarbonate-polyurethanes: Dependence on hard-segment chemistry.* J. Biomed. Mater. Res., 57, 597 (2001).
- [5] R. S. Labow, E. Meek, J. P. Santerre. *Hydrolytic degradation of poly(carbonate)-urethanes by monocyte derived macrophages.* Biomaterials, 22, 3025 (2001).
- [6] Y. W. Tang, R. S. Labow, J. P. Santerre. *Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes.* Biomaterials, 24, 2805 (2003).
- [7] A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, I. Mondragon. *Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties.* Polym. Eng. Sci., 48, 297 (2008).
- [8] ASTM-D 4274-88. *Polyurethane Raw Materials: Determination of hydroxyl Numbers of Polyols.* Test Method A. Jul 1 (2005).
- [9] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin. *Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data.* Thermochim. Acta, 388, 289 (2002).
- [10] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. *Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry.* Macromolecules, 29, 1867 (1996).
- [11] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu, C. Sladic, L. Vicent. *A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry.* Macromol. Chem. Phys., 204 1815 (2003).
- [12] R. B. Prime. *Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction.* Polym. Eng. Sci., 13, 365 (1973).
- [13] F. Chu, T. McKenna, S. Lu. *Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry.* Eur. Polym. J., 33, 837 (1997).
- [14] K. Pieliowski, P. Czub, J. Pieliowski. *The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC.* Polymer, 41, 4381 (2000).
- [15] J. Macan, I. Brnardic, M. Ivankovic, H. J. Mencer. *DSC study of cure kinetics of DGEBA-based epoxy resin with poly(oxypropylene) diamine.* J. Therm. Anal. Cal., 81, 369 (2005).

- [16] R. Fernández, B. Fernández d'Arilas, P. A. Oyanguren, I. Mondragon. *Kinetic studies of the polymerization of an epoxy resin modified with rhodamine B*. *Thermochim. Acta.*, 45, 2096 (2009).
- [17] J. M. E. Rodrigues, M. R. Pereira, A. G. de Souza, M. L. Carvalho, A. A. Dantas Neto, T. N. C. Dantas, J. L. C. Fonseca. *DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane*. *Thermochim. Acta*, 427, 31 (2005).
- [18] F. Dimier, N. Sbirrazzuoli, B. Vergnes, M. Vincent. *Curing kinetics and chemorheological analysis of Polyurethane formation*. *Polym. Eng. Sci.*, 44, 518 (2004).
- [19] W. Sultan, J. P. Busnel. *Kinetic study of polyurethanes formation by using differential scanning calorimetry*. *J. Therm. Anal. Cal.*, 2, 355 (2006).
- [20] S. Li, E. Vuorimaa, H. Lemmetyinen. *Application of isothermal and model-free isoconversional modes in DSC measurement for the curing process of the PU system*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1474 (2001).
- [21] S. Li, R. Vatanparast, E. Vuorimaa, H. Lemmetyinen. *Curing kinetics and glass-transition temperature of hexamethylene diisocyanate-based polyurethane*. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, 38, 2213 (2000).
- [22] P. M. Stefani, S. M. Moschiar, M. I. Aranguren. *Curing kinetics of epoxy-urethane copolymers*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1771 (2001).
- [23] H. E. Kissinger. *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957).
- [24] M. R. Kamal, S. Sourour. *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. *Polym. Eng. Sci.*, 13, 59 (1973).
- [25] J. L. Martin, A. Cadenato, J. M. Salla. *Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models*. *Thermochim. Acta*, 306, 115 (1997).
- [26] J. M. Salla, A. Cadenato, X. Ramis, J. M. Morancho. *Thermoset cure kinetics by isoconversional methods*. *J. Therm. Anal. Cal.*, 56, 771 (1999)
- [27] M. Daviti, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, E. K. Polychroniadis, T. Spassov. *Thermoset cure kinetics by isoconversional methods*. *J. Therm. Anal. Cal.*, 70, 605 (2002).
- [28] C. Jubsilp, S. Damrongsakkul, T. Taeichi, S. Rimdusit. *Curing kinetics of arylamine-based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry*. *Thermochim. Acta*, 44, 131 (2006).
- [29] S. Li, P. Järvelä. *Application of a model-free isoconversional method to the cure of phenolic systems*. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, 39, 1525 (2001).
- [30] L. Núñez, F. Fraga, A. Castro, M. R. Núñez, M. Villanueva. *Effects of diffusion on the kinetic study of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2-diamine cyclohexane/calcium carbonate filler*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 2285 (2000).

- [31] E. G. Prout, E. C. Tompkins. *The thermal decomposition of potassium permanganate*. Trans. Faraday Soc., 40, 488 (1944).
- [32] J. M. Kenny. *Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure*. J. Appl. Polym. Sci., 51, 761 (1994).
- [33] J. Sato. *The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol*. J. Org. Chem., 82, 3893 (1960)
- [34] A. Eceiza, J. Zabala, J. L. Egiburu, M. A. Corcuera, I. Mondragon, J. P. Pascault. *Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol*. Eur. Polym. J., 35, 1949 (1999).
- [35] P. Chaffanjon, R. A. Grisby Jr., E. L. Rister Jr., R. L. Zimmerman. *Use of real-time FTIR to characterize kinetics of amine catalysts and to develop new grades for various polyurethane applications, including low emission catalysts*. J. Cell. Plast., 39, 187 (2003).
- [36] A. Eceiza, K. de la Caba, V. Gascon, M. A. Corcuera, I. Mondragón. *The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate*. Eur. Polym. J., 37, 1685 (2001)
- [37] A. Eceiza, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, C. Marieta, M. A. Corcuera, I. Mondragon. *Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate*. Eur. Polym. J., 41, 3051 (2005).
- [38] L. Thiele, R. Becker. *Catalytic mechanism of polyurethane formation*. Adv. Urethane Sci. Techn., 12, 59 (1993).
- [39] M. E. Ghafari, Q. T. Pham. *Polybutadiène hydroxytéléchélique, 6. Cinétiques et thermodynamique de condensation de quelques monoalcools et du polybutadiène hydroxytéléchélique anionique avec les monoisocyanates en l'absence de catalyseur*. Makromol. Chem., 184, 1669 (1983).
- [40] J. F. Gerard, P. L. Perchec, Q. T. Pham. *Polyuréthannes à propriétés émulsifiantes et électrolytiques, 1. Cinétique de condensation des alkylimino-2,2' diéthanols et de leurs dérivés sulfobétaïniques avec divers monoisocyanates*. Makromol. Chem., 189, 1693 (1988).
- [41] C. Pavier, A. Gandini. *Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp. I. Kinetic study in solution*. Eur. Polym. J., 36, 1653 (2000).
- [42] A. V. Cunliffe, A. Davis, M. Farey, J. Wright. *The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols*. Polymer, 26, 301 (1985)
- [43] H. E. Avery, *Basic reaction kinetics and mechanisms. Theory of reaction rates*. Macmillan. London, pp. 69 (1974).
- [44] P. Simon. *Isoconversional methods: Fundamentals, meaning and application*. J. Therm. Anal. Cal., 76, 123 (2004).

- [45] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. *Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers*. *Macromol. Rapid. Commun.*, 27, 1515 (2006).
- [46] P. Budrugaec, D. Homentcovschi, E. Segal. *Critical analysis of the isoconversional methods for evaluating the activation energy. I. Theoretical background*. *J. Therm. Anal. Cal.*, 63, 457 (2001).
- [47] H. L. Friedman. *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry*. *J. Polym. Sci.: Part C*, 6, 183 (1964).
- [48] S. Vyazovkin. *Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy*. *J. Comp. Chem.*, 22, 178 (2001).
- [49] S. Li, R. Vatanparast, E. Vuorimaa, H. Lemmeteyinen. *Curing kinetics and glass-transition temperatura of hexamethylene diisocyanate-based polyurethane*. *J. Polym. Sci.*, 38, 2213 (2000).
- [50] J. H. Flynn, L. A. Wall. *A general treatment of the thermogravimetry of polymers*. *J. Res. Natl. Bur. Standars-A: Phys. Chem.*, 70A, 487 (1966).
- [51] T. Ozawa. *A new method of analyzing thermogravimetric data*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881 (1965).
- [52] C. Doyle. *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639 (1962).
- [53] A. W. Coats, J. P. Redfern. *Kinetic parameters from thermogravimetric data*. *Nature*, 201, 68 (1964).
- [54] S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich. *Practical application of isoconversional methods*. *Thermochim. Acta*, 203, 177 (1992).
- [55] M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, P. E. Sánchez-Jiménez. *Dependence of the preexponential factor on temperatura Errors in the activation energies calculated by assuming that A is constant*. *J. Therm. Anal. Cal.*, 82, 671 (2005).
- [56] W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring. *The absolute rate of reactions in condensed phases*. *J. Chem. Phys.*, 3, 492 (1935).
- [57] D. Kincal, S. Özkar. *Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1979 (1997).
- [58] S. Cooper, A. Tobolsky. *Properties of linear elastomeric polyurethanes*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837 (1966).
- [59] J. McBane, J. Santerre, R. Labow. *The interaction between hydrolytic and oxidative pathways in macrophage-mediated polyurethane degradation*. *J. Biomed. Mater. Res. A* 2, 82, 4, 1549 (2007).
- [60] C. Sung, N. Schneider. *Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes*. *Macromolecules*, 8, 68 (1975).

- [61] Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang, B. Chu. *Multiphase structure of segmented polyurethanes: Effects of hard-segment flexibility*. *Macromolecules*, 26, 612 (1993).
- [62] I. Yilgor, E. Yilgor, I. Guler, T. Ward, G. Wilkes. *FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes*. *Polymer*, 47, 4105 (2006).
- [63] H. Kim, T. Lee, J. Huh, D. Lee. *Preparation and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 345 (1999).
- [64] L. Zha, M. Wu, J. Yang. *Hydrogen bonding and morphological structure of segmented polyurethanes based on hydroquinone-Bis(β -hydroxyethyl)ether as a chain extender*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 2895 (1999).
- [65] H. Tao, C. Meuse, X. Yang, W. Macknight, S. Hsu. *A spectroscopic analysis of phase separation behavior of polyurethane in restricted geometry: chain rigidity effects*. *Macromolecules*, 27, 7146 (1994).
- [66] D. Skrovanek, P. Painter, M. Coleman. *Hydrogen bonding in polymers. 2. Infrared temperatura studies of nylon 11*. *Macromolecules*, 19, 699 (1986).
- [67] Y. Tsai, T. Yu, Y. Tseng. *Physical properties of crosslinked polyurethane*. *Polym. Int.*, 47, 445 (1998).
- [68] B. Spencer, MS. Thesis, University of Wisconsin. *The role of hydrogen bonding in polyurethane and polyamide polymers* (1978).
- [69] M. Coleman, K. Lee, D. Skrovanek, P. Painter. *Hydrogen bonding in polymers. IV: Infrared temperatura studies of a simple polyurethane*. *Macromolecules*, 19, 2149 (1986).
- [70] G. Senich, W. MacKnight. *Fourier transform infrared thermal analysis of a segmented polyurethane*. *Macromolecules*, 13, 106 (1980).
- [71] C. Meuse, X. Yang, D. Yang, S. Hsu. *Spectroscopic analysis of ordering and phase-separation behavior of model polyurethanes in a restricted geometry*. *Macromolecules*, 25, 925 (1992).
- [72] G. Pimentel, A. McClellan. *The hydrogen bond*, University of California, pp. 139 (1960).
- [73] G. Boobyerd, W. Orville-Thomas. *Molecular parameters and bond structure-IV. Vibrational band intensities and the pulsed charge cloud model*. *Spectrochim. Acta*, 22, 147 (1966).
- [74] G. Barrow. *Conjugation and the intensity of the infrared carbonyl band*. *J. Chem. Phys.*, 21, 2008 (1953).
- [75] C. Wang, S. Cooper. *Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas*. *Macromolecules*, 16, 775 (1983).
- [76] C. S. P. Sung, C. B. Hu, C. S. Wu. *Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes)*. *Macromolecules*, 13, 111 (1980).

- [77] T. Chen, Y. Chui, T. Shieh. *Glass transition behaviors of a polyurethane hard segment based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-butanediol and the calculation of microdomain composition*. *Macromolecules*, 30, 5068 (1997).
- [78] L. Nielsen. *Cross-linking effect on physical properties of polymers*. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 3, 69 (1969).
- [79] E. DiMarzio. *The second-order transition of rubber*. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A*, 68, 611 (1964).
- [80] R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Muhler. *X-Ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers II. Butanediol as chain extender*. *J. Macromol. Sci.: B*, 9, 447 (1974).
- [81] I. Blackwell, K. H. Gardner. *Structure of the hard segments in polyurethane elastomers*. *Polymer*, 20, 13 (1979).
- [82] C. E. Fernández, M. Bermúdez, S. Muñoz-Guerra, S. León, R. M. Versteegen, E. W. Meijer. *Crystal structure and morphology of linear aliphatic n-polyurethanes*. *Macromolecules*, DOI: 10.1021/ma100299p , Article in press (2010).
- [83] C. J. Ocando. *Materiales nanoestructurados termoestables multifuncionales basados en copolímeros de bloque y nanopartículas de alúmina*. Tesis Doctoral, Universidad del país Vasco, Donostia-San Sebastián, España (2009).
- [84] J. Gutierrez, A Tercjak, I. Garcia, L. Peponi, I. Mondragon. *Hybrid titanium dioxide/PS-b-PEO block copolymer nanocomposites based on sol-gel synthesis*. *Nanotechnology*, 19, 155607 (2008).
- [85] J. K. Spelt, A. W. Neumann. *The theory of surface tension components and the equation of state approach*. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 77, 26 (1988).
- [86] A. Eceiza. *Polikarbonato-dioletan oinarritutako poliuretanoak*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián, España (2003).
- [87] X. J. Loh, K. K. Tan, X. Li, J. Li. *The in vitro hydrolysis of poly(ester urethane)s consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly(ethylene glycol)*. *Biomaterials*, 27, 1841 (2006).
- [88] E. Cognet-Georjon, F. Méchin, J. P. Pascault. *New polyurethanes based on diphenylmethane diisocyanate and 1,4:3,6-dianhydrosorbitl. 1. Model kinetic studies and characterisation of the hard segment*. *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3733 (1995).

Funcionalización de
Nanotubos de Carbono Multipared

3.1	INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN	107
3.2	MATERIALES Y MÉTODOS	107
3.2.1	Nanotubos y reactivos	107
3.2.2	Métodos de caracterización	108
3.3	TRATAMIENTO ÁCIDO: PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN CARBOXÍLICA	109
3.4	FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE NANOTUBOS	112
3.4.1	Funcionalización de nanotubos con segmento flexible de poliuretano	113
3.4.2	Funcionalización de nanotubos con segmento rígido de poliuretano	114
3.4.3	Funcionalización de nanotubos con octadecilamina	114
3.4.4	Caracterización	114
3.5	CONCLUSIONES	120
3.6	BIBLIOGRAFÍA	121

3.1 INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

En el presente capítulo se exponen los diferentes tratamientos químicos de funcionalización aplicados a los nanotubos multipared, así como su caracterización.

Los tratamientos, al igual que con otros nano-objetos^[1], se realizan previamente a la síntesis de nanocomposites con los objetivos de mejora que se marcan a continuación:

- ✓ Pureza de los nanotubos
- ✓ Dispersión de los nanotubos en disolventes
- ✓ Dispersión de nanotubos en matrices
- ✓ Adhesión interfacial nanotubo-matriz
- ✓ Nanoconfinamiento de nanotubos en una determinada fase

Los nanotubos, previamente a ser utilizados, han sido purificados mediante un tratamiento ácido, mediante el cual es posible eliminar impurezas debidas principalmente a la presencia de restos de catalizadores en forma de nanopartículas metálicas, las cuales se mantienen unidas a los extremos de los nanotubos. El tratamiento ácido, además, introduce grupos carboxílicos^[2] en las paredes de los nanotubos, lo cual favorece su dispersión y posterior modificación química^[3].

Los tratamientos químicos o de funcionalización sobre la superficie de los nanotubos se centran normalmente en la mejora de la dispersión y la adhesión interfacial^[4], de manera que en el nanocomposite exista una buena transmisión de carga entre el refuerzo y la matriz, creando así materiales muy resistentes.

En este capítulo se presentan los diferentes procedimientos empleados en la funcionalización de nanotubos con diferentes grupos orgánicos, tales como segmento flexible de poliuretano, segmento rígido de poliuretano y una amina con larga cadena alquílica, así como su caracterización. El objetivo es estudiar la influencia de la funcionalización sobre la solubilidad y dispersión de los nanotubos y relacionarla, en el siguiente capítulo, con las propiedades finales de los nanocomposites.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Nanotubos y reactivos

Los nanotubos de carbono multipared utilizados en este trabajo han sido suministrados por Nanocyl (Bélgica)^[5] con el nombre comercial Nanocyl 3100 (*Thin-MWCNT*) con una pureza del 95% y un contenido inferior al 5 % de carbono amorfo y restos de catalizadores.

En el tratamiento ácido de los nanotubos se han empleado HNO₃ y H₂SO₄ de Panreac del 65 % y 96 % de pureza, respectivamente. Los disolventes utilizados han sido N,N-

dimetilformamida (Panreac) con una pureza del 99.8 % y tetrahidrofurano (Lab-Scan, Analytical Sciences).

Por otra parte, tanto el diisocianato de 1,6-hexametileno, el poli(ol, poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilecarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol y el 1,4-butanodiol utilizados han sido los empleados en la síntesis de las matrices poliuretano.

3.2.2 Métodos de caracterización

3.2.2.1 Microscopía de fuerzas atómicas

La caracterización morfológica, tanto de los nanotubos originales como de los obtenidos tras el tratamiento ácido, se ha realizado mediante microscopía de fuerzas atómicas. La relación de aspecto de los nanotubos se ha determinado mediante el análisis estadístico de un compendio de imágenes, en las que se han medido tanto el diámetro (utilizando el propio programa del AFM) como las longitudes (utilizando el programa AnalySIS-docu para visualización y análisis microscópico).

Las muestras se han preparado dispersando los nanotubos en DMF en una concentración de 0.02 mg mL^{-1} , sonicando con una sonda de ultrasonidos de elevada potencia (750 W) al 20 % de amplitud durante 5 min y en un baño de media potencia durante 30 min. Posteriormente, las dispersiones se han diluido con DMF hasta una concentración de 0.005 mg mL^{-1} y se han sonicado en el baño durante 1 h, diluyéndose posteriormente con acetona hasta una concentración de $0.0025 \text{ mg mL}^{-1}$ y se han sonicado nuevamente en el baño durante 2 h. Finalmente, antes de depositar las dispersiones sobre soportes de mica, se han diluido en una mezcla 1:1 de DMF/acetona hasta una concentración de $0.00125 \text{ mg mL}^{-1}$ y se han sonicado durante 30 min en baño.

3.2.2.2 Análisis termogravimétrico

Los ensayos termogravimétricos se han llevado a cabo utilizando N_2 como gas de purga. La cantidad de muestra analizada ha estado comprendida entre 1 y 2 mg y las medidas se han realizado desde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2.2.3 Espectroscopia Raman

Los espectros se han obtenido utilizando un láser de excitación con longitud de onda de 514 nm en el rango de $150\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. Para cada muestra se han registrado 5 acumulaciones cada 10 s. Las muestras de nanotubos se han depositado sobre portas de vidrio y se han analizado directamente bajo la sonda.

3.2.1.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Las muestras para el análisis de FT-IR se han preparado empleando una concentración

de 2.5 mg nanotubo g^{-1} KBr. Se han mezclado en un mortero aproximadamente 0.5 mg de nanotubos con 200 mg de KBr. Los espectros infrarrojos de los nanotubos se han obtenido empleando una anchura espectral de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, realizando 500 barridos con una resolución de 1 cm^{-1} para la adquisición de cada espectro y a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar interferencias debidas a la absorción de humedad.

3.2.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visible

Los espectros ultravioleta visible (UV-Vis) se han compilado en el rango de $200\text{-}1000\text{ nm}$ utilizando cubetas de cuarzo como contenedores para las muestras. Como blancos se han empleado los disolventes puros y las mezclas de disolventes utilizadas en cada caso.

3.3 TRATAMIENTO ÁCIDO: PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN CARBOXÍLICA

La purificación e introducción de grupos carboxílicos en los nanotubos se ha llevado a cabo dispersando los nanotubos en una mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1) en una relación de $100\text{ mg}/130\text{ mL}$ y sonicando durante 2 h en baño. La reacción de oxidación se ha detenido vertiendo la mezcla de nanotubos sobre agua destilada. La suspensión de nanotubos ácidamente tratados se ha filtrado a través de membranas de PTFE con diámetro de poro de $0.20\text{ }\mu\text{m}$ y se han lavado con agua hasta que el pH del agua de filtrado ha sido igual al del agua utilizada. Finalmente, los nanotubos ácidos (MWCNT-COOH) se han lavado con acetona y se han secado a vacío durante al menos 12 h. La relación de grupos carboxilo introducidos se ha estudiado mediante valoración por retroceso^[6], obteniéndose un valor medio de $1.4 \pm 0.5 \times 10^{-3}\text{ mol -COOH g}^{-1}\text{ nanotubo}^{[7]}$. En la Figura 3.1 se muestra una curva típica de valoración potenciométrica. En este procedimiento se han tratado 8 mg de nanotubos ácidos con 2.2 mL de una solución 0.02 N de NaOH, añadiendo 15 mL de agua extra para facilitar su manipulación. Se ha

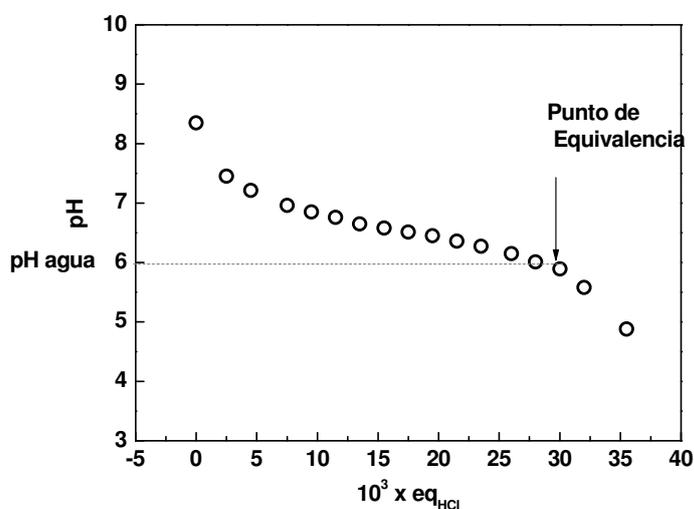


Figura 3.1 Valoración por retroceso de los -COOH . Curva típica de valoración de los grupos ácido en los nanotubos acidificados.

dejado reaccionar la mezcla toda la noche a temperatura ambiente con agitación constante y la solución se ha filtrado a vacío a través de membranas de poliamida de 0.45 μm de tamaño de poro. Finalmente, se ha realizado la valoración potenciométrica mediante sucesivas adiciones de 0.2 mL de HCl 0.01 N, midiéndose el pH entre ellas. El punto de equivalencia se alcanza cuando el pH de la mezcla se iguala al pH correspondiente al agua utilizada en la preparación de las soluciones.

En la Figura 3.2 se muestran los resultados de la caracterización estadística de los diámetros y longitudes de los nanotubos originales y tratados ácidamente. La

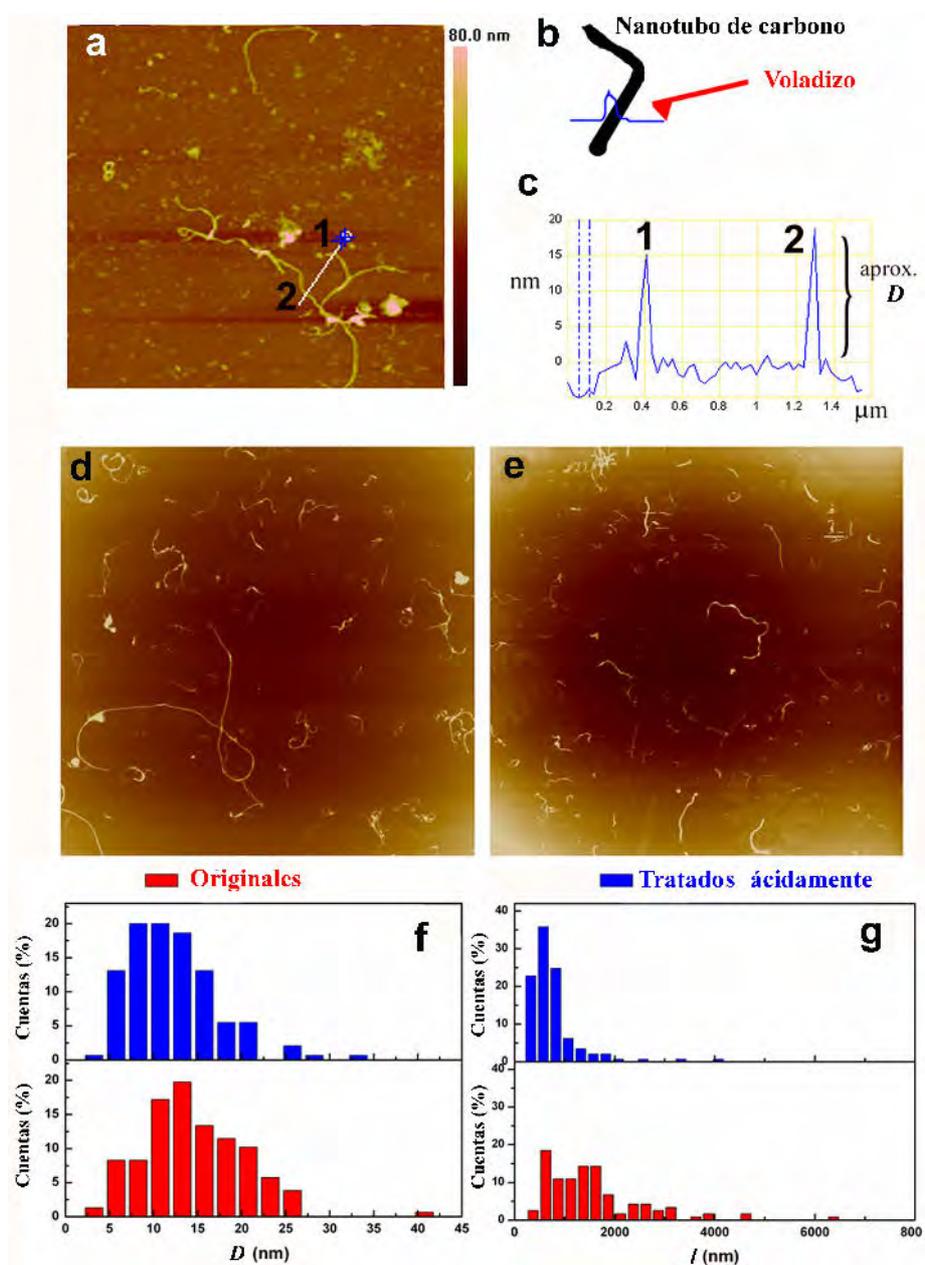
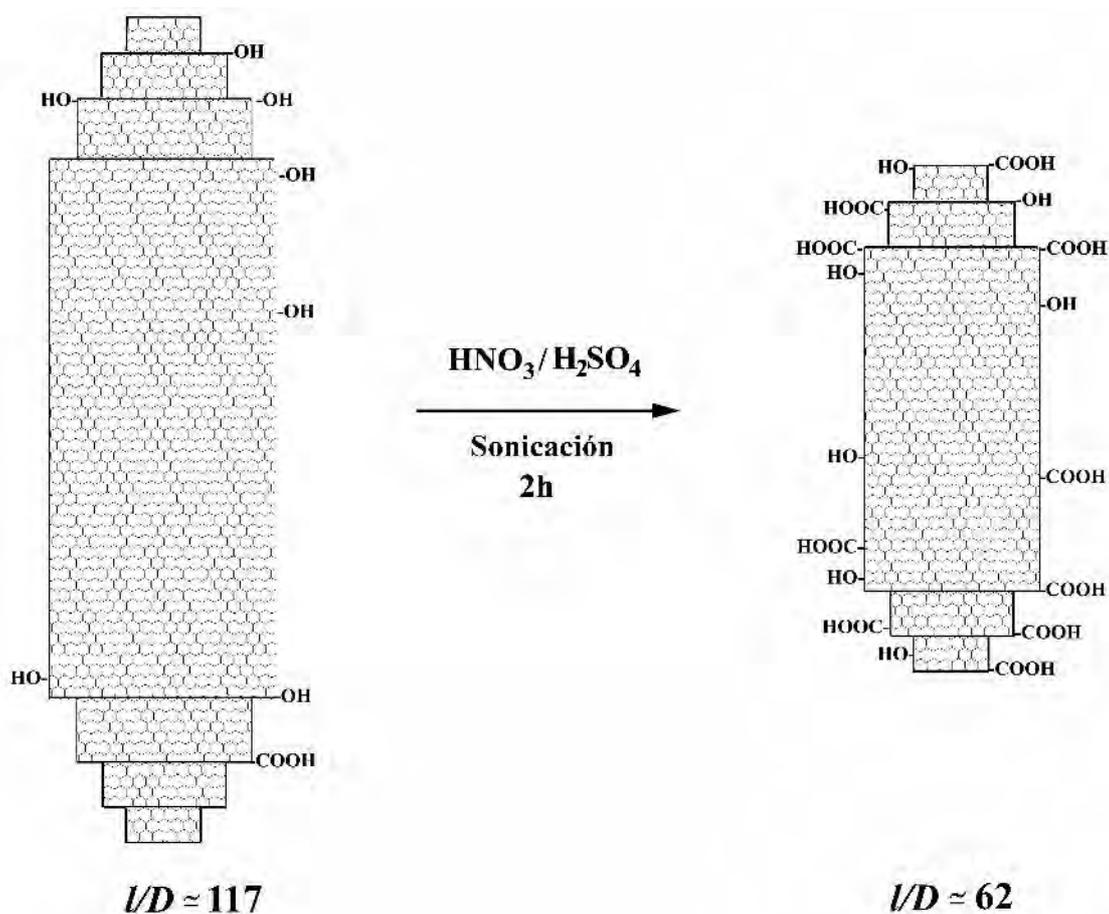


Figura 3.2 Caracterización dimensional de los nanotubos. a) Imagen topográfica de 5 μm x 5 μm de nanotubos originales donde se señalan los nanotubos utilizados en el análisis topográfico en b) y c). d,e) Imágenes topográficas de 10 μm x 10 μm de nanotubos originales y tratados ácidamente. f,g) Distribución de diámetros y longitudes obtenida mediante el análisis de aproximadamente 115 nanotubos originales (rojo) y tratados ácidamente (azul), respectivamente.

metodología empleada se detalla en las Figuras 3.2a-c. Las Figuras 3.2d,e muestran. La imágenes topográficas de 10 μm x 10 μm de nanotubos originales y tratados ácidamente, respectivamente. Las Figuras 3.2f,g muestran las distribuciones de diámetros y longitudes de nanotubos originales (rojo) y tratados ácidamente (azul), respectivamente. El valor medio de los diámetros de los nanotubos originales es de 14 ± 6 nm, mientras que el de los tratados ácidamente se ha reducido a 12 ± 5 nm. Esta reducción se asocia a la destrucción total de algunas paredes exteriores de los nanotubos. Se observa una notable reducción en la longitud media de los nanotubos originales con respecto a los tratados ácidamente, de 1639 ± 1331 nm a 740 ± 519 nm (Figura 3.2g). Este hecho se relaciona con una preferente oxidación de los extremos de los nanotubos, donde la probabilidad de encontrar defectos es mayor^[2].

En el Esquema 3.1 se representa la reducción de la relación de aspecto de los nanotubos.

Como se muestra cualitativamente en la Figura 3.3, el tratamiento ácido, debido al aumento de las repulsiones electrostáticas entre nanotubos y a la mejor interacción con las moléculas de disolvente, provoca una mayor solubilidad de los nanotubos en disolventes polares tales como el agua.



Esquema 3.1 Reducción de la relación de aspecto. Reducción de la relación de aspecto con el tratamiento ácido.

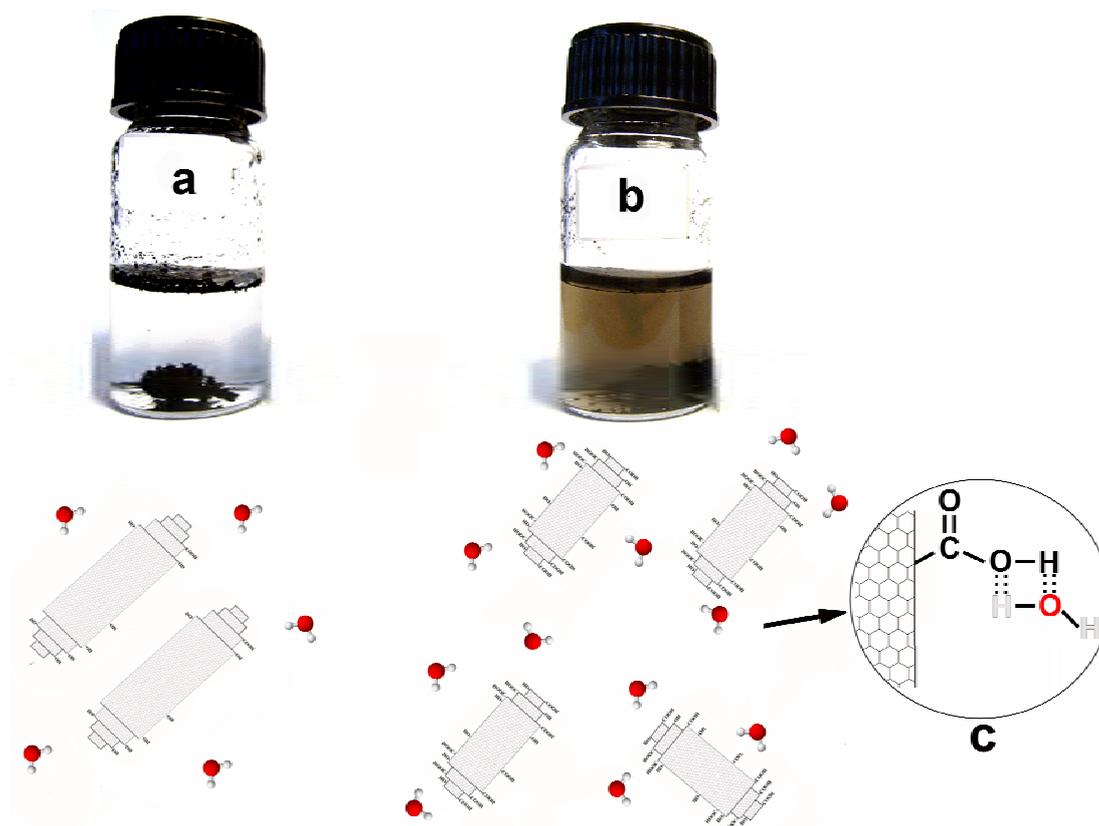


Figura 3.3 Efecto del tratamiento ácido sobre la solubilidad de los nanotubos. Dispersabilidad de nanotubos en agua sometidos a sonicación moderada y una representación esquemática de la situación físico-química. a) Nanotubos originales en agua y b) nanotubos tratados ácidamente en agua. c) Representación esquemática de las interacciones ácido-base entre grupos carboxilo y moléculas de agua.

La introducción de grupos funcionales oxigenados también ha sido estudiada mediante análisis elemental, analizando las proporciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, {C,H,O}. Se ha obtenido una relación de {99.3 %, 0.5 %, ~0 %} para los nanotubos originales y de {88.1 %, 1.1 %, 9.6 %} para los tratados ácidamente. Además del aumento del porcentaje de oxígeno, se observa un aumento de la proporción de hidrógeno, como consecuencia de la introducción de especies oxigenadas con grupos hidrógeno tales como el grupo ácido carboxílico o hidroxilo. Estos grupos dan lugar a un mayor número de interacciones dipolares y ácido-base con disolventes polares como el agua, tal y como se muestra y esquematiza en la Figura 3.3.

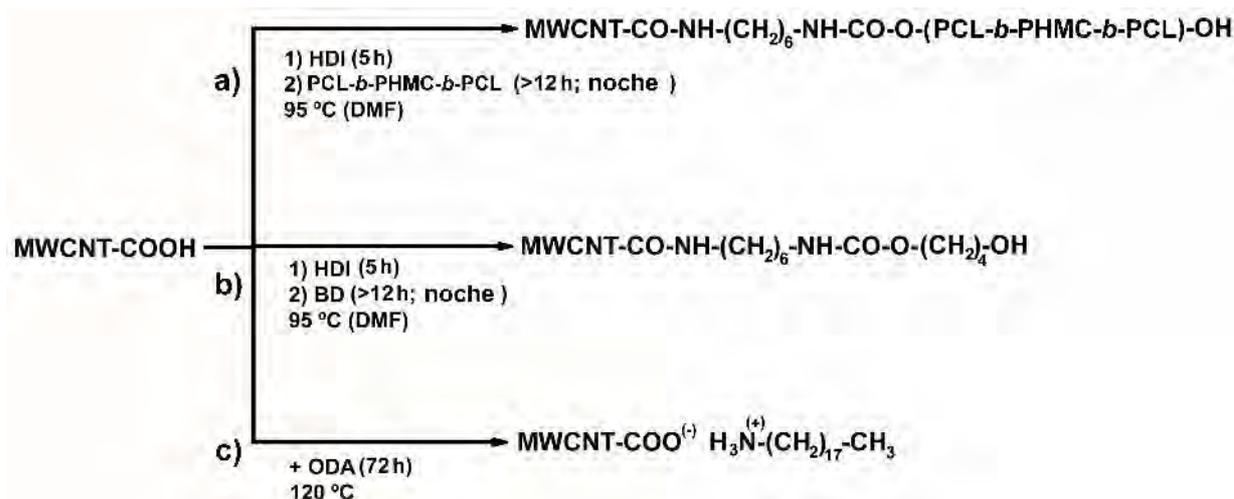
3.4 FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE NANOTUBOS

La funcionalización de nanotubos con segmento flexible de poliuretano se ha llevado a cabo para estudiar el efecto de un preferible nanoconfinamiento de los nanotubos en los dominios flexibles del poliuretano. Asimismo, de cara a favorecer el confinamiento de los nanotubos en los dominios rígidos, se ha llevado a cabo la funcionalización de nanotubos con segmento rígido. Por otro lado, nanotubos también se han funcionalizado

con octadecilamina (ODA), lo cual se sabe que proporciona buena dispersión en disolventes orgánicos.

De esta manera se pretende estudiar el efecto de una buena dispersión, confinamiento selectivo o preferencial y su influencia en las propiedades mecánicas de los nanocomposites derivados.

El Esquema 3.2 recoge las metodologías seguidas en las tres funcionalizaciones orgánicas realizadas.



Esquema 3.2 Funcionalización orgánica de nanotubos. Esquema de las diferentes funcionalizaciones orgánicas realizadas sobre los nanotubos tratados ácidamente. Funcionalización de nanotubos con a) segmento flexible, b) segmentos rígido y c) octadecilamina.

3.4.1 Funcionalización de nanotubos con segmento flexible de poliuretano

La funcionalización de nanotubos con segmento flexible (Esquema 3.2a) se ha realizado de la siguiente manera: 0.1 g de MWCNT-COOH ($\sim 1.4 \times 10^{-4}$ mol de $-\text{COOH}$) se han dispersado en 300 mL de DMF anhidra utilizando una sonda de sonicación durante 3 min, seguido de 30 min de sonicación moderada en un baño y finalmente, de 1 min de sonicación con sonda. Se ha elegido DMF como disolvente debido a su capacidad demostrada de dispersar los nanotubos de carbono^[8,9]. La dispersión se ha cargado en un reactor de tres bocas provisto de entrada de nitrógeno, el cual se ha dejado fluir durante alrededor de 1 min. A continuación se han añadido 200 μL de HDI (1.19×10^{-3} mol; ~ 8 veces en exceso respecto a los $-\text{COOH}$) al reactor, provisto de un agitador magnético, y la mezcla se ha dejado reaccionar a 95°C durante 5 h. Tras este tiempo se han añadido 4.4 g de PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL (2.18×10^{-3} mol; ~ 2 veces en exceso respecto a HDI de manera que no se produzca el entrecruzamiento) disueltos en 20 mL de DMF y dejado reaccionar a 100°C durante 1 h y toda la noche a 95°C . Tras la

reacción, la mezcla se ha filtrado a través de una membrana de polifluoruro de vinilideno (PVDF) de 0.45 μm de tamaño de poro, tras lo cual los nanotubos se han lavado con acetona. Posteriormente los nanotubos se han envuelto en una membrana de PVDF de 9 cm de diámetro con 0.45 μm de tamaño de poro, enrosándose el envoltorio con cordones de nylon y colocándose en un extractor Soxhlet, con THF como disolvente extractivo, durante 48 h para eliminar el PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL en exceso. Tras la extracción, los nanotubos extraídos se han introducido en un horno de vacío a 60 °C durante al menos 12 h. Los nanotubos obtenidos se han guardado en un desecador dentro de viales de vidrio.

3.4.2 Funcionalización de nanotubos con segmento rígido de poliuretano

El protocolo seguido para la funcionalización de nanotubos con segmento rígido (Esquema 3.2b) ha sido el mismo que para la funcionalización con segmento flexible, con la diferencia que en lugar de polirol, se añaden 0.4 g de BD (4.44×10^{-3} mol; ~ 4 veces exceso respecto al HDI) disueltos en 20 mL de DMF. El protocolo de secado y lavado ha sido el mismo que el utilizado en la funcionalización previa.

3.4.3 Funcionalización de nanotubos con octadecilamina

Esta funcionalización se ha llevado a cabo siguiendo el método (Esquema 3.2c) propuesto en la bibliografía^[10] y ampliamente utilizado para la dispersión de nanotubos de carbono de pared única^[11]. Se han introducido 0.1 g de nanotubos tratados ácidamente y 1.1 g de ODA en un reactor de una boca de 25 mL y se han mezclado con ayuda de una espátula. Se ha cerrado el reactor y dejado reaccionar a 120 °C durante 72 h. Transcurrido este tiempo se ha enfriado a temperatura ambiente. El exceso de ODA se ha eliminado dispersando los nanotubos obtenidos en 160 mL de etanol mediante una sonda de ultrasonidos (20 % de amplitud) durante 3 min. La dispersión se ha filtrado y los nanotubos retenidos en el filtro se han redispersado en 200 mL de THF utilizando una sonda de ultrasonidos durante 2 min. Esta dispersión se ha filtrado y los nanotubos se han dejado secar en un horno de vacío a 60 °C durante al menos 12 h. Los nanotubos obtenidos se han guardado en un desecador dentro de viales de vidrio.

3.4.4 Caracterización

3.4.4.1 Análisis termogravimétrico

La cantidad de grupos orgánicos que permanecen anclados a los nanotubos tras la funcionalización y los tratamientos de lavado, se ha determinado mediante análisis

termogravimétrico. La Figura 3.4 muestra el termograma y la curva derivada (dW/dT) de una muestra de nanotubos funcionalizados con segmento rígido. A 289 °C, se observa la pérdida de masa correspondiente a los grupos orgánicos y a 561 °C, la pérdida de masa correspondiente a la degradación del nanotubo. El porcentaje de grupos orgánicos incorporados tras los tratamientos se ha calculado integrando el área del pico correspondiente a la pérdida de masa a 289 °C y refiriéndola al área total del termograma. La Tabla 3.1 lista las relaciones obtenidas en cada caso. Como puede observarse, las pérdidas de masa correspondientes a las funcionalizaciones son ligeramente inferiores al 30 %, siendo máxima en el caso de los nanotubos funcionalizados con segmento rígido y muy similar para los nanotubos funcionalizados con segmento flexible y ODA.

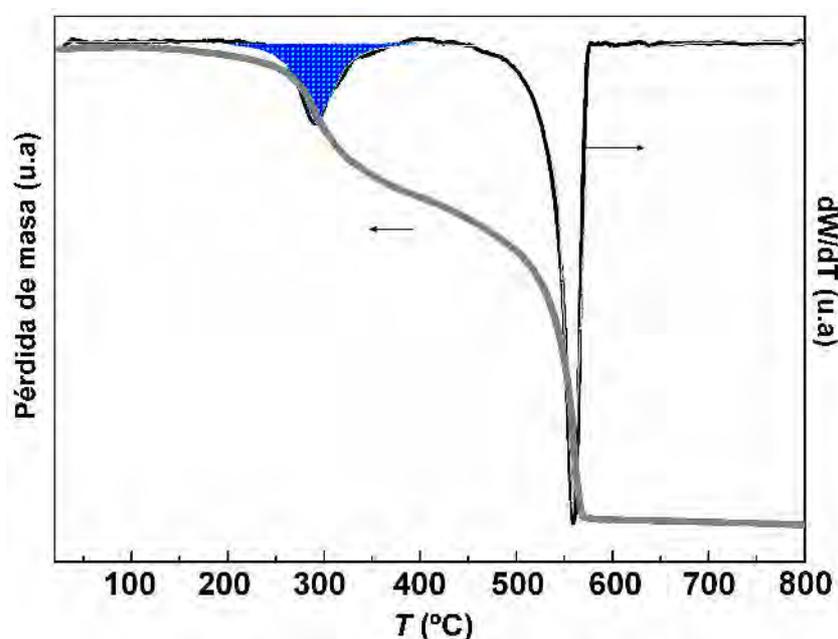


Figura 3.4 Determinación cuantitativa de la funcionalización mediante TGA. Termograma (gris) de nanotubos funcionalizados con segmento rígido y su curva derivada (curva negra). En azul se muestra el área utilizada para la determinación del grado de funcionalización.

Se debe tener en cuenta que a pesar de la similitud en los valores de las pérdidas de masa, las reactividades pueden ser muy diferentes, como se deduce de las cantidades molares remanentes en cada caso. Aunque debe analizarse con precaución, debido a la gran desviación estándar en la valoración química de los $-\text{COOH}$, el elevado valor de $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol de } -(\text{HDI-BD})_n\text{- g}^{-1}$ nanotubo puede deberse a reacciones paralelas con grupos hidroxilos también presentes en los nanotubos, los cuales no se contabilizan en la valoración química llevada a cabo.

En lo que respecta a la funcionalización con segmento flexible, la mayor masa molecular del segmento flexible implica un menor número de moléculas de segmento flexible ancladas al nanotubo.

Sin embargo, la cantidad de moléculas de ODA se ajusta bien a la cantidad de grupos $-\text{COOH}$ valorados. Esto puede deberse a la naturaleza ácido-base de la reacción de funcionalización. De hecho, esta reacción ha sido previamente empleada para la determinación de grupos $-\text{COOH}$ presentes en los nanotubos^[12].

Tabla 3.1 Cuantificación de la funcionalización orgánica mediante TGA. Pérdidas de masa obtenidas mediante TGA y moles de grupos orgánicos anclados en los nanotubos calculados a partir de las masas moleculares de los grupos orgánicos.

Funcionalidad	Pérdida de masa (%)	M_w del grupo orgánico (con $n = 1$) (g mol^{-1})	$10^3 \times \text{mol grupo orgánico g}^{-1} \text{ nanotubo}$
$-\text{COOH}$		45	1.4 ± 0.5
$-(\text{HDI-BD})_n-$	28.8	258	1.57
$-(\text{HDI-PCL-}b\text{-PHMC-}b\text{-PCL})_n-$	24.0	2192	0.14
$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$	24.4	270	1.2

3.4.4.2 Caracterización espectroscópica: FT-IR y Raman

Las espectroscopias Raman e infrarroja de transformada de Fourier son técnicas de gran utilidad y complementarias en el análisis estructural y de grupos funcionales de materiales carbonáceos y nanoestructuras de carbono^[13].

En la Figura 3.5 se muestran los espectros FT-IR y Raman de los nanotubos originales y los tratados ácidamente. En el espectro FT-IR los grupos funcionales polarizados como el carbonilo ($\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$), etoxi ($\sim 1050\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) o hidroxilo ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) son detectados fácilmente. Se observa que con el tratamiento ácido la intensidad tanto de los grupos carbonilo como hidroxilo aumentan. En el espectro Raman, los enlaces polarizables como el C-C, C-H o C=C se detectan más fácilmente. Las principales características del espectro Raman son las bandas D de desorden-inducido, a 1350 cm^{-1} , la banda G correspondiente a estructuras grafíticas cristalinas, a 1585 cm^{-1} , y un hombro a 1610 cm^{-1} , banda D', que aumenta con el tratamiento ácido^[14,15].

En la Figura 3.6 se muestran los espectros FT-IR de los nanotubos funcionalizados con diferentes grupos orgánicos. En todos los espectros se observa la banda correspondiente al esqueleto C=C a 1570 cm^{-1} . En el espectro de los nanotubos funcionalizados ácidamente, además de las bandas asociadas con los grupos hidroxilo y carboxilo, se observa un aumento en la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de tensión C-H, en la región de 2950 cm^{-1} . Por otra parte, la funcionalización con segmento rígido introduce grupos hidroxilo y grupos uretano, por lo que se observa un aumento de la intensidad de la banda en la región con máximo a 3360 cm^{-1} , así como en la vibración de tensión de C-H alifáticos a 2930 cm^{-1} . En la Figura 3.6 se observa que a medida que aumenta el número de grupos C-H incorporados con el grupo orgánico, la relación

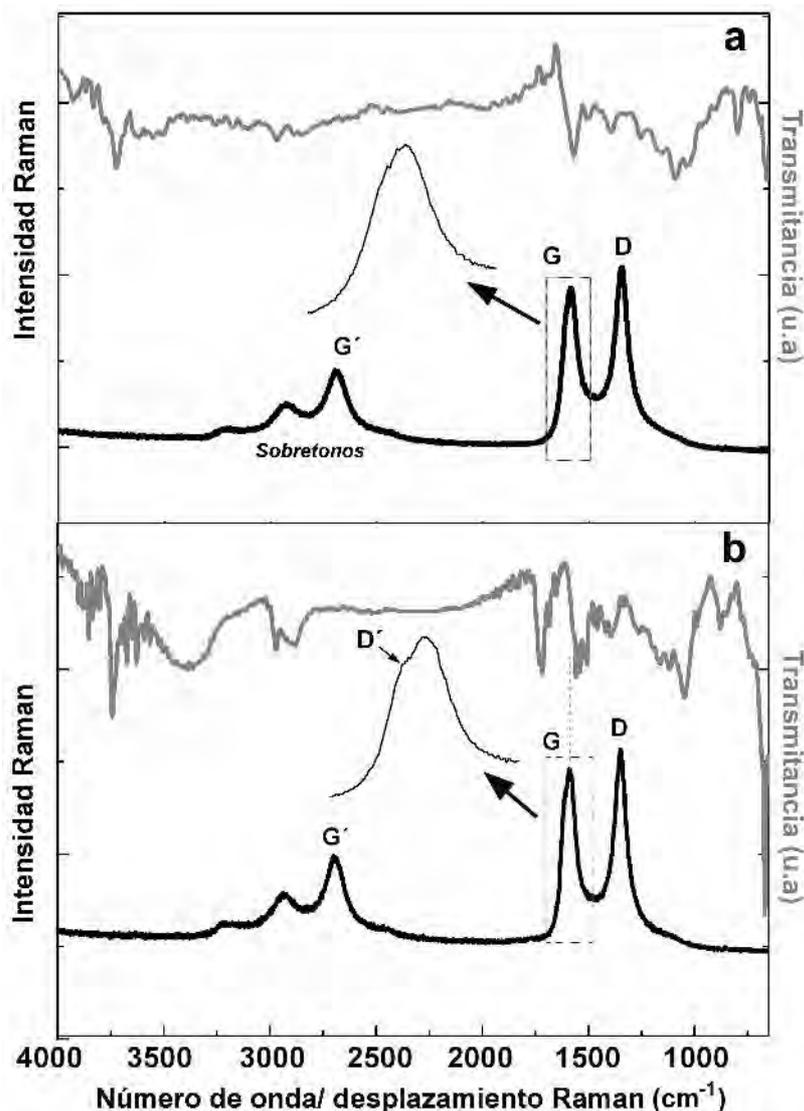


Figura 3.5 Efecto del tratamiento ácido. Espectros FT-IR (gris) y Raman (negro) de: a) MWCNT y b) MWCNT-COOH, indicando el incremento en la intensidad de la banda D'.

de intensidades de estas dos bandas se reduce siguiendo el orden: MWCNT-SR > MWCNT-SF > MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA.

La reducción de la intensidad de la banda de carbonilo tras la funcionalización de nanotubos ácidos tanto con segmento rígido como con flexible, se asocia a una disminución del momento dipolar respecto al grupo carboxílico. En la funcionalización con segmento rígido, además de los grupos carbonilo de uretano del segmento rígido, los grupos carboxílicos se transforman en amidas y en la funcionalización con segmento flexible, además de los grupos éster y carbonato del poliol, los grupos carboxílicos se transforman en ésteres.

Aunque en los espectros de la Figura 3.6 se observan variaciones importantes en la

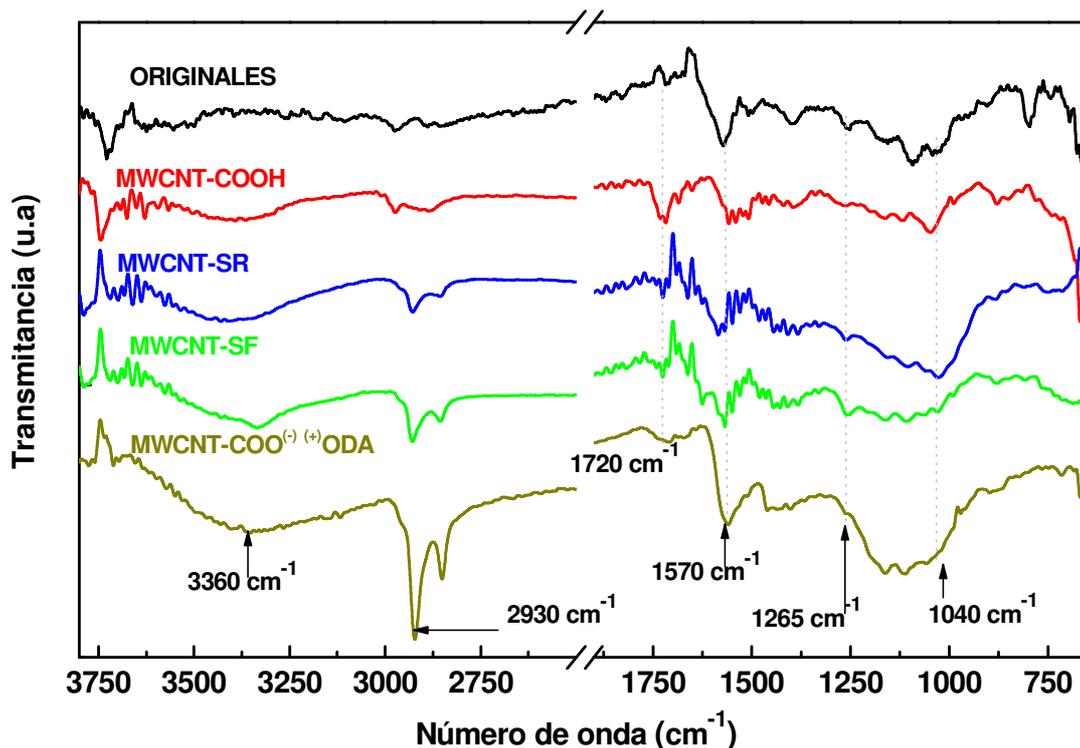


Figura 3.6 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) de nanotubos. Caracterización espectroscópica de las funcionalizaciones orgánicas.

intensidad de algunos picos, otras características, como la línea base e intensidades relativas de algunas bandas, no varían considerablemente, sugiriendo que algunas bandas intrínsecas de los nanotubos permanecen invariables.

3.4.4.3 Dispersabilidad de los nanotubos funcionalizados

La estabilidad de los nanotubos funcionalizados con diferentes grupos orgánicos en disolventes como THF, THF/DMF y DMF se ha estudiado mediante UV-Vis, midiendo la absorbancia a 600 nm, de dispersiones de nanotubos antes y después de ser sometidas a un tratamiento de sedimentación mediante centrifugación. Las dispersiones de nanotubos se han preparado con una concentración inicial de 0.015 mg mL^{-1} sonicando con sonda durante 10 min y en un baño de media potencia durante 2 h. Inmediatamente se ha medido su absorbancia. Las dispersiones se han sometido a centrifugación a 5500 rpm durante 90 min y medido la absorbancia del sobrenadante. La Figura 3.7 muestra el porcentaje de nanotubos remanentes en la dispersión, calculado considerando que la ley de Lambert-Beer se cumple tanto antes como después de la centrifugación^[9]:

$$C_c = C_i \times \frac{A_c}{A_i} \quad (3.1)$$

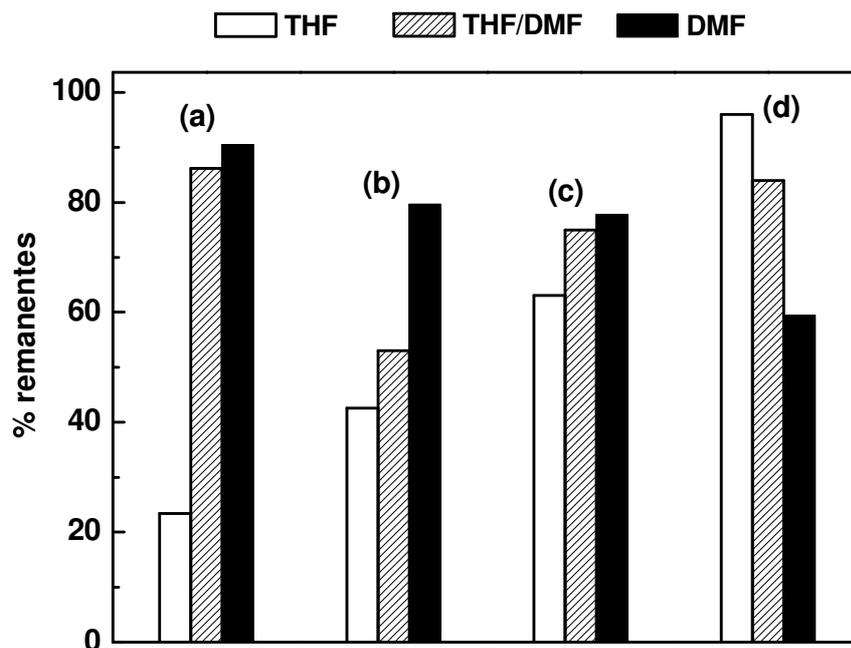


Figura 3.7 Estabilidad de los diferentes nanotubos en THF, THF/DMF y DMF. a) MWCNT-COOH. b) MWCNT-SR. c) MWCNT-SF. d) MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA.

C_i y C_o , son, respectivamente, las concentraciones iniciales y finales de nanotubo en el sobrenadante y A_i y A_c son, respectivamente, las absorbancias a 600 nm antes y después de la centrifugación.

La dispersabilidad de los diferentes nanotubos puede entenderse analizando simultáneamente los parámetros de solubilidad de los disolventes utilizados y de los grupos orgánicos incorporados a los nanotubos. En la Tabla 3.2 se listan los parámetros de solubilidad calculados para los grupos orgánicos, así como de los disolventes.

Se observa que la estabilidad en THF de los nanotubos tratados ácidamente es inferior a la estabilidad en DMF. Este hecho puede deberse al mayor valor del parámetro de solubilidad de los nanotubos ácidos como consecuencia de la presencia de grupos carboxílicos polares sobre la pared de los nanotubos. La solubilidad/estabilidad de los nanotubos en THF aumenta a medida que el parámetro de solubilidad del grupo orgánico anclado disminuye. La estabilidad de las dispersiones de nanotubos funcionalizados con segmento rígido en DMF es mayor que en THF o en la mezcla de disolventes. Este hecho se asocia con el mayor valor del parámetro de solubilidad del segmento rígido. La solubilidad en DMF decrece a medida que el parámetro de solubilidad del grupo funcional decrece.

Este análisis de solubilidad puede considerarse como un método de reafirmar la introducción de los grupos funcionales deseados sobre las paredes de los nanotubos

tratados ácidamente.

Tabla 3.2 Parámetros de solubilidad. Parámetros de solubilidad de los disolventes empleados junto con aquellos calculados para los grupos orgánicos.

Material	δ ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$)
THF	18.6 [§]
DMF	24.7 [§]
-COOH	≥ 25 ^Ø
- (HDI-BD)-	23 [*]
PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL	20.9 [*]
H ₂ N-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	19.1 [*]

[§] Obtenido de bibliografía^[16].

^Ø Debido a que el tratamiento ácido incorpora grupos polares se considera mayor que el de DMF (buen disolvente de nanotubos de carbono).

^{*} Calculado utilizando los volúmenes molares de Feedors y el método de Hoftyzer-Van Krevelen^[16].

3.5 CONCLUSIONES

- El tratamiento ácido provoca una reducción de la relación de aspecto de los nanotubos de 117 hasta 62. El tratamiento ácido, como se ha podido confirmar por el aumento de la intensidad de las bandas de FT-IT de los grupos C-H, hidroxilo y carboxilo, introduce defectos en la estructura de los nanotubos.
- En todos los casos, la funcionalización orgánica resultante con respecto a la masa total de nanotubos ha sido del orden del 30 %. Considerando las masas moleculares de los segmentos flexibles, rígidos y de la octadecilamina, el grado de funcionalización expresado como mol g⁻¹ nanotubo, decrece a medida que aumenta la masa molecular del grupo orgánico.
- La solubilidad de los nanotubos funcionalizados con diferentes grupos orgánicos en THF, DMF y mezcla DMF/THF depende de la similitud entre los valores de los parámetros de solubilidad del disolvente y los calculados para los diferentes grupos orgánicos.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Garcia. *Nanostructured composited using polymer brushes-modified magnetic nanoparticles and self-assembled block copolymers*. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Donostia- San Sebastián, España (2007).
- [2] S. Goyanes, G. R. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. A. Corcuera, I. Mondragon. *Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy*. *Diamond. Relat. Mater.*, 16, 412 (2007).
- [3] Y. Yang, X. Xie, J. Wu, Z. Yang, X. Wang, Y. W. Mai. *Multiwalled carbon nanotubes functionalized by hyperbranched poly(urea-urethane)s by a one-pot polycondensation*. *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 1695 (2006).
- [4] H. C. Kuan, C. C. M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H. H. Wu, T. M. Lee. *Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite*. *Compos. Sci. Technol.*, 65, 1703 (2005).
- [5] Nanocyl. <http://www.nanocyl.com>. Belgium.
- [6] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *Determination of acid sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration*. *Chem. Phys. Lett.*, 345, 25 (2001).
- [7] B. Fernandez d'Arlas, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes via esterification using a biodegradable polyol*. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 1 (2009).
- [8] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund. *Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents*. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6095 (2004).
- [9] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman. *Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents*. *Adv. Mater.*, 20, 1876 (2008).
- [10] M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon. *Dissolution of single-walled carbon nanotubes*. *Adv. Mater.*, 11, 634 (1999).
- [11] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, R. C. Haddon. *Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes*. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2525 (2001).
- [12] M. W. Marshall, S. Popa-Nita, J. G. Shapter. *Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process*. *Carbon*, 44, 1137 (2006).
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, R. Saito. *Raman spectroscopy*

on isolated single wall carbon nanotubes. Carbon, 40, 2043 (2002).

- [14] W. S. Bacsa, D. Ugrate, A. Chatelain, W. A. de Heer. *High-resolution electron microscopy and inelastic light scattering of purified multishelled carbon nanotubes*. Phys Rev. B, 50, 15473 (1994).
- [15] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka. *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid*. Carbon, 43, 3124 (2005).
- [16] V. Krevelen. *Properties of polymers*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 189 (1990).

**Nanocomposites Poliuretano/Nanotubos de
Carbono Multipared**

4.1	INTRODUCCIÓN	127
4.2	MÉTODOS Y MATERIALES	127
4.2.1	Nanocomposites por solución	127
4.2.2	Nanorredes de nanotubos de carbono y sus nanocomposites	128
4.2.3	Nanocomposites polimerizados <i>in-situ</i>	130
4.2.4	Nanotubos	131
4.2.5	Técnicas de caracterización	131
4.3	NANOCOMPOSITES POR SOLUCIÓN E INFILTRACIÓN DE NANORREDES DE NANOTUBOS DE CARBONO	133
4.3.1	Influencia de la adición de nanotubos en un poliuretano de bajo contenido de segmento rígido	133
4.3.2	Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades mecánicas de los nanocomposites	148
4.3.3	Influencia del contenido de segmento rígido en el carácter reforzante de los nanotubos	153
4.3.4	Influencia de la naturaleza del segmento rígido en el carácter reforzante de los nanotubos	159
4.4	METODO DE POLIMERIZACIÓN <i>IN-SITU</i>	161
4.4.1	Anclaje de segmento flexible de poliuretano a los nanotubos	161
4.4.2	Anclaje de segmento rígido de poliuretano a los nanotubos	163
4.5	CONCLUSIONES	165

4.6 BIBLIOGRAFÍA

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados referentes al estudio de nanocomposites de poliuretano y nanotubo de carbono multipared con diferentes funcionalizaciones, empleando poliuretanos de diferente contenido y naturaleza de segmento rígido, y preparados mediante métodos de síntesis diferentes. Se enfatiza en la influencia de la concentración y tipo de funcionalización del nanotubo de carbono, así como en el contenido y naturaleza del segmento rígido de la matriz poliuretano, tanto en las propiedades mecánicas como térmicas y eléctricas de los nanocomposites resultantes.

4.2 MÉTODOS Y MATERIALES

Se han empleado diferentes protocolos de preparación de nanocomposites: mezclado por solución (*solvent cast*, SC), infiltración de nanorredes de nanotubos de carbono (*buckypapers*, BP) con soluciones de PU y mediante polimerización *in-situ*. El mezclado por solución se ha empleado en la preparación de nanocomposites con bajo y medio contenido de nanotubo. La infiltración de nanorredes se ha utilizado en la preparación de nanocomposites con contenido medio y alto de nanotubo. La polimerización *in-situ* se ha llevado a cabo con el objetivo de aumentar las interacciones nanotubo-matriz y así favorecer la transferencia de carga al nanotubo de cara a preparar materiales de elevada resistencia.

4.2.1 Nanocomposites por solución

A continuación se describe el método que se ha seguido en la preparación de nanocomposites mediante mezclado por solución. La cantidad requerida de nanotubos tratados ácidamente se ha suspendido en 6 mL de mezcla DMF/THF (1:1) y se ha sonificado mediante sonda al 20 % de amplitud durante 10 min. A continuación se han añadido 6 mL de una disolución de poliuretano en la mezcla de disolventes de 50 mg mL⁻¹ de concentración. La mezcla poliuretano/disolventes/nanotubo se ha sonificado con sonda utilizando las mismas condiciones descritas anteriormente y en un baño de media energía durante 2 h y se han vertido en moldes de PTFE de 4 cm x 4 cm x 1 cm. El disolvente se ha eliminado utilizando un ciclo de vacío en condiciones controladas de presión y temperatura. El ciclo de vacío consta de 24 h a temperatura ambiente y 700 ± 40 mbar, 24 h a 60 °C y 700 ± 40 mbar y 24 h a 60 °C y 200 ± 20 mbar. Los disolventes se recuperan y tratan apropiadamente.

Las propiedades mecánicas de los nanocomposites preparados tanto por solución como por infiltración se han modelado en función de la fracción en volumen de nanotubos, ϕ , la cual se ha calculado a partir de de la fracción en masa, X_{MWCNT} , la densidad del

polímero, $\rho_{Polímero}$, y la densidad de los nanotubos multipared, ρ_{MWCNT} , utilizando la siguiente ecuación^[1]:

$$\phi = \frac{X_{MWCNT}}{X_{MWCNT} + (\rho_{MWCNT} / \rho_{Polímero}) - (\rho_{MWCNT} / \rho_{Polímero})X_{MWCNT}} \quad (4.1)$$

La densidad de los nanotubos multipared^[1] se ha considerado 1750 kg m^{-3} , mientras que la de los poliuretanos se ha medido experimentalmente y ha resultado ser del orden de $\sim 1100 \text{ kg m}^{-3}$.

4.2.2 Nanorredes de nanotubos de carbono y sus nanocomposites

La preparación de las nanorredes de nanotubos de carbono o *buckypapers* se ha realizado de acuerdo al siguiente protocolo: se han dispersado 30 mg de nanotubos tratados ácidamente en 250 mL de DMF mediante sonicación en un baño de media potencia, seguido de 10 min de sonicación con sonda. A continuación las dispersiones se han filtrado a través de membranas de PTFE, con diámetro medio de poro de $0.2 \mu\text{m}$, utilizando siempre una presión de filtración de $200 \pm 20 \text{ mbar}$, con el objeto de conseguir el mismo grado de entrecruzamiento entre nanotubos en cada red antes de su infiltración con poliuretano. El control de la presión se ha realizado mediante la conexión del sistema de filtración a una bomba controladora de vacío (Vacuubrand, PC620NT series) con sistema de recuperación de disolventes

La estructura de las nanorredes de nanotubos antes de la infiltración con el PU (100 % masa MWCNT-COOH) se ha analizado mediante AFM y microscopía de barrido electrónico (SEM). Las imágenes del análisis se recogen en la Figura 4.1. En la imagen topográfica 3D presentada en la Figura 4.1b, la rugosidad se aprecia con nitidez, mientras que la porosidad se observa mejor en la imagen SEM de la Figura 4.1d.

Los nanocomposites con elevado contenido de nanotubo se han preparado mediante infiltración de nanorredes de carbono con diferentes cantidades y concentraciones de soluciones de poliuretano en THF, utilizando una presión de filtración de $200 \pm 20 \text{ mbar}$. Los tiempos de infiltración han variado en función de la concentración de las soluciones. Así, se han necesitado 12 h en la infiltración de 50 mL de solución de 1 mg mL^{-1} , 24 h en la infiltración de 50 mL de solución de 2 mg mL^{-1} y 20 h para infiltrar 100 mL de solución de 1 mg mL^{-1} . Para acelerar el proceso, a las 12 h de infiltración, la presión de infiltración se ha reducido hasta $50 \pm 10 \text{ mbar}$. Como se recoge en la Tabla 4.1, para una concentración de 1 mg mL^{-1} , se ha observado que la cantidad de solución infiltrada no aumenta significativamente la cantidad de poliuretano adsorbido. Este hecho puede deberse a un fenómeno de adsorción-desorción del poliuretano en la malla de nanotubo, condicionado por la concentración del poliuretano.

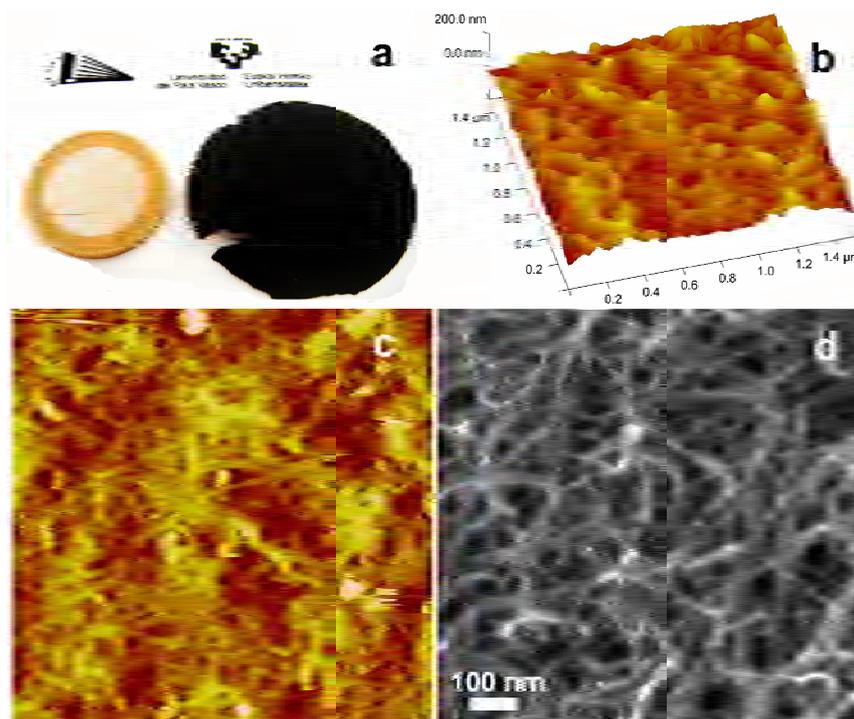


Figure 4.1 Nanorredes de nanotubos antes de la infiltración con poliuretano. a) Típica nanorred de nanotubos preparada por filtración. b) Imagen topográfica 3D de 1.5 µm x 1.5 µm con escala de alturas de 200 nm. c) Imagen topográfica de AFM de 2 µm x 2 µm de una nanorred de nanotubos no infiltrada. d) Imagen SEM de x 100000 aumentos tomada desde un ángulo azimutal de una nanorred de nanotubos.

Se ha observado que la concentración de la solución de poliuretano es un factor determinante a la hora de controlar la concentración final de nanotubo en el nanocomposite. La porosidad se ha calculado utilizando los valores de densidad, calculados a partir de los valores de masa y dimensiones de las películas de nanocomposites, en la siguiente ecuación [2]:

$$P = 1 - \rho_{Comp} \left[\frac{X_{MWCNT}}{\rho_{MWCNT}} + \frac{(1 - X_{MWCNT})}{\rho_{Polímero}} \right] \tag{4.2}$$

donde ρ_{Comp} corresponde a las densidades de las películas de composites.

Como se observa en la Tabla 4.1, la porosidad de las películas decrece con la cantidad de poliuretano adsorbido, tendiendo a cero para concentraciones finales de nanotubo comprendidas entre 18 y 6 % masa. Este hecho puede relacionarse con una cobertura total por el elastómero de poliuretano de los poros de las nanorredes y una buena intercalación entre los MWCNT, dando lugar a materiales con aproximadamente la misma densidad que los poliuretanos originales para concentraciones de nanotubo de 6 % masa MWCNT (96 % masa PU). La preparación de nanocomposites con baja

Tabla 4.1 Propiedades específicas de las nanorredes de nanotubo infiltradas. Características de las soluciones empleadas en la infiltración de nanorredes de nanotubos junto con valores de composición, densidad y porosidad de los nanocomposites finales preparados de esta manera.

mL solución	[PU10] (mg mL ⁻¹)	[MWCNT] (wt%)	[MWCNT] (ϕ)	ρ (kg m ⁻³)	Porosidad
0	0	100	1	268	0.80
15	1	73	0.62	-	-
25	1	74	0.64	-	-
50	1	73	0.62	362	0.76
100	1	69	0.57	516	0.65
50	2	18	0.12	948	0.19
50	10	6	0.04	1064	0.05

densidad y propiedades mecánicas mejoradas, debe abordarse incorporando matrices poliméricas que adicionadas en bajas concentraciones produzcan una mejora notable en la transferencia de carga a través de toda la nanorred de nanotubos.

4.2.3 Nanocomposites polimerizados *in-situ*

Con el propósito de confinar y anclar los nanotubos en los segmentos flexible y rígido de los poliuretanos, se han desarrollado los procedimientos que se describen a continuación.

(a) Anclaje de segmento flexible de poliuretano a nanotubos

Los nanocomposites con segmento flexible anclados^[3] a los nanotubos se han preparado dispersando los MWCNT-COOH en THF (manteniendo una concentración de 1 mg MWCNT-COOH mL⁻¹ THF), mediante sonicación en baño durante 45 min, y añadiéndolos a un reactor de fondo redondo que contiene el polirol. La mezcla se ha agitado mecánicamente y sonificado durante 45 min y se ha elevado la temperatura a 90 °C dejando reaccionar durante una noche en atmosfera de N₂. Posteriormente el THF se ha dejado evaporar. Seguidamente se ha adicionado el HDI y se ha dejado reaccionar durante una noche más. A continuación se ha añadido el extendedor de cadena, BD, agitando vigorosamente durante unos 5 min. Finalmente la mezcla viscosa se ha vertido en un molde cubierto de PTFE moldeándose con 50 bar (presión del equipo) a 100 °C durante 10 h. Los nanocomposites se han enfriado sobre la misma prensa. Las placas sólidas de nanocomposites se han guardado en bolsas de plástico.

(b) Anclaje de segmento rígido de poliuretano a nanotubos

Mediante este procedimiento se ha pretendido el anclaje y confinamiento de los nanotubos en los segmentos rígidos de los poliuretanos. En una primera etapa, se ha llevado a cabo la reacción entre el PC-*b*-PHMC-*b*-PCL y HDI a 90 °C durante 5 h en atmósfera de N₂ y con agitación mecánica. A continuación se han añadido los MWCNT-COOH dispersados en acetonitrilo con concentración de 1 mg mL⁻¹, sonificado en baño durante 45 min y se ha dejado reaccionar toda una noche. Se ha eliminado el disolvente y adicionado el extendedor de cadena mezclándolo durante 5 min con agitación vigorosa. La mezcla viscosa se ha vertido en el molde y la reacción se ha completado en la prensa en las mismas condiciones empleadas en el procedimiento (a).

En ambos procedimientos la relación molar de polioli:diisociano:extendedor de cadena se ha ajustado al 17 % masa de segmento rígido.

4.2.4 Nanotubos

En el estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocomposites preparados por solución se han analizado diferentes variables: contenido de nanotubo, contenido de segmento rígido de poliuretano y naturaleza del segmento rígido. La influencia del contenido de nanotubo se ha estudiado utilizando nanotubos tratados ácidamente, la influencia del contenido de segmento rígido del poliuretano se ha estudiado empleando nanotubos funcionalizados (MWCNT-COOH, MWCNT-SF, MWCNT-SR y MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA) y finalmente, la influencia de la naturaleza del segmento rígido se ha estudiado utilizando nanotubos funcionalizados ácidamente.

En la preparación de nanocomposites mediante polimerización *in-situ* se han empleado únicamente MWCNT-COOH.

Las nanorredes de nanotubos también se han preparado con MWCNT-COOH.

4.2.5 Técnicas de caracterización

4.2.5.1 Microscopía de fuerzas atómicas

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas se han obtenido a temperatura ambiente mediante el equipo Nanoscope IIIa en modo de contacto intermitente o *tapping*. Se ha utilizado un voladizo provisto de una punta de 10 nm de radio de curvatura, aplicando fuerzas intermedias (amplitudes de trabajo de entre 0.8 y 2 V y amplitudes de excitación desde 50 hasta 500 mV) y frecuencias de barrido entre 0.8-1.2 Hz. Se han adquirido simultáneamente imágenes de fase y alturas.

La topografía y rugosidad superficial de los nanotubos se ha analizado en las imágenes topográficas tomadas directamente sobre la superficie.

El estudio morfológico de los nanocomposites antes y después de los ensayos mecánicos se ha realizado sobre la superficie de las películas en las mismas condiciones anteriormente explicadas. Este estudio se ha llevado a cabo a los dos meses de la realización de los ensayos de tracción.

4.2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

El análisis de microscopía electrónica de barrido se ha realizado utilizando un equipo de emisión de campo JEOL JSM-7000F, con voltaje de aceleración de 20 kV y distancia de 9.0 ± 0.5 mm.

Debido a la alta conductividad de las nanorredes de nanotubos y sus nanocomposites, no ha sido necesario recubrirlas metálicamente. Los nanocomposites preparados por solución se han recubierto con una fina capa de oro de unos 5-10 nm de espesor utilizando un equipo de metalización o *sputtering*, Bal-Tec SCD-004.

4.2.5.3 Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos de tracción de los nanocomposites se han realizado empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización de las matrices. Los nanocomposites preparados por solución y los preparados a partir de la infiltración de nanorredes de nanotubos, pero con bajo contenido de nanotubo, se han ensayado a una velocidad de cruceta de 100 mm min^{-1} . Los nanocomposites preparados a partir de nanorredes de nanotubos, tanto con alto como con bajo contenido de nanotubos, se han ensayado a 1 mm min^{-1} . Se han preparado probetas de 2.5 mm de anchura, 80-140 μm de espesor y la distancia inicial fijada ha sido 8.5 ± 0.5 mm.

Los ensayos mecánicos de los nanocomposites sintetizados mediante polimerización *in-situ*, se han realizado empleando probetas de 2.5 mm de anchura troqueladas a partir de las placas de 2 mm de espesor obtenidas mediante compresión. La distancia inicial se ha fijado en 8 mm y la velocidad de cruceta utilizada ha sido de 100 mm min^{-1} .

4.2.5.4 Análisis mecánico dinámico térmico

El análisis mecánico dinámico térmico (DMTA) de los nanocomposites preparados por solución e infiltración de nanorredes de nanotubos se ha realizado en el modo de extensión utilizando un analizador TA-Q-800, con geometría de muestra similar a la utilizada en los ensayos mecánicos. La distancia entre mordazas ha sido de 12.5 ± 0.6 mm. Las muestras se han analizado empleando una frecuencia de oscilación de 1 Hz, amplitud de 25 μm y un rango de temperaturas comprendido entre -100 °C y 100 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C min^{-1} .

Los nanocomposites preparados por polimerización *in-situ* se han analizado en un equipo DMA7 de la casa Perkin Elmer en flexión a tres puntos con una distancia entre apoyos (*gap*) de 15 mm, utilizando probetas de 1.5-2 mm de espesor y 3-4 mm de anchura. Las muestras se han analizado empleando una oscilación dinámica de 1 Hz en un rango de temperaturas comprendido entre -100 °C y 100 °C y a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

4.2.5.5 Medidas de conductividad eléctrica DC.

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo mediante el método de dos puntas realizando barridos de voltaje desde 0 a 5 V, empleando un equipo analizador de semiconductores (Keithley 4200-SCS). La resistencia se ha calculado de la pendiente de σ_{DC} vs. ϕ , tomándose el promedio de tres medidas.

El contacto entre el equipo y las muestras se ha realizado utilizando una mesa de puntas, colocando las puntas sobre los electrodos de plata pintados sobre las muestras. Con el objeto de normalizar los valores de resistencia a valores de resistividad (Ω cm⁻¹) o conductividad (S cm⁻¹), se han medido las distancias entre los electrodos de plata y las anchuras, utilizando un calibre digital y un micrómetro de bajo torque, respectivamente.

4.2.5.6 Calorimetría diferencial de barrido

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los nanocomposites preparados por solución e infiltración de nanorredes se han llevado a cabo utilizando un equipo Mettler Toledo DSC822^e provisto de unidad de refrigeración en el rango de temperatura comprendido entre -60 °C y 200 °C a 10 °C min⁻¹. Los nanocomposites preparados mediante polimerización *in-situ* se han ensayado en un equipo Perkin Elmer en el rango de temperaturas comprendido entre -90 °C y 200 °C a una velocidad de calentamiento de 40 °C min⁻¹.

Los ensayos de cristalización no-isoterma se han llevado a cabo calentando las muestras a 220 °C durante 4 min y enfriando desde 220 °C hasta 20 °C a 2.5, 5, 10 y 20 °C min⁻¹.

4.3 NANOCOMPOSITES POR SOLUCIÓN E INFILTRACIÓN DE NANORREDES DE NANOTUBOS DE CARBONO

4.3.1 Influencia de la adición de nanotubos a un poliuretano de bajo contenido de segmento rígido

4.3.1.1 Concentración límite de percolación y propiedades eléctricas y mecánicas

La adición secuencial de una nanocarga a una matriz, conduce a una situación en la que

a una concentración particular, la carga forma una red continua o percolada. Sobrepasando esta concentración las propiedades de los composites varían drásticamente como consecuencia de la formación de dos fases co-continuas, las cuales influyen de diferente forma, dependiendo de la naturaleza de cada una de ellas, en las propiedades finales del composite. La fracción de volumen de percolación de una red de MWCNT, ϕ_p , en un poliuretano HDI-10, se ha determinado gráficamente. Como se observa en la Figura 4.2, el valor de ϕ_p se ha tomado como la fracción para la cual se produce un aumento brusco de la conductividad. La concentración a partir de la cual el aumento de la conductividad es más pronunciado ocurre a $\phi = 0.025$ (4 % masa). Tal y como se discute en la introducción (ver Figura 1.9), a partir de la concentración de percolación la disposición de los nanotubos cambia en relación con la matriz, siendo las interacciones nanotubo-nanotubo más abundantes.

El aumento de la conductividad eléctrica con la concentración de nanotubo se ha modelizado utilizando una ley escalar para sistemas percolados^[4]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 (\phi - \phi_p)^t \tag{4.3}$$

En la Figura 4.2 se representa la curva, en verde, correspondiente a ajustar los resultados experimentales al modelo con $\{\sigma_0, \phi_p, t\} = \{20 \text{ S cm}^{-1}, 0.025, 2.73\}$, siendo

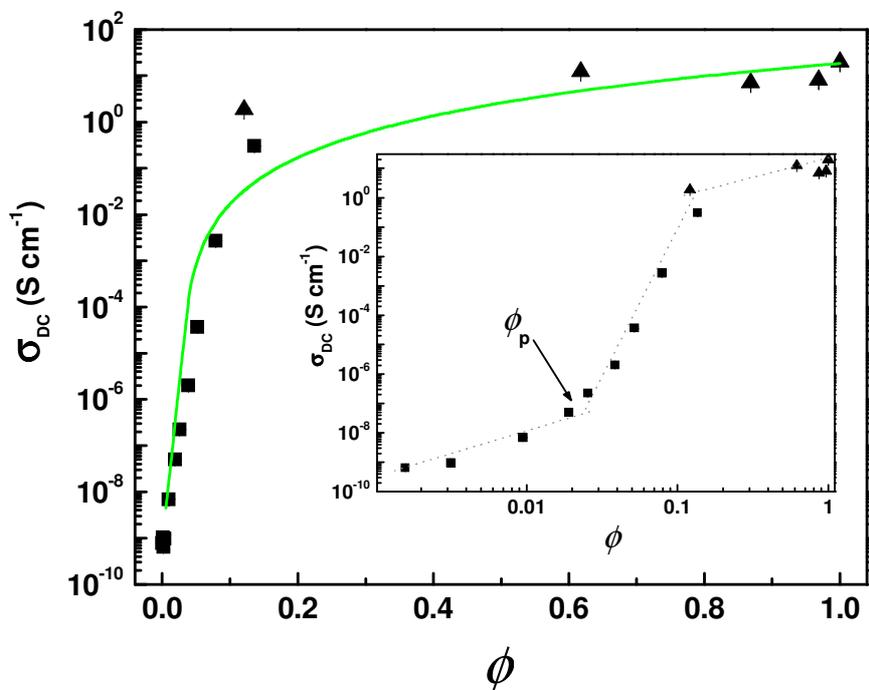


Figura 4.2 Detección de la formación de una red percolada de nanotubos. Variación de la conductividad eléctrica con la concentración de MWCNT. (■) Valores obtenidos de nanocomposites preparados por solución. (▲) Valores obtenidos de nanocomposites preparados por infiltración de nanorredes. La línea verde representa el modelo descrito por la ecuación (4.3).

σ_0 la conductividad eléctrica de una nanorred 100 % masa MWCNT y t el valor experimental de la representación $\log \sigma_{DC}$ vs. $\log (\phi - \phi_p)$. Esta curva se ha extrapolado a $\phi = 0$, introduciendo el valor de la conductividad, $\sigma_{DC} (\phi = 0)$, de la matriz poliuretano. Los nanocomposites preparados por el método de infiltración presentan mayores conductividades que los preparados por solución, probablemente debido a la presencia de un mayor número de contactos entre nanotubos en los puntos de entrecruzamiento de las nanorredes de nanotubo.

En la Figura 4.3 se muestran las curvas tensión-deformación de nanocomposites preaprados por solución e infiltración de nanorredes con diferente contenido de nanotubos. Se observa que la adición de nanotubos mediante el método de solución provoca una disminución en la ductilidad o elongación a rotura de los materiales. Por ejemplo, la adición de 12 % masa de MWCNT, lo cual corresponde a una $\phi = 0.08$, reduce la elongación a rotura desde 2380 ± 135 % hasta 340 ± 50 %. A pesar de esta reducción, este material puede seguir considerándose dúctil.

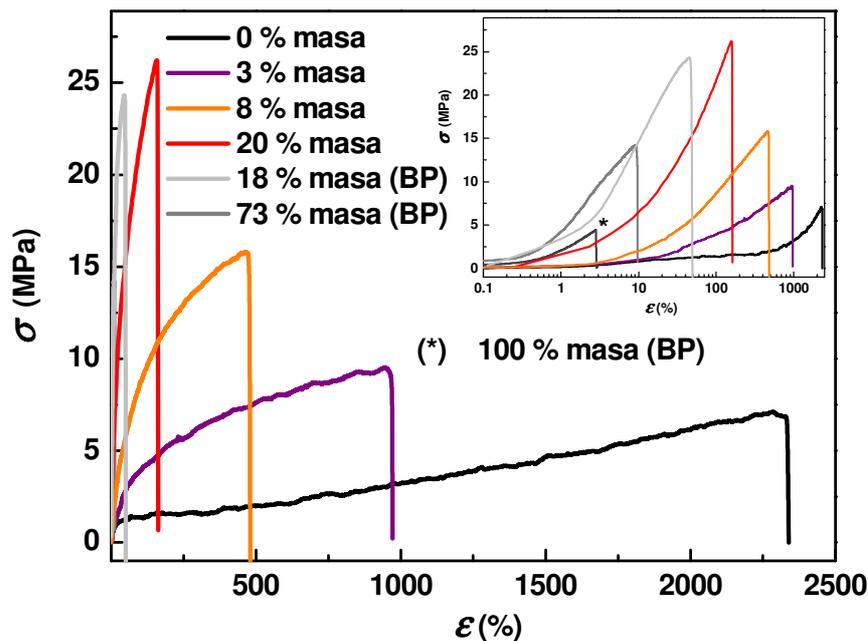


Figura 4.3 Curvas tensión-deformación. Curvas representativas σ - ε para algunos nanocomposites preparados por solución e infiltración, con diferentes porcentajes de nanotubos.

Como se puede observar en la Figura 4.4a, la reducción de ε_{max} es más acusada en las inmediaciones de ϕ_p . El comportamiento de ε_{max} vs. ϕ sigue un patrón sigmoideal típico de saturación, característico de los sistemas percolados, pero en este caso con una relación inversa.

La fracción de volumen crítica de MWCNT también se ha detectado en propiedades

mecánicas tales como el módulo o la resistencia. Se ha observado que las concentraciones críticas detectadas por medidas eléctricas mantienen muy buena correlación con las detectadas mediante medidas mecánicas. Esta correlación también ha sido observada para el caso de negro de humo^[5]. En la Figura 4a-d se muestran los valores de módulo elástico normalizado, la resistencia relativa del composites, la conductividad y la evolución de la ductilidad con la concentración de nanotubo, mostrando todas ellas un cambio de pendiente en las proximidades de ϕ_p . En las Figuras 4.4b-d el cambio de pendiente se observa alrededor de $\phi = 0.025$ (4 % masa), sin embargo, como se puede observarse en la Figura 4.4a, la disminución de la ductilidad tiene lugar a concentraciones menores.

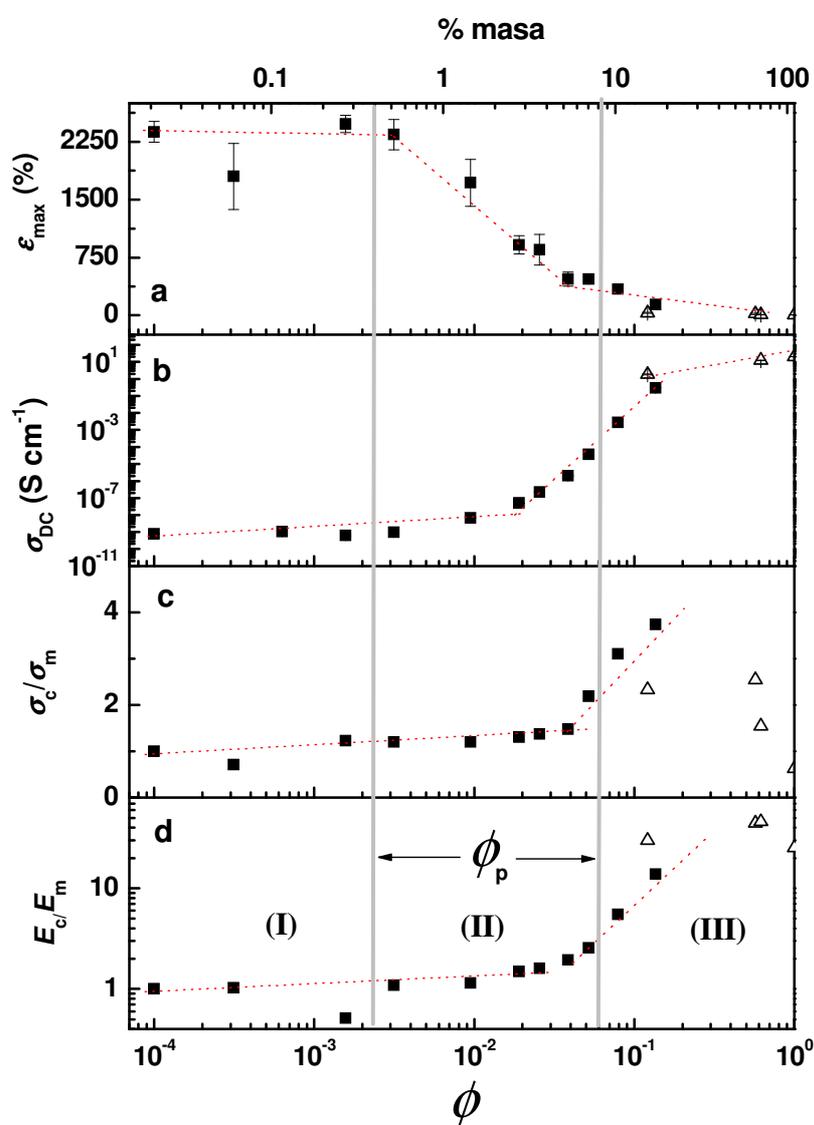


Figura 4.4 Evolución de las propiedades de los nanocomposites con la concentración de nanotubo. (■) Nanocomposites preparados por solución e (Δ) infiltración, ensayados a 1mm min⁻¹. Indicación del rango de percolación en a) ductilidad, b) conductividad eléctrica, c) resistencia normalizada y d) módulo elástico normalizado.

En la representación de los resultados experimentales pueden observarse tres características. (I) Región en la cual la adición de nanotubos no proporciona una mejora notable de propiedades debido a una inefectiva transferencia de carga a la matriz y aislamiento eléctrico entre nanotubos. (II) Región de percolación formándose una estructura interconectada de baja dimensionalidad. (III) Formación y crecimiento de la red tridimensional de nanotubos interconectados provocando una saturación en la mejora, o incluso empeoramiento, de las propiedades, como en el caso de la resistencia, debido a un aumento considerable de interacciones débiles entre nanotubos, las cuáles contribuyen desfavorablemente en la resistencia del nanocomposite.

La reducción observada en ductilidad puede explicarse teniendo en cuenta los tamaños relativos entre nanotubos y dominios rígidos. Tal y como se analiza en el Capítulo 2, los dominios rígidos de los poliuretanos sintetizados en este trabajo presentan diámetros medios de ~ 15 nm y distancias inter-dominios de 15-30 nm. Por otra parte, los diámetros y longitudes medidos para los nanotubos son ~ 12 nm y ~ 740 nm, respectivamente. Las longitudes de los nanotubos pueden ser más que suficientes para interconectar entre sí diferentes dominios rígidos, restringiendo la movilidad de los segmentos flexibles tal y como se explica en la Figura 4.5. Estos resultados respaldan la

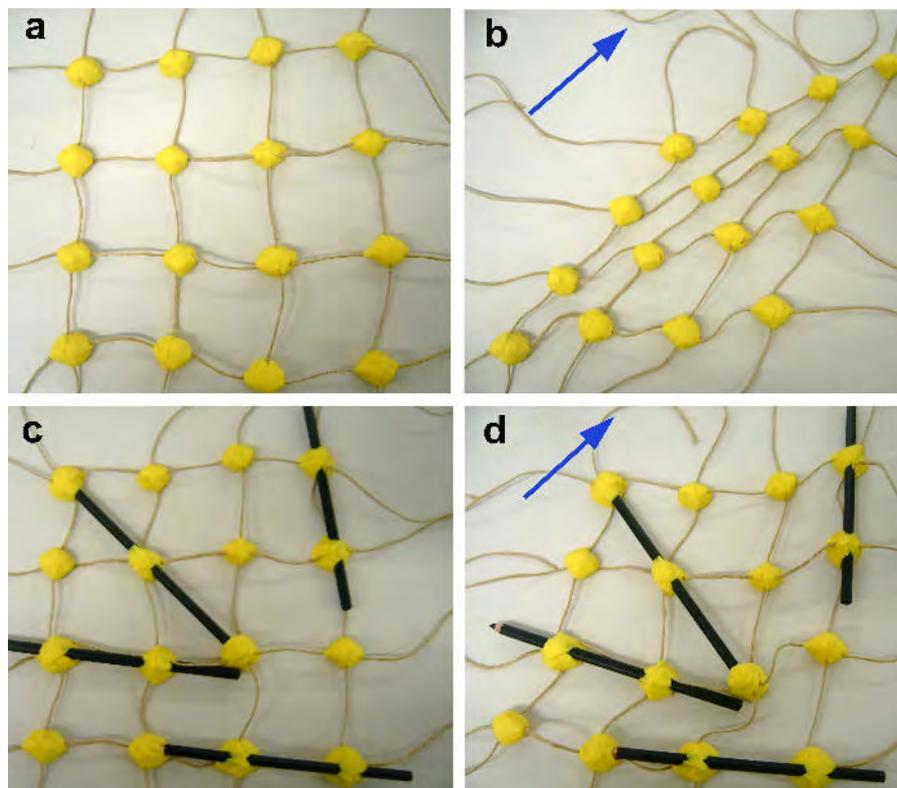


Figura 4.5 Explicación de la pérdida de ductilidad. a) Modelo de la red de poliuretano formada por dominios rígidos (bolas amarillas) interconectadas mediante cadenas flexibles (cuerdas marrones), sin ser estiradas y b) estiradas a lo largo de la dirección indicada con la flecha azul. c) La inclusión de nanotubos interaccionando con los dominios rígidos a temperatura ambiente reduce la ductilidad de los segmentos flexibles, tal y como se representa en (d).

idea de que el nanoconfinamiento de los nanotubos en los segmentos rígidos de los poliuretanos es un factor importante a la hora de retener la ductilidad de la matriz^[6], como se ha sugerido para la seda natural^[6,7].

Paralelamente a la pérdida de ductilidad, con la adición de 20 % masa MWCNT, el módulo elástico de los nanocomposites, aumenta hasta 111 ± 14 MPa, lo cual supone una mejora en un factor de 14 respecto a la matriz, tal y como se observa en las Figuras 4.4d y 4.6b,c. La mejora del módulo, $dE_c/d\phi$, es de 361 MPa. La resistencia aumenta desde 7.8 ± 0.5 MPa hasta 24.1 ± 1.9 MPa, lo cual indica una buena adhesión interfacial entre la matriz y los nanotubos. Este resultado puede ser mejorado mediante funcionalización química de los nanotubos. Tomando valores de $\sigma_f \approx 50$ GPa^[8], los valores de σ_c obtenidos experimentalmente se han ajustado linealmente a las ecuaciones (1.3) y (1.4), pendiente de la recta de la Figura 4,6a, dando en ambos casos longitudes críticas de fibra (requerida para el beneficio absoluto de la resistencia de la fibra) mayores que el valor medido a los nanotubos utilizados en este trabajo, $l = 740$ nm. Por lo tanto, utilizando la ecuación (1.3), la cual describe el mecanismo de fractura mediante deslizamiento, o “pull-out”, de fibras alineadas, cuando $l < l_c$, y los valores de l y D obtenidos mediante AFM, se ha calculado el valor de la resistencia interfacial como 2.9 MPa. Este valor está comprendido en el rango de valores de la bibliografía, desde 0.5 MPa para nanocomposites PU/MWCNT preparados por solución^[9] hasta 14 MPa para fibras extruidas de nanocomposites PU/CNT^[10]. Mediante la ecuación de Kelly-Thysson^[11]:

$$\left(\frac{l}{D}\right)_c \approx \frac{\sigma_f}{2\tau_c} \tag{4.4}$$

se ha obtenido una relación de aspecto crítico, $(l/D)_c$, de 8930, y a partir del valor $D = 12$ nm medido mediante AFM, se ha obtenido un valor de $l_c = 107$ μ m. Teniendo en cuenta que la longitud de los nanotubos utilizados en este trabajo es de 740 ± 519 nm, considerablemente inferior a la longitud crítica, se puede asumir un régimen de rotura por deslizamiento, tal y como describe la ecuación (1.3). Los resultados obtenidos permiten analizar posibles mecanismos de refuerzo de la fibra. Si se considera 10 MPa como un valor alcanzable de τ_c (del orden de la resistencia de los poliuretanos) y considerando valores de $\sigma_f \approx 50$ GPa y $D = 14$ nm, la longitud crítica de fibra debe ser de 35 μ m. Contrariamente, si se considera una fibra de $l_c = 1500$ nm (aproximadamente del tamaños de los nanotubos comerciales) $\tau_c \approx 233$ MPa, muy superior al reportado en la bibliografía para nanocomposites PU/CNT.

En lo que se refiere a los nanocomposites preparados por infiltración de nanorredes se ha observado una mejora del módulo de $dE_c/d\phi \approx 2400$ MPa. Se ha medido un valor de

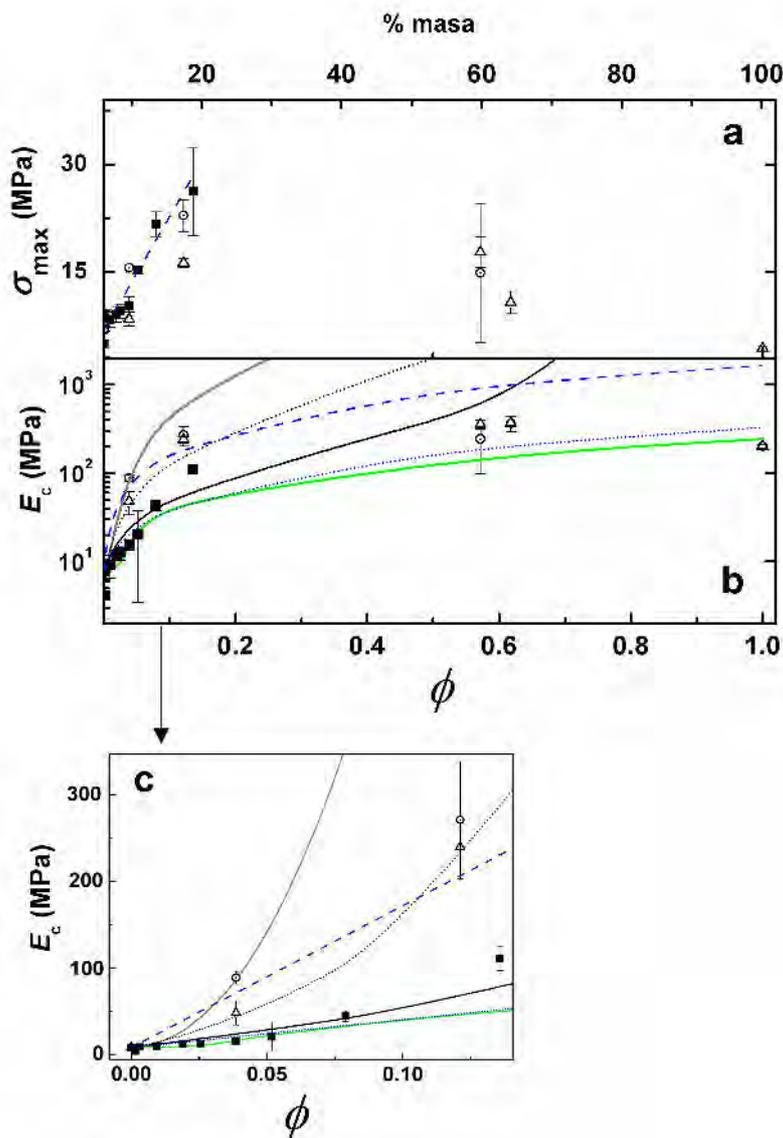


Figura 4.6 Propiedades mecánicas de los nanocomposites. a) Resistencia. La línea azul sesgada es un ajuste de las ecuaciones (1.3) y (1.4). b) Módulo elástico. (■) Datos obtenidos con nanocomposites preparados por solución. Datos obtenidos con redes infiltradas: (○) ensayados a 100 mm min^{-1} y (△) ensayados a 1 mm min^{-1} . La línea gris en (b) representa la regla de Guth. La curva negra de puntos representa la regla de mezclas empleando la modificación de Cox. La curva negra sólida representa el modelo de Halping-Tsai. La línea verde corresponde al modelo de sistemas percolados descrito por la ecuación (1.14). Las curvas azul sesgada y punteada representan el modelo Bowyer-Bader con $\eta_0 = 1$ y $1/5$, respectivamente, utilizando la l_c obtenida de la pendiente de (a). c) Región ampliada de (b) para bajas concentraciones de nanotubo.

$E_c = 268 \pm 23 \text{ MPa}$ (ensayado a 100 mm min^{-1}) para un nanocomposite con 18 % masa MWCNT preparado por infiltración, más del doble del valor obtenido para un nanocomposite preparado por solución, de $116 \pm 21 \text{ MPa}$, con un contenido de nanotubos equivalente, 20 % masa ($\phi = 0.13$). Esto puede deberse a un mayor enmarañamiento de los nanotubos en el caso de los nanocomposites preparados por

infiltración, dando lugar a materiales más rígidos. Sorprendentemente, no se han obtenido valores de σ_c significativamente mayores en el caso de las nanorredes infiltradas. Esto puede relacionarse con mayor número de contactos débiles MWCNT-MWCNT en el caso de nanorredes infiltradas, los cuales tienden a deslizar al ser sometidos a esfuerzos.

La elongación a rotura de las nanorredes de nanotubos infiltradas disminuye al aumentar el contenido de nanotubos, por ejemplo desde $105.0 \pm 23.0 \%$ para 6 % masa MWCNT ($\phi = 0.038$) hasta $41.7 \pm 7.3 \%$ para 18 % masa MWCNT ($\phi = 0.12$), ensayados a 100 mm min^{-1} . A una velocidad de 1 mm min^{-1} , se han obtenido elongaciones de $60.0 \pm 5.0 \%$ y $30.9 \pm 6.1 \%$, respectivamente. Estos resultados indican que la infiltración con poliuretano aumenta la ductilidad de las nanorredes. En el caso de una nanorred de nanotubos no infiltrada con PU ($\phi = 1$) ensayada a 1 mm min^{-1} , se ha obtenido $\epsilon_{\max} = 2.9 \pm 0.1 \%$, $\sigma_c = 4.9 \pm 0.2 \text{ MPa}$ y $E_c = 224.0 \pm 11.5 \text{ MPa}$. El valor más alto de módulo se ha obtenido para el nanocomposite con 72 % masa MWCNT ($\phi = 0.62$), de $400 \pm 68 \text{ MPa}$, mientras que el valor más alto de resistencia se ha obtenido para el nanocomposite de 68 % masa MWCNT ($\phi = 0.57$), de $19.8 \pm 2.3 \text{ MPa}$. Estos resultados indican que la intercalación de poliuretano entre los intersticios de la nanorred de nanotubos mejora notablemente las propiedades mecánicas. Este fenómeno puede asociarse con un comportamiento adhesivo^[12] de las cadenas poliméricas, mejorando la transferencia de carga sobre toda la nanorred de nanotubos.

El modelo de Guth, representado con una curva gris, resulta en una buena predicción del módulo elástico de las nanorredes infiltradas hasta un contenido de 18 % masa MWCNT ($\phi = 0.12$). A partir de esa concentración el modelo de Guth sobreestima todos los valores de módulo. El buen ajuste del modelo de Guth para describir nanorredes infiltradas con alto contenido de poliuretano puede deberse a su buena capacidad para describir sistemas entrecruzados.

La regla de mezclas descrita por la ecuación (1.7), representada mediante una curva negra punteada, sobrestima los módulos tanto de nanocomposites preparados por solución como por infiltración de nanorredes con contenido de nanotubo mayor que 10 % masa. En modelo de Halpin-Tsai, representado mediante una curva negra sólida, resulta una buena predicción del módulo de nanocomposites preparados por solución hasta un contenido de nanotubos de 12 % masa ($\phi = 0.08$). A partir de esa concentración el modelo sobrestima los módulos de los nanocomposites preparados por esta técnica. Sorprendentemente el modelo predice bastante bien los módulos de nanocomposites preparados por infiltración de nanorredes con contenido de nanotubo de 68 % masa ($\phi = 0.57$). La mejora del módulo predicha por el modelo de Halpin-Tsai para $\phi \rightarrow 0$ y definida^[13] $dE_c/d\phi \approx (3/8)E_m \eta_L (\xi + 1) + (15/8)E_m = 316 \text{ MPa}$ (utilizando $E_f = 500 \text{ GPa}$), resulta en un ajuste excelente con el valor obtenido experimentalmente

de $dE_c/d\phi = 327 \pm 16$ MPa (pendiente de la Figura 4.6b,c), calculado para un contenido de nanotubos comprendido entre 0 y 8 % masa ($\phi = 0.052$).

Otro modelo considerado en la predicción del módulo ha sido el basado en la teoría general de sistemas percolados^[4], presentado en la introducción, el cual permite la predicción de las propiedades de nanocomposites por encima de su concentración crítica de percolación mediante una relación similar a la ecuación (1.14)^[6], válida para $\phi > \phi_p$. Los parámetros A y t del modelo se han obtenido de la pendiente de $\log(E_c)$ vs. $\log(\phi - \phi_p)$, para $\phi_p = 0.025$, $A = 240.4$ MPa y $t = 0.78$, respectivamente. Este modelo, representado con una curva verde en la Figura 4.6b,c, resulta en un muy buen ajuste del módulo de los nanocomposites hasta un contenido del 12 % masa y desestima el módulo de ambos tipos de nanocomposites para contenidos mayores al 18 % masa. Sorprendentemente este modelo predice muy bien el módulo de las nanorredes de MWCNT sin infiltrar. Este hecho puede indicar que el refuerzo de un polímero con MWCNT, la formación de una red de nanotubos, comportamiento predicho por la ecuación (1.14), puede tener gran importancia en las propiedades elásticas y mecánicas del nanocomposite.

Aplicando la ecuación (1.7) con $\eta_0 = 1$ (fibras alineadas), tal y como se ha considerado para la estimación de τ_c en la ecuación (1.3), se observa una sobreestimación del módulo. Por otro lado para valores de $\eta_0 = 1/5$ (fibras orientadas al azar) la predicción del módulo resulta excelente para nanocomposites con concentraciones de hasta el 12 % masa ($\phi = 0.08$) y también para nanorredes infiltradas con alto contenido en MWCNT. Este modelo se representa en la Figura 4.6c con una curva azul punteada. La buena predicción de módulo utilizando la ecuación (1.7), considerando fibras distribuidas al azar y utilizando el valor de l_c obtenido mediante la ecuación (1.3), considerando fibras alineadas a lo largo de la dirección de tensión, sugiere que los nanotubos se orientan durante el ensayo de tracción, estando inicialmente orientados al azar.

Como puede verse en la Figura 4.7a, la adición de MWCNT al poliuretano mejora ligeramente el módulo de almacenamiento, $E'(T, \phi)$ a temperaturas por debajo de la transición vítrea de los segmentos flexibles, representado con un pico cuyo máximo está a -40 °C, y mejora notablemente el módulo por encima de ella, sugiriendo que los nanotubos están embebidos preferentemente en los dominios rígidos de los poliuretanos^[6].

La formación de una red percolada se considera responsable del aumento observado en el valor de $E'(T, \phi)$ del nanocomposites a una composición comprendida entre 3 y 8 % masa de nanotubo, lo cual concuerda con el valor de $\phi_p = 0.025$ (4 % masa), obtenido mediante ensayos eléctricos y mecánicos.

Como puede observarse en la figura 4.7a, la adición de nanotubos conduce a un aumento de la temperatura crítica de distorsión (*critical heat distortion temperature*,

HDT), indicado con una flecha en el intervalo de altas temperaturas. La adición de 20 % masa de nanotubos resulta en un nanocomposite con módulo mejorado y resistencia termomecánica superior a 100 °C. Las nanorredes infiltradas presentan pequeñas caídas de módulo en las transiciones térmicas y menor dependencia de las propiedades con la temperatura. Los valores de $E'(T, \phi)$, en concordancia con lo observado mediante ensayos mecánicos de tracción, también son mayores en todo el rango de temperaturas.

La infiltración de poliuretanos a través de las nanorredes mejora la capacidad de flexión de los nanocomposites. Como puede observarse en la Figura 4.7b, una nanorred de 100% masa MWCNT ($\phi = 1$) tiende a fracturarse y resquebrajarse tras flexiones sucesivas, mientras que una nanorred infiltrada con 26 % masa de poliuretano [o 74 % masa ($\phi = 0.64$) de MWCNT] resiste mucho mejor sucesivos ciclos de flexión sin

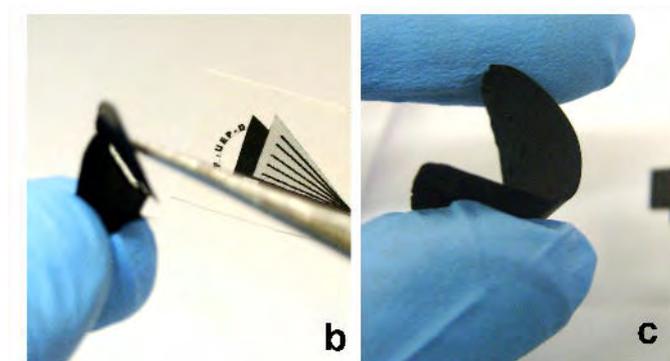
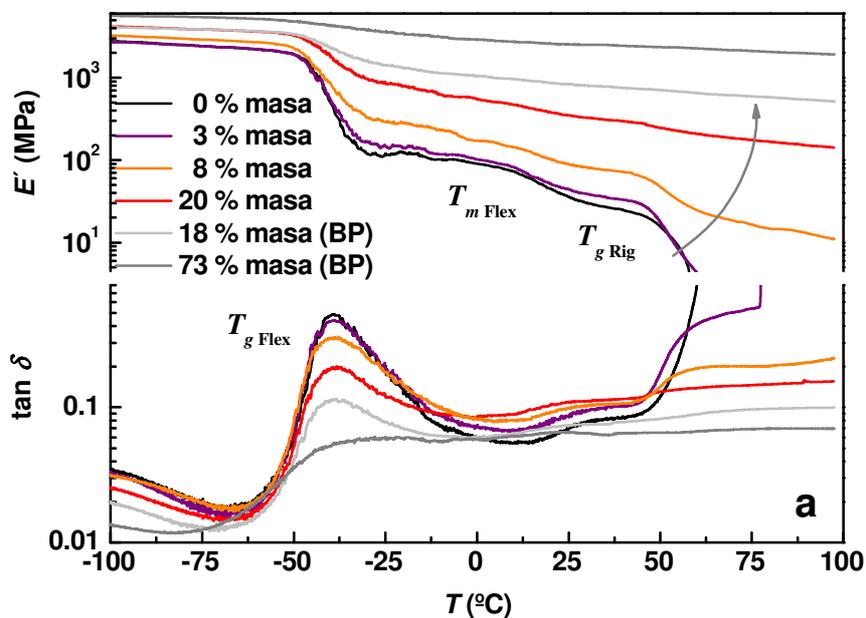


Figura 4.7 Propiedades mecánico dinámico térmicas de los nanocomposites. a) Análisis dinamo termo mecánico de los nanocomposites preparados por solución con 0, 3, 8, 20 % masa MWCNT y nanorredes infiltradas con 18 y 73 % masa MWCNT. En (b,c) se muestra que la capacidad de flexión de las nanorredes mejora con la infiltración de poliuretano. b) Nanorred 100 % masa y c) nanorred infiltrada con poliuretano con 74 % masa ($\phi = 0.64$) sometidos a sucesivos ciclos de flexión.

resquebrajarse, fracturarse o romperse (Figura 4.7c). Esto puede relacionarse con un efecto adhesivo de la matriz de PU entre nanotubos y a la capacidad de recuperación de volumen libre de los materiales elastoméricos después de ser sometidos a una deformación. En este sentido, si se persigue un material de baja densidad, flexible y resistente, resulta esencial llegar a un compromiso en la relación PU/MWCNT de las nanorredes infiltradas. Por ejemplo, una nanored infiltrada con un contenido final de MWCNT de 73 % masa ($\phi = 0.62$), presenta $E_c = 400 \pm 68$ MPa, $\sigma_{\max} = 11.8 \pm 1.5$ MPa, $\epsilon_{\max} = 7.8 \pm 4.6$, $\sigma_{DC} = 12$ S cm⁻¹ y buena resistencia a la flexión con una densidad de 362 kg m⁻³.

En el diseño de materiales tenaces con propiedades adicionales, la mejora de la resistencia a tracción de este tipo de nanocomposites resulta fundamental, por lo que el estudio de las posibilidades que ofrece la química de los poliuretanos mediante la mejora de la interfase nanotubo-poliuretano puede ser considerado de interés. Como se discute más adelante, la naturaleza del segmento rígido es un factor condicionante.

4.3.1.2 Fractura de nanocomposites y alineamiento de los nanotubos bajo tensión

En la Figura 4.8 se muestran las micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura tanto de nanorredes infiltradas como de nanocomposites preparados por solución. Las flechas indican la dirección de la tensión aplicada. En todos los casos se aprecia que la tensión provoca un alineamiento preferible en la dirección de carga.

Como se aprecia en las Figuras 4.8a-d, las superficies de fractura de nanorredes con alto contenido de nanotubo, 100 y 74 % masa de MWCNT ($\phi = 1$ y $\phi = 0.64$, respectivamente), son más uniformes que las que presentan las nanorredes infiltradas con menor contenido final de nanotubo. En las Figuras 4.8e,f se observa una superficie más irregular o dentada de una nanored con 18 % masa de MWCNT ($\phi = 0.12$), causado por la deformación conjunta de los nanotubos con las cadenas poliméricas. Este comportamiento, como ha sido observado en el análisis mecánico donde las nanorredes con mayor contenido de poliuretano presentan mayor resistencia que aquellas con menor contenido de poliuretano, Figuras 4.3, 4.4 y 4.6a, depende de la capacidad del polímero de transferir de forma efectiva la tensión a toda la nanored de nanotubo.

En las micrografías de nanocomposites preparados por solución con 20 % masa de MWCNT ($\phi = 0.13$), Figura 4.8g,h, en lugar de nanotubos aislados, se observan estructuras que sobresalen de la superficie. La estructura mostrada en la Figura 4.8h, se relaciona con una mejor mojabilidad del nanotubo por parte del poliuretano. Los diámetros de estas estructuras son del orden de 100 nm, sugiriendo que los nanotubos, individuales o agrupados, se encuentran recubiertos por el poliuretano. La presencia de estas estructuras alineadas en la dirección de la carga sugiere que, como también se ha observado en las nanorredes infiltradas, la fractura ocurre en régimen de fractura mediante deslizamiento de nanotubos respecto a la matriz, con alineamiento de éstos en

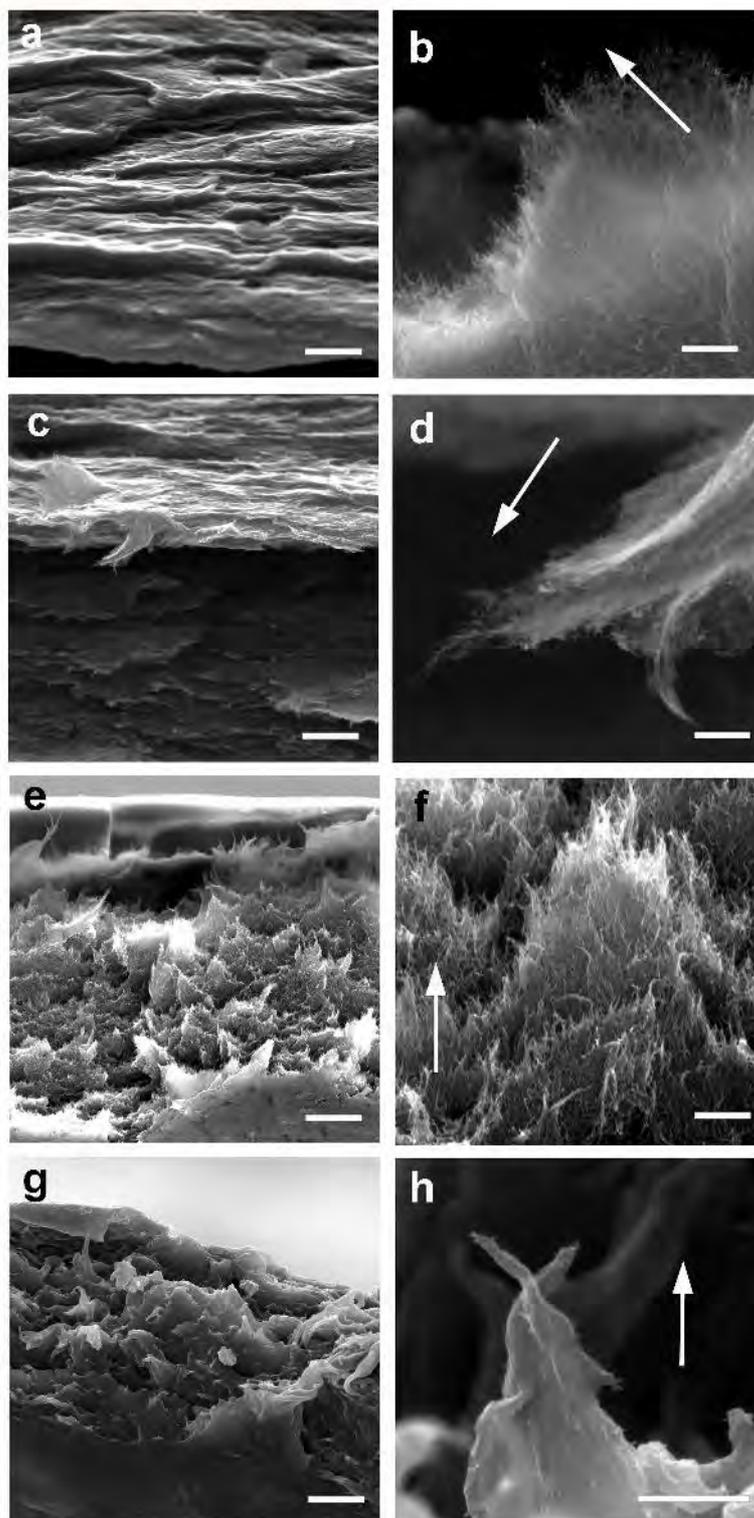


Figura 4.8 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura. (a-f) Superficie de fractura de nanorredes y sus nanocomposites y (g, h) de nanocomposites preparados por solución. La escala de las imágenes de la izquierda es de 10 μm mientras que la de las imágenes de la derecha es de 1 μm . (a, b) Nanorred de 100 % masa de MWCNT. (c,d) Nanorred infiltrada con 74 % masa de MWCNT. (e, f) Nanorred infiltrada con 18 % masa de MWCNT y (g, h) nanocomposite preparado por solución con 20 % masa de MWCNT. Las flechas indican la dirección de carga. Las muestras a-d se han ensayado a 1 mm min^{-1} y las e-h a 100 mm min^{-1} .

la dirección del esfuerzo, confirmando así la validez del modelo mecánico propuesto.

Las nanorredes infiltradas con un 18 % masa de MWCNT y los nanocomposites preparados por solución con 20 % masa de MWCNT exhiben aproximadamente la misma resistencia, sin embargo el hecho de que sus superficies de fractura sean tan diferentes sugiere que ambos sistemas tienen mecanismos de refuerzo diferentes, gobernados por la distinta disposición de los nanotubos respecto a la matriz polimérica.

El alineamiento de los nanotubos con la carga también se ha confirmado mediante AFM. La Figura 4.9 muestra imágenes de superficie de nanocomposites preparados por

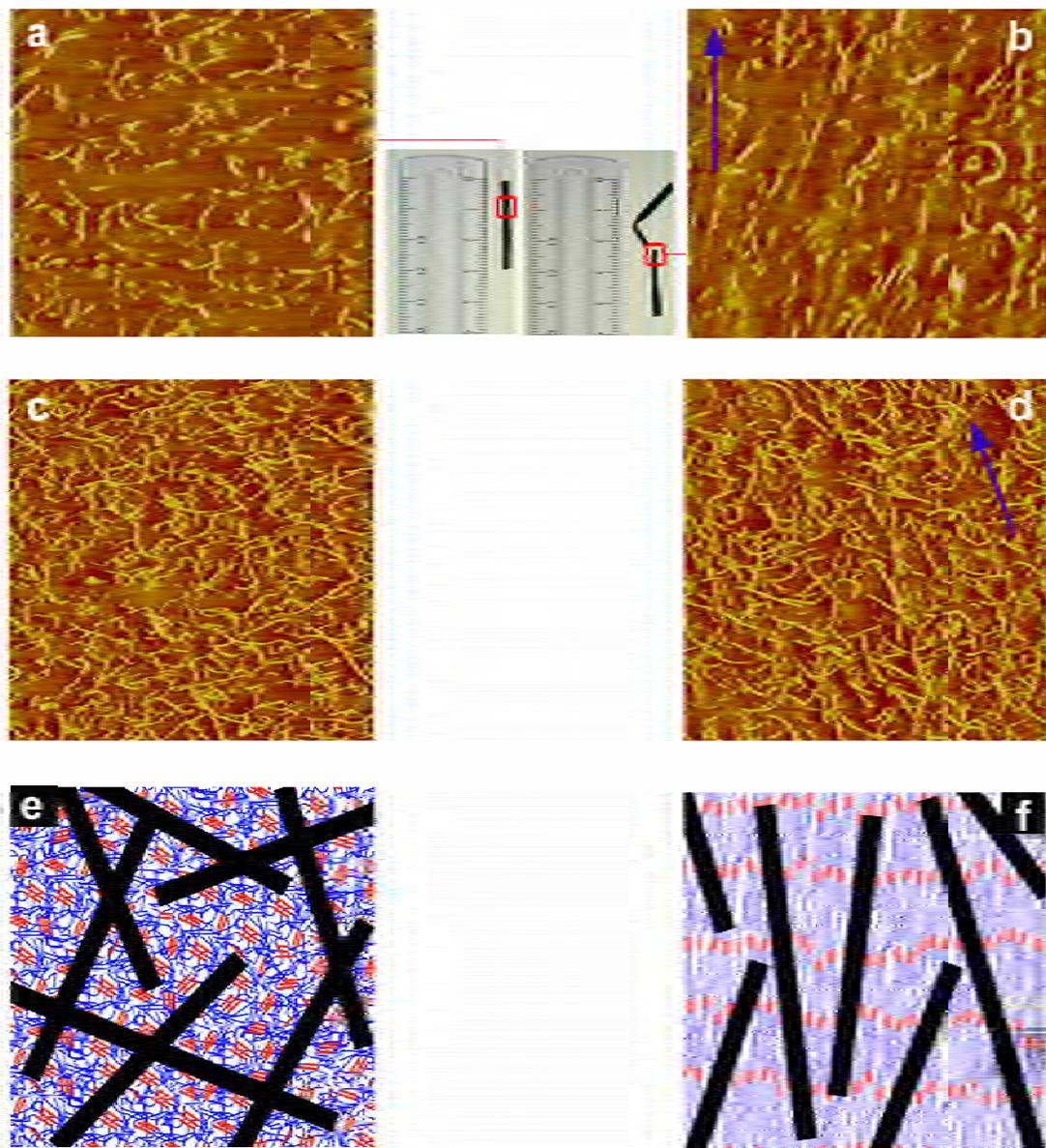


Figura 4.9 Alineamiento de los nanotubos multipared a lo largo de la dirección de carga en una matriz de poliuretano elastomérico, analizado mediante microscopía de fuerzas atómicas.

Nanocomposites preparados por solución antes (izquierda) y después (derecha) de ser ensayados a tracción, (a,b) 6 % y (c,d) 12 % masa de MWCNT.

(e,f) Representación esquemática del alineamiento de los nanotubos y los dominios a lo largo de la dirección de carga.

solución y basados en HDI-10 con 6 % y 12 % masa de MWCNT, antes y después de ser ensayadas a 100 mm min^{-1} , observándose un alineamiento preferencial de los nanotubos en la dirección de la carga. Los barridos de AFM se han realizado 2 meses después de los ensayos mecánicos, lo cual indica, debido a la naturaleza elastomérica de la matriz, que cabría esperarse un alineamiento mayor en las muestras recién ensayadas.

El análisis conjunto llevado a cabo mediante AFM, tanto de muestras mecánicamente ensayadas como no, y mediante SEM, de la superficie de fractura, confirma el alineamiento durante el ensayo de tracción, de los nanotubos a lo largo de la dirección de carga, validando la utilización de las ecuaciones (1.3) y (1.7) en la fractura y estadios iniciales, respectivamente, así como el modelo representado con una curva azul punteada en la Figura 4.6b,c. El análisis de SEM y de AFM de la superficie pone de manifiesto la necesidad de considerar un factor de orientación variable en la conducta mecánica de nanocomposites de poliuretano elastomérico con nanotubos de carbono.

De esta manera, el desarrollo de una ecuación similar a la ecuación (1.7) incluyendo una función del factor de orientación dependiente de la deformación y tensión, $\eta_o(\epsilon, \sigma)$, la cual tomaría valores de $\eta_o(\epsilon, \sigma) \approx 1/5$ para $\epsilon = \sigma = 0$ y de $\eta_o(\epsilon, \sigma) \rightarrow 1$ cuando el material tiende a ϵ_{max} , resultaría de gran utilidad en el modelado de nanocomposites elastoméricos reforzados con fibras, pero este no ha sido el objeto de este estudio. Por lo tanto la desestimación del módulo elástico (ver Figura 4.6b,c) a composiciones intermedias puede deberse a una desestimación del factor de orientación en el modelado mediante las ecuaciones (1.7) y (1.11). Debemos utilizar un modelo que describa el módulo elástico en función del factor de orientación, el cual a su vez, es función de la deformación y la tensión, $E_c[\eta_o(\epsilon, \sigma)]$ con $E_c[\eta_o(\epsilon, \sigma)] > E_c[\eta_o(\epsilon = \sigma = 0)]$.

4.3.1.3 Influencia de la adición de nanotubos en la nanoestructura y transiciones térmicas del poliuretano

En la Figura 4.10a se muestran los barridos dinámicos de calentamiento, obtenidos mediante DSC, de los nanocomposites basados en HDI-10. La endoterma vinculada a la ordenación de segmentos rígidos, coloreada en marrón oscuro y la cual se activa en la temperatura de transición vítrea del segmento rígido, T_{Rig} , decrece a medida que aumenta el contenido de nanotubo. Este hecho se asocia con una menor movilidad de los segmentos rígidos y la incapacidad de crear estructuras cristalinas entre diferentes segmentos. Por otro lado, se observa que esta transición se extiende a temperaturas más elevadas, sugiriendo la formación de interacciones segmento rígido-nanotubo que estabilizan térmicamente los nanocomposites y la formación de la nanored, como se ha observado mediante análisis mecánico dinámico térmico. La exoterma de cristalización del segmento flexible, coloreada de azul, con mínimo en $-28 \text{ }^\circ\text{C}$, también decrece a medida que aumenta el contenido de nanotubo, sugiriendo la restricción en la movilidad de los segmentos flexibles.

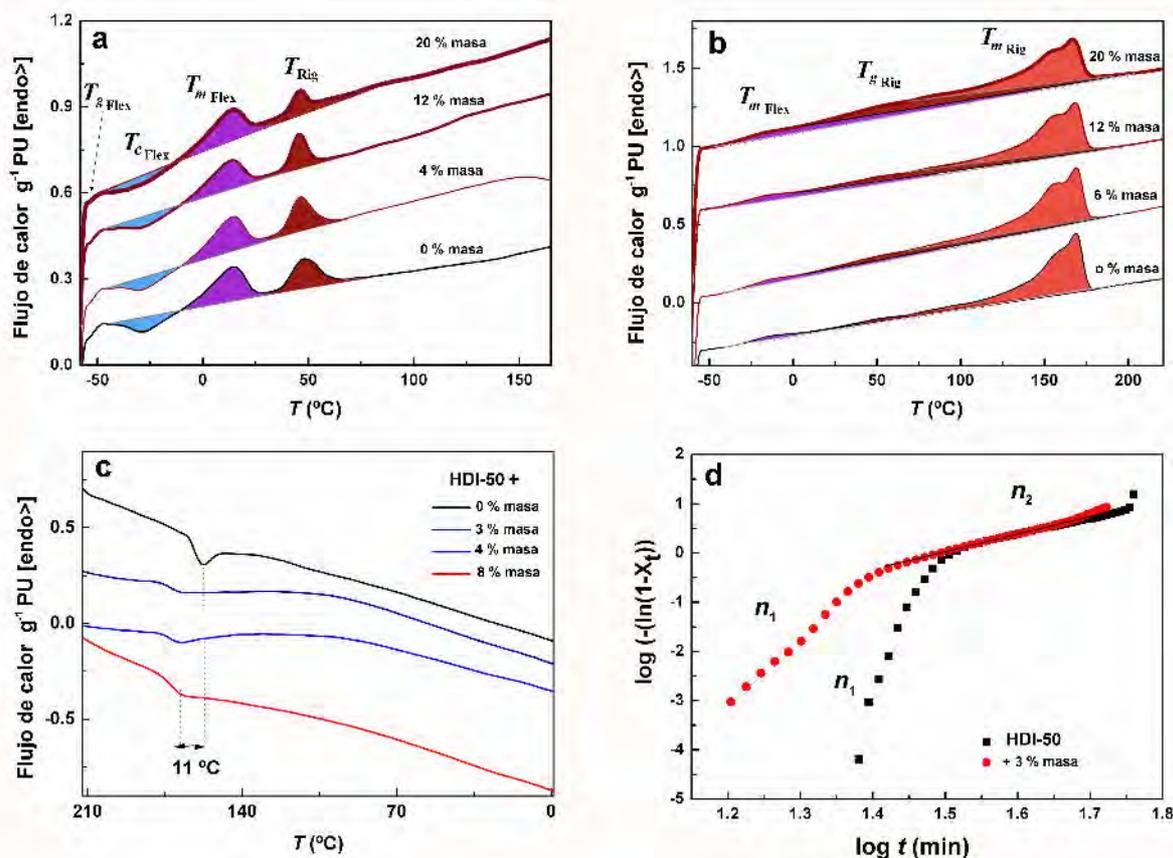


Figura 4.10 Análisis calorimétrico del efecto de la adición de nanotubos multipared en las transiciones térmicas. a) Barridos de calentamiento de nanocomposites de HDI-10 donde se indica la fracción de MWCNT. b) Barridos de calentamiento de nanocomposites basados en HDI-50. c) Barridos de enfriamientos de baja velocidad de nanocomposites basados en HDI-50. d) Curvas de cristalización no-isotérmica de tipo Avrami de HDI-50 y su nanocomposite con 3 % masa de MWCNT, obtenidas a -2.5 °C min^{-1} .

La Figura 4.10b, muestra los barridos de calentamiento de nanocomposites basados en HDI-50. Se observa una endoterma intensa con máximos en 156 y 167 °C, correspondientes a diferentes estructuras cristalinas de los segmentos rígidos, formados por un número de unidades HDI-BD suficientemente grande para cristalizar. Esta endoterma, coloreada en naranja, disminuye a medida que aumenta el contenido de nanotubos, sugiriendo una restricción de la capacidad de cristalización como consecuencia de una pérdida de movilidad y conectividad. Sin embargo, la transición correspondiente a los segmentos rígidos en estado amorfo, aumentada con el aumento del contenido de nanotubo, sugiriendo, una vez más, la presencia de un mayor número de segmentos no asociados. Este hecho ha sido analizado mediante microscopía de fuerzas atómicas (ver imágenes de AFM en el apéndice). En la Figura 4.10c se observa un aumento de 11 °C en la temperatura de cristalización de los nanocomposites basados en HDI-50 en los barridos dinámicos de enfriamiento. Este hecho se asocia con un efecto nucleante de los nanotubos sobre los segmentos rígidos al mismo tiempo que reducen su grado de cristalinidad. A temperaturas inferiores a la temperatura ambiente

también se ha observado el mismo efecto nucleante sobre los segmentos flexibles.

La Figura 4.10d muestra típicas curvas de Avrami de cristalización no-isoterma^[14], obtenidas a una velocidad de enfriamiento de $2.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, donde se observan diferencias notorias en las pendientes, n_1 , de 38.4 para el HDI-50 y 13.6 para su nanocomposite conteniendo 3 % masa de nanotubo. Esto indica un variación importante en el mecanismo de cristalización de los segmentos rígidos^[15]. La intersección de la representación de Avrami con el eje y, relacionada con la velocidad de cristalización, aumenta de -57 para el poliuretano HDI-50 a -19 para su nanocomposite, indicando un considerable aumento de la velocidad de cristalización como consecuencia de la adición de nanotubos. Esto se contradice con los resultados encontrados para nanocomposites PA6/MWCNT^[16] y Nylon6/grafito exfoliado^[17]. La Figura 4.11 representa el efecto nucleante de los nanotubos junto con la reducción en cristalinidad, mediante la reducción en la movilidad y asociación de segmentos que su introducción conlleva (ver valores de entalpías de fusión en el apéndice).

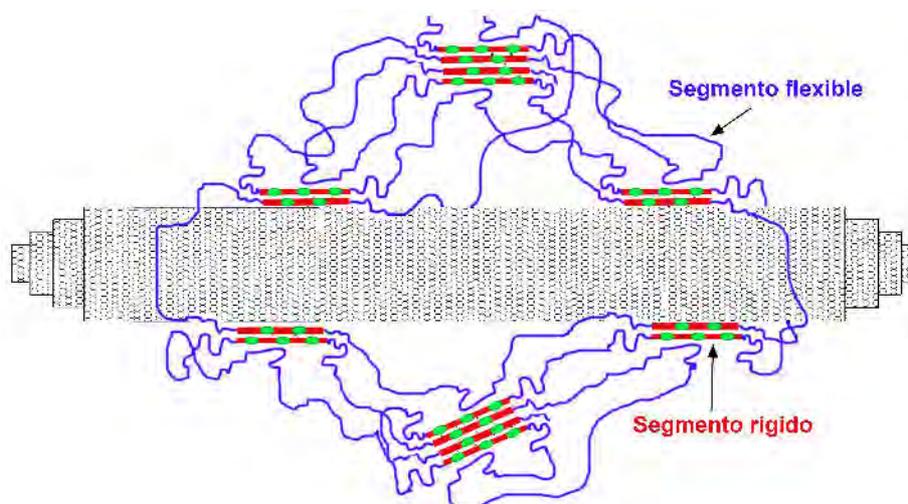


Figura.4.11 Efecto nucleante de los nanotubos y reducción de la cristalinidad.

4.3.2 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades mecánicas de los nanocomposites

El propósito de la funcionalización de los nanotubos ha sido estudiar el efecto de la organización y ensamblaje de los nanotubos, como consecuencia de la preferente distribución en las distintas fases de la matriz poliuretano, sobre las propiedades mecánicas.

Como se ha analizado en el Capítulo 3, ver Figura 3.8 y Tabla 3.2, la funcionalización de los nanotubos ha resultado tener los efectos deseados en relación a la solubilidad.

En la Figura 4.12 se muestran las curvas σ - ε obtenidas para el poliuretano HDI-10 y sus

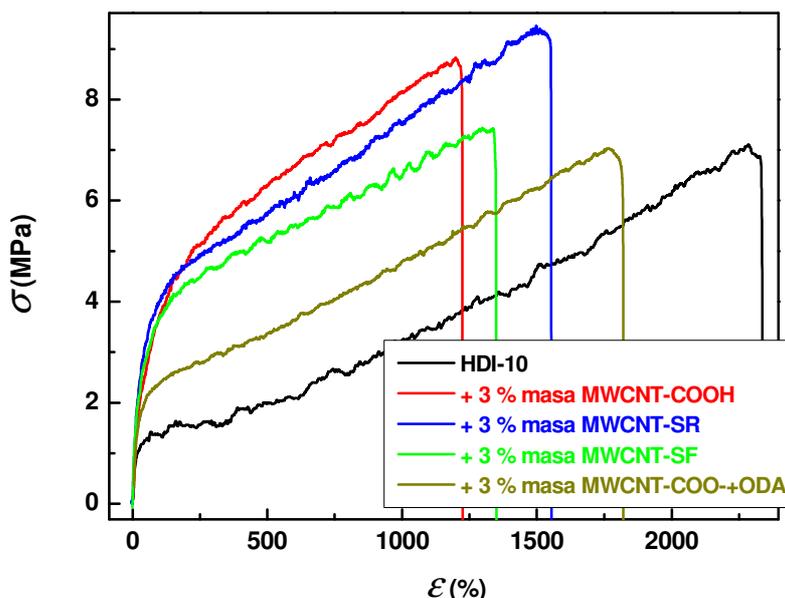


Figura 4.12 Curvas de tensión-deformación de HDI-10 y sus nanocomposites con nanotubos funcionalizados. Curvas representativas de tensión-deformación para el poliuretano HDI-10 y sus nanocomposites con un 3 % masa de los nanotubos que se indican.

nanocomposites. Se observa que la adición de 3 % masa de MWCNT-COOH, curva roja, aumenta σ_c y E_c pero reduce la ϵ_{\max} .

Los nanocomposites preparados con nanotubos funcionalizados con segmento rígido, MWCNT-SR, presentan módulo y ductilidad mayor que los nanocomposites con MWCNT-COOH. Este hecho se relaciona con una mayor interacción de los nanotubos MWCNT-SR con los dominios rígidos de los poliuretanos^[6], favoreciendo la movilidad de los segmentos flexibles y su extensibilidad. Los nanocomposites con nanotubos funcionalizados con segmentos flexibles, MWCNT-SF, presentan valores de resistencia inferiores a los nanocomposites con nanotubos funcionalizados con MWCNT-COOH y MWCNT-SR, lo cual puede deberse a la presencia de mayor cantidad de segmentos de baja T_g que pueden actuar como plastificante. Los valores de resistencia de los nanocomposites con nanotubos MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA, son todavía menores, probablemente debido a un efecto más intenso de plastificación de los grupos metilenos presentes en la cadenas de ODA.

Por otra parte, se observa que el esfuerzo de fluencia y *plateau*, disminuyen a medida que aumenta la movilidad del grupo orgánico anclado al nanotubo funcionalizado. En este sentido, las cadenas de ODA formadas únicamente por unidades metileno, las cuales generalmente tienen valores de temperaturas de transición vítrea muy bajas, tendrían mayor movilidad que las cadenas de SF ($T_g \approx -80$ °C) y éstas a su vez que las de SR ($T_g \approx 50$ °C). La movilidad de cadena puede afectar al volumen libre total de los nanotubos, disminuyendo las interacciones entre los segmentos de la matriz y el efecto

de entrecruzamientos físicos provocado por los nanotubos, tal y como se representa en la Figura 4.5. Como se esquematiza en la Figura 4.13, este efecto resulta más importante a medida que la movilidad de las cadenas orgánicas aumenta, afectando por lo tanto al módulo elástico, resistencia de la región de *plateau* y ductilidad de los nanocomposites.

La mayor resistencia de la región de plateau que muestran los nanocomposites preparados con nanotubos funcionalizados con grupos orgánicos de parámetros de solubilidad alto, MWCNT-COOH y MWCNT-SR, puede asociarse a una mayor cantidad de nanotubos en el nanocomposite en el caso de MWCNT-COOH y a la interacción entre cadenas de segmento rígido ancladas a los nanotubos y segmentos rígidos de los PU, en el caso de MWCNT-SR, pero también a la mayor capacidad de

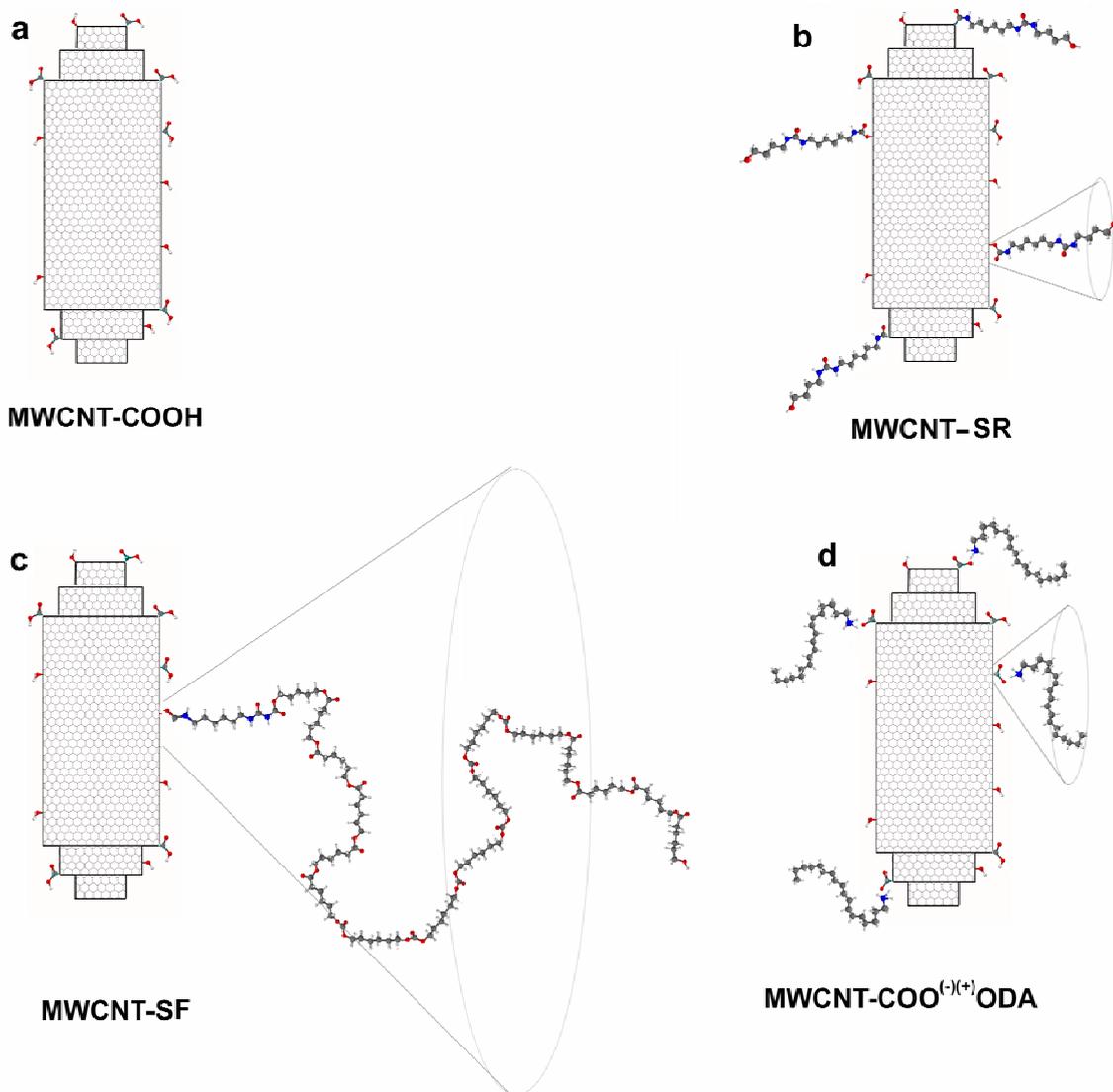


Figura 4.13 Variación del volumen libre del nanotubo con la funcionalización. a) Nanotubos tratados ácidamente. b) Nanotubos funcionalizados con segmento rígido (alta T_g). c) Nanotubos funcionalizados con segmento flexible (baja T_g y baja densidad de anclaje). d) Nanotubos funcionalizados con ODA (baja T_g y alta densidad de anclaje). (●) Nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.

estos nanotubos, debido a su menor volumen libre, de formar entrecruzamientos físicos en comparación con aquellos con grupos orgánicos de menor parámetro de solubilidad y T_g , tales como MWCNT-SF y MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA.

El efecto de la naturaleza de la funcionalización se analiza en los nanocomposites que incorporan nanotubos MWCNT-SR y MWCNT-SF a la matriz HDI-10. La cantidad orgánica, determinada mediante TGA, ha resultado ser del mismo orden (~ 25 % masa), pero en el caso de los MWCNT-SF la funcionalización favorece la dispersión en las fases amorfas de los dominios flexibles, disminuyendo ligeramente la ductilidad. La Figura 4.14 muestra las curvas obtenidas en el análisis mecánico dinámico térmico de nanocomposites con nanotubos funcionalizados con diferentes grupos orgánicos. Aunque en los termogramas no se observan diferencias significativas, los nanocomposites con MWCNT-SF muestran una nueva transición alrededor de -65 °C, asociada con la transición de segmentos flexibles de bajo masa molecular presentes sobre los nanotubos. Los nanocomposites con MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA presentan un hombro alrededor de 40 °C, el cual puede asociarse con estructuras de segmento rígido menos ordenadas o más amorfas debido a la presencia de nanotubos bien dispersados y al carácter hidrofóbico del grupo orgánico que puede evitar la asociación de los segmentos rígidos hidrofílicos.

La presencia de nanotubos en los dominios flexibles influye en la ductilidad final de los nanocomposites, como también se ha demostrado para otro tipo de nanocargas funcionalizadas con segmento flexible, tales como Laponita^[6]. El efecto del contenido de nanotubo funcionalizado sobre las propiedades mecánicas se ha estudiado analizando

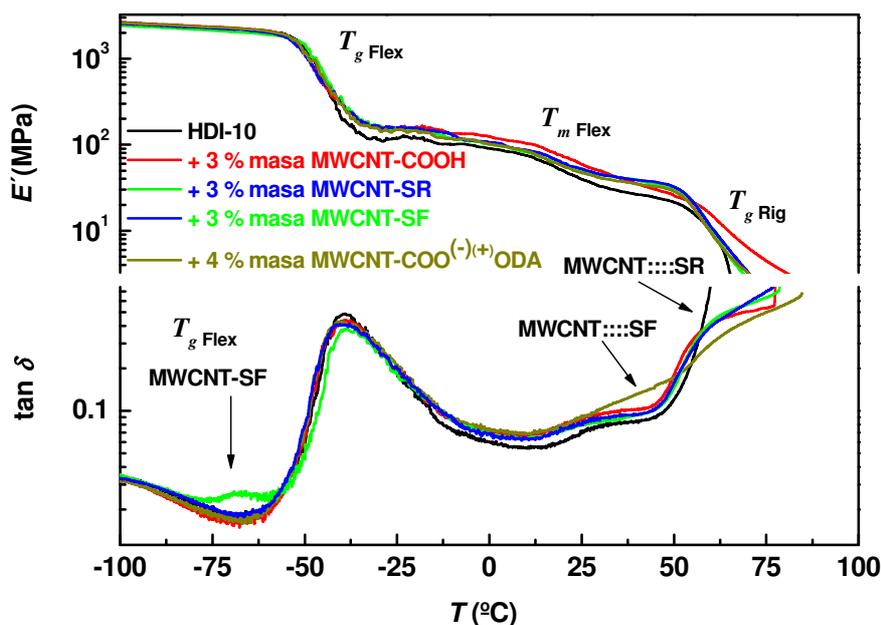


Figura 4.14 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en los termogramas mecánico dinámico térmico de los nanocomposites. Análisis mecánico dinámico térmico de los nanocomposites basados en HDI-10 y nanotubos con diferentes grupos orgánicos.

la evolución de las propiedades mecánicas de nanocomposites que incorporan diferentes cantidades de MWCNT-SR. Los resultados se han comparado con nanocomposites preparados empleando MWCNT-COOH. La Figura 4.15 muestra las propiedades. En la Figura 4.15a se observa que la reducción en la ductilidad en los nanocomposites preparados con nanotubos funcionalizados con segmento rígido se da a concentraciones de nanotubo mayores que con los nanotubos funcionalizados ácidamente. Este hecho puede relacionarse con una interacción preferente de los nanotubos funcionalizados con segmentos rígidos con los dominios rígidos del poliuretano, de modo que los segmentos flexibles, responsables de la ductilidad de los poliuretanos, no se ven alterados por la presencia de nanotubos. El refuerzo de los dominios rígidos produce un refuerzo global del material con una menor pérdida de ductilidad. Por otro lado, la resistencia de los nanocomposites preparados con nanotubos funcionalizados es menor que la de los preparados con nanotubos funcionalizados ácidamente. Este hecho puede

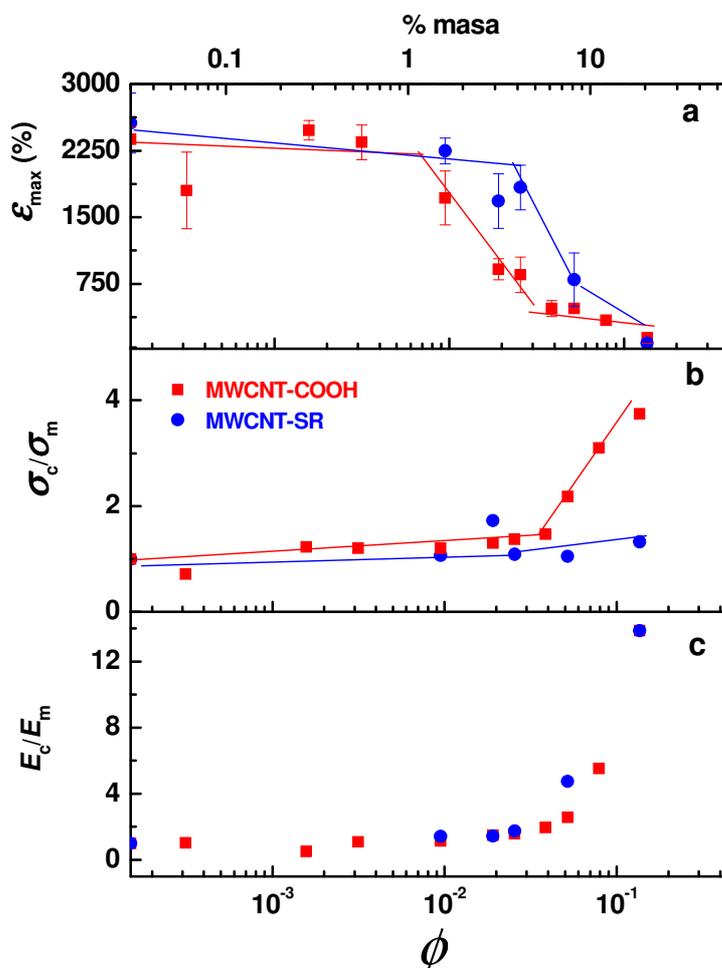


Figura 4.15 Evolución de las propiedades mecánicas de los nanocomposites basados en HDI-10 y preparados con diferentes contenidos de nanotubos tratados ácidamente y funcionalizados. a)

Elongación a rotura, b) resistencia normalizada y c) módulo elástico normalizado de nanocomposites preparados con nanotubos tratados ácidamente y con nanotubos funcionalizados con segmento rígido.

deberse a una peor adhesión interfacial entre los nanotubos funcionalizados y la matriz de poliuretano.

4.3.3 Influencia del contenido de segmento rígido del poliuretano en el carácter reforzante de los nanotubos

En la Figura 4.16 se analiza por una parte la influencia del contenido de segmento rígido de la matriz poliuretano y por otra del contenido de nanotubos MWCNT-COOH en las propiedades mecánicas de los nanocomposites. La característica común de los nanocomposites analizados es que las propiedades mecánicas permanecen prácticamente inafectadas o muy poco afectadas hasta alcanzar la concentración crítica de percolación.

En la Figura 4.16a,c, se observa que para nanocomposites preparados con poliuretanos con mayor cantidad de segmento rígido el salto brusco en las propiedades mecánicas ocurre a mayor concentración de nanotubo. Como se ha mencionado en la sección 1.3.4

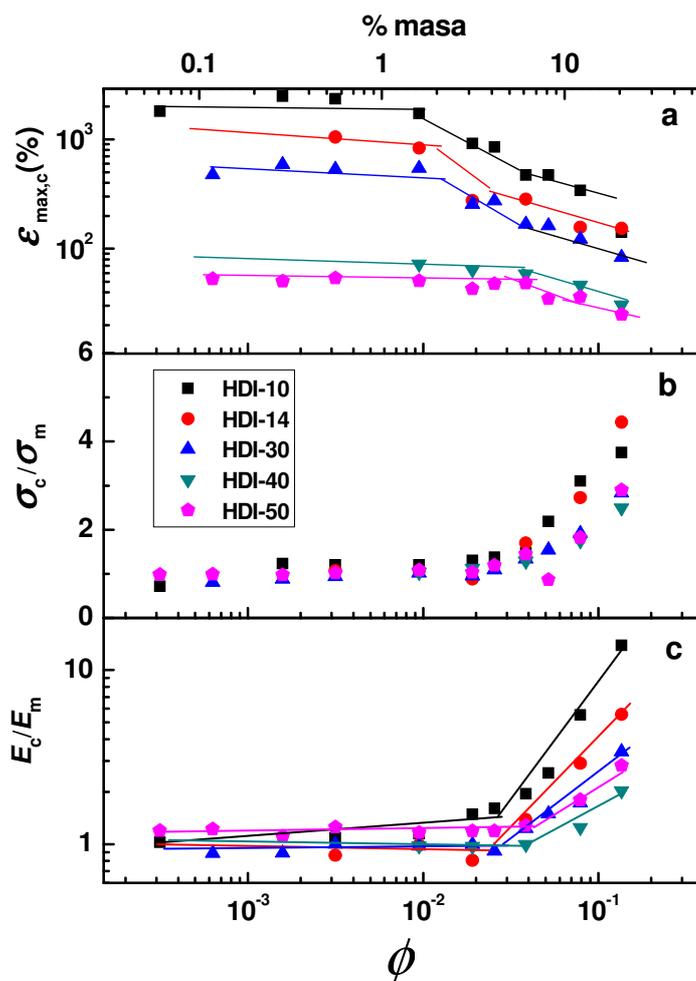


Figura 4.16 Propiedades mecánicas de los nanocomposites en función de la fracción de nanotubo y segmento rígido del poliuretano. a) Elongación a rotura, b) resistencia normalizada y c) módulo elástico normalizado de nanocomposites preparados con poliuretanos HDI con diferente contenido de segmento rígido y nanotubo.

(ver Figura 1.7) de la Introducción, los nanocomposites de PU pueden considerarse sistemas ternarios, cuya complejidad estriba no solo por la presencia del nanorrefuerzo, sino también por el cambio morfológico que la matriz puede desarrollar como consecuencia de su adición.

La pérdida de ductilidad sugiere una vez más una preferible interacción de los nanotubos con los segmentos rígidos. Siendo los segmentos flexibles los responsables de la extensibilidad de los poliuretanos, es de esperar que los poliuretanos con un mayor contenido de segmento flexible interactúen con menores concentraciones de nanotubos que en el caso de poliuretanos con mayor contenido de segmento rígido.

En poliuretanos con mayor contenido de segmento rígido la pérdida de ductilidad tiene lugar a mayores concentraciones, probablemente debido a que los nanotubos interactúan preferiblemente con los segmentos rígidos, los cuales no contribuyen en la extensibilidad del material. En la Figura 4.17a se representa la disminución de la ductilidad en función del contenido de nanotubo y segmento rígido. En general, tal y

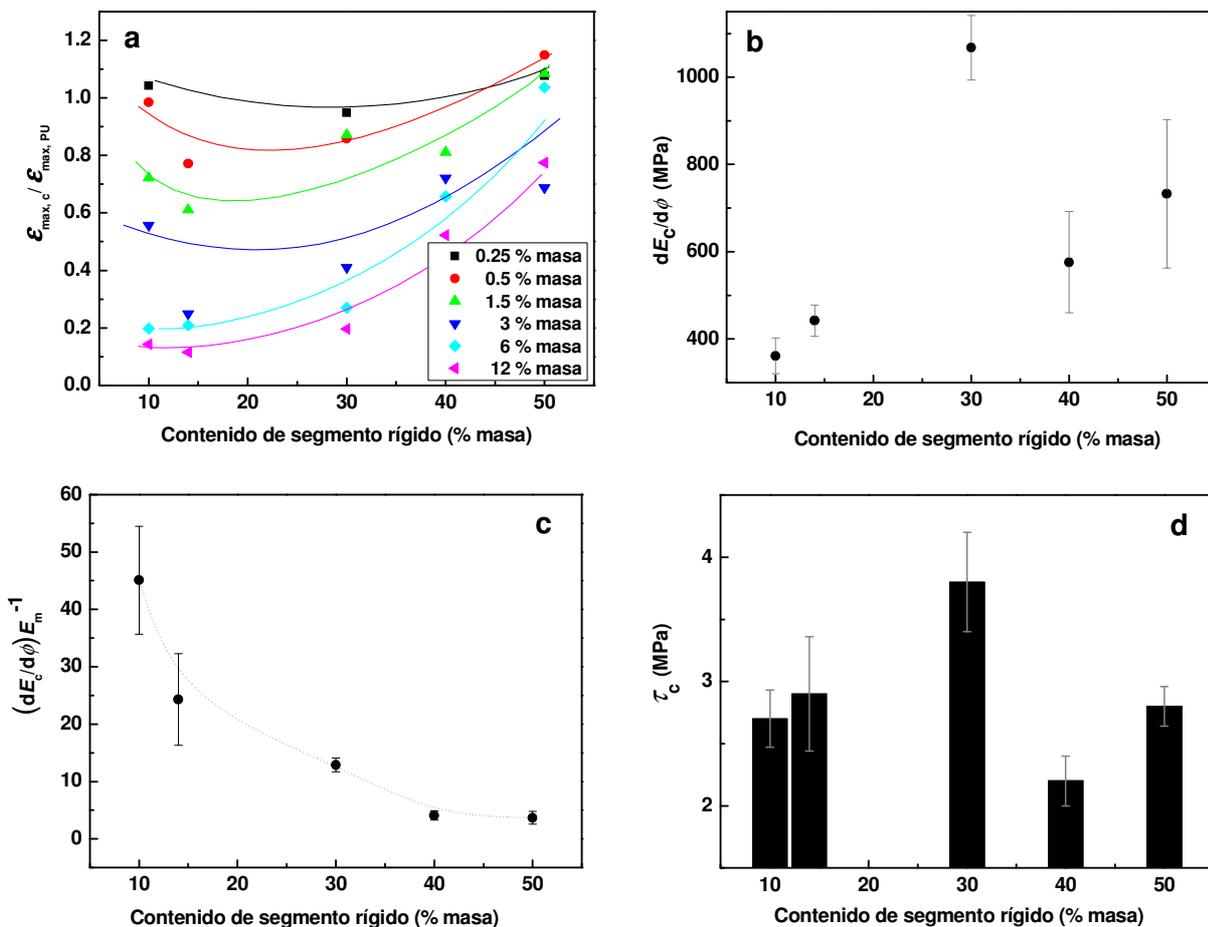


Figura 4.17 Influencia del contenido de segmento rígido del poliuretano en el carácter reforzante de los nanotubos. a) Pérdida de ductilidad en función del contenido de segmento rígido y nanotubo. b) Mejora del módulo en función del contenido de segmento rígido. c) Mejora del módulo normalizada en función del contenido de segmento rígido. d) Resistencia interfacial calculada a partir de la ecuación (1.15) en función del contenido de segmento rígido del poliuretano.

como se observa en la figura, la adición de nanotubo influye más dramáticamente en poliuretanos con menor contenido de segmento rígido.

En la Figura 4.17b se muestra la mejora del módulo, calculada para cada serie de poliuretano. Se observa que este valor (pendiente de E_c vs. ϕ) tiende a aumentar con el contenido de segmento rígido, con un aumento acusado para sistemas basados en HDI-30. Estos valores, normalizados respecto al módulo de las matrices, Figura 4.17c, proporcionan información acerca de la mejora relativa del módulo, tienden a decrecer con el contenido de segmento rígido.

En la Figura 4.17d se muestran los valores de resistencia interfacial calculados para cada poliuretano, utilizando la ecuación (1.15) a partir de los valores obtenidos de la representación de σ_c vs. ϕ . Se observa que el valor máximo se alcanza para los nanocomposites preparados con la matriz HDI-30. El patrón convexo de los valores puede atribuirse a la proximidad entre los valores de tensión superficial de la matriz HDI-30 (42.6 mJ m^{-2}) y de los nanotubos de carbono, 40 mJ m^{-2} , obtenido por Bergin *et al*^[18].

En el estudio del efecto de la funcionalización de nanotubos se puede hacer un análisis similar. La Figura 4.18 representa la pérdida de ductilidad en función del contenido de segmento rígido y funcionalización de nanotubos. Se observa que sigue un patrón cóncavo con la variación de contenido de segmento rígido del poliuretano, cuyo mínimo, con todo tipo de nanotubos funcionalizados, está comprendido entre el 14-30 % masa de segmento rígido.

La superficie de fractura de nanocomposites con 20 % masa de MWCNT-COOH

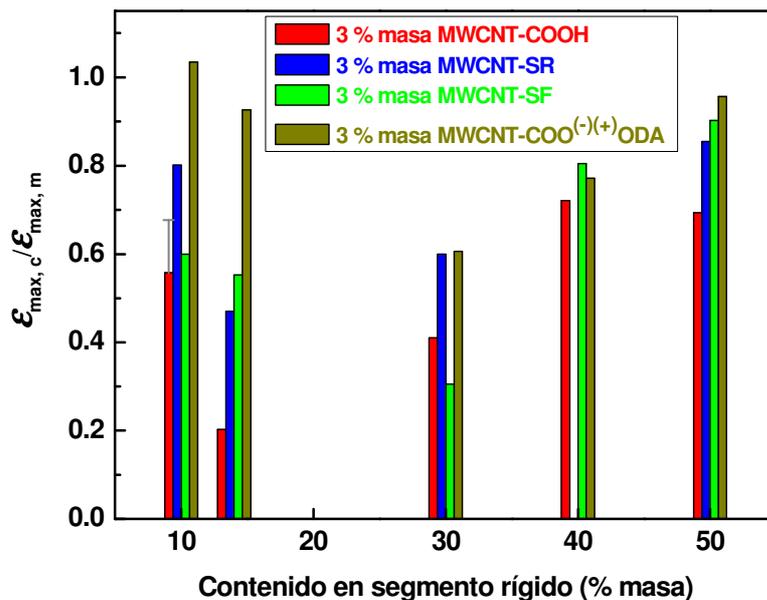


Figura 4.18 Reducción de ductilidad en función del contenido de segmento rígido y funcionalización de los nanotubos.

basados en las matrices HDI-10, HDI-30 y HDI-50 se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4.19 se muestran las imágenes obtenidas. Las Figuras 4.19a,b muestran imágenes del sistema basado en HDI-10 a diferentes magnificaciones, revelando grandes deformaciones y estructuras tubulares sobresaliendo del seno del material las cuales, tal y como se ha discutido en el apartado 4.3.1.2, pueden deberse a agrupaciones de nanotubos alineados en la dirección de carga y recubiertos por la matriz HDI-10. En las matrices HDI-10 no se observan nanotubos aislados.

Al aumentar el contenido de segmento rígido, Figura 4.19c,d, se observan superficies de fractura con patrones de rotura más frágil, caracterizados por una distribución de

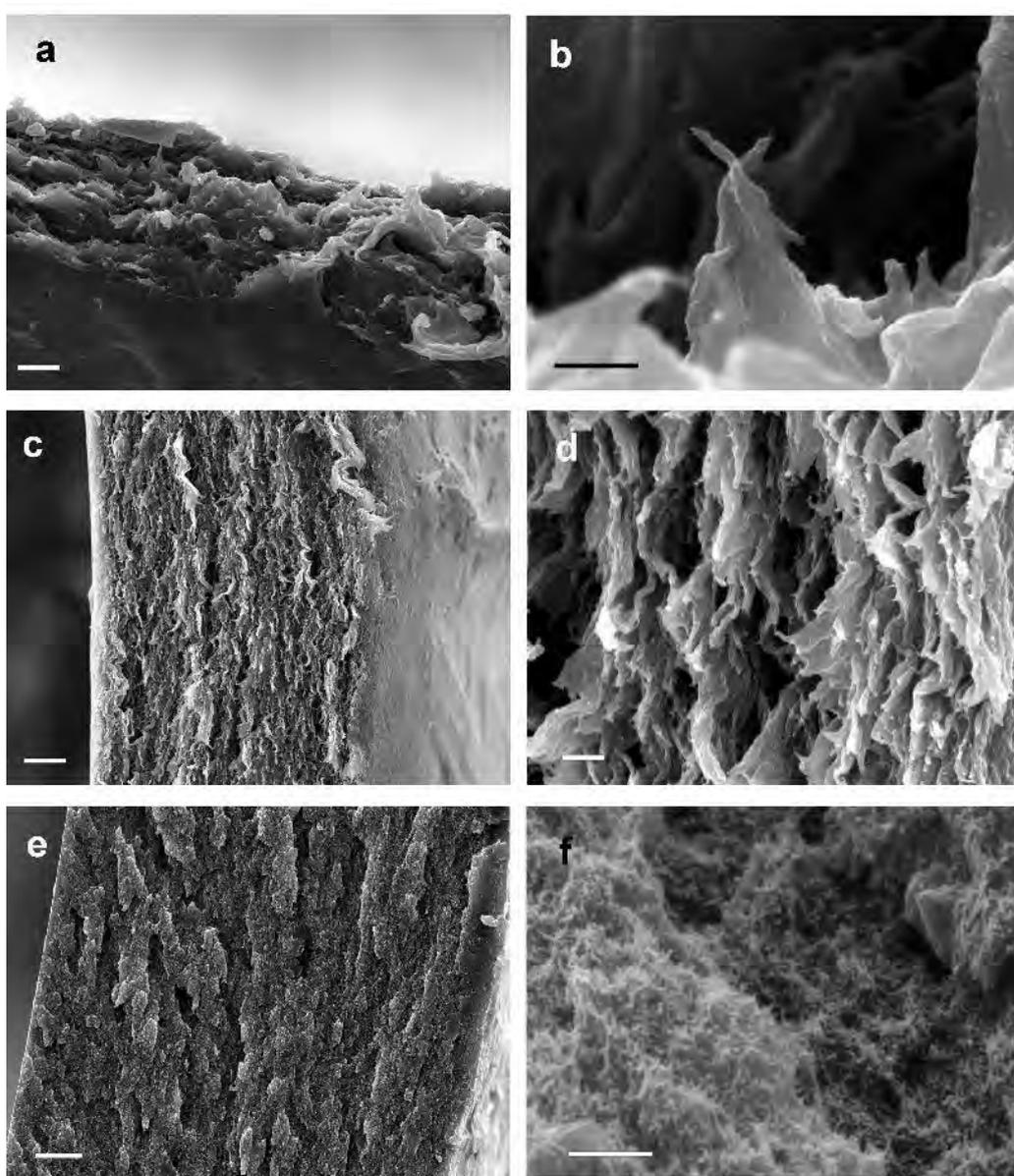


Figura 4.19 Análisis de microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura.

Nanocomposites con 20 % masa de MWCNT-COOH basados en a,b) HDI-10, c,d) HDI-30 y e,f) HDI-50. La escala de las imágenes de la izquierda es de 10 μm y la de las imágenes de la derecha de 1 μm.

flecos más regular tal y como puede esperarse de acuerdo con la naturaleza de la matriz. En el sistema basado en HDI-30 aunque no se detectan nanotubos aislados, se observan puntos blancos sobresaliendo de la matriz, los cuales pueden relacionarse con puntas de nanotubos distribuidas a lo largo de la superficie.

En la imagen del nanocomposite basado en HDI-50, Figura 4.19f, se observa que los nanotubos sobresalen claramente de la superficie de fractura. Esta observación sugiere que pese a la proximidad entre los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los segmentos rígidos y los MWCNT-COOH, los segmentos flexibles “mojan” los nanotubos mejor que los segmentos rígidos, lo cual puede deberse a diferencias entre los parámetros de solubilidad parciales (o de Hansen) polares, de puentes de hidrógeno y dispersivos de los nanotubos y segmentos rígidos.

Algunas de las propiedades obtenidas experimentalmente tanto para los nanocomposites preparados por solución, como por infiltración, se han representado en el diagrama de composición ternario presentado en la sección 1.3.4 del Capítulo 1. La Figura 4.20 muestra el diagrama ternario en el que se presentan las composiciones y propiedades mecánicas y físicas de algunos de los nanocomposites en base a matrices HDI-10, HDI-30 y HDI-50, preparados mediante SC e infiltración a través de BP con diferentes soluciones de poliuretano de diferente contenido de segmento rígido.

En el diagrama se observa la gran variedad de propiedades que se pueden obtener mediante la apropiada selección de la relación entre segmentos flexible y rígido y la adición de nanotubos. Esta versatilidad hace considerar a estos sistemas ternarios (e.g: segmentos rígidos HDI/BD, PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL y nanorefuerzo MWCNT) como materiales interesantes para ser estudiados para diferentes aplicaciones.

La dificultad en el intento de relacionar la composición con las propiedades se acentúa cuando además de la variación de propiedades obtenidas al variar la composición, se suma el cambio de propiedades obtenidas mediante diferentes procesados, tal y como se ha discutido en la sección 4.3.1. Con la utilización de nanotubos funcionalizados surge otra variable, y esta dificultad se incrementa como consecuencia de las diferentes interacciones resultantes influyendo las propiedades mecánicas, tal y como se ha discutido en la sección 4.3.2. Como ocurre con otros materiales^[19], el envejecimiento térmico también influye en la nanoestructuración de los poliuretanos y por lo tanto en sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los nanocomposites PU/CNT también pueden verse influenciadas por la naturaleza del disolvente utilizado en el procesado, condicionando las diferentes morfologías resultantes y trazas de disolvente residual en la interfaz nanotubo-polímero^[20]. A su vez, la variación de la relación de aspecto del nanotubo, puede influir en las propiedades finales. Finalmente, como se discute en la siguiente sección, la variación de la naturaleza del segmento rígido tiene un efecto importante en propiedades tales como la ductilidad y refuerzo mecánico.

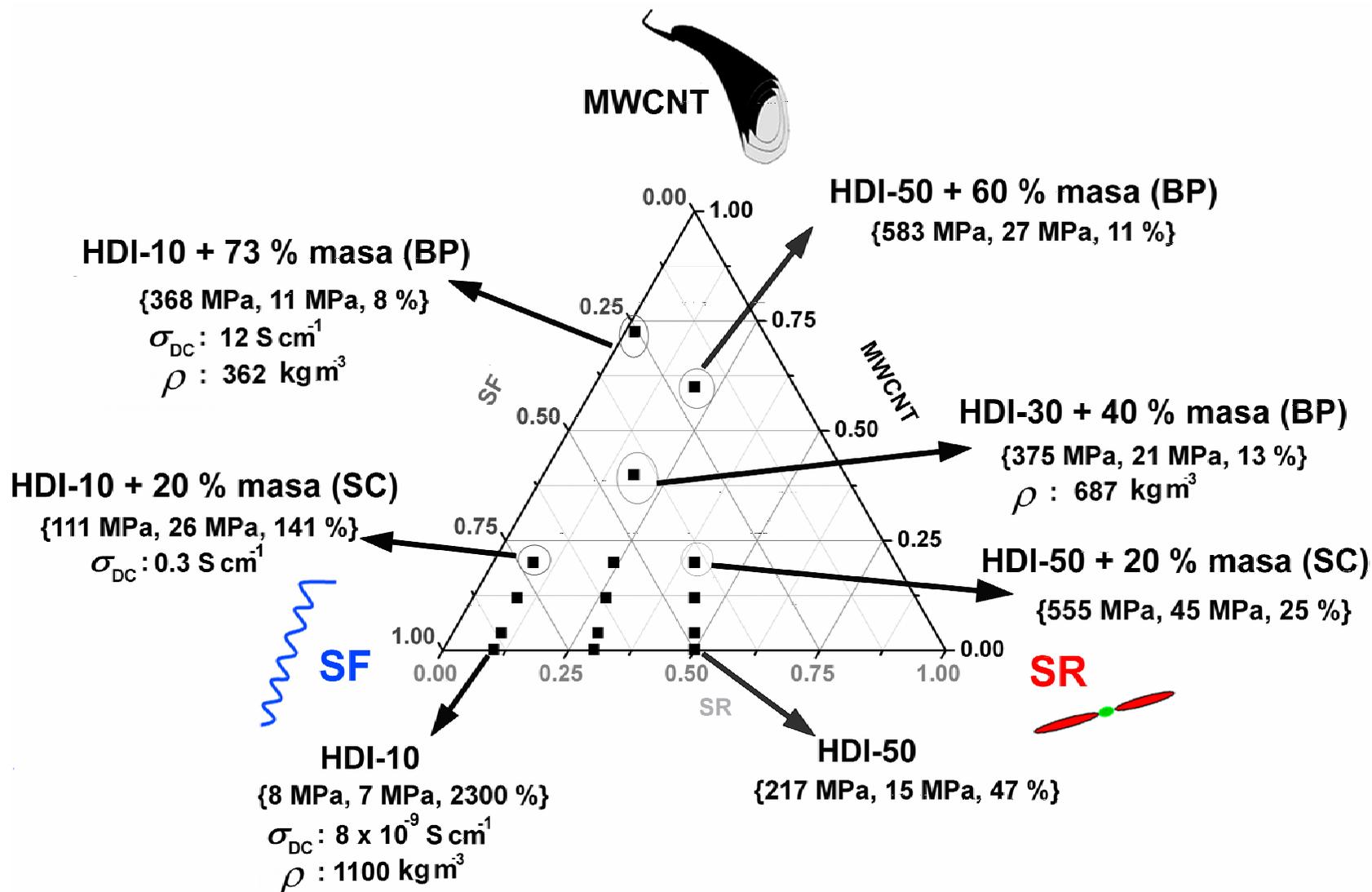


Figura 4.20 Diagrama de composición ternario para nanocomposites preparados por solución y por infiltración de nanorredes. Propiedades mecánicas en función del contenido de nanotubo, segmento rígido y segmento flexible. Se incluyen los valores de $\{E_c, \sigma_c, \epsilon_{max}\}$ junto con valores de densidad y conductividad DC de algunos materiales.

4.3.4 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en el carácter reforzante de los nanotubos

Los poliuretanos basados en HDI presentan una alta relación módulo/contenido segmento rígido, tal y como se ha visto en el Capítulo 2. Con tan solo 10 % masa de segmento rígido el módulo es de 8 ± 0.6 MPa. Hay muchos ejemplos en la literatura^[21] donde esos valores de módulo se obtienen con contenidos del 30 % masa de segmento rígido MDI/BD y polioles de aproximadamente la misma masa molecular que el polioli utilizado en este trabajo. Esto se asocia a la mayor cristalinidad de los segmentos HDI/BD en comparación con los basados en MDI/BD^[22]. Una ventaja de utilizar poliuretanos con bajo contenido de segmento rígido cristalino es que proporcionan buenos módulos manteniendo una gran ductilidad. Por lo tanto, el propósito de la preparación de nanocomposites PU/MWCNT ha sido obtener materiales tenaces con propiedades mejoradas.

Se ha estudiado el efecto reforzante de nanotubos MWCNT-COOH en un poliuretano con 30 % masa de segmento rígido basado tanto en HDI/BD como en MDI/BD. Las propiedades mecánicas de las matrices poliuretano se han estudiado en el Capítulo 2.

En la Figura 4.21 se muestra la variación en las propiedades mecánicas con la adición de nanotubos a matrices HDI-30 y MDI-30. Se observa una mayor mejora del módulo normalizado para los nanocomposites basados en MDI. Este hecho se relaciona con las diferencias en cristalinidad de las dos matrices.

Aunque la mejora observada en el módulo de los nanocomposites basados en MDI-30 ocurre a menores fracciones de nanotubo que en los basados en HDI-30, en la Figura 4.21 se observa que los nanocomposites basados en MDI-30 mantienen valores elevados de ductilidad hasta fracciones de volumen de nanotubo mayores que los basados en HDI. En la sección 4.3.3, se ha visto que para los nanocomposites basados en HDI, el límite de percolación, afectando la ductilidad y la mejora del módulo, se desplaza a valores más altos a medida que aumenta el contenido de segmento rígido o la cristalinidad. Aunque el poliuretano MDI-30 está formado por segmento rígido de menor cristalinidad que el HDI-30, la ductilidad se ve afectada a mayores concentraciones de nanotubo en comparación con el HDI-30. Contrariamente, para los sistemas basados en MDI-30, la resistencia a tracción normalizada presenta un máximo alrededor de la concentración de percolación. Este hecho puede relacionarse con la menor tensión superficial de los poliuretanos basados en MDI (Figure 2.18). A pesar de que los segmentos MDI/BD poseen valores de parámetros de solubilidad mayores (Tabla 2.12) que los segmentos HDI/BD, y sus nanocomposites valores de resistencia interfacial mayores (Tabla 4.2), la diferencia entre las tensión superficial de la matriz ($\sim 13 \text{ mJ m}^{-2}$) y de los nanotubos puede ser un factor determinante en la pérdida de refuerzo de los sistemas basados en MDI-30 a altos contenidos de nanotubo.

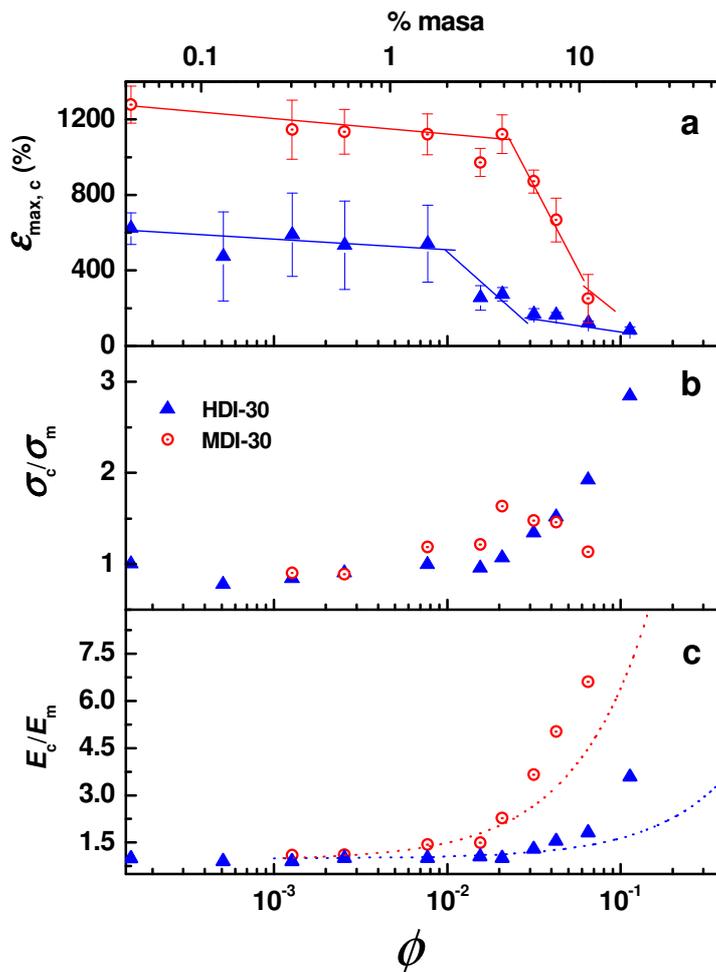


Figura 4.21 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en el carácter reforzante de los MWCNT-COOH. Variación de la propiedades mecánicas en función de la fracción de nanotubo para nanocomposites basados en HDI (▲) y MDI (○). Las líneas punteadas en azul y rojo corresponden a las predicciones del modelo de Bowyer-Bader para sistemas basados en HDI-30 y MDI-30, respectivamente.

Tabla 4.2 Parámetros de refuerzo de nanocomposites basados en MDI-30 y HDI-30 y MWCNT-COOH.

Matriz	$dE_c/d\phi$ (MPa)	$(dE_c/d\phi)E_m^{-1}$	$d\sigma_c/d\phi$ (MPa)	$(d\sigma_c/d\phi)\sigma_m^{-1}$	τ_c (MPa)
MDI-30	842 ± 62	80.2	289 ± 61	12.2	5.0
HDI-30	1068 ± 74	10.3	221 ± 16	14.3	3.8

En la Tabla 4.2 se recogen los parámetros de refuerzo obtenidos para los poliuretanos MDI-30 y HDI-30. Se observa que para los sistemas basados en segmentos rígidos aromáticos, MDI-30, se obtiene un mayor valor de refuerzo de la resistencia. Este hecho puede estar relacionado con una mayor interacción entre los segmentos rígidos MDI/BD

con la superficie del nanotubo debido a la presencia de interacciones π - π (" π - π stacking"), además de las interacciones dipolares y de puentes de hidrógeno que los segmentos rígidos basados en HDI/BD también puedan presentar. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 4.22.

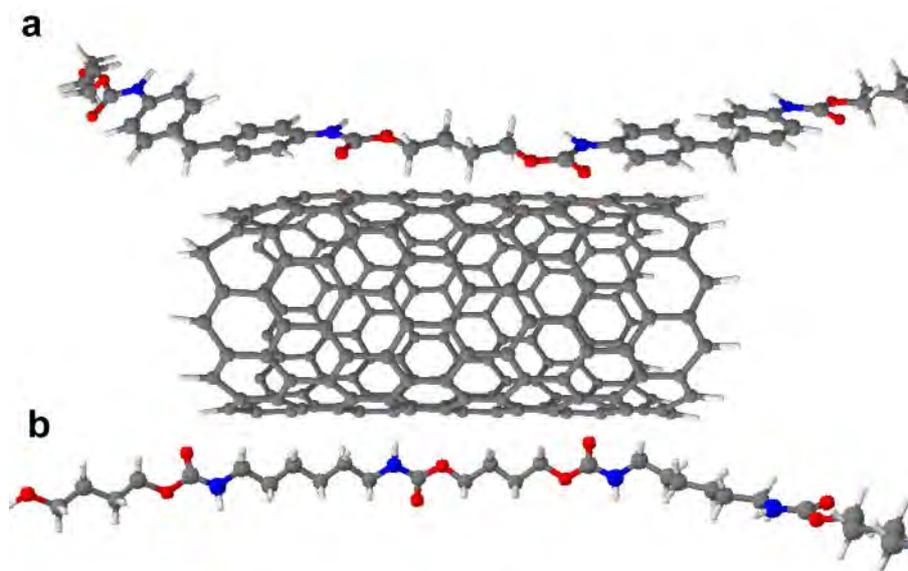


Figura 4.22 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en la transferencia de carga/adhesión superficial. Representación esquemática de interacciones π - π en a) poliuretanos basados en segmentos rígidos aromáticos y b) poliuretanos basados en segmentos rígidos alifáticos. Las interacciones de tipo π - π pueden suponer en los sistemas aromáticos una fuente extra de interacción con los nanotubos. (●) Nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.

4.4 MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN *IN-SITU*

El objetivo de la preparación de nanocomposites con propiedades mecánicas mejoradas mediante polimerización *in situ* ha sido lograr una notable mejora en la resistencia interfacial entre los nanotubos y el poliuretano. Se han llevado a cabo dos métodos de polimerización *in-situ*, enfocados a aumentar el número de enlaces covalentes entre la matriz y los nanotubos, de cara a mejorar la transferencia de carga.

Los métodos desarrollados para la preparación de nanocomposites polimerizados *in situ* han sido los siguientes: (a) reacción de los nanotubos con segmentos flexibles y (b) reacción de los nanotubos con segmentos rígidos de poliuretanos.

4.4.1 Anclaje de segmento flexible de poliuretano a nanotubos

Siguiendo el método explicado en la sección 4.2.3a se han preparado nanocomposites con diferente contenido de nanotubo y con 10, 17 y 30 % masa de segmento rígido. En la Figura 4.23, se muestran las propiedades mecánicas de nanocomposites con 17 %

masa de segmento rígido. Al igual que para los nanocomposites preparados por solución, la elongación a rotura disminuye con la adición de nanotubo. El módulo elástico aumenta con un valor de mejora de $dE_c/d\phi = 1093 \pm 95$ MPa.

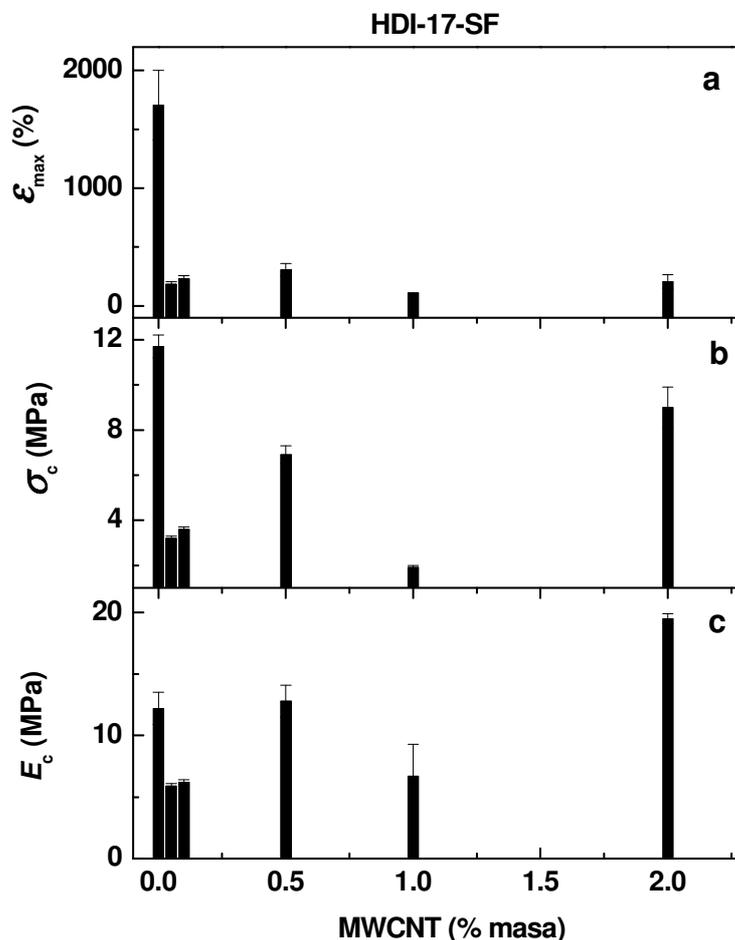


Figura 4.23 Propiedades mecánicas de nanocomposites preparados *in-situ*. Propiedades de nanocomposites basados en HDI-17 preparados mediante anclaje de segmento flexible de poliuretano a nanotubos.

Para los sistemas basados en HDI-10 se ha obtenido un valor de 78 ± 113 MPa, el cual es mucho menor que el obtenido para los nanocomposites preparados por solución. Sin embargo, en lo que respecta a la resistencia, contrariamente a lo que ocurre con nanocomposites preparados mediante solución, y también a nuestros propósitos, disminuye con el contenido de nanotubo. Este hecho puede deberse por una parte a una polimerización incompleta como consecuencia del aumento de viscosidad y por otra a reacciones laterales (con humedad) durante el largo proceso.

En la Figura 4.24 se muestran resultados que ponen de manifiesto interacciones entre nanotubos y segmento flexible. En la Figura 4.24a se muestra el factor de pérdidas de una serie de nanocomposites basados en HDI-17. Se observa una reducción del factor de

pérdidas la cual se atribuye a una buena interacción del nanotubo con el segmento que participa en la transición^[21]. Además, mediante DSC se observa un aumento de la $T_{g \text{ Flex}}$ con el contenido de nanotubos, relacionándose con una reducción en la movilidad de los segmentos flexibles (Figura 4.24b). En la Figura 4.24c, se muestran viales de HDI-17 y su nanocomposite con 0.5 % masa de MWCNT-COOH. Este último presenta material insoluble que pone de manifiesto el entrecruzamiento inducido por los nanotubos. El fenómeno de entrecruzamiento se describe en la Figura 4.24d.

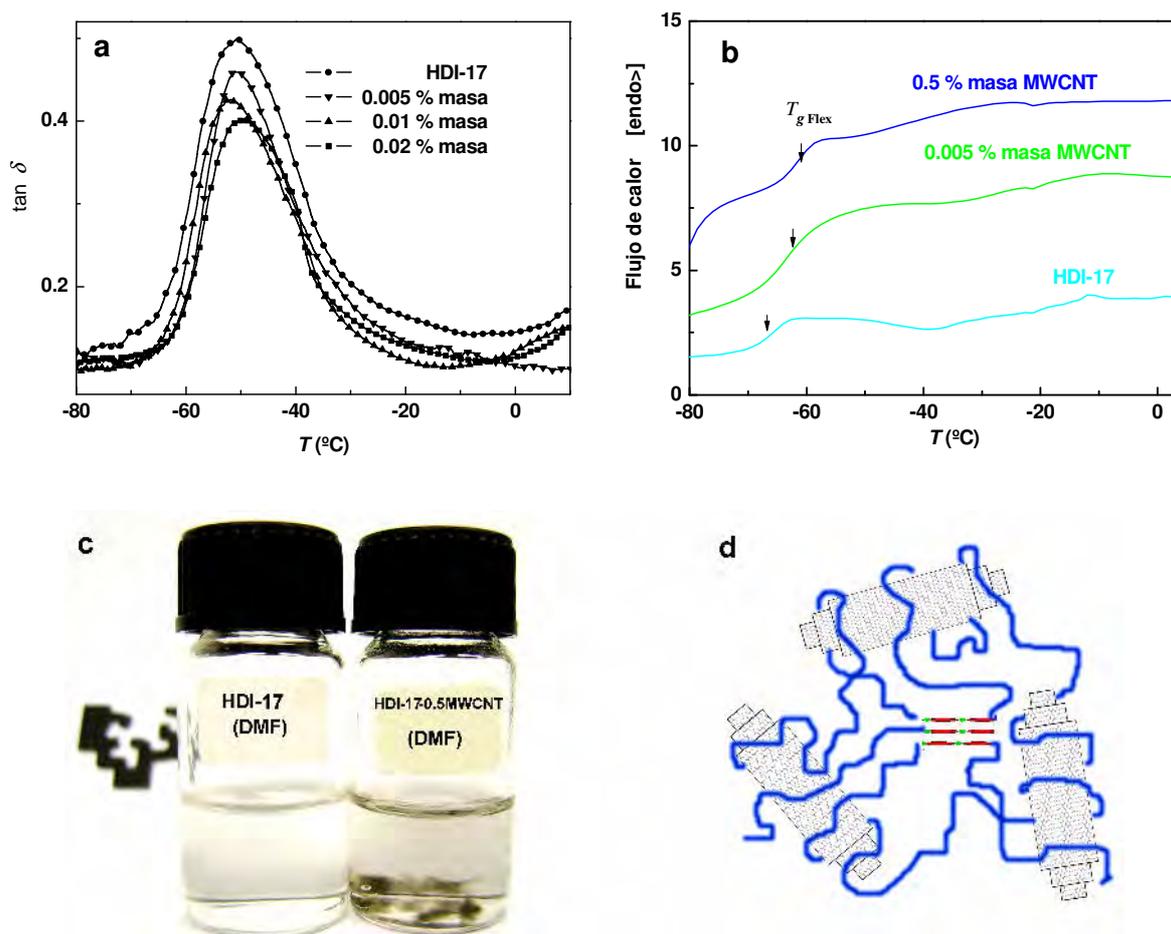


Figura 4.24 Efecto de entrecruzamiento de los nanotubos en composites preparados *in-situ*. a) Resultados del análisis mecánico dinámico térmico de nanocomposites basados en HDI-17 que incorporan diferentes contenidos de nanotubo de carbono mediante polimerización *in situ*. b) Calorimetría diferencial de barrido de los nanocomposites basados en HDI-17. c) Solubilidad de HDI-17 y su nanocomposite en DMF. d) Representación esquemática del mecanismo de entrecruzamiento físico y químico propuesto.

4.4.2 Anclaje de segmento rígido de poliuretano a nanotubos

Los nanocomposites se han preparado de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 4.2.3b. En la Figura 4.25 se muestran las propiedades mecánicas obtenidos para estos nanocomposites. Los nanocomposites preparados mediante esta vía muestran

un comportamiento similar a los nanocomposites preparados mediante anclaje de segmento flexible, con la diferencia de que no presentan una reducción de ductilidad tan acusada. Este hecho puede relacionarse con el confinamiento preferencial de los nanotubos en los dominios rígidos proporcionando menor impedimento a la ductilidad de los segmentos flexibles.

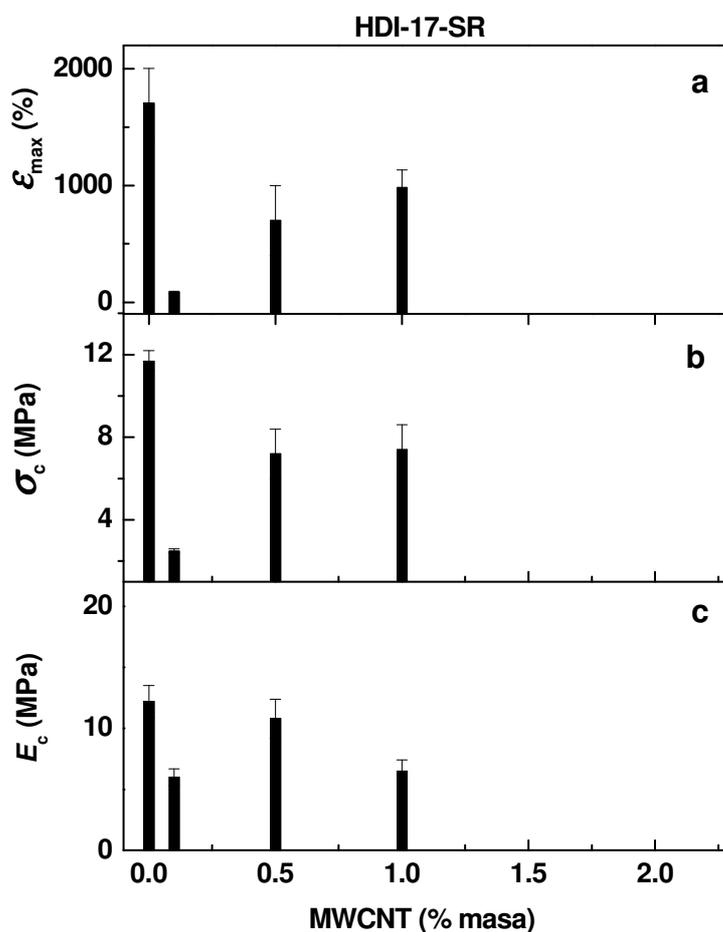


Figura 4.25 Propiedades mecánicas de nanocomposites preparados *in-situ*. Propiedades de nanocomposites basados en HDI-17 preparados mediante anclaje de segmento rígido de poliuretano a nanotubos.

En cualquier caso, como se discute en la Figura 4.5, las diferencias entre tamaños de nanotubos y dominios rígidos pueden considerarse un obstáculo cuando se persigue la fabricación de materiales de elevada ductilidad, especialmente cuando se emplean segmentos rígidos altamente cristalinos tales como HDI/BD, los cuales pueden estar densamente interconectados mediante los nanotubos incorporados.

La disminución observada en la resistencia de los nanocomposites con el contenido de nanotubo, puede deberse a una no adecuada dispersión de los nanotubos en los disolventes utilizados y que no se alcanza la conversión máxima del sistema durante la

reacción de policondensación como consecuencia del aumento de viscosidad del sistema.

4.5 CONCLUSIONES

- La adición de nanotubos de carbono multipared a una matriz poliuretano mejora tanto el módulo elástico como la resistencia, especialmente por encima de la concentración límite de percolación, a partir de la cual la formación de la nanorred es la responsable de la mejora de propiedades.
- La conductividad eléctrica aumenta considerablemente por encima del límite de percolación. La adición de 12 % masa de MWCNT conlleva a un aumento de conductividad de 8 órdenes de magnitud con respecto a la matriz poliuretano.
- La adición de MWCNT influye preferiblemente en la ductilidad de poliuretanos con menor contenido de segmento rígido.
- La funcionalización de MWCNT con segmento rígido mejora notablemente la ductilidad de los nanocomposites en comparación con nanocomposites que incorporan nanotubos tratados ácidamente, lo cual puede relacionarse con una preferente interacción de los nanotubos funcionalizados y los dominios rígidos de los poliuretanos.
- La adición de MWCNT-COOH a una matriz MDI-30 conduce a una mejora tanto del módulo como de la resistencia del nanocomposite a fracciones de nanotubo menores que en el caso de nanocomposites basados en HDI-30, manteniendo además la ductilidad a mayores fracciones de nanotubo.
- Mediante el método de polimerización *in-situ* no se han obtenido los resultados esperados, siendo, probablemente, la duración del procedimiento de preparación y la elevada viscosidad del sistema, los factores responsables. Aunque la polimerización *in-situ* de los nanocomposites introduce entrecruzamiento químico y conduce a nanocomposites insolubles, su preparación debe considerarse atractiva no sólo por consideraciones de nivel científico sino que también de nivel industrial.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. T. Thostenson, T. W. Chou. *On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: Modelling and characterization*. J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 573 (2003).
- [2] F. M. Blighe, Y. R. Hernandez, W. J. Blau, J. N. Coleman. *Observation of percolation-like scaling-far from the percolation threshold-in high volume fraction, high conductivity polymer-nanotube composite films*. Adv. Mater. 19, 4443 (2007).
- [3] B. Fernandez d´Arlas, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes via esterification using a biodegradable polyol*. J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 1 (2009).
- [4] H. L. Frisch, J. M. Hammersley. *Percolation processes and related topics*. J. Soc. Indust. Appl. Math., 11, 894 (1963).
- [5] R. Lv, W. Xu, B. Na, B. Chen. *Insight into the role of filler network in the viscoelasticity of a carbon black filled thermoplastic elastomer: A strain dependent electrical conductivity study*. J. Macromol. Sci., Part B: Phys., 47, 774 (2008).
- [6] S. M. Liff, M. Kumar, G. H. McKinley. *High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing*. Nat. Mat., 6, 76 (2007).
- [7] S. Keten, Z. Xu, B. Ihle, M. Buehler. *Nanoconfinement controls stiffness, strength and mechanical toughness of β -sheet crystals in silk*. Nat. Mat., 9, 359 (2010).
- [8] M. F. Yu, O. Lourie, M J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff. *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 287, 637 (2000).
- [9] C. H. Lee, J. Y. Liu, S. L. Chen, Y. Z. Wang. *Miscibility and properties of acid-treated multi-walled carbon nanotubes/ polyurethane nanocomposites*. Polym. J., 39, 138 (2007).
- [10] W. Chen, X. Tao, Y. Liu. *Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers*. Comp. Sci. Technol., 66, 3029 (2006).
- [11] A. Kelly, W. R. Tyson. *Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum* J. Mech. Phys. Solid., 12, 329 (1965).
- [12] J. N. Coleman, W. J. Blau, A. B. Dalton, E. Munoz, S. Collins, B. G. Kim, G. Bog, J. Razal, M. Selvidge, G. Vieiro, R. H. Baughman. *Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives*. Appl. Phys. Lett., 82, 1682 (2003).
- [13] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 44, 1624 (2006).
- [14] Y. Ma, G. Hu, X. Ren, B. Wang. *Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 11/tetrapod-shaped ZnO whisker (T-ZnOw) composites*. Mat. Sci. Engin.: A 460, 611 (2007).
- [15] M. Joshi, B. S. Butola. *Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposite*. Polymer, 45, 4953 (2004).

- [16] H. Meng, G. Suiy, G. Xie, R. Yang. *Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6/diamine- modified MWNTs nanocomposite*. J. Mater. Sci. Technol., 25, 145 (2009).
- [17] W. Weng, G. Chen, D. Wu. *Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiled graphite nanocomposites*. Polymer, 44, 8119 (2003).
- [18] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. Niraj, Z. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman. *Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents*. Adv. Mater., 20, 1876 (2008).
- [19] A. Tercjak, E. Serrano, I. Mondragon. *Multifunctional thermally reversible nanostructured thermosetting materials based on block copolymers dispersed liquid crystal*. Macromol. Rapid. Commun., 28, 937 (2007).
- [20] U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau, J. N. Coleman. *The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Comp. Sci. Technol., 67, 3158 (2007).
- [21] H. Xia, M. Song. *Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites*. Soft Matter, 1, 386 (2005).
- [22] B. Fernández-d'Arlas, L. Rueda, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza. *Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI*. Polym. Eng. Sci., 48, 519 (2008).

**Posibles Aplicaciones de Nanocomposites
Poliuretano/Nanotubo de Carbono**

5.1	INTRODUCCIÓN	173
5.2	INGENIERÍA DE TEJIDOS	173
5.3	SENSADO ESTRUCTURAL Y QUÍMICO	174
	5.3.1 Sensado estructural	174
	5.3.2 Sensado químico	176
5.4	TEJIDOS INTELIGENTES	179
5.5	ANÁLOGOS DE LA MADERA EN LA COLONIZACIÓN ESPACIAL	180
5.6	BIBLIOGRAFÍA	183

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan, estudian y discuten algunas de las posibles aplicaciones de los nanocomposites poliuretano/nanotubos de carbono, tanto propuestas en la bibliografía como en este trabajo. Este capítulo también puede considerarse una guía o propuesta para futuras investigaciones tanto a nivel científico como industrial de los nanocomposites PU/MWCNT.

5.2 INGENIERÍA DE TEJIDOS

Los poliuretanos han venido utilizándose en implantes, catéteres y estudiados como materiales sustitutivos de tejido blando^[1] tanto por sus excelentes propiedades mecánicas como de biocompatibilidad. Por otro lado, también han sido propuestos para uso en la regeneración de discos intervertebrales^[2] y reparación de tejido cardíaco^[3]. También han sido estudiados en ingeniería de regeneración de cartílagos^[4]. A su vez, se ha sugerido que la adición de nanotubos de carbono a una matriz de poliuretano permite desarrollar materiales mejorados para la ingeniería regenerativa de tejidos. Webster *et al*^[5] han demostrado el potencial de los poliuretanos reforzados con nanofibras de carbono en sustratos para crecimiento neuronal. Khang *et al*^[6] han demostrado el crecimiento ordenado de osteoblastos en sustratos con nanotubos alineados en poliuretanos basados en policarbonato. Lovat *et al*^[7] han observado un aumento en la transmisión de señal eléctrica a través de una red de neuronas del hipocampo proliferadas sobre nanotubos multipared purificados. Meng *et al*^[8] han observado una mejora en las propiedades anticoagulantes de poliuretanos mediante la adición de nanotubos multipared.

En este trabajo se han preparado soportes o andamios porosos, *scaffolds*, Figura 5.1a,b, de poliuretano siguiendo el método de extracción de sales, *salt bleaching*, combinado con la polimerización *in-situ* de un poliuretano en base a HDI con 20 % masa de segmento rígido, utilizando agua en la etapa de extensión de cadena^[9]. En el procedimiento seguido se han mezclado 50 g de prepolímero con 100 g de NaCl finamente pulverizado. Una vez mezclado se ha añadido agua en exceso, 4 mL, junto con ~0.2 mL de surfactante dodecanotiol, C₁₂H₂₆S. La mezcla se homogeniza mediante el empleo de ultrasonidos y se transfiere a un molde de aluminio que se introduce en un baño de aceite donde se completa la polimerización a 80 °C durante 18 h y a 95 °C durante 1 h. En la etapa final, una vez que los andamios alcanzan la temperatura ambiente, se sumergen en 2 L de agua para la extracción de la sal.

La preparación de andamios porosos conteniendo nanotubos se han realizado siguiendo un procedimiento similar, incorporando 100 mg de MWCNT-COOH al polioliol en la etapa previa a la formación del prepolímero, de forma similar a la preparación de nanocomposites *in-situ*.

La Figura 5.1 muestra los andamios de poliuretano y nanocomposite preparados, así como las micrografías de la estructura porosa observada mediante SEM.

Este tipo de andamios porosos con nanotubos incorporados a lo largo de sus paredes pueden considerarse objeto de estudio en diferentes campos de la ingeniería de tejidos, ciencias de membranas o incluso en idealizados reactores químicos de naturaleza elastomérica.

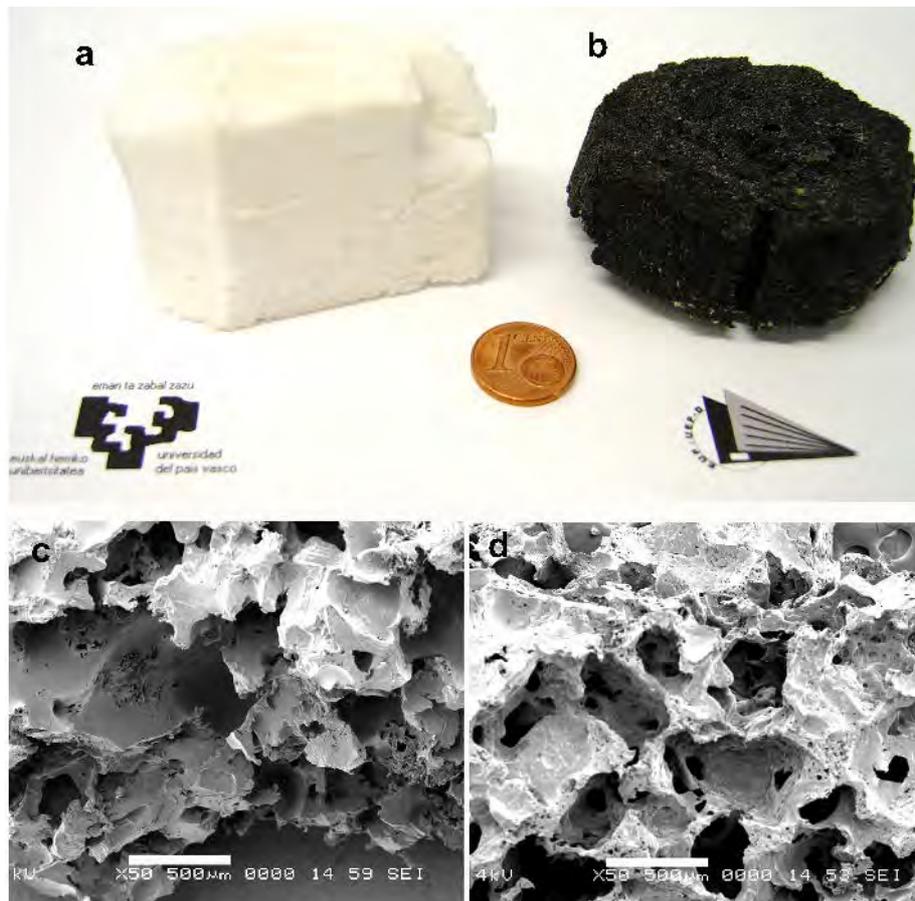


Figura 5.1 Andamios preparados mediante extracción de sales. a) Soporte de poliuretano y b) soporte con 0.5 % masa de nanotubos junto con una moneda de céntimo de euro como referencia.

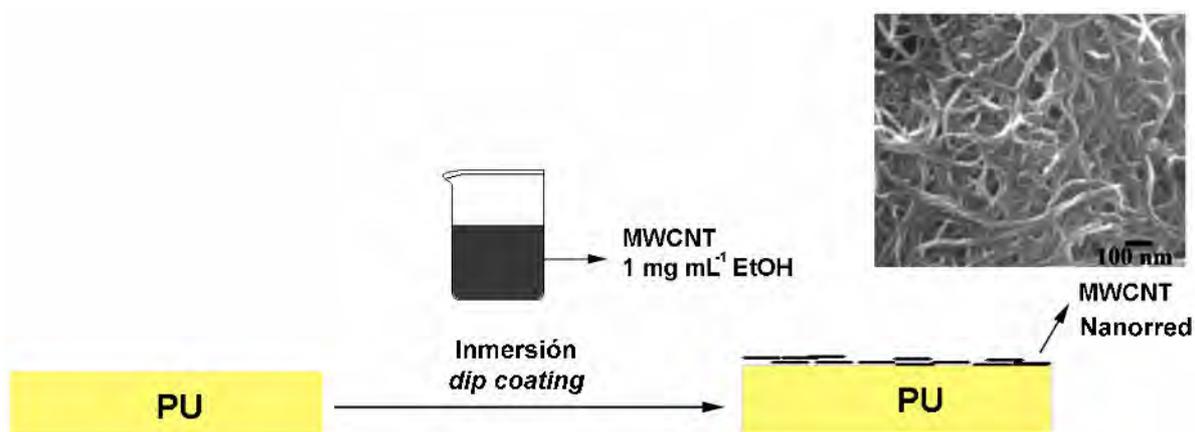
c) Micrografía SEM del soporte de poliuretano y d) del soporte con 0.5 % masa de Nanotubos La escala de las imágenes es de 500 μm .

5.3 SENSADO ESTRUCTURAL Y QUÍMICO

5.3.1 Sensado estructural

El sensado estructural resulta de interés en áreas como la ingeniería civil, robótica, deportes, ortopedia, o en el desarrollo de “piel artificial” por la capacidad de detectar pequeños cambios de presión y estructurales. Los recubrimientos formados por nanorredes de CNT han sido consideradas como objeto de estudio para el desarrollo de sensores estructurales avanzados^[10].

En este trabajo se han dispersado nanotubos en etanol, EtOH, con una concentración de 1 mg mL^{-1} , empleando un baño de ultrasonidos para la obtención de una mezcla homogénea. Esta dispersión/suspensión es estable durante varios días. En los ensayos de sensado estructural se han utilizado muestras de poliuretano de forma rectangular, las cuales se han sumergido varias veces en una dispersión de MWCNT en etanol hasta obtener un recubrimiento homogéneo. El proceso se esquematiza en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1 Poliuretano recubierto con nanotubos de carbono multipared. Procedimiento y disposición final de los nanotubos sobre el poliuretano.

Sorprendentemente, mediante este sencillo método los MWCNT se han depositado de manera irreversible sobre la superficie del poliuretano. Se ha comprobado que sometiendo el material a cizalla y rasgado de la superficie y sumergiéndolo varios días en una solución de etanol, la superficie permanece inalterada.

En el Esquema 5.1 se muestra la micrografía acimutal de la superficie en la que se observa la disposición de los nanotubos.

En este trabajo se ha estudiado la variación de la intensidad de corriente que atraviesa el material recubierto superficialmente de MWCNT sometido a ciclos de deformación mientras se le aplica un voltaje constante de 5 V. El esquema del montaje se representa en la Figura 5.2a. Para evitar daños sobre el galvanómetro (A) se ha conectado un LED en serie.

En la Figura 5.2b se muestran las curvas de intensidad de corriente frente a la deformación aplicada en los experimentos cíclicos llevados a cabo hasta diferentes valores de elongación. Se observa que al mantener la elongación máxima constante, la relación entre la intensidad de corriente frente a la deformación sigue un patrón prácticamente constante o “pseudo-estacionario” con una pequeña deriva en los valores de intensidad entre ciclos. Esta deriva puede solventarse utilizando nanocomposites preparados por solución con nanotubos embebidos en el seno del material, donde la discontinuidad de la red superficial con la deformación y con ello la conductividad, no

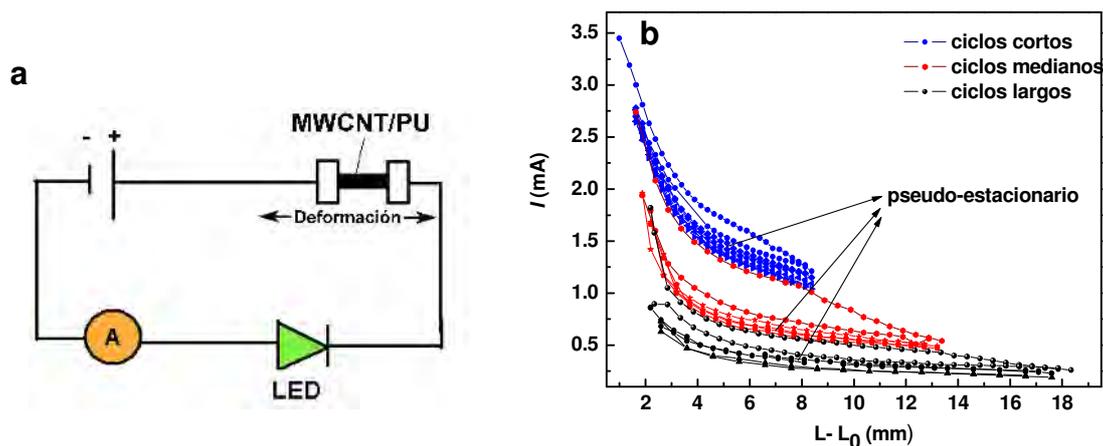


Figura 5.2 Sensado estructural mediante un poliuretano recubierto con nanotubos. a) Esquema del montaje utilizado en la realización de las medidas. b) Intensidad de corriente frente a la deformación de ciclos realizados hasta diferentes elongaciones.

se verían tan comprometidas.

5.3.2 Sensado químico

Las nanorredes de CNT también han sido propuestas como elementos de sensado de electrodos para la detección de gases^[11], pesticidas organofosforados^[12], agentes anestésicos volátiles^[13], biomoléculas como el ácido úrico^[14] o glucosa^[15]. Para este tipo de aplicaciones los CNT han sido clamados ser más eficientes que otros electrodos comunes como los basados en grafito^[16].

En este trabajo se ha preparado un resistor muy simple depositando nanotubos multipared sobre un poliuretano elastomérico empleándose como un sencillo sensor químico. La Figura 5.3a,b muestra los electrodos impresos con pintura de plata sobre el poliuretano y la deposición de nanotubos entre los electrodos depositando unas gotas de una solución diluida de MWCNT.

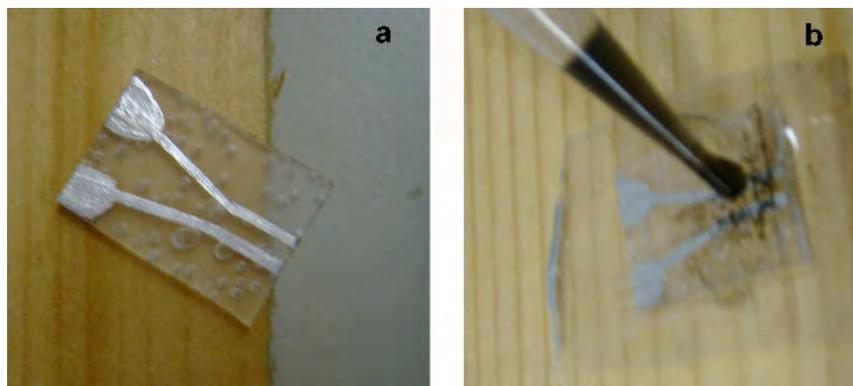


Figura 5.3 Electrodo para el sensado químico. a) Electrodo de pintura de plata impresos sobre un poliuretano HDI-17. b) Deposición de nanotubos entre los electrodos desde una dispersión en etanol.

La Figura 5.4a esquematiza el montaje empleado para realizar los ensayos de sensado químico. Como puede verse en la Figura 5.4b la respuesta del resistor preparado ha sido diferente dependiendo de la naturaleza de la solución en la cual ha sido inmersa. Las diferencias en intensidad de corriente a través de los electrodos puede deberse a las diferentes interacciones entre las diferentes moléculas químicas y algunos grupos específicos de los nanotubos tales como carboxilo o hidroxilo, pero también debido a la influencia de las soluciones sobre la disposición de la nanorred de nanotubos (solubilización, hinchamiento, etc...). En este sentido es importante hacer hincapié en que la funcionalización de los nanotubos puede considerarse una vía muy importante para aumentar la selectividad entre moléculas.

Otra posibilidad para aumentar la selectividad entre moléculas puede ser la recientemente desarrollada tecnología basada en la impresión molecular de polímeros (MIP)^[17], creando una superficie moldeada sobre la capa transductora de la nanorred de MWCNT, la cual únicamente presenta un cambio de resistividad con la presencia de moléculas previamente impresas o moldeadas, debido a que únicamente esas moléculas son capaces de ser ancladas sobre la superficie moldeada del sensor.

A pesar de que la utilización de PU para el desarrollo de MIPs puede considerarse interesante para crear sensores flexibles los cuales, por ejemplo, pueden ser implantados in-vivo en tejidos blandos para monitorizar la evolución de diferentes compuestos químicos envueltos en la regeneración, o enfermedad de un órgano en particular, existen algunos problemas los cuales deberían ser considerados a la hora de la utilización de PU para este propósito. Teniendo en cuenta que los dominios flexibles de los PU presentan una temperatura de transición vítrea muy baja, puede suceder que tras la impresión

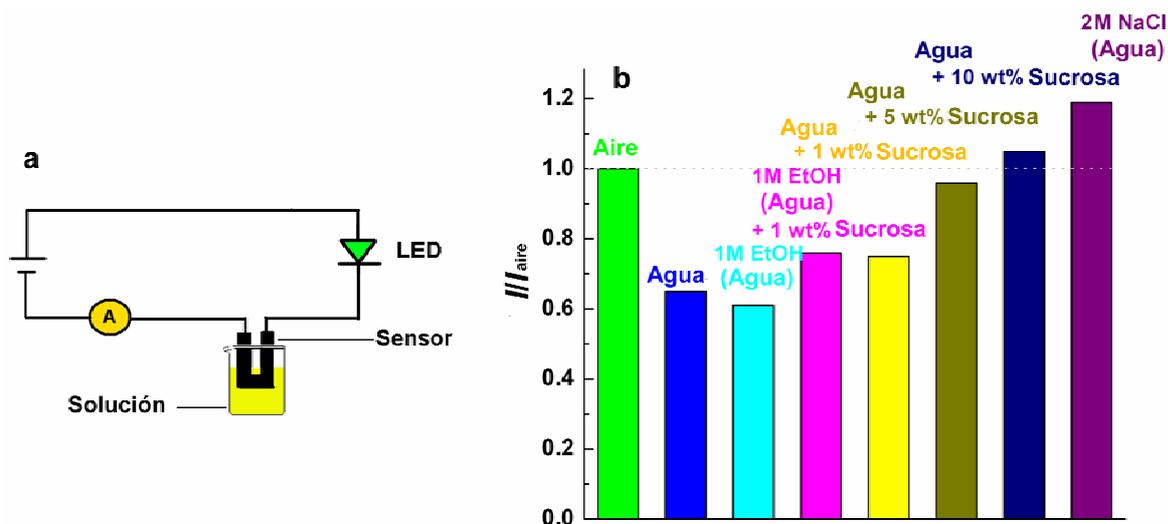


Figura 5.4 Experimentos de sensado químico. a) Montaje experimental empleado en las medidas para sensado químico de soluciones. b) Valores de la intensidad de corriente de los sensores inmersos en las diferentes soluciones, normalizados respecto al valor de conductividad del sensor expuesto únicamente al aire.

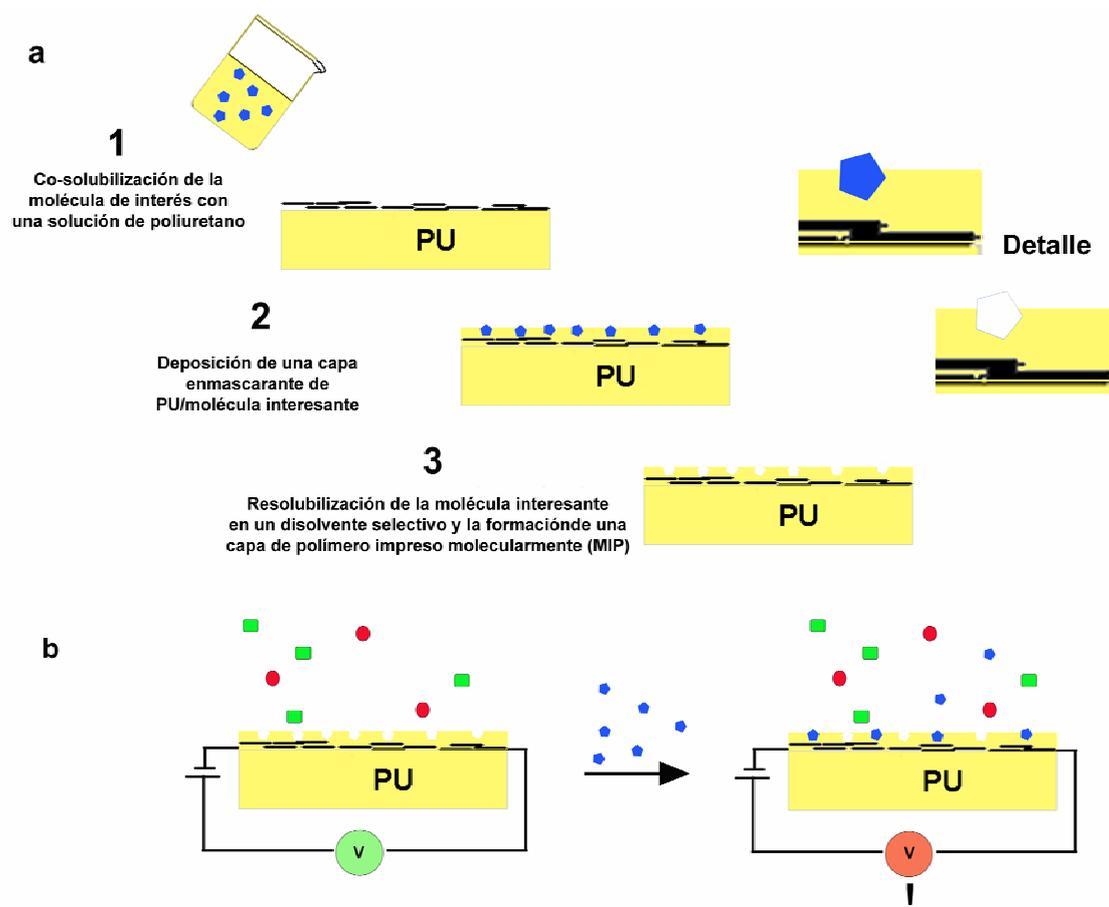


Figura 5.5 Sensores basados en la impresión molecular de polímeros. a) Método propuesto para desarrollar sensores basados en poliuretanos impresos molecularmente.
b) Sensores MIPs y el principio de detección.

molecular, los moldes sufran fenómenos de envejecimiento térmico y relajación molecular como consecuencia del movimiento molecular en estado cauchoso. Este problema puede ser solventado utilizando PU con alto contenido de segmento rígido y con tendencia a la mezcla de fases, de manera que se restringiese o minimizase la movilidad de los segmentos flexibles. Otra alternativa para solventar este problema es llevar a cabo la impresión molecular únicamente en los dominios rígidos de poliuretanos, los cuales tienen usualmente transiciones vítreas superiores a la temperatura ambiente.

Por otra parte, otros problemas que pueden tenerse en cuenta, son los relacionados con la destrucción de las nanorredes de nanotubos bajo ciertas tensiones (o de deformaciones) las cuales ocasionan cambios paralelos en la resistividad del material pudiendo interferir con la deseada detección química. Este fenómeno puede solventarse mediante el dopaje de la red de MWCNT con polímeros conductores, que actúen sobre las resistencias de contacto entre nanotubos a modo de adhesivos, de forma que la resistencia de contacto en la nanorred no varíe significativamente bajo tensiones o deformaciones.

5.4 TEJIDOS INTELIGENTES

Recientemente se ha propuesto que las fibras tenaces de nanocomposites de nanotubos de carbono podrían ser entretejidas con otros materiales comunes para el desarrollo de tejidos electrónicos inteligentes^[18]. Los nanotubos de carbono y sus fibras y tejidos compuestos están siendo estudiadas como componentes de vestimentas futuristas y en defensa militar^[19].

Estas fibras pueden ser consideradas como componentes inteligentes, los cuales no sólo proporcionarían información sobre estados estructurales o daños sufridos por los tejidos, sino también información química sobre aspectos biológicos del individuo.

En este trabajo se han dispersado 2 g de MWCNT en una solución formada por 8 g de HDI-17 disueltos en 80 mL de THF, resultando un contenido del 20 % masa de nanotubos. La dispersión de los nanotubos se ha llevado a cabo mediante sonicación con sonda de alta energía durante 2 min y en baño de media potencia durante 2 h. La mezcla se ha vertido en moldes de PTFE y el THF se ha eliminado en un horno de vacío (2 h/400 mbar/ T_{amb} + 14 h/200 mbar/ T_{amb} + 6 h/200 mbar/ $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Se han extruído cintas y fibras de nanocomposites (Figura 5.6a,b, respectivamente) en un equipo Haake MiniLab, con una velocidad de husillo de 25 rpm a una temperatura de 110 °C. La procesabilidad de los nanocomposites, debido a la reducción de las dimensiones del nanorrefuerzo (ver Figura 1.6), es una de las ventajas sobre los composites tradicionales de fibras. En la figura 5.7 se muestra el par del husillo durante la extrusión monitorizada en función del contenido de nanotubos. Se observa que proceso es viable hasta un contenido de nanotubo del 20 % masa.

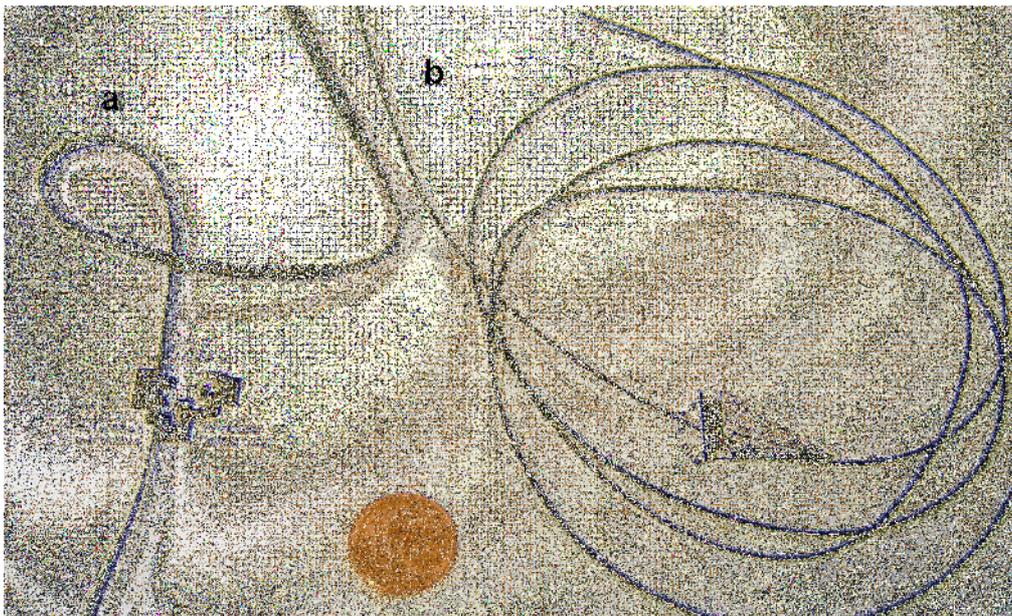


Figura 5.6 Nanocomposites de poliuretano/nanotubos multipared extruidos. Nanocomposite de 20 % masa de MWCNT basado en HDI-17 extruidos con geometría de a) cinta y b) fibra, junto a una moneda de céntimo de euro como referencia.

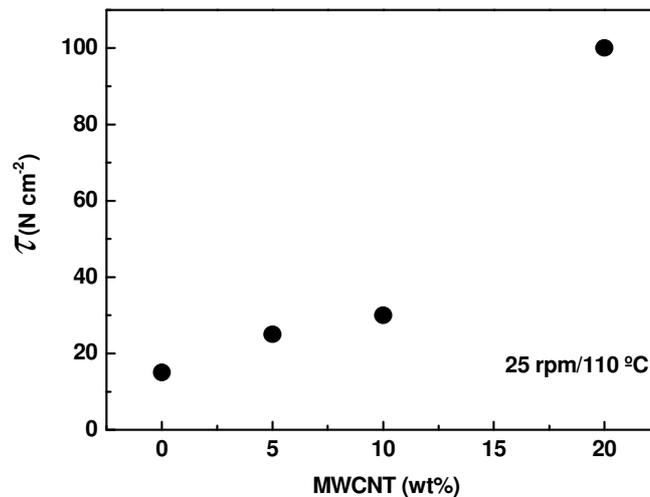


Figura 5.7 Par de procesamiento en función de la fracción de nanotubo. Par del husillo de la extrusora al extruir un poliuretano HDI-17 con diferente contenido en segmento rígido.

5.5 ANÁLOGOS DE LA MADERA EN LA COLONIZACIÓN ESPACIAL

Los nanocomposites PU/MWCNT han resultado ser muy versátiles en cuanto a propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y propiedades específicas como densidad y porosidad, en función de su método de preparación, fracción de nanotubo, tipo de poliuretano o funcionalización de nanotubo.

Las nanorredes infiltradas pueden considerarse materiales ingenieriles de interés para el desarrollo de materiales porosos ligeros, con baja densidad, rigidez moderada e incluso buena resistencia^[20,21]. La investigación de estos materiales para ser empleados como materiales ligeros multifuncionales está siendo objeto de estudio. Inicialmente se han considerado como formas de fácil manipulación de los CNT pero debido a las propiedades mencionadas, se han considerado en el desarrollo de materiales potencialmente ligeros y fuertes^[22,23] con buenas propiedades eléctricas^[24] y ópticas, fabricados en capas finas^[25,26]. En este sentido, las nanorredes de CNT han sido consideradas como materiales prometedores para transistores flexibles^[27], sensores químicos^[11] y estructurales^[10], como componentes de células solares imprimibles^[28], como parches biomédicos^[21], y como componentes de células eficientes de almacenamiento de hidrógeno^[29].

Llevar al espacio 1 kg de material cuesta unos \$20000^[30] o 15000 €, en moneda europea. Los materiales estructurales para futuras estaciones o residencias espaciales deberían preferiblemente ser obtenidos de asteroides o de la superficie lunar^[31]. No obstante, la producción de algunos materiales a partir de desechos de los astronautas,

tales como el dióxido de carbono, CO_2 , puede resultar viable. El metano, por ejemplo, es un subproducto de los reactores de tipo Sabatier utilizado en la recuperación del oxígeno a partir del CO_2 , tras la electrólisis del agua^[32], y una de las mejores fuentes para la producción de nanotubos de carbono de alta calidad mediante deposición química desde el vapor, *chemical vapour deposition*^[33]. Teniendo en cuenta que la concentración media de CO_2 exhalado por los humanos es del 5 % volumen^[34,35], y la cantidad de aire exhalada es de unos 500 mL^[36], considerando la frecuencia de respiración de 15 respiraciones min^{-1} , puede estimarse que la producción de CO_2 mediante la respiración es de aproximadamente 1 kg $\text{persona}^{-1} \text{ día}^{-1}$, lo que supone unos 270 g de carbono $\text{persona}^{-1} \text{ día}^{-1}$. Cuatro astronautas en una estación producirían unos 7 kg de carbono por semana, lo cual podría considerarse como una interesante fuente de carbono para la producción de CNT. Por lo tanto las nanorredes de carbono puede considerarse materiales interesantes para ser fabricados *in-situ* a partir de gases de residuo para diferentes necesidades en colonias espaciales, por ejemplo.

La idea de producir nanocristales de grafito en el espacio no es nueva. Jerome Pearson idealizó en 1975^[37] que uno de los pocos métodos efectivos para la fabricación de una sofisticada torre espacial sería haciendo crecer grandes cantidades de nanocristales de grafito desde una estación orbital, aunque la demanda de material de semejante infraestructura difícilmente sería satisfecha con subproductos de la respiración.

Como puede observarse en la Figura 5.8a, los módulos elásticos de las nanorredes de carbono, representados frente a su densidad, es semejante al de algunos materiales basados en madera. En la Figura 5.8b se observa que mientras su resistencia es comparable a algunos materiales como la madera, su ductilidad resulta ser mayor. Como se ha mencionado previamente, las propiedades eléctricas de estos materiales son un

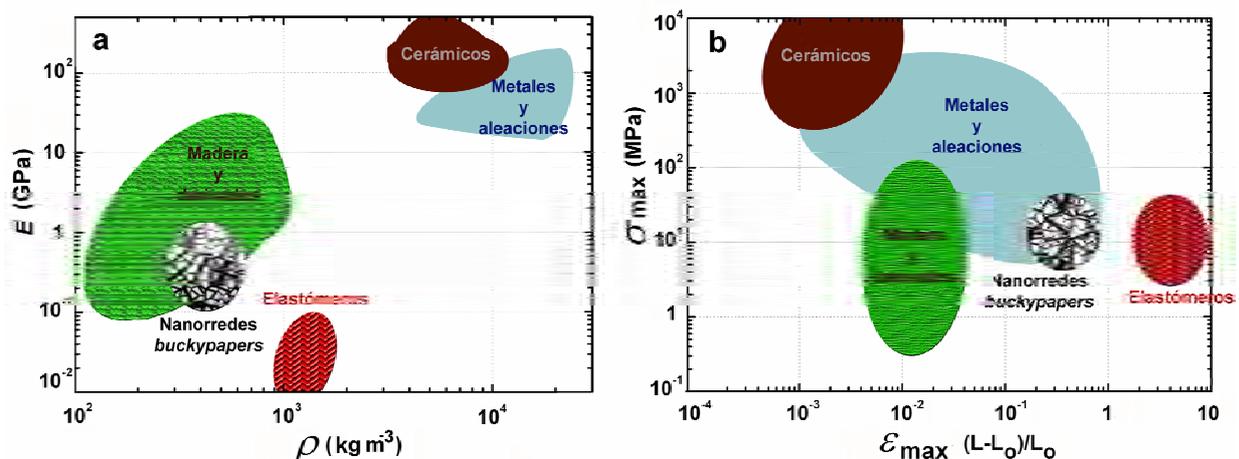


Figura 5.8 Propiedades mecánicas de las nanorredes. a) Módulos de algunos materiales comunes junto con los observados para las nanorredes, frente a su densidad. b) Resistencia de algunos materiales^[38], junto con la observadas para las nanorredes, representadas frente a elongación a rotura.

valor adicional, que debe tenerse en cuenta en el desarrollo por ejemplo de, pantallas ligeras contra la radiación ionizante del espacio con propiedades mecánicas comparables a productos de madera.

5.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. D. Lelah, S. L. Cooper. *Polyurethanes in Medicine*. Boca Raton, FL: CRC Press (1986).
- [2] U. S Patent 4911718. “*Functional and biocompatible intervertebral disc spacer*”. C. K. Lee, N. A. Lagrana, A. J. Clemow, E. H. Chen, J. R. Parsons (1990).
- [3] T. C. McDevitt, K. A. Woodhouse, S. D. Hauschka, C. E. Murry, P. S. Stayton. *Spatially organized layers of cardiomyocytes on biodegradable polyurethane films for myocardial repair*. J. Biomed. Mater. Res.: 66A, 586 (2003).
- [4] S. Grad, L. Kupcsik, K. Gorna, S. Gogolewski, M. Alini. *The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: potential and limitations*. Biomaterials, 24, 5163 (2003).
- [5] T. J. Webster, M. C. Waid, J. L. Mackenzie, R. L. Price, J. U. Ejiofor. *Nanobiotechnology: Carbon nanofibers as improved neural and orthopedic implants*. Nanotechnology, 15, 48 (2004).
- [6] D. Khang, M. Sato, T. J. Webster. *Directed osteoblast functions on micro-aligned patterns of carbon nanofibers on a polymer matrix*. Rev. Adv. Mater. Sci., 10, 205 (2005).
- [7] V. Lovat, D. Pantarotto, L. Lagostena, B. Cacciari, M. Grandolfo, M. Righi, G. Spalluto, M. Prato, L. Ballerini. *Carbon nanotube substrates boost neuronal electrical signaling*. Nano.Lett., 5, 1107 (2005).
- [8] J. Meng, H. Kong, H. Y. Xu, L. Song, C. Y. Wang, S. S. Xie. *Improving the blood compatibility of polyurethane using carbon nanotubes as fillers and its implications to cardiovascular surgery*. J. Biomed. Mater. Res.: 74A, 208 (2005).
- [9] C. J. Spaans, V. W. Belgraver, O. Rienstra, J. H. de Groot, R. P. H. Veth, A. J. Pennings. *Solvent-free fabrication of micro-porous polyurethane amide and polyurethane-urea scaffolds for repair and replacement of the knee-joint meniscos*. Biomaterials, 21, 2353 (2000).
- [10] E. T. Thosteson, T. W. Chou. *Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing*. Adv. Mater., 18, 2837 (2006).
- [11] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Nanotube molecular wires as chemical sensors*. Science, 287, 622 (2000).
- [12] D. Du, X. Huang, J. Cai, A. Zhang. *Amperometric detection of triazophos pesticide using acetylcholinesterase biosensor based on multiwall carbon nanotube-chitosan matrix*. Senso. Actuat. B, 127, 531 (2007).
- [13] M. Chavali, T. Lin, R. Wu, H. Luk, S. Hung. *Active 433 MHz-W UHF RF-powered chip integrated with a nanocomposite MWCNT/polypyrrole sensor for wireless monitoring of volatile anesthetic agent sevoflurane*. Senso. Actuat. A, 141, 109 (2008).
- [14] F. Zhang, X. Wang, C. Li., X. Li, Q. Wan, Y. Xian, L. Jin, K. Yamamoto. *Assay for uric acid level in rat striatum by reagentless biosensor based on functionalized multi-wall carbon nanotubes with tin oxide*. Anal. Bioanal. Chem., 382, 1368 (2005).

- [15] W. Guan, Y. Li, Y. Chen, X. Zhang, G. Hu. *Glucose biosensor based on multi-wall carbon nanotubes and screen printed carbon electrodes*. *Biosenso. Bioelectro.*, 21, 508 (2005).
- [16] J. Xu, H. Zhang, G. Chen. *Carbon nanotube/polystyrene composite electrode for microchip electrophoretic determination of rutin and quercetin in Flos Sophorae Immaturus*. *Talanta*, 73, 932 (2007).
- [17] K. Mosbach. *Promises of molecular imprinting*. *Sci. Am.*, 295, 86 (2006).
- [18] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman. *Super-tough carbon-nanotube fibres*. *Nature*, 423, 703 (2003).
- [19] G. Thilagavathi¹, A. S. M. Raja¹, T. Kannaian. *Nanotechnology and protective clothing for defence personnel*. *Def. Sci. J.*, 58, 451 (2008).
- [20] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhodov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman. *Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets*. *Science*, 309, 1215 (2005).
- [21] U. S Patent 2005/0074479 A1, "Using buckypapers as a therapeutic aid in medical applications". J. Weber, T. Holman, T. Eidenshink, J. J. Chen (2005).
- [22] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. *Nanotechnology: 'Buckypaper' from coaxial nanotubes*. *Nature*, 433, 476 (2005).
- [23] J. N. Coleman, W. J. Blau, A. B. Dalton, E. Munoz, S. Collins, B. G. Kim, G. Bog, J. Razal, M. Selvidge, G. Vieiro, R. H. Baughman. *Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives*. *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1682 (2003).
- [24] L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner. *Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks*. *Nano Lett.*, 4, 2513 (2004).
- [25] M. Kaempgen, G. S. Duesberg, S. Roth. *Transparent carbon nanotube coatings*. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 425 (2005).
- [26] Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner. *A method of printing carbon nanotube thin films*. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 123109 (2006).
- [27] Q. Cao, S. H. Hur, Z. T. Zhu, Y. Sun, C. Wang, M. A. Meitl, M. Shim, J. A. Rogers. *Highly bendable, transparent thin-film transistors that use carbon-nanotube-based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics*. *Adv. Mater.*, 18, 304 (2006).
- [28] G. Gruner. *Carbon nanonets spark new electronics*. *Sci. Amer.*, 76 (2007).
- [29] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben. *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*. *Nature*, 386, 377 (1997).
- [30] A. Kobilnyk. "How to get to space cheap...". *First Science. Com*, 26 Jun (2007).
- [31] "Lunar base". *Russian Space Web*. http://www.russianspaceweb.com/lunar_base.html. Retrieved (2006).
- [32] P. D. Quattrone. *Spacecraft oxygen recovery systems*. *Astronautica Acta*, 18, 261 (1973).

- [33] B. C. Liu, S. C. Lyu, T. J. Lee, S. K. Choi, S. J. Eum, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee. *Synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane*. Chem. Phys. Lett., 373, 475 (2003).
- [34] J. Gordon, N. Barbe. *The determination of carbon dioxide in exhaled air – A calculator-based laboratory experiment*. Division of Science and Mathematics, Central Methodist University, Fayette. The Chemical Educator (Online) 11, 408-409. DOI: 10.1333/s00897061082a (2006).
- [35] B. Smalhout. *A quick guide to caonography and it use in differential diagnosis*. Hewlett Packard, Böblingen, Germany (1981).
- [36] D. U. Silverthorn. *Human physiology – An integrated approach*, 3rd ed.; Benjamin Cummings: San Francisco, United States, p. 563 (2004).
- [37] J. Pearson. *The orbital tower: a spacecraft launcher using the Earth's rotational energy*. Acta Astronautica, 2, 785 (1975).
- [38] University of Cambridge (UK), <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/>. Materials group (2007).

Futuras Líneas de Investigación

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

La versatilidad de la química de los poliuretanos permite el diseño de materiales con propiedades a medida, mediante la adecuada selección de precursores, relación molar y método de síntesis. Su estructura intrínseca microseparada en nanofases se asemeja a materiales con propiedades fascinantes tales como la seda natural.

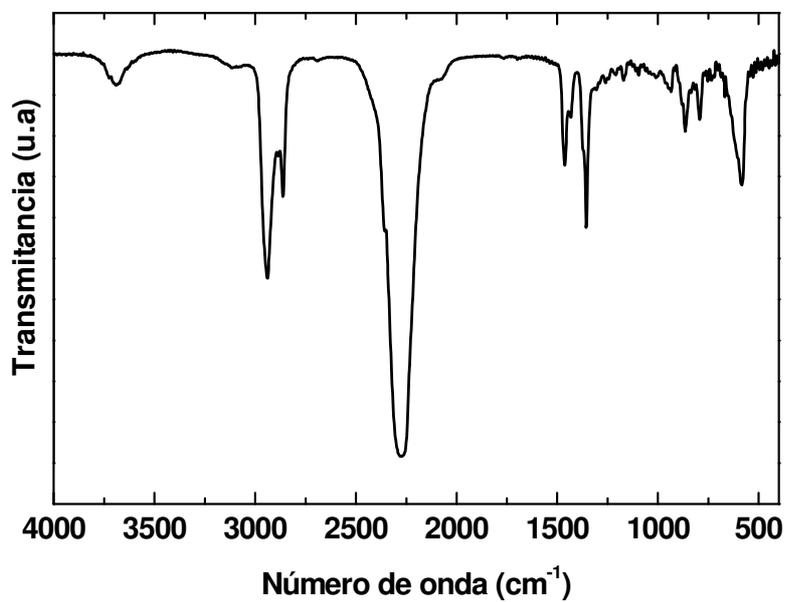
A pesar de ello, el potencial de esta nano/microestructura no ha sido aún explorado con el fin de obtener materiales ultratenaces con propiedades adicionales como elevada estabilidad térmica, conductividad eléctrica y baja densidad, entre otras. Por ello, la adición de nanocargas con propiedades específicas a este tipo de matrices puede dar lugar a materiales con propiedades adicionales. De los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que la adición de nanotubos conlleva una reducción de ductilidad de los nanocomposites, ocasionada por la interconectividad de dominios rígidos y la disminución de movilidad de los segmentos flexibles. Este inconveniente podría solventarse añadiendo refuerzo de tamaño del orden de los dominios rígidos, de manera que la ductilidad y tenacidad no se vean comprometidas. El grafito altamente exfoliado podría cumplir estos requisitos.

Otro de los retos en la preparación de este tipo de nanocomposites es sustituir los precursores de poliuretano, poliol, diisocianato y extendedor de cadena, derivados de recursos naturales fósiles por precursores provenientes de fuentes renovables, con el objeto de preparar matrices de tipo poliuretano termoplástico y nanocomposites con elevado contenido de renovable.

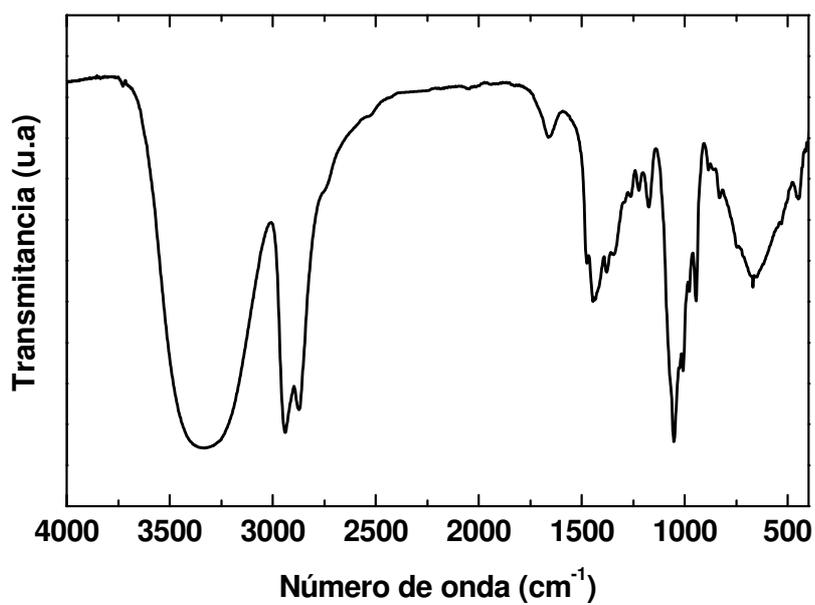
Apéndice

1. ESPECTROS FT-IR DE LOS REACTIVOS

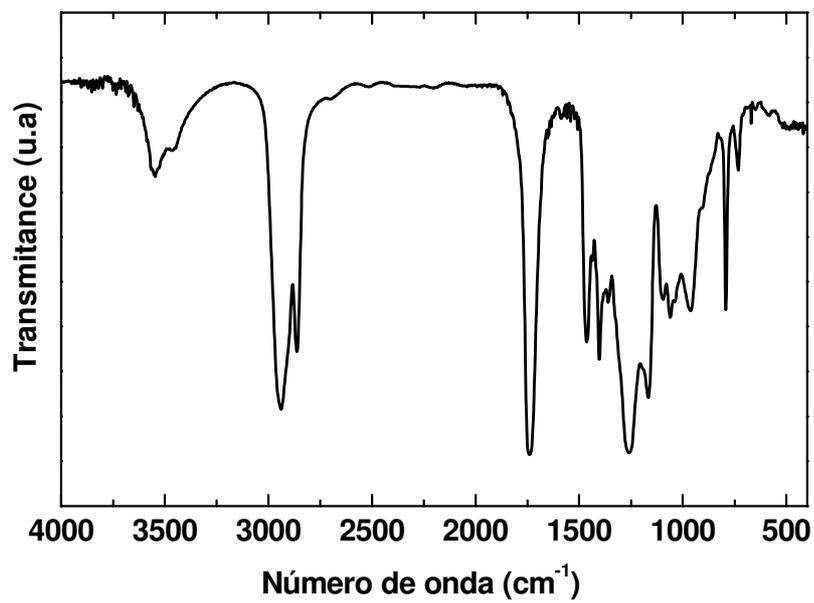
- Diisocianato de 1,6-hexametileno



- 1,4-Butanodiol



- Poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilenecarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol

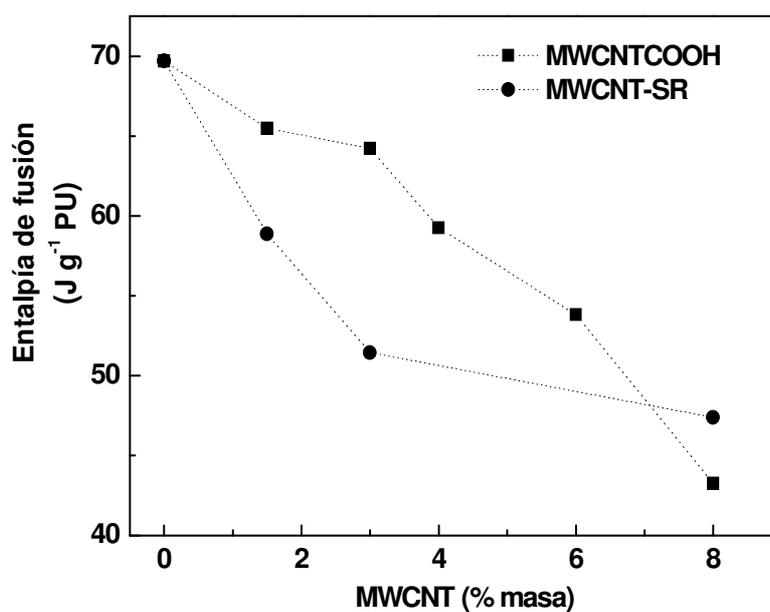


2. CRISTALIZACIÓN DEL HDI-50 Y SUS NANOCOMPOSITES

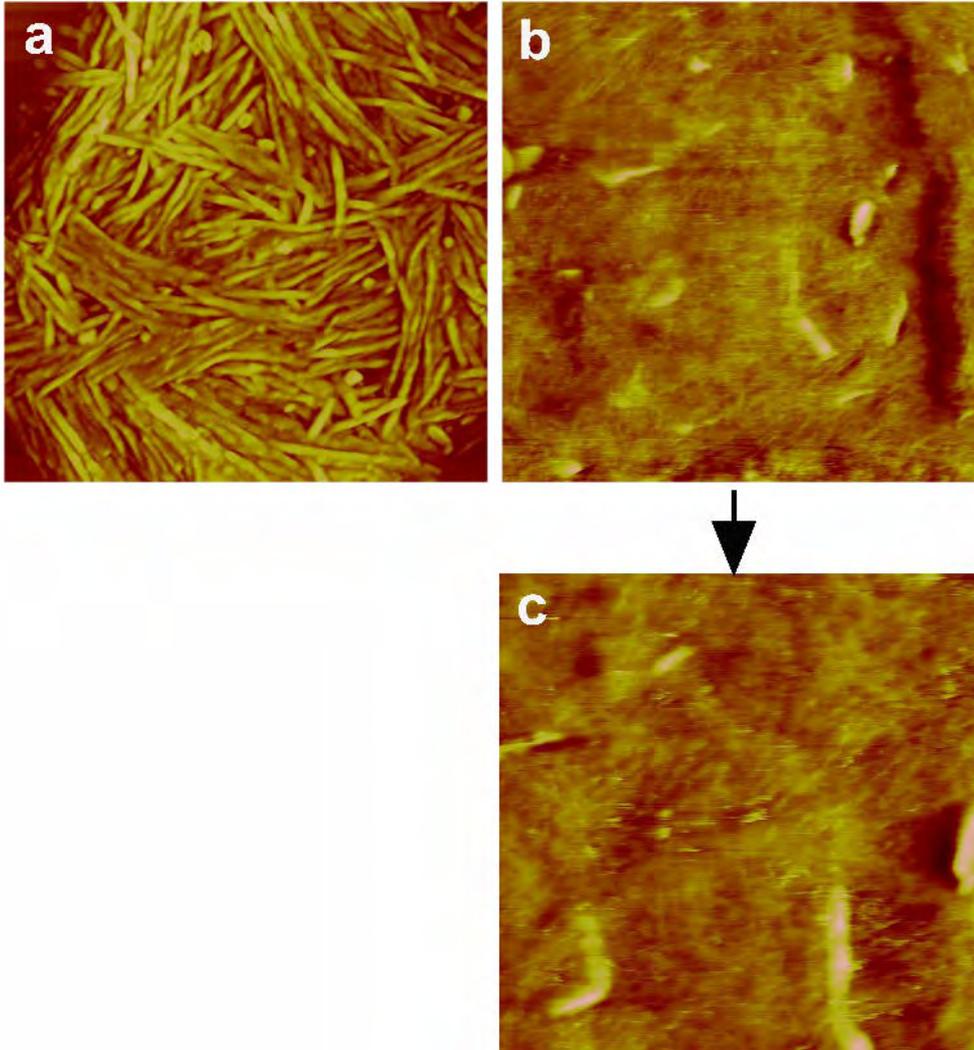
- Cristalización quasi-isotérmica de calorimetría diferencial de barrido a $-1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Se listan los picos de cristalización exotérmica (T_c) para el poliuretano HDI-50 y sus nanocomposites preparados con MWCNT-COOH y MWCNT-SR.

MATERIAL	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
PU50	159
MWCNT-COOH	
1.5 % masa	166
3 % masa	166
8 % masa	167
MWCNT-SR	
1.5 % masa	163
3 % masa	166
8 % masa	165

- Entalpías de fusión de HDI-50 y sus nanocomposites después de la cristalización desde el fundido a $-1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



- Micrográficas de AFM indicando la actividad nucleante de los MWCNT y la reducción del grado de cristalinidad de a) HDI-50 ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) al adicionar b) 3 % masa MWCNT-SR ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$). c) Imagen de $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ de b).



LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Figura 1.1** **Nanoescala en escala.** Escala logarítmica de las dimensiones comprendidas entre 1 \AA (10^{-1} nm) y 1 mm (10^6 nm) incluyendo diversos ejemplos.
- Figura 1.2** **Nanoestructura de los poliuretanos.** a) Representación de la asociación entre segmentos rígidos (representados en rojo y verde) por enlaces por puentes de hidrógeno (círculo rojo) e interacción con el segmento flexible, representado en azul (círculo azul). b) Dimensiones típicas de los dominios rígidos.
- Figura 1.3** **Nano/microestructura de los poliuretanos.** a) Esquema de la estructura separada en nanofases de los poliuretanos. b) Imagen de AFM de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ de un poliuretano con 17% de segmento rígido preparado en esta Tesis y esquematizada en a). c) Imagen de AFM de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ del poliuretano mostrado en b), obtenido a partir de una solución en dimetilformamida tratada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h . d) Representación esquemática de la morfología resultante de un poliuretano segmentado sometido a tracción
- Figura 1.4** **Típico comportamiento ténsil de un poliuretano elastomérico.** Típica curva tensión-deformación de un poliuretano elastomérico con indicación de algunas propiedades que caracterizan a estos materiales.
- Figura 1.5** **Nanotubos multipared.** a) Imagen de fases AFM de nanotubos multipared. b) Micrografía electrónica de un ramillete de nanotubos multipared observado en la muestra comercial. c) Esquema de un nanotubo multipared mostrando el intervalo promedio de tamaños diametrales, así como la estructura gráfica de la superficie.
- Figura 1.6** **Refuerzo de fibras y nanofibras.** a) Esquema de la metodología clásica para incrementar la resistencia de los composites mediante el aumento de la longitud de la fibra. b) Esquema de la metodología en nanocomposites mediante la disminución del diámetro de la nanofibra. Los perfiles inferiores esquematizan la transferencia de carga en función del tamaño de fibra respecto a la longitud crítica del sistema.
- Figura 1.7** **Nanocomposites PU/CNT.** Diagrama ternario de un sistema típico de poliuretano/nanotubos de carbono, compuesto por nanotubos de carbono, segmento flexible y segmento rígido.
- Figura 1.8** **Datos de resistencia interfacial.** Distribución de la resistencia interfacial de los sistemas PU/CNT calculados a partir de datos bibliográficos.
- Figura 1.9** **Concentración de percolación eléctrica.** a) Composite de poliuretano con nanotubos de carbono en concentración inferior a la fracción de percolación y b) en concentración superior a la fracción de percolación. Las longitudes de los nanotubos pueden no estar a escala en comparación con los tamaños de los dominios rígidos (rojo). Se ha procurado mantener una relación entre los dominios rígidos y diámetros de los nanotubos cercana a la real.

CAPÍTULO 2: POLIURETANOS SEGMENTADOS TERMOPLÁSTICO ELASTOMÉRICOS BIOCOMPATIBLES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

- Figura 2.1** **Poliol.** Estructura molecular de poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilencarbonato-*b*- ϵ -caprolactona)diol, empleado en la síntesis de los poliuretanos y principal componente del segmento flexible.
- Figura 2.2** **Montaje utilizado en la síntesis.** Montaje para la síntesis de poliuretanos, I) condensador, II) motor de agitación, III) entrada de nitrógeno, IV) reactor, V) baño termostatzado y VI) controlador de temperatura.
- Figura 2.3** **Caracterización cinética.** a) Termogramas de calorimetría diferencial de barrido obtenidos en la formación del prepolímero de poliuretano. b) Espectros infrarrojos de transformada de Fourier obtenidos a 120 °C a diferentes tiempos de reacción. c) Conversión frente a tiempo obtenida tanto mediante DSC, líneas, como mediante FT-IR, símbolos. d) Esquema de la reacción estudiada.
- Figura 2.4** **Formación de Poliuretano.** Átomos de carbono considerados en el análisis de ^{13}C -RMN del a) polioliol y b) uretano. c) Región carbonilo de ^{13}C -NMR. d) Región alifática de ^{13}C -NMR.
- Figura 2.5** **Modelos cinéticos y su comparación.** a) Evolución de la velocidad de reacción con la conversión y temperatura. b) Representación de Arrhenius para las constantes cinéticas k_1 y k_2 , tal y como han sido calculadas a diferentes temperaturas. En el recuadro interior se representan las constantes cinéticas frente a la temperatura
- Figura 2.6** **Ajuste y predicción del modelado.** Valores experimentales (símbolos) obtenidos por calorimetría diferencial de y valores predichos por el modelo con $n = 3/2$ y $m = 1/2$ (líneas). La línea a trazos indica la predicción del modelo a 80 °C.
- Figura 2.7** **Aplicación de los método isoconversionales isoterms y comparación con los modelos.** a) Comparación del modelo de Kamal-Sourour con el método diferencial o de Friedman (línea discontinua) y con valores experimentales (símbolos). b) Representación de $\ln(t)$ vs. $1/T$ para el cálculo de las energías de activación a cada conversión aplicando el método integral isoterms. c) Patrones de energías de activación vs. α obtenidas por el método integral (cuadrados) y por el método diferencial o de Friedman (hexágonos), junto con el valor obtenido mediante factores de desplazamiento(línea punteada). d) Conversión vs. tiempo, utilizando el método isoconversional integral (líneas sólidas) junto con los datos experimentales (símbolos), y una predicción para 80 °C (línea discontinua-punteada).
- Figura 2.8** **Métodos isoconversionales dinámicos.** a) Energías de activación en función de la conversión calculadas mediante los métodos de Friedman (cuadrados), Flynn-Wall-Ozawa (círculos) y Kissinger-Akahira-Sunose (triángulos). b) Conversión a diferentes temperaturas empleando la dependencia $E(\alpha)$ obtenida por Friedman en la ecuación (2.21) (líneas sólidas), junto con los datos experimentales (símbolos) a las temperaturas indicadas.
- Figura 2.9** **Análisis FT-IR de la microestructura.** Espectros de poliuretanos con diferente contenido de segmento rígido basados en (a-d) HDI y (e-h) MDI.
- Figura 2.10** **Propiedades térmicas de los poliuretanos.** Propiedades térmicas de los poliuretanos

estudiadas por DSC. a) Termograma del polioliol y segmento rígido puro. b) Termogramas de los poliuretanos basados en HDI con diferente contenido de segmento rígido. c) Influencia del contenido de segmento rígido en las temperaturas de fusión de segmento rígidos y flexibles. d) Comparación de termogramas de poliuretanos basados en HDI y MDI.

Figura 2.11 **Espectro de poliuretanos aromáticos y alifáticos.** a) Espectro FT-IT del MDI-30 y b) HDI-30, indicando las diferencias en distribuciones de puentes de hidrógeno.

Figura 2.12 **Estructura secundaria de los segmentos rígidos.** a) Estructura propuesta para los segmentos HDI/BD con una disposición planar. b) Estructura propuesta en la literatura de conformación escalonada para segmentos MDI/BD. En los modelos (●) nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.

Figura 2.13 **FT-IT térmico.** Evolución del espectro de FT-IR con la temperatura para el material HDI-30, a) en la región de vibración de tensión N-H y b) quita región vibración de tensión carbonilo, C=O.

Figura 2.14 **Evolución de la banda de tensión N-H con la temperatura y con el contenido de segmento rígido.** Fracción de grupos N-H asociados por puentes de hidrógeno en función de la temperatura y contenido de segmento rígido. La fracción se expresa como la fracción entre los picos máximos de absorbancia de las especies libres y asociadas.

Figura 2.15 **Microscopía de fuerzas atómicas de poliuretanos.** Imágenes AFM de fase de 1 μm x 1 μm de superficies de fractura criogénica de a) HDI-10, b) HDI-17 y c) HDI-30.

Figura 2.16 **Análisis de la nanoestructura mediante AFM.** a) Espectro de densidad de energía de una imagen de una muestra de HDI-17. b) Transformada rápida de Fourier de una imagen de 500 nm x 500 nm de HDI-17. c) Imagen de 250 nm x 250 nm de AFM de una muestra de HDI-17 y d) ejemplo de la medición de dos dominios y su distancia.

Figura 2.17 **Mojabilidad del agua en diferentes poliuretanos.** Gotas de agua depositadas sobre poliuretanos basados en HDI con diferente contenido de segmento rígido.

Figura 2.18 **Resultados de ángulo de contacto.** a) Medidas de AC de gotas de agua sobre poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (◇) con diferente contenido de segmento rígido. b) Tensión superficial, calculadas mediante la ecuación (2.34) e indicación del rango biocompatible.

Figura 2.19 **Curvas de tensión-deformación de algunos poliuretanos preparados.** En negro los poliuretanos basados en HDI: a) HDI-50 b) HDI-40 c) HDI-30 d) HDI-14 e) HDI-10. f) En rojo un ejemplo de un poliuretano basado en MDI con 40 % masa SR (MDI-40).

Figura 2.20 **Propiedades mecánicas.** Resumen de propiedades mecánicas de poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (◇). a) Elongación a rotura, b) resistencia, c) módulo elástico.

Figura 2.21 **Dureza.** Resultados de dureza Shore D para los diferentes poliuretanos basados en HDI (■) y MDI (◇) en función de su contenido de segmento rígido.

Figura 2.22 **Análisis mecánico dinámico térmico de poliuretanos.** Termogramas mecánicos dinámicos de poliuretanos basados en HDI con 10 % masa (HDI-10), 30 % masa (HDI-30) y 50 % masa (HDI-50) de segmento rígido, y en MDI con 50 % masa (MDI-50) de segmento rígido.

Figura 2.23 **Resultados de toxicidad *in-vitro* y adhesión celular.** a) Resultados del método extractivo ISO-10993-5 para determinar la toxicidad de los extractos de polietileno,

policloruro de vinilo y del poliuretano HDI-17 a diferentes tiempos. b) Crecimiento de la cepa celular de fibroblastos L-929 (amarillo) sobre el HDI-17, indicando buena adhesión. La escala es de 100 μm .

CAPÍTULO 3: FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS MULTIPARED

- Figura 3.1** **Valoración por retroceso de los –COOH.** Curva típica de valoración de los grupos ácido en los nanotubos acidificados
- Figura 3.2** **Caracterización dimensional de los nanotubos.** a) Imagen topográfica de 5 μm x 5 μm de nanotubos originales donde se señalan los nanotubos utilizados en el análisis topográfico en b) y c). d,e) Imágenes topográficas de 10 μm x 10 μm de nanotubos originales y tratados ácidamente. f,g) Distribución de diámetros y longitudes obtenida mediante el análisis de más de 115 nanotubos originales (rojo) y tratados ácidamente (azul), respectivamente.
- Figura 3.3** **Efecto del tratamiento ácido sobre la solubilidad de los nanotubos.** Dispersabilidad de nanotubos en agua tras sonicación moderada y una representación esquemática de la situación físico-química. a) Nanotubos originales en agua y b) nanotubos tratados ácidamente en agua. c) Representación esquemática de las interacciones ácido-base entre grupos carboxilo y moléculas de agua.
- Figura 3.4** **Determinación cuantitativa de la funcionalización mediante TGA.** Termograma (gris) de nanotubos funcionalizados con segmento rígido y su curva derivada (curva negra). En azul se muestra el área utilizada para la determinación del grado de funcionalización.
- Figura 3.5** **Efecto del tratamiento ácido.** Espectros FT-IR (gris) y Raman (negro) de: a) MWCNT y b) MWCNT-COOH, indicando el incremento en la intensidad de la banda D´.
- Figura 3.6** **Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) de nanotubos.** Caracterización espectroscópica de las funcionalizaciones orgánicas.
- Figura 3.7** **Estabilidad de los diferentes nanotubos en THF, THF/DMF y DMF.** a) MWCNT-COOH. b) MWCNT-SR. c) MWCNT-SF. d) MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA.

CAPÍTULO 4: NANOCOMPOSITES POLIURETANO/NANOTUBOS MULTIPARED

- Figura 4.1** **Nanorredes de nanotubos antes de su infiltración con poliuretano.** a) Típica nanorred de nanotubos preparada por filtración. b) Imagen topográfica 3D de 1.5 μm x 1.5 μm con escala de alturas de 200 nm. c) Imagen topográfica de AFM de 2 μm x 2 μm AFM de una nanorred de nanotubos no infiltrada. d) Imagen SEM de x 10000 aumentos tomada desde un ángulo de una torta de nanotubos.
- Figura 4.2** **Detección de la formación de una red percolada de nanotubos.** Variación de la conductividad eléctrica con la concentración de MWCNT. (■) Valores obtenidos de nanocomposites preparados por solución. (▲) Valores obtenidos de nanocomposites preparados por infiltración de nanorredes. La línea verde representa el modelo descrito por la ecuación (4.3).

- Figura 4.3** **Curvas tensión-deformación.** Curvas representativas σ - ϵ para algunos nanocomposites preparados por solución e infiltración, con porcentajes de nanotubos indicados para cada caso.
- Figura 4.4** **Evolución de las propiedades de los nanocomposites con la concentración de nanotubo.** (■) Nanocomposites preparados por solución e (Δ) infiltración, ensayados a 1 mm min^{-1} . Indicación del rango de percolación en a) ductilidad, b) conductividad eléctrica, c) resistencia normalizada y d) módulo elástico normalizado.
- Figura 4.5** **Explicación de la pérdida de ductilidad.** a) Modelo de la red de poliuretano formada por dominios rígidos (bolas amarillas) interconectadas mediante cadenas flexibles (cuerdas marrones) sin estirar y b) estiradas a lo largo de la dirección indicada con la flecha azul. c) La inclusión de nanotubos interaccionando con los dominios rígidos a temperatura ambiente reduce la ductilidad de los segmentos flexibles, tal y como se representa en (d).
- Figura 4.6** **Propiedades mecánicas de los nanocomposites.** a) Resistencia. La línea azul sesgada es un ajuste de las ecuaciones (1.3) y (1.4). b) Módulo elástico. (■) Datos obtenidos con nanocomposites preparados por solución. Datos obtenidos con redes infiltradas: (\circ) ensayados a 100 mm min^{-1} y (Δ) ensayados a 1 mm min^{-1} . La línea gris en (b) representa la regla de Guth. La curva negra de puntos representa la regla de mezclas empleando la modificación de Cox. La curva negra sólida representa el modelo de Halping-Tsai. La línea verde corresponde al modelo de sistemas percolados descrito por la ecuación (1.14). Las curvas azul sesgada y punteada representan el modelo Bowyer-Bader con $\eta_0 = 1$ y $1/5$, respectivamente, utilizando la l_c obtenida de la pendiente de (a). c) Región ampliada de (b) para bajas concentraciones de nanotubo.
- Figura 4.7** **Propiedades mecánico dinámico térmicas de los nanocomposites.** a) Análisis dinámico termo mecánico de los nanocomposites preparados por solución con 0, 3, 8, 20 % masa MWCNT y nanorredes infiltradas con 18 y 73 % masa MWCNT. En (b,c) se muestra que la capacidad de flexión de las nanorredes mejora con la infiltración de poliuretano. b) Nanorred 100 % masa y c) nanorred infiltrada con poliuretano con 74 % masa ($\phi = 0.64$) sometidos a sucesivos ciclos de flexión.
- Figura 4.8** **Análisis mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura.** (a-f) Superficie de fractura de nanorredes y sus nanocomposites y (g, h) de nanocomposites preparados por solución. La escala de las imágenes de la izquierda es de $10 \mu\text{m}$ mientras que la de las imágenes de la derecha es de $1 \mu\text{m}$. (a, b) Nanorred de 100 % masa de MWCNT. (c,d) Nanorred infiltrada con 74 % masa de MWCNT. (e, f) Nanorred infiltrada con 18 % masa de MWCNT y (g, h) nanocomposite preparado por solución con 20 % masa de MWCNT. Las flechas indican la dirección de carga. Las muestras a-d se han ensayado a 1 mm min^{-1} y las e-h a 100 mm min^{-1} .
- Figura 4.9** **Alineamiento de los nanotubos multipared a lo largo de la dirección de carga en una matriz de poliuretano elastomérico, analizado mediante microscopía de fuerzas atómicas.** Nanocomposites preparados por solución antes (izquierda) y después (derecha) de ser ensayados a tracción, (a,b) 6 % y (c,d) 12 % masa de MWCNT. (e,f) Representación esquemática del alineamiento de los nanotubos y los dominios a lo largo de la dirección de carga.
- Figura 4.10** **Análisis calorimétrico del efecto de la adición de nanotubos multipared en las transiciones térmicas.** a) Barridos de calentamiento de nanocomposites de HDI-10

donde se indica la fracción de MWCNT. b) Barridos de calentamiento de nanocomposites basados en HDI-50. c) Barridos de enfriamientos de baja velocidad de nanocomposites basados en HDI-50. d) Curvas de cristalización no-isotérma de tipo Avrami de HDI-50 y su nanocomposite con 3 % masa de MWCNT, obtenidas a $-2.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

- Figura 4.11 Efecto nucleante de los nanotubos y reducción de cristalinidad**
- Figura 4.12 Curvas de tensión-deformación de HDI-10 y sus nanocomposites con nanotubos funcionalizados.** Curvas representativas de tensión-deformación para el poliuretano HDI-10 y sus nanocomposites con un 3 % masa de los nanotubos que se indican.
- Figura 4.13 Variación del volumen libre del nanotubo con la funcionalización.** a) Nanotubos tratados ácidamente. b) Nanotubos funcionalizados con segmento rígido (alta T_g). c) Nanotubos funcionalizados con segmento flexible (baja T_g y baja densidad de anclaje). d) Nanotubos funcionalizados con ODA (baja T_g y alta densidad de anclaje). (●) Nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.
- Figura 4.14 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en los termogramas mecánico dinámico térmico de los nanocomposites.** Análisis mecánico dinámico térmico de los nanocomposites basados en HDI-10 y nanotubos con diferentes grupos orgánicos.
- Figura 4.15 Evolución de las propiedades mecánicas de los nanocomposites basados en HDI-10 y preparados con diferentes contenidos de nanotubos tratados ácidamente y funcionalizados.** a) Elongación a rotura, b) resistencia normalizada y c) módulo elástico normalizado de nanocomposites preparados con nanotubos tratados ácidamente y con nanotubos funcionalizados con segmento rígido.
- Figura 4.16 Propiedades mecánicas de los nanocomposites en función de la fracción de nanotubo y segmento rígido del poliuretano.** a) Elongación a rotura, b) resistencia normalizada y c) módulo elástico normalizado de nanocomposites preparados con poliuretanos HDI condiferente contenido de segmento rígido y nanotubo.
- Figura 4.17 Influencia del contenido de segmento rígido del poliuretano en el carácter reforzante de los nanotubos.** a) Pérdida de ductilidad en función del contenido de segmento rígido y nanotubo. b) Mejora del módulo en función del contenido de segmento rígido. c) Mejora del módulo normalizada en función del contenido de segmento rígido. d) Resistencia interfacial calculada apartir de la ecuación (1.15) en función del contenido de segmento rígido del poliuretano.
- Figura 4.18 Reducción de ductilidad en funcion del contenido de segmento rígido y funcionalización de los nanotubos.**
- Figura 4.19 Análisis de microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura.** Nanocomposites con 20 % masa de MWCNT-COOH basados en a,b) HDI-10, c,d) HDI-30 y e,f) HDI-50. La escala de las imágenes de la izquierda es de $10\text{ }\mu\text{m}$ y la de las imágenes de la derecha de $1\text{ }\mu\text{m}$.
- Figura 4.20 Diagrama de composición ternario para nanocomposites preparados por solución y por infiltración de nanorredes.** Propiedades mecánicas en función del contenido de nanotubo, segmento rígido y segmento flexible. Se incluyen los valores de $\{E_c, \sigma_c, \varepsilon_{\text{max}}\}$ junto con valores de densidad y conductividad DC de algunos materiales.
- Figura 4.21 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en el carácter reforzante de los MWCNT-COOH.** Variación de la propiedades mecánicas en función de la fracción de

nanotubo para nanocomposites basados en HDI (▲) y MDI (○). Las líneas punteadas en azul y rojo corresponden a las predicciones del modelo de Bowyer-Bader para sistemas basados en HDI-30 y MDI-30, respectivamente.

Figura 4.22 Influencia de la naturaleza del segmento rígido en la transferencia de carga/adhesión superficial. Representación esquemática de interacciones π - π en a) poliuretanos basados en segmentos rígidos aromáticos y b) poliuretanos basados en segmentos rígidos alifáticos. Las interacciones de tipo π - π pueden suponer en los sistemas aromáticos una fuente extra de interacción con los nanotubos. (●) Nitrógeno, (●) carbono, (●) oxígeno, (○) hidrógeno.

Figura 4.23 Propiedades mecánicas de nanocomposites preparados *in-situ*. Propiedades de nanocomposites basados en HDI-17 preparados mediante anclaje de segmento flexible de poliuretano a nanotubos.

Figura 4.24 Efecto de entrecruzamiento de los nanotubos en composites preparados *in-situ*. a) Resultados del análisis mecánico dinámico térmico de nanocomposites basados en HDI-17 que incorporan diferentes contenidos de nanotubo de carbono mediante polimerización *in situ*. b) Calorimetría diferencial de barrido de los nanocomposites basados en HDI-17. c) Solubilidad de HDI-17 y su nanocomposite en DMF. d) Representación esquemática del mecanismo de entrecruzamiento físico y químico propuesto.

Figura 4.25 Propiedades mecánicas de nanocomposites preparados *in-situ*. Propiedades de nanocomposites basados en HDI-17 preparados mediante anclaje de segmento rígido de poliuretano a nanotubos.

CAPÍTULO 5: POSIBLES APLICACIONES PARA NANOCOMPOSITES NANOTUBO DE CARBONO/POLIURETANO

Figura 5.1 Andamios preparados mediante extracción de sales. a) Soporte de poliuretano y b) soporte con 0.5 % masa de nanotubos junto con una moneda de céntimo de euro como referencia. c) Micrografía SEM del soporte de poliuretano y d) del soporte con 0.5 % masa de Nanotubos La escala de las imágenes es de 500 μm .

Figura 5.2 Sensado estructural mediante un poliuretano recubierto con nanotubos. a) Esquema del montaje utilizado en la realización de las medidas. b) Intensidad de corriente frente a la deformación de ciclos realizados hasta diferentes elongaciones.

Figura 5.3 Electrodo para el sensado químico. a) Electrodo de pintura de plata impresos sobre un poliuretano HDI-17. b) Deposición de nanotubos entre los electrodos desde una dispersión en etanol.

Figura 5.4 Experimentos de sensado químico. a) Montaje experimental empleado en las medidas para sensado químico de soluciones. b) Valores de la intensidad de corriente de los sensores inmersos en las diferentes soluciones, normalizados respecto al valor de conductividad del sensor expuesto únicamente al aire.

Figura 5.5 Sensores basados en la impresión molecular de polímeros. a) Método propuesto para desarrollar sensores basados en poliuretanos impresos molecularmente. b) Sensores MIPs y el principio de detección.

- Figura 5.6** **Nanocomposites de poliuretano/nanotubos multipared extruidos.** Nanocomposite de 20 % masa de MWCNT basado en HDI-17 extruidos con geometría de a) cinta y b) fibra, junto a una moneda de céntimo de euro como referencia.
- Figura 5.7** **Par de procesado en función de la fracción de nanotubo.** Par del husillo de la extrusora al extruir un poliuretano HDI-17 con diferente contenido en segmento rígido.
- Figura 5.8** **Propiedades mecánicas de las nanorredes.** a) Módulos de algunos materiales comunes junto con los observados para las nanorredes, frente a su densidad. b) Resistencia de algunos materiales, junto con la observadas para las nanorredes, representadas frente a elongación a rotura.

LISTA DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Esquema 1.1** **Reacciones del grupo isocianato.** Reacciones corrientes del grupo isocianato.
- Esquema 1.2** **Reacciones laterales.** Reacciones de entrecruzamiento de poliuretanos.
- Esquema 1.3** **Método del prepolímero. Etapa I.** Primera etapa de la obtención de poliuretanos segmentados por el proceso de polimerización de dos etapas o método del prepolímero.
- Esquema 1.4** **Método del prepolímero. Etapa II.** Segunda etapa de la obtención de poliuretanos segmentados por el proceso de polimerización de dos etapas o método del prepolímero.

CAPÍTULO 2: POLIURETANOS SEGMENTADOS TERMOPLÁSTICO ELASTOMÉRICOS BIOCOMPATIBLES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

- Esquema 2.1** **Efecto de la estructura en la separación de fases.** Especies resonantes más probables de los segmentos basados en MDI. a) Deslocalización electrónica entre el nitrógeno y el grupo carbonilo. b) Deslocalización electrónica entre el nitrógeno y el anillo aromático

CAPÍTULO 3: FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS MULTIPARED

- Esquema 3.1** **Reducción de la relación de aspecto.** Reducción de la relación de aspecto con el tratamiento ácido.
- Esquema 3.2** **Funcionalización orgánica de nanotubos.** Esquema de las diferentes funcionalizaciones orgánicas realizadas sobre los nanotubos tratados ácidamente. Funcionalización de nanotubos con a) segmento flexible, b) segmentos rígido y c) octadecilamina.

CAPÍTULO 5: POSIBLES APLICACIONES PARA NANOCOMPOSITES NANOTUBO DE CARBONO/POLIURETANO

- Esquema 5.1** **Poliuretano recubierto con nanotubos de carbono multipared.** Procedimiento y disposición final de los nanotubos sobre el poliuretano.

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Tabla 1.1** **Diisocianatos.** Diisocianatos más empleados y específicos.
- Tabla 1.2** **Propiedades mecánicas de sistemas de PU/CNT reportados en la bibliografía.** Resumen de las propiedades mecánicas, técnicas de preparación, y datos sobre la composición de algunos sistemas de poliuretano y nanotubos de carbono estudiados en la bibliografía.
- Tabla 1.3** **Conductividad DC de nanocomposites PU/CNT reportados en bibliografía.** Conductividades eléctricas de diferentes nanocomposites en función de la concentración de nanotubos.

CAPÍTULO 2: POLIURETANOS SEGMENTADOS TERMOPLÁSTICO
 ELASTOMÉRICOS BIOCOMPATIBLES: SÍNTESIS Y
 CARACTERIZACIÓN

- Tabla 2.1** **Propiedades del poliol.** Características químico-físicas del poliol poli(ϵ -caprolactona-*b*-hexametilencarbonato-*b*- ϵ -caprolactona) empleado en este trabajo.
- Tabla 2.2** **Composición de los poliuretanos.** Nomenclatura, contenido de SR y relación molar de los poliuretanos sintetizados.
- Tabla 2.3** **Resultados de la iteración.** Constantes cinéticas para la reacción estudiada.
- Tabla 2.4** **Resultados termodinámicos.** Parámetros de activación calculados de acuerdo con la ecuaciones de Wynne-Jones-Eyring-Evans, para los mecanismos no catalizadas y autocatalizados del sistema reactivo PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL/HDI.
- Tabla 2.5** **Bandas FT-IR carbonilo.** Número de onda y asignación de las diferentes bandas.
- Tabla 2.6** **Relación de coeficientes de extinción molar.** Valores de k' encontrados en la literatura.
- Tabla 2.7** **Composición de microdominios obtenida por FT-IR.** Características composicionales de los microdominios de poliuretanos basados en HDI y MDI obtenidas por FT-IR.
- Tabla 2.8** **Transición vítrea y capacidad calorífica.** Temperaturas de transición vítrea y variación de la capacidad calorífica en las fases flexibles y rígidas de los poliuretanos estudiados.
- Tabla 2.9** **Incremento en la transición vítrea y composición de microdominios.** Incremento en la temperatura de transición vítrea y valores calculados de X_c y $X_{N-H::Flex}$.
- Tabla 2.10** **Distribución de enlaces de hidrógeno por DSC y FT-IR (I).** Distribución de enlaces de hidrógeno en diferentes materiales calculadas mediante la combinación de FT-IR y DSC, asumiendo los carbonilos como únicos aceptores de protones en los segmentos flexibles.
- Tabla 2.11** **Distribución de enlaces de hidrógeno por DSC y FT-IR (II).** Distribución de enlaces de hidrógeno en diferentes materiales calculadas mediante la combinación de FT-IR y

DSC, asumiendo tanto carbonilos como alcoxis como aceptores de protones en los segmentos flexibles.

Tabla 2.12 **Parámetros de solubilidad para los bloques de poliuretano.** Parámetros de interacción calculados para los diferentes segmentos de poliuretano.

Tabla 2.13 **Resultados de la nanoestructura mediante AFM.** Valores de tamaños de dominios (d_0) y distancias interdominio (L_0) obtenidas mediante AFM para poliuretanos HDI.

CAPÍTULO 3: FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS MULTIPARED

Tabla 3.1 **Cuantificación de la funcionalización orgánica mediante TGA.** Pérdidas de masa obtenidas mediante TGA y moles de grupos orgánicos anclados en los nanotubos calculados a partir de las masas moleculares de los grupos orgánicos.

Tabla 3.2 **Parámetros de solubilidad.** Parámetros de solubilidad de los disolventes empleados junto con aquellos calculados para los grupos orgánicos.

CAPÍTULO 4: NANOCOMPOSITES POLIURETANO/NANOTUBOS MULTIPARED

Tabla 4.1 **Propiedades específicas de las nanorredes de nanotubo infiltradas.** Características de las soluciones empleadas en la infiltración de nanorredes de nanotubos junto con valores de composición, densidad y porosidad de los nanocomposites finales preparados de esta manera.

Tabla 4.2 **Parámetros de refuerzo de nanocomposites basados en MDI-30 y HDI-30 y MWCNT-COOH.**

LISTA DE ABREVIACIONES

SR	Segmento rígido
SF	Segmento flexible
MDI	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano
TDI	Diisocianato de 2,6' and 2,4'-tolueno
DDI	Diisocianato de dimerilo
HDI	Diisocianato de 1,6'-hexametileno
TPU	Poliuretano termoplástico (<i>Thermoplastic polyurethane</i>).
STPUE	Poliuretano elastomérico termoplástico segmentado (<i>Segmented thermoplastic polyurethane elastomers</i>).
PU	Poliuretano (En esta tesis se han utilizado indistintamente ya que todos los poliuretanos sintetizados son elastoméricos termoplástico segmentados)
CNT	Nanotubos de carbono (<i>Carbon nanotubes</i>).
SWCNT	Nanotubos de pared única (<i>Single walled carbon nanotubes</i>)
MWCNT	Nanotubos de carbono multipared (<i>Multiwalled carbon nanotubes</i>).
CNF	Nanofibras de carbono (<i>Carbon nanofibre</i>).
BD	1,4'-Butanodiol
IPDI	Isoforon diisocianato
EDA	Etilendiamina
APES	Aminopropil trietoxysilane
DMPA	Ácido 2,2-Bis(hidroximetil) propiónico (<i>2,2-Bis(hydroxymethyl) propionic acid</i>)
PU/MWCNT	Nanocomposites de nanotubo de carbono multipared/poliuretano (<i>Polyurethane/ Multiwalled carbon nanotubes nanocomposites</i>).
PCL-<i>b</i>-PHMC-<i>b</i>-PCL	Poli(ϵ -caprolactona- <i>b</i> -hexametilencarbonato- <i>b</i> - ϵ -caprolactona)diol
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
I_{OH}	Índice de hidroxilo

FT-IR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (<i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i>).
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential scanning calorimetry</i>).
RMN	Resonancia magnética nuclear
-NCO	Grupo isocianato
-OH	Grupo hidroxilo
HDI-x	Poliuretanos basados en diisocianato de 1,6'-hexametileno con un porcentaje <i>x</i> de segmento rígido.
MDI-x	Poliuretanos basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano con un porcentaje <i>x</i> de segmento rígido
HDI/BD	Segmentos basados en diisocianato de 1,6'-hexametileno y 1,4'-butanodiol
MDI/BD	Segmentos basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano y 1,4'-butanodiol
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas (<i>Atomic force microscopy</i>).
PSD	Análisis de densidad de energía spectral (<i>Power spectra density análisis</i>).
PU-HDI	Poliuratanos basados en diisocianato de 1,6'-hexametileno
PU-MDI	Poliuretanos basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano
A.C	Ángulo de contacto
DMTA	Análisis dinámico-termo mecánico (<i>Dynamic mechanical thermal analysis</i>).
PHMC-HDI	Poliuretanos basados en poli(hexametilencarbonato)diol y diisocianato de 1,6'-hexametileno.
THF	Tetrahidrofurano
DMF	N,N'-Dimetilformamida
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscopy</i>).
ODA	Octadecilamina
-COOH	Grupo ácido carboxílico
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVDF	Polifluoruro de vinilideno

MWCNT-COOH	Nanotubos de carbono multipared tratados ácidamente
MWCNT- SR	Nanotubos de carbonomultipared funcionalizados con segmento rígido
MWCNT-SF	Nanotubos de carbono multipared funcionalizados con segmento flexible
MWCNT-COO⁽⁻⁾⁽⁺⁾ODA	Nanotubos de carbono multipared funcionalizados con octadecilamina
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric analysis</i>).
DTGA	Análisis termogravimétrico derivative (<i>Derivative thermogravimetric analysis</i>).
UV	Espectroscopía ultravioleta
BP	Nanorredes (<i>Buckypapers</i>).
SC	Nanocomposites preparados por solución (<i>Solvent cast</i>).
LED	Diodos emisores de luz (<i>Light emitting diode</i>).
EtOH	Etanol
rpm	Revoluciones por minuto
MIP	Polímeros impresos molecularmente (<i>Molecularly imprinted polymers</i>).

LISTA DE SÍMBOLOS

l_c	Longitud crítica de la fibra refuerzo
l	Longitud de la fibra refuerzo
D	Diámetro de la fibra refuerzo
σ_f	Resistencia de la fibra refuerza
σ_m	Resistencia máxima
τ_c	Adhesión interfacial entre la nanofibra y la matriz
ϕ	Fracción en volumen de la nanofibra (en esta tesis nanotubos de carbono multipared) en el nanocomposite.
η_o	Factor de orientación de la nanofibra
η_l	Factor de eficiencia de longitud de fibra.
E_c	Módulo elástico del nanocomposite
E_f	Módulo elástico de la nanofibra
E_m	Módulo elástico de las matrices
$\epsilon_{\max, m}$	Elongaciones a rotura de los poliuretanos
$\epsilon_{\max, c}$	Elongaciones a rotura de los nanocomposites
α	Conversión de isocianato
T	Temperatura
k_1	Constante cinética absoluta de la via no-catalizada.
k_2	Constante cinética absoluta de la via catalizada.
m	Exponente autocatalítico
n	Exponente no-autocatalítico
$E_{a i}$	Energía de activación tipo Arrhenius para una particular vía de policondensación, i .
R	Constante universal de los gases
A_i	Factor de frecuencia de una particular via de policondensación, i
A_{NCO}	Absorbancia FT-IR del grupo isocianato
A_{ref}	Absorbancia FT-IT del grupo de referencia (-CH ₂ -)

$A_{N-H,b}$	Absorbancia de la banda de vibración de tensión de amina asociada por puentes de hidrógeno
$A_{N-H,f}$	Absorbancia de la banda de vibración de tensión de amina no asociada por puentes de hidrógeno
ΔH_t	Calor liberado hasta un tiempo, t , en una medida isoterma
ΔH_{iso}	Calor total liberado en una reacción de policondensación durante una medida isoterma isoterma
ΔH_{res}	Calor residual liberado en un barrido dinámico tras una medida isoterma
t_α	Tiempo requerido para alcanzar una conversión α a una temperatura particular
$f(\alpha)$	Una función dependiente de la conversión de isocianato, α
$g(\alpha)$	Una función dependiente de la conversión de isocianato, α
β	Velocidad de calentamiento en barridos dinámicos
T_α	Temperatura requerida para alcanzar una conversión α a una determinada velocidad de calentamiento
$p(x)$	Integral de temperatura
k_B	Constante de Boltzman
h	Constante de Planck
N	Molecularidad (en un sistema reactivo)
ΔS^\ddagger	Entropía de activación
ΔH^\ddagger	Entalpía de activación
X_b	Fracción de carbonilos uretano asociados por puentes de hidrógeno
$1-X_b$	Fracción de carbonilos uretano no asociados por puentes de hidrógeno
A_b	Absorbancia de carbonilos uretano asociados por puentes de hidrógeno
ϵ_b	Coefficiente de absorción de carbonilos uretano asociados por puentes de hidrógeno
A_f	Absorbancia de carbonilos uretano no asociados por puentes de hidrógeno

ϵ_f	Coefficiente de absorción de carbonilos uretano no asociados por puentes de hidrógeno
k'	Relación entre coeficientes de absorción de carbonilos uretano asociados y no asociados por puentes de hidrógeno
W'_2	Fracción de segmentos rígidos en la fase flexible
W'_1	Fracción de segmentos flexibles en la fase flexible
f	Fracción de segmentos rígidos en el polímero
$W'_{2/f}$	Fracción de segmentos rígidos totales presentes en la fase flexible
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión (pico)
$T_{g \text{ Flex}}$	Temperatura de transición vítrea de la fase flexible (inflexión)
$T_{g \text{ Rig}}$	Temperatura de transición vítrea de la fase rígida (inflexión)
$T_{m \text{ Flex}}$	Temperatura de fusión de la fase flexible (pico)
$T_{m \text{ Rig}}$	Temperatura de fusión de la fase rígida (pico)
$T_{g \text{ Flex}}^0$	Temperatura de transición vítrea de segmentos flexibles puros (inflexión)
$T_{g \text{ Rig}}^0$	Temperatura de transición vítrea de segmentos rígidos puros (inflexión)
$T_{m \text{ Flex}}^0$	Temperatura de fusión de segmentos flexibles puros (pico)
$T_{m \text{ Rig}}^0$	Temperatura de fusión de segmentos rígidos puros (pico)
ΔC_p	Cambio en la capacidad calorífica
$\Delta C_{p \text{ Flex}}$	Cambio en la capacidad calorífica en la transición vítrea de la fase flexible
$\Delta C_{p \text{ Rig}}$	Cambio en la capacidad calorífica en la transición vítrea de la fase rígida
X_c	Fracción molar de aceptores de protones asociados por puentes de hidrógeno de la fase flexible
$X_{N-H:::Flex}$	Fracción de N-H asociados a cadenas flexibles
M_1	Peso molecular de la unidad repetitiva de segmentos rígidos
M_2	Peso molecular promedio de la unidad repetitiva de

	segmentos flexibles
$\Delta T_{g \text{ Flex}}$	Variación de la temperature de transición vítrea como consecuencia de la mezcla de fases
$X_{\text{N-H}:::\text{Alcoxi}}$	Fracción de N-H asociados con grupos alcoxi de uretano
L_0	Distancias de interdominios de poliuretano
d_0	Tamaños de los dominios de poliuretano
γ_{H_2O}	Tensión superficial del agua
γ_{PU}	Tensión superficial del poliuretano
E'	Módulo de almacenamiento
$\tan \delta$	Factor de pérdidas
A_i	Absorbancia inicial UV a 600 nm de dispersiones de nanotubos
C_i	Concentración inicial de nanotubos en las dispersiones
A_c	Absorbancia UV a 600 nm tras centrifugación del sobrenadante en dispersiones de nanotubos
C_c	Concentración de nanotubos en el sobrenadante de las dispersiones tras centrifugación
ρ	Densidad
X_{MWCNT}	Fracción de masa de los nanotubos en los nanocomposites
σ_{DC}	Conductividad eléctrica DC
σ_0	Conductividad eléctrica de una nanorred virgen de nanotubos
ϕ_p	Fracción de volumen de nanotubos de percolación
X_t	Fracción cristalizada en un tiempo t en experimentos no isoterms
I	Intensidad de corriente pasando por las nanorredes de nanotubos de carbono en las medidas de sensado
$L-L_0$	Desplazamiento entre mordazas en los ensayos tensiles
τ	Torque o par medido en la extrusora de usillos gemelos

PUBLICACIONES

- B. Fernández-d' Arlas, L. Rueda, P.M. Stefani, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza. *Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol*. *Thermochim. Act.*, 459, 94 (2007).
- B. Fernández-d' Arlas, G. Kortaberria, M. A. Corcuera, J. Labidi, I. Mondragon, A. Eceiza. *Recent advances in research on biodegradable polymers and sustainable composites*. "Biodegradable elastomeric polyurethane nanocomposites". Nova. Publisher: INC, USA. pp 57-67 (2008).
- B. Fernández-d' Arlas, L. Rueda, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza. *Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI*. *Polym. Eng. Sci.*, 48, 519 (2008).
- B. Fernandez-d' Arlas, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes via esterification using a biodegradable polyol*. *J. Nanosci. Nanotech.*, 9, 6064 (2009).
- B. Fernández-d' Arlas, U. Khan, L. Rueda, L. Martin, J. A. Ramos, J. N. Coleman, M. L. Gonzalez, A.I Valea, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Towards new materials based on carbon nanotubes and polyurethane elastomers*. *Adv. Funct. Mat.* (2010, enviado).
- B. Fernández-d' Arlas, L. Rueda, R. Fernández, U. Khan, J. N Coleman, I. Mondragon, A. Eceiza. *Inverting polyurethanes synthesis: Effects on nano/micro-structure and mechanical properties*. *Soft. Mater.* (2010, aceptado).
- B. Fernández-d' Arlas, U. Khan, L. Rueda, J. N. Coleman, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites*. (2010, preparado)

CONGRESOS

- B. Fernández-d' Arlas, L. Rueda, J. A. Ramos, U. Khan, J. N. Coleman, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza. *Polyurethane nanocomposites with high CNTs contents*. ChemonTubes2010, Arcachon, Francia (2010)
- B. Fernandez-d' Arlas, I. Mondragon, M. Angeles Corcuera, U. Khan, J. N Coleman, A. Eceiza. *Carbon nanostructures-biodegradable elastomeric polyurethane nanocomposites: synthesis and characterization*. COMATCOMP 09. V Internacional Conference on science and technology of composite materials. 8º Congreso nacional de materiales compuestos. Donostia-San Sebastián, España (2009).

- M. A. Corcuera, M. Sanz, L. Rueda, B. Fernandez-d'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, A. Eceiza. *Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil*. BIOPOL09. Internacional Conference on biodegradable polymers and sustainable composites, Alicante, España (2009).
- B. Fernandez-d'Arlas, U. Khan, J. Coleman, I. Mondragon, M. Corcuera, A. Eceiza. *Mulltiwalled carbon nanotubes-biodegradable polyurethane composites*. 4th Internacional Conference on carbon based nanocomposites. Hamburgo, Alemania (2009).
- B. Fernandez-d'Arlas, S. Goyanes, M. Corcuera, I. Mondragon, A. Eceiza. *MWCNT coated elastomeric polyurethane for sensing applications*. International Conference on the science and application of nanotubes. Montpellier, Francia (2008).
- A. Eceiza, B. Fernandez-d'Arlas, M. Angeles Corcuera, S. Goyanes, I. Mondragon. *Surface modification of mulltiwalled carbon nanotubes via esterification with a biodegradable polyol*. ChemonTubes2008. Zaragoza, España (2008).
- B. Fernández-d'Arlas, M. Angeles Corcuera, I. Zalakain, S. Goyanes, I. Mondragon, A. Eceiza. *Multi Walled Carbon Nanotubes coated Elastomeric Polyurethane for chemical sensing*. ChemonTubes2008. Zaragoza, España (2008).
- A. Eceiza, B. Fernandez-d'Arlas, G. Kortaberria, M. A. Corcuera, J. Labidi, I. Mondragon. *Biodegradable elastomeric polyurethane nanocomposites*. BIOPOL07. Internacional Conference on biodegradable polymers and sustainable composites, Alicante, España (2007).
- B. Fernández-d'Arlas, L. Rueda, A. Tercjak, I. Mondragon, A. Eceiza. *Influencia del diisocianato en el comportamiento microfásico y macroscópico de poliuretanos*. R Reunión del GEP. Avances en Polímeros. Sevilla, España (2007).
- A. Eceiza, B. Fernández-d'Arlas, K. de la Caba, M. A. Corcuera, I. Mondragon. *Polyurethane grafted multiwall carbon nanotube nanocomposites*. Polymer blends. 9th European Symposium. Palermo, Italia (2007).
- B. Fernández-d'Arlas, G. Kortaberria, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza. *Carbon nanotube/polyurethane nanocomposites for biomedical applications*. 7th International Symposium on frontiers in biomedical polymer 2007. FBPS 2007, Gante, Bélgica (2007).