



**Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos**

**“EFECTO DEL CONTENIDO DE SEGMENTOS RÍGIDOS EN
LAS PROPIEDADES PIEZORRESISTIVAS DE
POLIURETANOS SEGMENTADOS MODIFICADOS CON
NANOTUBOS DE CARBONO”**

Tesis que presenta

I.Q. Celín Lozano Pérez

En opción al título de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

**MÉRIDA, YUCATÁN. MÉXICO
DICIEMBRE DE 2014**

Declaración de propiedad

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Diciembre 2014



I.Q. Celín Lozano Pérez



CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

“EFECTO DEL CONTENIDO DE SEGMENTOS RÍGIDOS EN LAS PROPIEDADES PIEZORRESISTIVAS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS MODIFICADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO”

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Esta tesis se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina y con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Esta tesis se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina y con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Dedicatoria

A mis padres y hermana quienes han sido un gran apoyo en mi vida.

A mis compañeros y amigos quienes han estado ahí para brindarme sus apoyo y amistad.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca No. 342160, otorgada para realizar mis estudios de maestría y por el apoyo económico que financió mi proyecto de tesis a través de los proyectos No. 188089 y No. 220513 dirigidos por el Dr. Avilés.

A mi director de tesis, Dr. Francis Avilés Cetina y al Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez, por su gran apoyo y sus valiosos consejos.

A mis tutores y a mi honorable comité revisor por sus valiosos comentarios. Al Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez, Dr. José Manuel Cervantes Uc, Dra. Milenis Acosta Díaz y Dr. Fidel Gamboa Perera.

Al Dr Alejandro May Pat por su asesoría y consejos en el uso de diversos equipos para la preparación de nanocompuestos.

A la Q.I. Rossana F. Vargas Coronado por su asesoría y consejos en el laboratorio de química y su apoyo técnico en la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Al M.C Javier Cauich Cupul por su por su asesoría en el uso de la máquina de pruebas universales.

A la Dra. Patricia Quintana, M.C. Daniel Aguilar Treviño y Gerardo González García del Cinvestav-IPN (Unidad Mérida) por su apoyo técnico en la obtención de los espectros de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear.

Al I.M. Angel Rosado por el desarrollo del sistema de adquisición de datos acoplado a la máquina de pruebas universales, así como a los ingenieros Gabriel Pool Balam y Julio Lugo Jiménez del departamento de instrumentación.

A la Dr. Lerma Chan Chan por sus consejos y apoyo en caracterización por GPC.

Al MC. José de Jesús Kú Herrera y los I.M. Marco Cen y Alex Can por sus consejos, asesorías y apoyo en la parte instrumental.

A mis amigos del laboratorio Saidy Cetina, Alejandra Gutiérrez, Ena Bolaina, y a mis compañeros y amigos del grupo del Dr. Avilés, quienes de una u otra forma contribuyeron a enriquecer mi trabajo de tesis

Índice de contenido

Índice de contenido	xiii
Lista de tablas	xv
Lista de figuras	xvi
Resumen	xix
Abstract	xxi
Objetivos generales y específicos	xxiii
Introducción	xxiv
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1. Poliuretanos segmentados	1
1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono	4
1.3. Percolación eléctrica y efecto piezorresistivo en nanocompuestos poliméricos	6
1.4. Propiedades mecánicas y eléctricas de poliuretanos segmentados modificados con nanotubos de carbono	11
1.5. Propiedades piezorresistivas de poliuretanos de segmentados modificados con nanotubos de carbono	14
Capítulo 2. Materiales y métodos	16
2.1. Materiales	16
2.2. Síntesis de poliuretanos segmentados	16
2.3. Preparación de nanocompuestos	18
2.3.1. Oxidación de nanotubos de carbono	18
2.3.2. Preparación de películas delgadas	18
2.4. Caracterización de poliuretanos y nanocompuestos	20
2.4.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	20
2.4.2. Resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13	20
2.4.3. Análisis termogravimétrico	21
2.4.4. Cromatografía por exclusión de tamaños	21
2.4.5. Difracción de rayos X	21
2.4.6. Microscopía electrónica de barrido	22
2.4.7. Medición de conductividad eléctrica	22
2.4.8. Comportamiento mecánico y piezorresistivo bajo carga monotónica	23
2.4.9. Comportamiento mecánico y piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga	24
Capítulo 3. Resultados y discusión	27
3.1. Caracterización fisicoquímica de poliuretanos segmentados	27

3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	27
3.1.2. Resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13	29
3.1.3. Análisis termogravimétrico	32
3.1.4. Determinación de pesos moleculares	33
3.2. Caracterización de nanocompuestos.....	34
3.2.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	34
3.2.2. Difracción de rayos X.....	37
3.2.3. Conductividad eléctrica.....	38
3.2.4. Microscopía electrónica de barrido	40
3.2.5. Comportamiento mecánico bajo carga monotónica	41
3.2.6. Comportamiento piezorresistivo bajo carga monotónica	44
3.2.7. Comportamiento mecánico bajo ciclos de carga y descarga.....	48
3.2.8. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga	52
Conclusiones	64
Apéndices	66
Apéndice A. Caracterización de nanotubos oxidados.....	66
Apéndice B. Conductividad eléctrica de nanocompuestos	68
Apéndice C. Modelo de piezorresistencia geométrica de un sólido conductor efectivo	69
Apéndice D. Comportamiento mecánico bajo carga y descarga mecánica	72
Referencias	75

Lista de tablas

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas y eléctricas típicas (a temperatura ambiente) de CNTs y otros materiales.....	6
Tabla 1.2. Conductividad eléctrica y límite percolativo de materiales compuestos poliméricos a base de nanotubos de carbono.	8
Tabla 2.1. Estructuras químicas de los reactivos utilizados en la síntesis de SPUs.	16
Tabla 2.2. Composición molar nominal de los poliuretanos segmentados sintetizados.	17
Tabla 2.3. Nanocompuestos MWCNT/SPU fabricados.....	19
Tabla 2.4. Interpretación de los valores numéricos de R_r	26
Tabla 3.1. Contenido nominal de SR y calculado por RMN- ^1H de los SPUs sintetizados.	31
Tabla 3.2. Temperaturas de degradación de SPUs con 15%, 30% y 50% SR.	32
Tabla 3.3. Parámetro I/FWHM del pico a $2\theta = 19.3^\circ$ para los SPUs y sus nanocompuestos.	38
Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de SPUs y sus nanocompuestos con 15%, 30% y 50% de SR.	43
Tabla 3.5. $\Delta R/\epsilon R_0$ para varias ϵ para los nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR.	47
Tabla B.1. Conductividad eléctrica de los SPUs y sus nanocompuestos.	68

Lista de figuras

Fig. 1.1.	Reacción de formación del grupo uretano a partir de los grupos funcionales isocianato e hidroxilo.	1
Fig. 1.2.	Ilustración de la formación de dominios de segmentos rígidos y flexibles.	2
Fig. 1.3.	Enlaces por puente de hidrógeno formado en poliuretanos segmentados a base de un poliéter. a) Enlace inter-uretano, b) enlace uretano-éter.	2
Fig. 1.4.	Clasificación de los SWCNTs de acuerdo a su estructura.	5
Fig. 1.5.	Micrografía TEM de un MWCNT.	6
Fig. 1.6.	Ilustración de la conductividad eléctrica de un nanocompuesto polimérico en función de la concentración de partículas conductoras.	7
Fig. 1.7.	Esquema del cambio en la red de CNTs en nanocompuestos poliméricos a tensión.	10
Fig. 1.8.	Mecanismos que contribuyen a la resistencia eléctrica de una red de CNTs.	11
Fig. 2.1.	Esquema de la síntesis de SPUs.	17
Fig. 2.2.	Método de oxidación de los MWCNTs.	18
Fig. 2.3.	Preparación de películas delgadas de nanocompuestos MWCNT/SPU.	19
Fig. 2.4.	Geometría y dimensiones de las muestras usadas para la determinación de la conductividad eléctrica. a) Para nanocompuestos, b) para SPUs.	23
Fig. 2.5.	Montaje experimental para los ensayos mecánicos y piezorresistivos. a) Montaje en la máquina de pruebas universales, b) dimensiones de las muestras.	23
Fig. 2.6.	Representación esquemática de la cuantificación de la histéresis utilizada. a) Histéresis mecánica (H_M), b) histéresis piezorresistiva (H_P).	25
Fig. 2.7.	Cuantificación de la resistencia eléctrica residual (R_r).	25
Fig. 3.1.	Espectros de infrarrojo de SPUs sintetizados con 15%, 30% y 50% de contenido de SR. a) Espectro completo, b) región del NH, c) región de carbonilo, y d) región C–O–C.	28
Fig. 3.2.	Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de PTMEG y SPUs con 15%, 30% y 50% de SR.	30
Fig. 3.3.	Espectros de RMN- ¹³ C de PTMEG y SPUs con 15%, 30% y 50 % SR.	31
Fig. 3.4.	Termogramas de SPUs con 15%, 30% y 50% SR. a) Pérdida de masa como función de la temperatura, b) derivada de la pérdida de masa.	32
Fig. 3.5.	Distribución de pesos moleculares en los SPUs sintetizados.	33
Fig. 3.6.	Espectros de infrarrojo de nanocompuestos. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.	34
Fig. 3.7.	Posible interacción entre los MWCNTs oxidados y los SR a través de puentes de hidrógeno.	35

Fig. 3.8. Espectros de infrarrojo de nanocompuestos en las regiones del carbonilo y éter. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.	36
Fig. 3.9. Espectros de difracción de rayos X de SPUs y sus nanocompuestos. a) SPUs, b) nanocompuestos con 15% SR, c) nanocompuestos con 30% SR, y d) nanocompuestos con 50% SR.	37
Fig. 3.10. Conductividad eléctrica de nanocompuestos en función del contenido de segmentos rígidos.	39
Fig. 3.11. Micrografías de la sección transversal de películas delgadas de nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR.	40
Fig. 3.12. Comportamiento mecánico a tensión de SPUs y sus nanocompuestos. a) SPUs, b) nanocompuestos con 15% SR, c) nanocompuestos con 30% SR, y d) nanocompuestos con 50% SR.....	42
Fig. 3.13. Comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos bajo carga de tensión monotónica. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.....	45
Fig. 3.14. Curvas de esfuerzo-deformación de SPUs para 10 ciclos de carga y descarga. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.	48
Fig. 3.15. Comportamiento mecánico durante 10 ciclos de carga y descarga hasta $\epsilon = 10\%$ en SPUs y nanocompuestos. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.....	50
Fig. 3.16. Histéresis mecánica en función del número de ciclos para SPUs y sus nanocompuestos con distintas concentración de MWCNTs. a) SPUs, b) 2% p/p, c) 4% p/p, y d) 6% p/p.	52
Fig. 3.17. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 15% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.	53
Fig. 3.18. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 30% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.	54
Fig. 3.19. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 50% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.	55
Fig. 3.20. Comportamiento piezorresistivo cíclico en función del tiempo para nanocompuestos con distinto contenido de SR. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.....	57
Fig. 3.21. Mecanismo piezorresistivo propuesto para ciclos de carga y descarga en nanocompuestos MWCNT/SPU.	59
Fig. 3.22. Histéresis piezorresistiva de nanocompuestos en función del número de ciclos. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p de MWCNTs.	61

Fig. 3.23. Resistencia eléctrica residual (R_r) de nanocompuestos en función del número de ciclos. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p de MWCNTs.....	62
Fig. 3.24. Relación entre H_M y H_P en nanocompuestos durante el quinto ciclo. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.	63
Fig. A.1. Dispersión coloidal de MWCNTs en disolventes después de 24 h.	66
Fig. A.2. Espectros de infrarrojo de MWCNTs oxidados y prístinos.	66
Fig. C.1. Esquema de homogenización a un sólido conductor efectivo de un nanocompuesto MWCNT/SPU.	69
Fig. C.2. Comparación del modelo de piezorresistencia geométrica (Ec. (B.5), líneas continuas) contra los datos experimentales (líneas con símbolos) para los nanocompuestos, investigados. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% de SR.	71
Fig. D.1. Curvas σ - ϵ para nanocompuestos MWCNT/SPU con 15% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.....	72
Fig. D.2. Curvas σ - ϵ para nanocompuestos MWCNT/SPU con 30% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.....	73
Fig. D.3. Curvas σ - ϵ para nanocompuestos MWCNT/SPU con 50% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.....	74

Resumen

En este trabajo se investigó el comportamiento piezorresistivo a tensión tanto ante carga monotónica como ante ciclos de carga-descarga de nanocompuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y poliuretanos segmentados (SPUs) evaluando el efecto del contenido de segmentos rígidos (SR) de los SPU y la concentración de MWCNTs. Para esto se prepararon películas delgadas de nanocompuestos MWCNT/SPU con concentraciones de MWCNTs de 0%, 2%, 4% y 6% en peso (p/p) y SPU con 15%, 30% y 50 % SR. Los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 de los SPU sintetizados corroboraron la presencia de grupos uretano y el contenido de SR. La presencia de MWCNTs perturbó las interacciones por puente de hidrógeno entre los segmentos flexibles y rígidos. Los MWCNTs actuaron como centros de nucleación para bajo contenido de SR (15% SR) y perturbaron la organización de las cadenas poliméricas para 30% y 50% SR. Los SPU con 15% y 30 % SR mostraron propiedades características de un elastómero, mientras que aquellos con 50% SR las de un termoplástico rígido. La incorporación de MWCNTs a los SPU incrementó su rigidez pero redujo su deformación última y resistencia a tensión. Durante los ciclos de carga y descarga, el aumento en el contenido de SR incrementó la histéresis mecánica mientras que un aumento en la concentración de MWCNTs propició un ligero aumento sobre este parámetro. A la misma concentración de MWCNTs los nanocompuestos con 15% y 50% SR presentaron mayores conductividades eléctricas que aquellos con 30 % SR. Independientemente del contenido de SR, los nanocompuestos con 4% y 6 %p/p MWCNT tuvieron conductividades eléctricas de 10^{-6} a 10^{-1} S/m. El comportamiento piezorresistivo a tensión de SPU modificados con MWCNTs depende fuertemente del contenido de SR del polímero y la concentración de MWCNTs. Los nanocompuestos con 15% SR y 4 %p/p MWCNT mostraron la mayor sensibilidad piezorresistiva con cambios de hasta ~5000 veces la resistencia eléctrica inicial del nanocompuesto. La respuesta piezorresistiva del primer ciclo de carga-descarga se comporta muy diferente al de ciclos subsecuentes, pero se vuelve reproducible con el incremento del número de ciclos. Después del primer ciclo, la histéresis piezorresistiva es cercana a cero en nanocompuestos con 15% y 50% SR. Además, el comportamiento piezorresistivo bajo cargas cíclicas en los nanocompuestos MWCNT/SPU es una función compleja del contenido de SR y la concentración de MWCNTs. Las grandes capacidades de deformación de estos materiales, su acoplamiento piezorresistivo, y la posibilidad de controlar estos de acuerdo al contenido de SR y concentración de MWCNTs, así como la reproducibilidad de su comportamiento ante carga cíclica los hace excelentes candidatos para sensores de alta deformación en aplicaciones como medicina, robótica y la industria textil.

Abstract

Tensile monotonic and cyclic piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and segmented polyurethanes (SPUs) as a function of the rigid segment (RS) content and MWCNT concentration was investigated. To this aim, neat SPUs and MWCNT/SPU thin composite films were prepared with 0, 2, 4 and 6 wt.% MWCNTs and SPUs with RS contents of 15%, 30% and 50 %. The infrared spectra showed the presence of urethane groups while proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance corroborated the RS content. The MWCNTs disrupted the interaction between flexible and rigid segments by hydrogen bonding. For low RS content (15%), MWCNTs acted as nucleation centers while for 30% and 50% RS they disrupted the organization of polymer chains within the nanocomposites. The SPUs with 15% and 30% RS show elastomeric properties while those with 50% RS are similar to a rigid thermoplastic. The incorporation of MWCNTs into the SPUs increases the stiffness but also reduces their elongation at break and tensile strength. During loading-unloading cycles, the RS content increases the mechanical hysteresis while an increase in MWCNT concentration has a slight effect over this parameter. At the same MWCNTs concentration, composites with 15% and 50% RS showed higher electrical conductivity than those with 30 % RS. Regardless of the amount of rigid segments, 4 wt.% and 6 wt.% MWCNTs composites exhibited electrical conductivities from 10^{-6} to 10^{-1} S/m. The tensile piezoresistive behavior of MWCNT/SPU composites is strongly dependent on the relative amount of rigid segments of the polymer and MWCNT concentration. The MWCNT/SPU composites with 15% RS and 4 wt.% showed the highest piezoresistive sensitivity with changes up to ~5000 times the initial electrical resistance of the MWCNT/SPU composites. The piezoresistive response during the first loading-unloading cycle behave very different to the subsequent cycles, but became reproducible as the number of cycles increases. After the first cycle, the piezoresistive hysteresis is close to zero in MWCNT/SPU composites with 15% and 50% RS. The cyclic piezoresistive behavior of MWCNT/SPU composites is a complex function of the RS content and MWCNT concentration. The high deformation capabilities of this materials, their coupled piezoresistive capabilities and the possibility of tailoring its behavior according to the RS content and MWCNT concentration, together with the reproducibility of their behavior under cyclic loading makes them excellent candidates for large strain sensors in applications such as medicine, robotics and the textile industry.

Objetivos generales y específicos

General

Estudiar el acoplamiento piezorresistivo ante cargas cuasi-estáticas y cíclicas en nanocompuestos a base de nanotubos de carbono y poliuretanos segmentados, investigando el papel del contenido de segmentos rígidos.

Específicos

- Fabricar nanocompuestos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple y poliuretanos segmentados con diferentes contenidos de segmentos rígidos.
- Investigar el comportamiento mecánico, eléctrico y piezorresistivo a tensión de los nanocompuestos en función del contenido de segmentos rígidos y de la concentración de nanotubos de carbono.
- Estudiar el comportamiento mecánico y piezorresistivo de los nanocompuestos ante ciclos de carga y descarga, cuantificando fenómenos irreversibles.
- Investigar la relación entre la histéresis mecánica y piezorresistiva de los nanocompuestos y la cantidad de segmentos rígidos del poliuretano segmentado.

Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) son usados en el desarrollo de una nueva generación de materiales inteligentes debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Entre algunas de las empresas que han decidido investigar y desarrollar productos a base de nanotubos de carbono se encuentran empresas como Eikos [1] con recubrimientos conductores, Unidym [2] con películas conductoras, Tesla Nanocoatings [3] con recubrimientos protectores de acero, Polyone [4] y Zyvex [5] en el desarrollo de materiales compuestos termoplásticos con nanotubos de carbono. El uso de materiales elastoméricos inteligentes que puedan alcanzar altas deformaciones durante varios ciclos de carga y descarga podría permitir su uso en aplicaciones como detección de movimiento humano, robótica y ortopedia [6]. La formación de una red conductora de CNTs dentro de un polímero flexible no conductor le confiere al material capacidades multifuncionales, así como la capacidad de monitorear deformaciones [7]. Así, el entendimiento de las interacciones, formación y destrucción de la red conductora de CNTs dentro de la matriz polimérica permitirá avanzar hacia el entendimiento y desarrollo de nuevos materiales compuestos con capacidad de actuar como sensores de alta deformación. Los poliuretanos segmentados (SPUs) tienen la ventaja de que sus propiedades pueden ser controladas al modificar la relación de segmentos flexibles y rígidos. En los SPU, el contenido de segmentos rígidos (SR) junto con la concentración de CNTs puede tener una gran influencia en la formación de la red conductora de CNTs, así como en las propiedades piezorresistivas resultantes de los nanocompuestos. La oxidación química de CNTs puede promover la localización de estos entre los dominios de segmentos rígidos y flexibles. Este trabajo de tesis se enfoca a estudiar el efecto piezorresistivo de nanocompuestos a bases de nanotubos de carbono de pared múltiple y poliuretanos segmentados en función del contenido de segmentos rígidos, con especial interés en el comportamiento de los nanocompuestos ante procesos de carga y descarga mecánica. Bajo este esquema, se sintetizaron SPU con tres contenidos de SR (15%, 30% y 50%) y se fabricaron sus respectivos compuestos a tres concentraciones de nanotubos de carbono de pared múltiple (2%, 4% y 6% en peso). Se evaluaron las propiedades eléctricas, mecánicas, piezorresistivas a tensión monotónica y bajo ciclos de dichos compuestos, además de su caracterización fisicoquímica.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Poliuretanos segmentados

Los poliuretanos tienen una amplia variedad de aplicaciones en la vida cotidiana dependiendo de la estructura química de sus componentes. Por ejemplo, las espumas de poliuretano son materiales termoestables que son utilizados como aislantes térmicos, mientras que los poliuretanos termoplásticos son de carácter elastomérico y son empleados en adhesivos, suelas de zapatos, pinturas, recubrimientos, componentes de automóviles y un sinnúmero de aplicaciones.

Desde el punto de vista químico, la formación del grupo funcional uretano ocurre a partir de la reacción química entre los grupos isocianato e hidroxilo, (ver Fig. 1.1). Así, los poliuretanos segmentados se forman típicamente por la reacción de tres constituyentes: un macrodiol, un diisocianato y un extensor de cadena [8]. El macrodiol es un diol de alto peso molecular que por lo general es un poliéster, poliéter o un polisiloxano con grupos terminales hidroxilo. El diisocianato puede ser aromático o alifático. Mientras que el extensor de cadena puede ser un diol que forma grupos uretano o una diamina que forma grupos urea, ambos de bajo peso molecular.

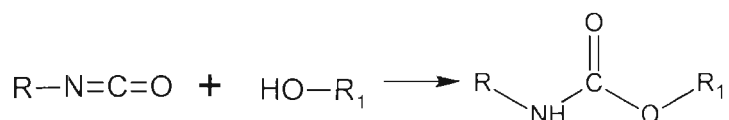


Fig. 1.1. Reacción de formación del grupo uretano a partir de los grupos funcionales isocianato e hidroxilo.

Los poliuretanos segmentados (SPUs) son copolímeros en bloques formados por secuencias de macrodiol e isocianato-extensor de cadena. El macrodiol forma los segmentos flexibles mientras que los segmentos rígidos (SR) están constituidos por la secuencia del isocianato y el extensor de cadena (ver Fig. 1.2). Dada la naturaleza del isocianato y extensor de cadena, los SR pueden agruparse en dominios que actúan como entrecruzamientos físicos y como refuerzos dentro de una matriz constituida por segmentos flexibles [9,10]. Por ejemplo, Saralegi et al. [11] han investigado el efecto de los isómeros de 4,4'-metilen bis (ciclohexil isocianato) (HMDI) en la separación de fases en SPU, los cuales afectan las propiedades mecánicas y térmicas. Xue et al. [12] mostraron que la morfología de los SPU puede ser interpretada tomando en cuenta la formación de dominios debido a la separación de fases. Así, las características morfológicas de los SPU pueden ser muy útiles para entender la relación entre la morfología y sus propiedades.

Los SR pueden encontrarse en una estructura ordenada o amorfa dependiendo del grado de movilidad molecular presente en la secuencia isocianato-extensor de cadena y la formación de puentes de hidrógeno. En el caso de los SPU la formación de puentes de hidrógeno puede

ocurrir entre el hidrógeno activo de un grupo uretano con el carbonilo de otro uretano (enlace inter-uretano), con el carbonilo del grupo éster del segmento flexible (enlace uretano-éster) y/o con el oxígeno del grupo éter del segmento flexible (enlace uretano-éter), como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.3. Así, los grupos uretano enlazan los segmentos rígidos y flexibles mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno. Sami et al. [13] han estudiado la formación de puentes de hidrógeno en SPUs a través de simulaciones computacionales considerando la influencia del tipo de diisocianato.

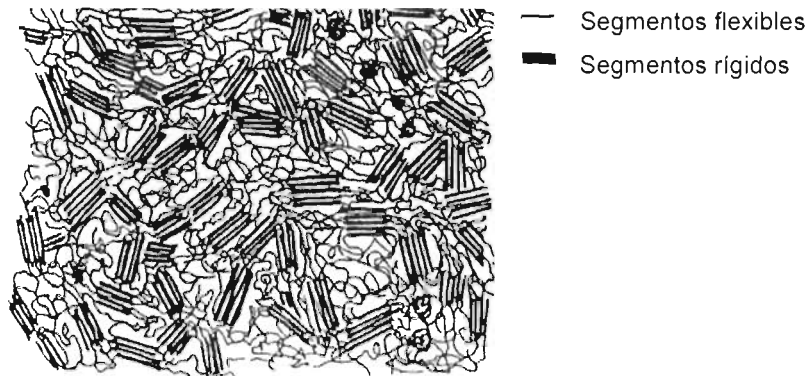


Fig. 1.2. Ilustración de la formación de dominios de segmentos rígidos y flexibles.

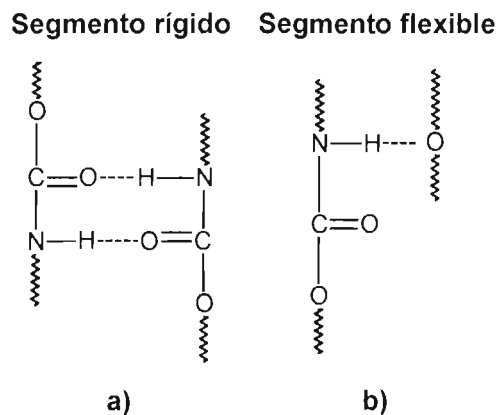


Fig. 1.3. Enlaces por puente de hidrógeno formado en poliuretanos segmentados a base de un poliéter. a) Enlace inter-uretano, b) enlace uretano-éter.

Debido a la incompatibilidad entre los segmentos flexibles y los SR se produce una separación de fases en los SPUs. La separación de fases y formación de dominios depende de la naturaleza y tamaño de los segmentos rígidos y flexibles, del tipo de diisocianato, macrodiol y extensor de cadena empleados [14-16]. El grupo de trabajo de Koberstein [17-19] propuso el concepto de una longitud de SR crítica, arriba de la cual los SR se autoagregan en microdominios, mientras que debajo ésta los SR se mezclan con la fase de segmentos flexibles lo cual fue demostraron mediante dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS por sus siglas en inglés). Además, Bagdi et al. [20] han mostrado a través de experimentos y simulaciones

computacionales que las interacciones entre los segmentos rígidos y flexibles, en lugar de las interacciones SR-SR, son quienes controlan la separación de fases en SPU's con SR cristalizables y poliéter como matriz. La separación de fases también puede ser influenciada por la formación de puentes de hidrógeno entre los enlaces uretano, el proceso de fabricación y las condiciones de reacción. Por lo general, la separación de fases en los SPU's es incompleta y las fases o dominios de segmentos rígidos y flexibles aún pueden contener cierta cantidad de los otros tipos de segmentos. Por ejemplo, Fridman y Thomas [21] mostraron que algunos SR forman dominios cristalinos y la matriz que rodea a los dominios de SR consiste en una mezcla de fases entre SR desorganizados y una fase predominante de segmentos flexibles.

Los SPU's pueden ser sintetizados por varias técnicas y pueden diferenciarse de acuerdo al medio en que se preparan (masa o solución) y la secuencia de adición de los reactivos, vía un solo paso o prepolímero (dos pasos). Los SPU's preparados por el método del prepolímero tienen una secuencia de segmentos rígidos y flexibles más uniforme mientras que por el método de un solo paso la secuencia es aleatoria. En el método de un solo paso todos los reactivos son adicionados al mismo tiempo durante el inicio de la reacción. En el método del prepolímero, durante el primer paso de la reacción, se produce un prepolímero a partir de la reacción del macrodiol y un exceso de diisocianato. En seguida se extiende la cadena con un diol de bajo peso molecular, formado grupos uretano o con una diamina que forma grupos urea [22-24]. El método del prepolímero permite un mejor control de las propiedades finales y tiene menor número de reacciones secundarias. De manera similar, Fernández-d'Arlas et al. [25] encontraron que se forman dominios de SR más ordenados y cristalinos al agregar primero el extensor de cadena durante la síntesis de dos pasos (contrario al orden típico de adición de reactivos), lo cual genera una mayor separación de fases incrementando la rigidez y resistencia mecánica del material.

Al cambiar la relación de macrodiol, diisocianato y extensor de cadena se pueden obtener SPU's con propiedades que pueden ir desde materiales flexibles hasta rígidos. El contenido de SR teórico en la síntesis puede calcularse como la masa del diisocianato (m_{NCO}) más la masa del extensor de cadena (m_{ext}) entre la masa total del poliuretano, incluyendo la masa del macrodiol (m_{OH}), es decir,

$$\text{Contenido de SR} = \frac{m_{NCO} + m_{ext}}{m_{OH} + m_{NCO} + m_{ext}} \quad (1.1)$$

El contenido de SR es uno de los parámetros que afecta la morfología, las propiedades químicas y físicas en los SPU's [26-30]. Por ejemplo, Seymour et al. [31] han mostrado el cambio en la morfología de SPU's desde dominios de SR independientes hacia una estructura más interconectada con el incremento del contenido de SR. De manera similar, Wang y Cooper [14] encontraron un cambio en la morfología cuando los SR son cristalinos. Prisacariu et al. [29]

mostraron que la histéresis mecánica se incrementa con el contenido de SR, tanto en SR cristalizables como no cristalizables. Además la reducción en la histéresis mecánica de los SPU es más evidente con SR no cristalizables.

La gran versatilidad de los SPU de adaptar sus propiedades junto a la incorporación de un relleno conductor potencializa su uso como materiales sensoriales y de actuación.

1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono

Entre las nanoestructuras más estudiadas en años recientes para el diseño de materiales sensoriales se encuentran los CNTs, debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas [32,33]. Por lo tanto, a partir de su descubrimiento a principios de los años noventa [34,35] se han realizado amplias investigaciones sobre su estructura, propiedades y aplicaciones. Los CNTs han sido de gran interés en varias áreas como la química, ciencias ambientales, ingeniería, electrónica, física, informática, medicina y materiales. Sus aplicaciones incluyen nanodispositivos electrónicos [36], soporte para catalizadores [37], electrodos en baterías [38], supercapacitores [39], materiales compuestos ligeros con propiedades mecánicas mejoradas [40], sensores y actuadores [41].

Dependiendo de su estructura, los nanotubos de carbono se clasifican en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs por sus siglas en inglés) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés), estando estos últimos formados por varias capas coaxiales en forma de cilindros con los extremos cerrados o abiertos. Desde el punto de vista geométrico, un SWCNT puede ser hipotéticamente visualizado como una hoja de grafeno enrollada en forma de cilindro, de una longitud típica del orden de micras y unos pocos nanómetros de diámetro [42].

Una característica de los CNTs es la formación de un patrón hexagonal de átomos de carbono. Esta estructura es debida a la hibridación sp^2 del átomo de carbón, en la cual un orbital s y dos orbitales p se combinan para formar tres orbitales híbridos sp^2 . Estos orbitales híbridos puede formar tres enlaces sigma (σ) y el orbital p sobrante permite formar un enlace π . Los enlaces σ son covalentes lo cual en parte brinda las excelentes propiedades mecánicas que poseen los CNTs. Sin embargo, debido a la curvatura de los CNTs los tres enlaces σ están ligeramente fuera del plano y para compensarlo, el enlace π está más deslocalizado hacia el exterior. Esta última característica le proporciona las extraordinarias propiedades eléctricas y térmicas a los CNTs.

La estructura de un SWCNT es descrita por un vector que determina la dirección de enrollado en base a un punto (n, m) [43], denominado vector "quiral" o de hélice. El vector quirál se define como $C = na_1 + ma_2$, donde n y m son los índices quirales, a_1 y a_2 son los vectores de los sitios cristalográficos de la hoja de grafeno, ver Fig. 1.4. Así, dependiendo de su helicidad o forma de enrollado (también conocido como "quiralidad") los SWCNTs se clasifican en 3 tipos: zig-zag,

brazo de silla o quiral, como se muestra en la Fig. 1.4. De acuerdo a cálculos sobre la estructura de la banda electrónica en función de helicidad, un SWCNT puede ser metálico o semimetálico dependiendo de su quiralidad [44]. Si la quiralidad es $n = m$ ("brazo de silla") los SWCNTs son metálicos y cuando $n \neq m$ son semiconductores o semimetálicos. Si $n - m = 3q$, donde q es un número entero, los SWCNTs son semimetálicos [45].

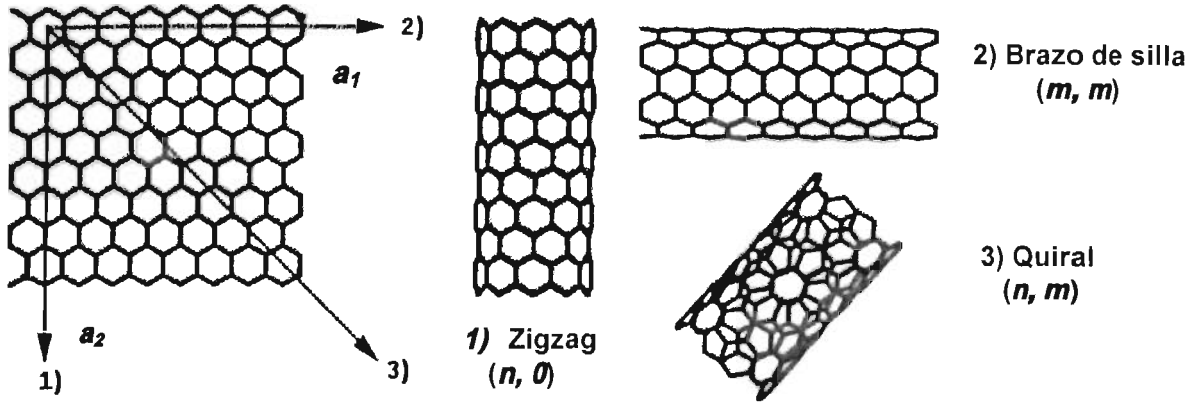


Fig. 1.4. Clasificación de los SWCNTs de acuerdo a su estructura [43].

Los MWCNTs tienen una estructura de múltiples capas con una distancia entre capas de ~ 0.34 nm asociada a la curvatura de hojas de grafeno y las fuerzas de van der Waals que actúan entre las capas sucesivas [34,46] (ver Fig. 1.5). Cada capa puede tener diferentes quiralidades lo cual le confiere propiedades metálicas al MWCNT [47]. El diámetro típico de MWCNTs fabricados por el método de descarga de arco es de ~ 20 nm, mientras que los fabricados por deposición de vapor químico pueden tener diámetro de hasta 100 nm. Muchos de los fenómenos únicos de los MWCNTs pueden ser atribuidos a las interacciones que ocurren en la superficie. La conductividad eléctrica (σ_e) de los MWCNTs puede ser atribuido principalmente al transporte de electrones en la capa externa [48-51]. Li et al. [52] han sugerido la participación de las paredes internas de los MWCNTs y su diámetro como factores que también contribuyen en la σ_e . Investigaciones hechas por Ebbesen et al. [32] mostraron que la temperatura afecta también las propiedades eléctricas de los nanotubos. De igual manera, los defectos en los MWCNTs afectan significativamente las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas [53,54].

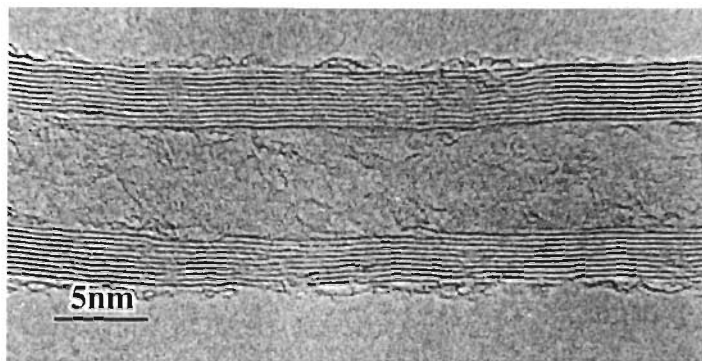


Fig. 1.5. Micrografía TEM de un MWCNT [55].

Las mediciones experimentales y predicciones teóricas muestran que los CNTs (SWCNTs o MWCNTs) son tan rígidos como el diamante, con un módulo de elástico del orden de ~ 1 TPa, ver Tabla 1.1. El valor típico del módulo elástico en un MWCNT es ligeramente menor que el de un SWCNT. Los MWCNTs debido a su estructura pueden fallar bajo cargas a tensión, donde se presenta un deslizamiento de los tubos interiores [56,57]. Por ejemplo, Yu et al. [58] encontraron que para un MWCNT su módulo elástico es de 270 – 950 GPa y su resistencia a tensión es de 11 a 63 GPa, en donde solo la última capa se rompe en ensayos a tensión.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas y eléctricas típicas (a temperatura ambiente) de CNTs y otros materiales [32,59].

Material	Módulo elástico E (GPa)	Resistencia a tensión σ_{max} (GPa)	Densidad ρ (g/cm ³)	Conductividad eléctrica σ_e (S/m)
MWCNT	270 – 1300	11 – 63	1.8 – 2.1	$10^5 - 10^7$ *
SWCNT	320 – 1470	13 – 52	0.8 – 1.0	$10^4 - 10^8$ *
Grafito	8 – 15	2.5 – 34	1.9 – 2.3	$10^4 - 10^5$
Diamante	~ 1000	60 – 225	~ 3.5	$10^{-15} - 10^{-22}$
Acero	~ 200	~ 0.5	7.4 – 8.0	$10^{12} - 10^{13}$

1.3. Percolación eléctrica y efecto piezorresistivo en nanocompuestos poliméricos

En los materiales compuestos a base una matriz polimérica eléctricamente no conductora y un refuerzo o relleno conductor se presenta un fenómeno que permite formar una red conductora cuando cierta concentración del material conductor es alcanzada, conocido como límite de percolación eléctrica [60]. El comportamiento de la conductividad eléctrica (σ_e) cerca del límite de percolación eléctrica muestra un cambio drástico ante un ligero aumento de concentración del relleno conductor (ϕ), como se observa esquemáticamente en la Fig. 1.6. Esto define una

concentración crítica del relleno capaz de formar una red percolativa (ϕ_c). Si la concentración de la partícula conductora es inferior a ϕ_c , el material se comporta básicamente como un aislante eléctrico (muy baja σ_e). A concentraciones iguales o mayores a ϕ_c se forman caminos conductores a través del nanocompuesto ya que la distancia entre los rellenos conductores es suficientemente pequeña que permite la conducción directa o al menos el salto de electrones.

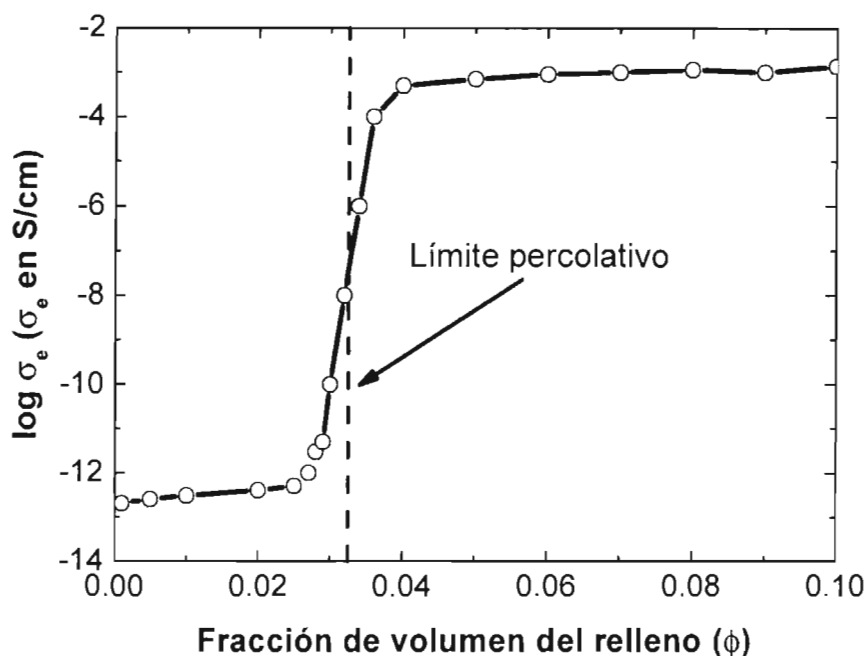


Fig. 1.6. Ilustración de la conductividad eléctrica de un nanocompuesto polimérico en función de la concentración de partículas conductoras.

Típicamente, cuando un material compuesto se encuentra cerca de la ϕ_c , la conductividad eléctrica sigue la ley de potencia [61],

$$\sigma_e = \sigma_c (\phi - \phi_c)^n \quad (1.2)$$

donde σ_e es la conductividad eléctrica del material compuesto, σ_c es un factor de escalamiento, y n es el exponente crítico de la conductividad eléctrica. La percolación eléctrica puede ser descrita mediante varias teorías. Algunas de ellas toman en cuenta la dependencia del límite percolativo a la forma del relleno [62], tamaño [63], relación de aspecto [64], el volumen excluido [65] o la orientación de barras finitas [66]. En todas estas teorías se asume que las partículas del relleno se encuentran distribuidas aleatoriamente y excluyen la posibilidad de que las

partículas se muevan libremente a través de la matriz y puedan formar una red conductora a concentraciones de partículas muchos menores, fenómeno conocido como percolación dinámica. Para el caso de polímeros con CNTs, se ha reportado que la dispersión de los CNTs en la matriz y el tipo de polímero usado son factores que tienen mayor influencia en el límite percolativo eléctrico que el tipo y método de fabricación de los nanotubos de carbono [67,68]. Gong et al. [69], en base a simulaciones, propusieron que cualquier proceso que reduzca el grado de aglomeración o disminuya la densidad interna y tamaño de los agregados de CNTs mejora la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Sin embargo, existen resultados que contradicen esto. Algunos estudios han encontrado que una alta razón de aspecto de CNTs homogéneamente distribuidos o bien con aglomerados homogéneamente distribuidos supone un límite percolativo eléctrico menor en nanocompuestos debido al incremento en la probabilidad de contacto entre partícula-partícula [70-74]. Bauhofer y Kovacs [61] presentan una recopilación de valores de σ_e y la ϕ_c para diferentes nanocompuestos de matriz polimérica y CNTs, en función del método de dispersión de los nanotubos, tipo y razón de aspecto de los CNTs. Algunos valores seleccionados del trabajo de Bauhofer y Kovacs se enlistan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Conductividad eléctrica y límite percolativo de materiales compuestos poliméricos a base de nanotubos de carbono, tomado de [61].

Matriz polimérica	Límite percolativo eléctrico ϕ_c (% peso)	Máxima conductividad eléctrica σ_e (S/m)
Epoxi	0.002 – 5	$10^{-7} - 10^1$
Policarbonato	0.1 – 5	$10^{-4} - 10^3$
Poliétileno	0.04 – 7	$10^{-6} - 10^2$
Polimetilmetacrilato	0.08 – 1.3	$10^{-5} - 10^4$
Polipropileno	0.07 – 2.6	$10^{-4} - 10^3$
Poliestireno	0.05 – 12	$10^{-6} - 10^4$
Poliuretano	0.018 – 8	$10^{-11} - 10^3$

La presencia de una red conductora de CNTs en la matriz polimérica sugiere que los cambios experimentados por el polímero serán transmitidos a la red conductora. Por tanto, la modificación de la configuración de la red de CNTs por factores externos, tales como deformación, humedad y calor, afecta directamente las propiedades eléctricas del material. En particular, cuando el nanocompuesto es sometido a una deformación se presenta un cambio en la resistencia eléctrica del material, fenómeno conocido como efecto piezorresistivo. Etimológicamente, la palabra “piezo” deriva del griego “piezein” que significa presionar o

apretar. La resistencia eléctrica (R) de un conductor metálico es una medida de su oposición al paso de corriente eléctrica y es directamente proporcional a su longitud (L) e inversamente proporcional a su área de sección transversal (A), esto es,

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (1.3)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica de material. Así, el cambio en R cuando un conductor metálico es deformado puede deberse a dos factores, el cambio físico en las dimensiones del material y el posible cambio de la ρ en función de la deformación (ϵ). Este último es despreciable en la mayoría de los conductores metálicos en geometría de volumen dejando solamente el efecto geométrico. Un galga metálica extensométrica funciona bajo este principio (cambio en la geometría únicamente); es por ello que presenta típicamente un diseño tipo serpentín para aumentar la sensibilidad ante el cambio en las dimensiones del sensor [75]. En el caso de semiconductores típicos, ρ es función de la deformación, aunque esta función es frecuentemente no lineal. Los sensores piezorresistivos a base de semiconductores son un buen ejemplo de este caso. En el caso particular en el que el cambio relativo en la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) varía linealmente con la deformación (ϵ), la constante de proporcionalidad es conocida como factor de galga (F_g), es decir,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = F_g \cdot \epsilon \quad (1.4)$$

donde R_0 es la resistencia eléctrica inicial. El caso de materiales compuestos de matriz polimérica aislante con relleno conductor (como los CNTs) es bastante diferente al caso de un alambre metálico. En este caso, cuando se aplica una fuerza o deformación, $\Delta R/R_0$ es ocasionada principalmente por el cambio en la configuración de la red conductora de CNTs distribuida en el nanocompuesto (Fig. 1.7), es decir un cambio en su resistividad efectiva. Hu et al. [76] propusieron usar un modelo tridimensional compuesto de una red de resistores para predecir la σ_e de nanocompuestos CNT/polímero donde la R de la red conductora está constituida por la R intrínseca de los CNTs, la R de contacto (R entre CNTs que están físicamente en contacto) y la R de tunelamiento (R entre CNTs que están separados por una distancia tal que permite el salto de electrones), ver Fig. 1.8. Simmons [77] ha propuesto que la R por tunelamiento puede ser aproximada a una función exponencial donde la distancia entre CNTs y la barrera de potencial del polímero son los factores con mayor influencia. De manera similar, Sheng et al. [78] propusieron otro modelo en el transporte de electrones donde además de los parámetros anteriores (la distancia entre CNTs y barrera de potencial del polímero) se incluye la temperatura.

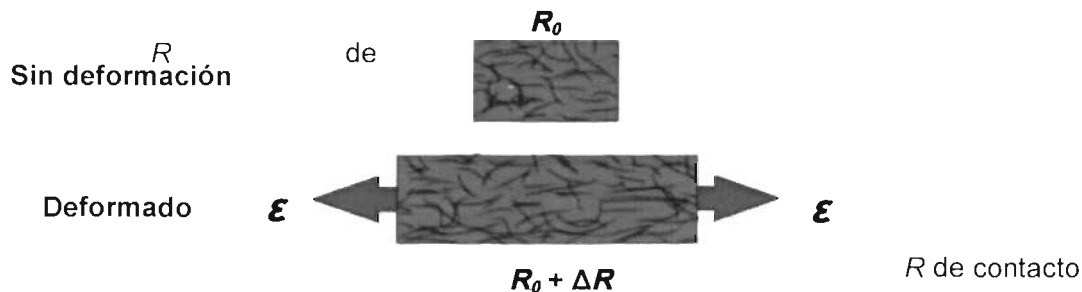


Fig. 1.7. Esquema del cambio en la red de CNTs en nanocompuestos poliméricos a tensión.

De acuerdo a lo anterior los CNTs forman caminos conductores constituidos por CNTs que están en contacto directo y por CNTs adyacentes separados por cierta distancia que permite el paso de electrones. Seidel y Lagoudas [79] concluyeron en base a un modelo micromecánico que en nanocompuestos con CNTs la formación de una red conductora de CNTs dentro del polímero y el efecto túnel originan una alta σ_e en los nanocompuestos a bajas concentraciones de CNTs.

Al realizar pruebas en nanocompuesto de CNTs con cargas monotónicas la curva piezorresistiva ($\Delta R/R_0$ contra ϵ) puede mostrar un comportamiento lineal o no lineal. Así, un incremento en la deformación aumenta la distancia entre CNTs y la R se incrementa debido a la dependencia exponencial con el fenómeno de tunelamiento [76,77,80,81]. Al deformar el nanocompuesto se puede inducir una traslación y/o rotación de los CNTs que afectan los caminos conductores efectivos. De manera similar, el incremento en la distancia entre CNTs adyacentes incrementa la R del camino conductor efectivo. Además el cambio en la configuración de los CNTs debido a la deformación puede inducir la formación o destrucción de nuevos caminos conductores [82] lo cual contribuye al cambio en R del nanocompuesto. Rahman y Servati [81] demostraron mediante un modelo numérico que para una baja concentración de CNTs cercana al límite percolativo, el cambio en la distancia entre CNTs (efecto túnel) domina la σ_e y lleva a incrementos exponenciales de R (piezorresistividad). Otros estudios experimentales han corroborado, de manera similar, este hecho [72,83]. Gong et al. [69], a través de estudios numéricos, sugirieron que los polímeros con una relación de Poisson baja serían buenas opciones para alcanzar un alta sensibilidad piezorresistiva en nanocompuestos con CNTs dado que a tensión una baja relación de Poisson resulta en bajas deformaciones transversales a compresión, lo cual se espera reduzca R .

Para materiales elastoméricos cargados a tensión, cuando el material alcanza un valor crítico de deformación la separación entre CNTs es tan grande que la red conductora se rompe y la σ_e regresa a ser del orden de materiales aislantes ($< 1 \times 10^{-10}$ S/m). Este comportamiento es comúnmente llamado “depercolación” eléctrica [84].

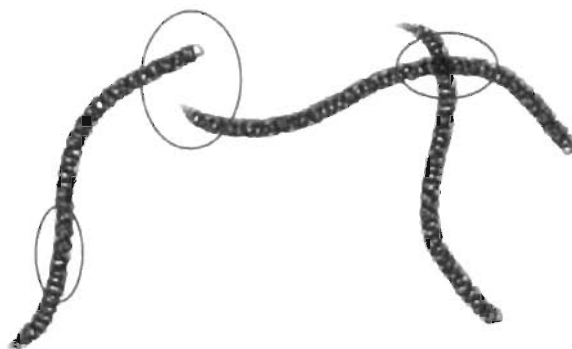


Fig. 1.8. Mecanismos que contribuyen a la resistencia eléctrica de una red de CNTs.

El comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga es importante para evaluar el uso potencial de nanocompuesto a base de CNTs y polímeros como sensores de deformación flexibles bajo estímulos de carga dinámica, para aplicaciones como sensores de presión y deformación. Knite et al. [85] estudiaron el comportamiento piezorresistivo de nanocompuestos MWCNT/polisopreno y encontraron una recuperación parcial de R , la cual fue explicada debido a la estructura enredada de los MWCNTs y la alta rigidez de los MWCNTs. Pham et al. [86] observaron una respuesta reversible de R en nanocompuestos MWCNT/polimetilmetacrilato con 3%, 6% y 8% en peso (p/p). Ciselli et al. [87] estudiaron el comportamiento piezorresistivo bajo cargas cíclicas ($\varepsilon = 5\%$ y 10%) en nanocompuestos MWCNT/caucho etileno-propileno-dieno y encontraron que la σ_e del material presenta una parte reversible debida a la piezorresistividad, y una irreversible atribuida a un daño de la interfase CNT/polímero. De manera similar, Zhang et al. [88] estudiaron la respuesta piezorresistiva bajo cargas cíclicas de MWCNT/SPUs y encontraron que a $\varepsilon = 5\%$ la R presenta una buena recuperación y reproducibilidad después de varios ciclos. Sin embargo, cuando se usaron deformaciones mayores (10% y 30%) solamente una parte de la R se recuperaba y un doble pico aparecía durante el ciclo de carga-descarga. Este comportamiento fue atribuido a fenómenos competitivos, tales como la formación y destrucción de las redes de CNTs durante las cargas cíclicas. Así, la mayoría de los nanocompuestos a base de CNTs muestran una cierta histéresis en la señal de R durante los ciclos de carga y descarga. Además, De Focatiis et al. [89] han encontrado que la relación entre piezorresistividad y la deformación de elastómeros con CNTs bajo cargas cíclicas también depende de la deformación aplicada previa al ensayo mecánico, presentando un fenómeno de memoria similar al comportamiento mecánico de nanocompuestos con elastómeros.

1.4. Propiedades mecánicas y eléctricas de poliuretanos segmentados modificados con nanotubos de carbono

En nanocompuestos CNT/SPU el tipo de CNT y su modificación superficial junto con el contenido y tipo de SR pueden tener una gran influencia en la morfología y la formación de la

red conductora, y por tanto, en las propiedades mecánicas y eléctricas del material. Típicamente, en nanocompuestos a base de SPUs, la adición de CNTs modifica su módulo elástico (E), esfuerzo último y deformación última. El efecto de refuerzo de los nanocompuestos CNT/SPU con respecto a SPUs sin CNTs puede ser explicado en términos de la rigidez y resistencia mecánica de los CNTs y la orientación de los distintos tipos de segmentos en los SPUs. Por ejemplo, algunos estudios han encontrado un aumento de 2 a 10 veces los valores del módulo elástico y el esfuerzo último en películas delgadas de MWCNTs y SPUs respecto al polímero solo [90-92]. El tipo de CNTs puede influir en el efecto de refuerzo mecánico en nanocompuestos CNT/SPU. Por ejemplo, Bautista et. al. [22] encontraron que dicho efecto es más pronunciado al usar MWCNTs que SWCNTs. Típicamente, a bajas concentraciones de CNTs el esfuerzo último se incrementa pero después de cierta concentración de CNTs este parámetro disminuye, lo cual es atribuido principalmente a la formación de agregados que actúan como concentradores de esfuerzo [92,93]. Por ejemplo, Karabanova et al. [93] mostraron que incluso a una baja concentración de MWCNTs oxidados (0.01 - 0.25 % p/p), los MWCNTs perturban severamente los dominios de segmentos rígidos y flexibles. Además, al incrementarse la concentración del relleno los MWCNTs comienzan a aglomerarse causando un drástico cambio en las propiedades mecánicas. Russo et al. [94] encontraron que los SPUs a base de poliéter a una baja concentración de MWCNTs (0.2% a 1% p/p) presentan un efecto de refuerzo mecánico con una reducción en la deformación última. Sin embargo a partir del 0.5% p/p de CNTs el efecto de refuerzo disminuye. En pruebas de tensión a altas deformaciones ($\epsilon > 100\%$) la matriz puede tener una mayor contribución en el comportamiento mecánico de los nanocompuestos CNT/SPU, como lo demuestran Koerner et al. [95] a través de difracción de rayos X *in situ* durante la deformación.

La adición de grupos de funcionales sobre la superficie de los CNTs puede mejorar las interacciones interfaciales con el polímero y por lo tanto mejorar sus propiedades mecánicas. Gu et al. [96] estudiaron el comportamiento de CNTs prístinos y oxidados en SPUs utilizando un SPU comercial a base de un poliéter (Desmopan®). Ellos encontraron que el uso de CNTs oxidados presenta mejores propiedades mecánicas del nanocompuesto dadas la mejor dispersión y mejor enlace interfacial entre los CNTs y los SPUs. Además los nanocompuestos con CNTs oxidados preparados por Gu et al. mostraron una alta resistencia mecánica ($\sigma_u \sim 27$ MPa) y deformación última ($\epsilon_u \sim 900\%$) comparada con los nanocompuestos fabricados con CNTs prístinos ($\sigma_u \sim 24$ MPa y $\epsilon_u \sim 600\%$).

El contenido de SR y la concentración de CNTs también contribuyen a modificar el comportamiento mecánico de los SPUs. Por ejemplo, Appel et al. [97] prepararon nanocompuestos de MWCNT/SPU a base de polióxido de propilendiol/polióxido de propilentiol, 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI) y 1,4-butanodiol con varios contenidos de SR (23%, 29% y

33%) y 2% p/p de MWCNTs. Ellos encontraron que el módulo elástico y la resistencia a la tensión se incrementan con el incremento de SR, mientras que la deformación última disminuye después de la incorporación de MWCNTs. Barick y Tripathy [98] encontraron que la incorporación de MWCNTs oxidados en SPUs comerciales (Tecoflex®) mejora las propiedades mecánicas pero a partir de cierta concentración de MWCNTs la resistencia a tensión disminuye debido a la formación de agregados de MWCNTs. De manera similar, en el trabajo de Bautista et al. [92] sobre nanocompuestos con MWCNT/SPU también se encontró una concentración de MWCNTs (8% p/p) a la cual la matriz de SPU es reforzada efectivamente. Madkour et al. [99] prepararon nanocompuestos a base de SPUs con un SR cristalizable (MDI-etilenglicol) con 0.1% p/p y 1% p/p MWCNT obteniendo también decrementos en σ_u y ϵ_u al llegar al 1% p/p.

La histéresis mecánica en SPUs y nanocompuestos de CNT/SPU es resultado de las pérdidas de energía, las cuales ocurren en el polímero mientras estos se deforman y contraen de manera repetitiva. Así la histéresis mecánica es típicamente alta en este tipo de materiales y resulta de la perturbación de los dominios de segmentos rígidos y flexibles. En este sentido, el confinamiento de las cadenas de segmentos flexibles entre los CNTs evita el deslizamiento entre cadenas y por tanto pudiera preservar la organización de los SR, con la consecuente reducción de la histéresis mecánica. Sin embargo, al incrementarse la concentración de CNTs, éstos se aglomeran dejando más espacio disponible para que las cadenas se reacomoden, lo cual promovería un incremento en la histéresis mecánica. Por ejemplo, Madkour et al. [99] encontraron de manera experimental una disminución de la histéresis mecánica en nanocompuestos con 0.5% p/p MWCNT con respecto al SPU sin MWCNTs, pero al incrementarse el contenido de MWCNT (1% p/p) la histéresis mecánica se incrementó también a valores cercanos al del SPU sin MWCNTs. Este comportamiento fue corroborado por dinámica molecular.

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos con CNTs y SPUs, al igual que con otros polímeros, depende del procesamiento, tipo nanotubo de carbono, relación de aspecto y grado de funcionalización [22,93,100-102]. Además, una buena interacción entre los CNTs y los SPUs puede reducir el límite de percolación eléctrica. Por ejemplo, para compuestos con MWCNTs con grupos amino y SPUs se ha encontrado el límite percolativo en valores de 0.35% p/p. Bautista et al. [92] encontraron que la σ_e en nanocompuestos MWCNT/SPU a base de PTMEG alcanza valores de $\sim 10^{-4}$ S/m para nanocompuestos con 6% p/p de MWCNT. La naturaleza y el contenido de SR también afecta la σ_e . Por ejemplo, Yun et al. [103] compararon el efecto de SR cristalizables y no cristalizables sobre la σ_e de nanocompuestos MWCNT/SPU. Ellos sugirieron que MWCNTs con injertos de SPU se dispersaban mejor en SR cristalizables mientras que los SR no cristalizables formaban agregados de MWCNTs, los cuales permiten alcanzar límites percolativos bajos en comparación con los SR cristalizables. Fernández-d'Arlas et al. [104]

encontraron el límite percolativo a 4% p/p MWCNT en nanocompuestos a base de policaprolactona /policarbonato, 1,6-hexametilen diisocianato y BD. En los nanocompuestos MWCNT/SPU a base de poliéster (Morthane®) preparados por Koerner et al. [95], el límite percolativo fue bajo (0.9 % p/p) debido a la dispersión de los MWCNTs. Slobodian et al. [105] estudiaron el comportamiento de un compuesto a base de una capa de MWCNTs sobre una matriz de SPU con una conductividad eléctrica de 1.19×10^3 S/m. Fan et al. [106] elaboraron fibras de SPUs recubiertas con MWCNTs que pueden alcanzar valores de conductividad eléctrica de hasta 10^{-2} S/m con un contenido de 0.8% p/p de MWCNT. Además, se encontró que la conductividad eléctrica de las fibras de estos compuestos depende de la viscosidad del polímero, tiempo y temperatura [107]. Así, se espera que las propiedades mecánicas y eléctricas de este tipo de materiales compuestos tenga una gran influencia en el comportamiento piezorresistivo del mismo, tanto ante cargas monotónicas como ante ciclos de carga y descarga.

1.5. Propiedades piezorresistivas de poliuretanos de segmentados modificados con nanotubos de carbono

El comportamiento piezorresistivo de nanocompuestos a base de CNTs y SPUs depende del tipo de nanotubo de carbono usado [98,103,108,109], las propiedades eléctricas tanto del relleno como la matriz polimérica [71,110,111] y del comportamiento mecánico del compuesto [92,95,101,105,112]. Zhang et al. [7] estudiaron nanocompuestos CNT/SPU y encontraron una relación exponencial (independientemente de la concentración de CNTs, a 0.5% a 1% p/p) entre R y ε . Esta relación exponencial fue explicada a través de la variación en la distancia entre CNTs con la deformación, usando el modelo de tunelamiento inducido por fluctuaciones [78]. Además, ellos concluyeron que en el intervalo de 5% a 80% de deformación el fenómeno piezorresistivo es dominado por el fenómeno de tunelamiento, mientras que por debajo de 5% de deformación la modificación de la red conductora es el factor dominante. La sensibilidad piezorresistiva ($\Delta R/\varepsilon R_0$) a tensión es un parámetro importante que permite cuantificar este fenómeno de acoplamiento. De acuerdo a algunos estudios [7,88,92] el incremento en la concentración de CNTs reduce la sensibilidad piezorresistiva (o sensibilidad a la deformación). Por ejemplo, Bautista et al. [92] obtuvieron un $\Delta R/\varepsilon R_0 \sim 48$ a $\varepsilon = 10\%$ con 6% p/p de MWCNTs y $\Delta R/\varepsilon R_0 \sim 4$ a $\varepsilon = 10\%$ con 10% p/p en nanocompuestos MWCNT/SPU. El comportamiento piezorresistivo también puede ser afectado por los grupo funcionales presentes en los CNTs [7,113,114].

En una aplicación práctica para el monitoreo de la deformación, un nanocompuesto de CNTs requiere cierta reversibilidad ante los procesos de carga y descarga mecánica. La respuesta piezorresistiva de MWCNT/SPU bajo ciclos de carga-descarga puede depender del nivel de

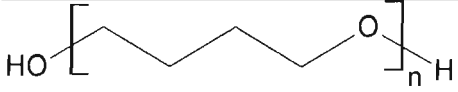
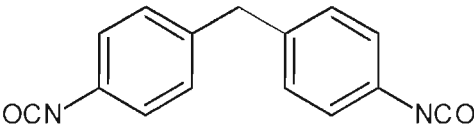
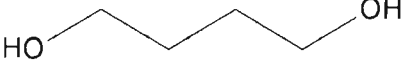
deformación alcanzado en el ciclo, la velocidad de deformación y el número de ciclos [88,89,101,107]. Por ejemplo Zhang et al. [88] encontraron que en nanocompuestos MWCNT/SPU a una deformación de 5% R presenta una buena recuperación después de 10 ciclos. Sin embargo, cuando aplicaron deformaciones mayores ($\varepsilon = 10\%, 15\%$ y 30%), solo una parte de la R fue recuperada. De Focatiis et al. [89] observaron que el estiramiento previo a una prueba cíclica influye fuertemente en el comportamiento piezorresistivo en nanocompuestos MWCNT/SPU. Esto se asoció a las diversas formas de daño o fenómenos irreversibles que ocurren en la red de CNTs sugiriendo su capacidad de ser usado en un sensor de deformación que recuerda la máxima deformación a la que fue expuesto. En algunos estudios [88,89,105-107] bajo carga y descarga se han reportado que la R incrementa con el incremento de la deformación aplicada pero después de cierta deformación, la R disminuye con el incremento de la deformación, dando lugar a la formación de dos picos en las curvas piezorresistivas en función del tiempo. Estos efectos puede depender del nivel de deformación aplicado [88,106] y del número de ciclos [107]. Bilotti et al. [107] observaron que al incrementarse el número de ciclos el efecto de disminución de la R con el incremento en la deformación se vuelve un mecanismo predominante. Fan et al. [106] sugirieron que el segundo pico en la curva piezorresistencia en función del tiempo puede ser debido a la histéresis en el proceso de recuperación de la red conductora de CNTs, la cual puede estar asociada a la histéresis mecánica del SPU. Así, los materiales a base de CNTs y SPUs tienen propiedades piezorresistivas adecuadas capaces de medir altas deformaciones de manera repetitiva, pero presenta también fenómenos histeréticos poco comprendidos e interesantes por estudiar.

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para la síntesis del poliuretano segmentado (SPU por sus siglas en inglés) se utilizó un macrodiol, politetrametilén glicol éter (PTMEG) con un peso molecular promedio en número ($\overline{M}$) de 2000 g/mol de BASF (Texas, EUA). Además se utilizó 4,4'-metilen bis (ciclohexil isocianato) (HMDI) como isocianato alifático y como extensor de cadena 1,4 butanodiol (BD), ambos de Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA). El catalizador empleado fue octanoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) y como disolvente se usó dimetilformamida (DMF), adquirida igualmente de Sigma-Aldrich. Las estructuras químicas de los reactivos principales utilizadas en la síntesis de SPUs se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Estructuras químicas de los reactivos utilizados en la síntesis de SPUs.

Reactivo	Estructura química
Politetrametilén glicol éter $\overline{M} = 2000$ (PTMEG)	
4,4'-metilen bis (ciclohexil isocianato) (HMDI)	
1,4 butanodiol (BD)	

Para la preparación de los nanocompuestos se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple adquiridos de "Cheap Tubes Inc" (Cambridgeport Vermont, EUA), con un largo característico de 1 a 6 μm , un diámetro interno de 4 a 6 nm y diámetro exterior de 20 a 40 nm [111,115], fabricados por deposición de vapor químico. Estos nanotubos tienen una pureza de ~95% en peso. Además se usó ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3) para la modificación superficial de los nanotubos, y cloroformo (CHCl_3) como disolvente en la preparación de nanocompuestos, todos de grado reactivo y adquiridos también de Sigma-Aldrich.

2.2. Síntesis de poliuretanos segmentados

La metodología empleada para la síntesis de SPUs se basó en trabajos anteriores del grupo de investigación del Dr. Juan Cauich [116]. La Tabla 2.2 muestra la composición molar de los poliuretanos sintetizados con 15%, 30% y 50% de contenido nominal de segmentos rígidos (SR), donde el contenido nominal de SR (en masa) se define de acuerdo a la Ec. (1.1).

En la síntesis del polímero se utilizó el método de polimerización en dos pasos (ver Fig. 2.1), mantenido una relación isocianato/hidroxilo de 1.05. La reacción química se llevó a cabo en un reactor con agitación mecánica y a una temperatura de 60° C con un flujo constante de

Tabla 2.2. Composición molar nominal de los poliuretanos segmentados sintetizados.

Etiqueta	Relación molar (moles)			Contenido nominal de SR (%)
	PTMEG	HMDI	BD	
SR15	1	1.3	0.2	15
SR30	1	2.7	1.6	30
SR50	1	6	4.7	50

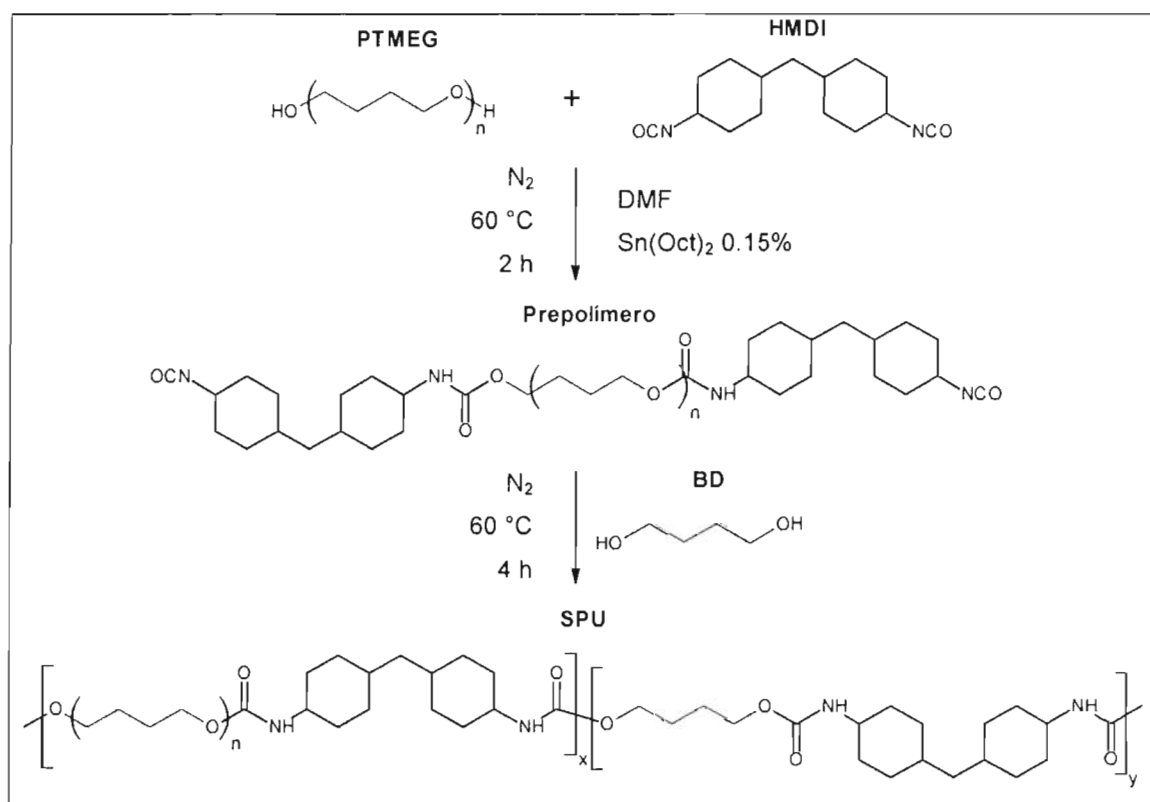


Fig. 2.1. Esquema de la síntesis de SPU.

2.3. Preparación de nanocompuestos

2.3.1. Oxidación de nanotubos de carbono

La modificación superficial de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) es importante para mejorar tanto la dispersión como las interacciones interfaciales entre los MWCNTs y el SPU. La oxidación de los MWCNTs realizada en este trabajo se basó en una metodología previamente establecida por nuestro grupo de trabajo [117], como lo muestra la Fig. 2.2. En primer lugar se prepararon soluciones individuales de H_2SO_4 al 3.0 M y HNO_3 al 3.0 M. Enseguida, estas soluciones se mezclaron para formar una solución ácida en una relación 1:1 en volumen. La suspensión de MWCNTs y ácidos diluidos se dispersó en un baño ultrasónico convencional de baja potencia (70 W y 42 kHz) durante 2 h y luego se calentó por 30 min a 60°C bajo agitación mecánica. Seguidamente la mezcla se filtró y lavó con agua destilada hasta lograr un pH de ~ 7 , y los MWCNTs oxidados se secaron en una estufa de convección por 12 h. De esta forma se agregan grupos funcionales a la superficie de los nanotubos de carbono dispersos en la solución ácida. De acuerdo a Avilés et al. [117], en la oxidación de MWCNTs con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico se generan grupos carboxílicos, hidroxilo, cetona y otros grupos que contienen oxígeno. Además pruebas de dispersión coloidal en agua, etanol y cloroformo confirmaron la presencia de los grupos funcionales, ver apéndice A.

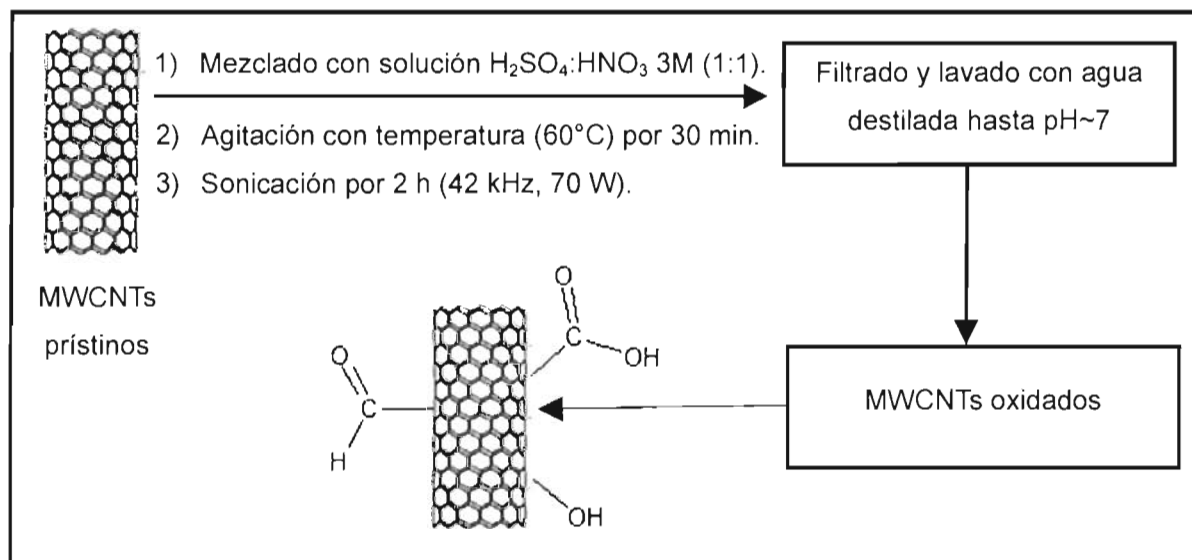


Fig. 2.2. Método de oxidación de los MWCNTs.

2.3.2. Preparación de películas delgadas

Se prepararon películas delgadas de SPUs sin MWCNTs y de nanocompuesto a base de MWCNTs y SPUs con un espesor de $130 \pm 20 \mu\text{m}$ con el método de evaporación de disolvente, de donde se obtuvieron las probetas con las dimensiones deseadas. Los nanocompuestos

fabricados con este procedimiento se muestran en la Tabla 2.3, donde por cada contenido de SR de SPU (15%, 30% y 50% SR) se fabricaron 4 películas de 12 cm x 12 cm (ver Fig. 2.3) con concentraciones de MWCNTs de 0%, 2% 4% y 6% en peso (p/p).

Tabla 2.3. Nanocompuestos MWCNT/SPU fabricados.

Nanocompuestos MWCNT/SPU	
Contenido de SR (%)	Concentración de MWCNTs (% p/p)
15	0, 2, 4, 6
30	
50	

En la fabricación de películas de nanocompuestos, Fig. 2.3, se disolvió 1 g de SPU en cloroformo por medio de agitación mecánica durante 2 h. Debido al distinto comportamiento reológico (viscosidad y peso molecular) de los SPUs para diferente contenido de SR, se usaron distintas cantidades de cloroformo para tratar de homogenizar las viscosidades en solución de los SPUs; esto es debido a que usando un volumen constante de cloroformo los SPUs con 15% SR presentan la mayor viscosidad en solución y los de 50% SR la menor.

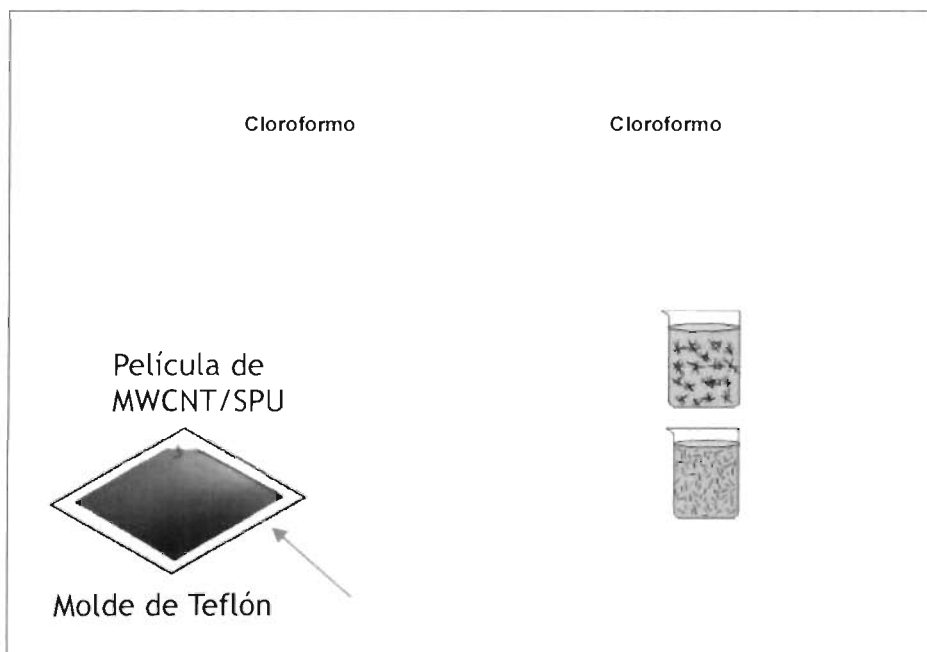


Fig. 2.3. Preparación de películas delgadas de nanocompuestos MWCNT/SPU.

En el caso de SPUs con 15% SR se usó 80 mL de cloroformo, en SPUs con 30% SR se usó 20 mL y en SPUs con 50% SR se usó 10 mL. Simultáneamente, los MWCNTs se mezclaron con cloroformo a una concentración de 2 mg/mL y se usó un baño ultrasónico (70 W y 42 kHz) durante 2 h para dispersar los MWCNTs en el disolvente. Luego se mezcló la suspensión de MWCNT/cloroformo y la solución SPU/cloroformo para formar una suspensión de MWCNT/SPU/cloroformo, la cual se dispersó en el mismo baño ultrasónico por 2 h. La suspensión MWCNT/SPU/cloroformo se depositó en una placa de teflón y se dejó evaporar el disolvente durante 24 h, siendo este tiempo suficiente para formar la película delgada sólida. Con el objetivo de obtener películas con un espesor y superficie homogénea, la placa de Teflón con la disolución de SPU fue cubierta, lo cual permitió una evaporación homogénea del disolvente durante las 24 h de secado. En el caso de la preparación de películas delgadas de SPU sin MWCNTs el procedimiento y las cantidades fueron los mismos con excepción de que se omitió el uso del baño ultrasónico.

2.4. Caracterización de poliuretanos y nanocompuestos

2.4.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en su modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) fue utilizada para identificar grupos funcionales e investigar la composición de los SPUs y sus nanocompuestos. Los espectros de infrarrojo de películas delgadas de cada nanocompuesto se obtuvieron al promediar 100 barridos en el intervalo espectral de $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} empleando un espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet 8700 y un cristal de Germanio. Cada película se analizó 3 veces (misma muestra). Todos los espectros tanto de SPUs como de nanocompuestos fueron normalizados con la banda de amida II, correspondiente a las vibraciones de estiramiento de carbonilo y flexión de NH localizada a 1531 cm^{-1} , lo cual permitió comparar los distintos espectros infrarrojos.

2.4.2. Resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13

Para el análisis por resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 (RMN- ^1H y RMN- ^{13}C) los SPUs (sin MWCNTs) se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl_3) a una concentración de 10 mg/mL y se filtraron para obtener una solución homogénea que fue colocada en tubo de muestra. Se usó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna para calibrar el desplazamiento químico (δ). El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro Varian/Agilent a 600 MHz y se usaron los mismos tubos de muestras para obtener tanto los espectros de RMN- ^1H como RMN- ^{13}C de SPUs. En los espectros de RMN- ^1H se usó una frecuencia de 600 MHz y se promediaron 64 barridos, mientras que en los espectros de RMN- ^{13}C se usó una frecuencia de 150 MHz y se promediaron 5,000 barridos. En ambos casos la temperatura de la prueba fue 26°C .

El contenido de SR en los SPUs fue calculado a partir de los espectros de RMN-¹H de PTMEG y SPUs usando las integrales normalizadas (área bajo la curva) de las señales de protones de metileno asociados a los grupos hidroxilo (I_h) y éter (I_a) en el espectro de PTMEG; las señales del protón de metino de la parte del HMDI (I_c) y la señal de los protones de metilenos adyacentes al uretano provenientes del PTMEG y BD ($I_{a'}$). Así, el número de unidades repetitivas en PTMEG (n), las masas de PTMEG (m_{PTMEG}), HMDI (m_{HMDI}) y BD (m_{BD}), y el contenido de SR se calcularon como [118],

$$n = \frac{I_a}{I_h} \quad (2.1a)$$

$$m_{PTMEG} = \frac{M_{PTMEG} I_{a'}}{2n} \quad (2.1b)$$

$$m_{HMDI} = M_{HMDI} I_c \quad (2.1c)$$

$$m_{BD} = M_{BD} \left(I_c - \frac{I_{a'}}{2n} \right) \quad (2.1d)$$

$$\text{Contenido de SR} = \frac{m_{HMDI} + m_{BD}}{m_{PTMEG} + m_{HMDI} + m_{BD}} \quad (2.1e)$$

donde el peso molecular del PTMEG (M_{PTMEG}) es 2000 g/mol¹, el de HMDI (M_{HMDI}) es 262.35 g/mol y el de BD (M_{BD}) es 90.12 g/mol. El procedimiento propuesto asume que todos los hidroxilos terminales tanto del BD y PTMEG formaron enlaces de tipo uretano con el HMDI excluyendo las reacciones secundarias (ureas, biureas, alofanatos, etc) [8].

2.4.3. Análisis termogravimétrico

Las temperaturas de degradación de los SPUs fueron determinadas usando un equipo TGA-7 Perkin-Elmer. Para el análisis, se calentaron 10 mg de SPUs desde 45 °C hasta 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de descomposición se reportaron como los máximos de la curva de derivada de masa residual contra temperatura.

2.4.4. Cromatografía por exclusión de tamaños

La distribución de pesos moleculares de los SPUs fue determinada por cromatografía de exclusión de tamaños. Se usó un cromatógrafo de permeación en gel (GPC Agilent 1100) equipado con 2 columnas (Zorbax PSM 60S y Zorbax PSM 1000S) y un detector de índice de refracción. Como eluyente se utilizó DMF con un flujo de 1 mL/min a 50 °C. Las muestras tuvieron una concentración de 5 mg/mL en DMF. La curva de calibración se obtuvo con estándares de poliestireno (1 mg/mL en DMF) en el intervalo de 580 a 179,800 g/mol.

2.4.5. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de 1 cm² de películas delgadas de SPUs y nanocompuestos se obtuvieron con un difractómetro Siemens D5000. La fuente de radiación

usada fue radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$) con un paso de 0.04° cada 6 s en el intervalo de $5^\circ - 60^\circ$. Los datos de difracción de rayos X fueron corregidos para eliminar el portamuestras ($2\theta = 12.4^\circ$) y la línea base, ajustándola a un polinomio de quinto orden. Se hizo una deconvolución del pico a $2\theta = 19.3^\circ$ (correspondiente al polímero) y del pico a $2\theta = 25.8^\circ$ (correspondiente a los MWCNTs) en el caso de nanocompuestos usando un ajuste de picos de tipo Pearson VII [119,120]. La intensidad máxima del pico (I) a $2\theta = 19.3^\circ$ fue dividida entre el ancho a la altura media (FWHM) para calcular el parámetro I/FWHM , el cual fue utilizado para comparar de modo relativo la cristalinidad de las muestras poliméricas.

2.4.6. Microscopía electrónica de barrido

Se tomaron micrografías de películas delgadas de nanocompuestos con un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS 6360LV utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Se observó la sección transversal de muestras fracturadas después de ser sumergidas en nitrógeno líquido. Las muestras se observaron sin recubierto metálico previo debido a la alta conductividad eléctrica de nanocompuestos.

2.4.7. Medición de conductividad eléctrica

La metodología utilizada para la medición de la conductividad eléctrica volumétrica (σ_e) en nanocompuestos consistió en cortar tiras de películas delgadas de 30 mm de largo, 10 mm de ancho y el espesor dado de la película ($\sim 130 \mu\text{m}$), ver Fig. 2.4a. La resistencia eléctrica (R) de los nanocompuestos se obtuvo al promediar 3 muestras de la misma formulación, las cuales fueron medidas con un multímetro Fluke 289 (para $R < 500 \text{ M}\Omega$) o un electrómetro Keithley 6517B (para $R > 500 \text{ M}\Omega$) usando la técnica de dos puntas. Los electrodos fueron definidos por 2 mm de pintura de plata en los extremos, obteniendo un largo efectivo de probeta (L_e) de 26 mm. La conductividad eléctrica fue entonces calculada por medio de,

$$\sigma_e = \frac{L_e}{RA} \quad (2.2)$$

donde A es el área de la sección transversal de la muestra.

Debido al carácter no conductor de los SPU's sin MWCNTs, la alta conductividad eléctrica de estos fue medida con el Keithley 6517B y un accesorio modelo 8009 diseñado para este tipo de pruebas. Este accesorio funciona como una jaula de Faraday y evita corrientes parásitas en mediciones de alta R . Se midió la R de muestras con geometría de oblea, de 70 mm de diámetro (D), Fig. 2.4b. Así, este método utiliza la Ec.(2.6) para hallar σ_e pero con L_e representando el espesor de la oblea y A el área efectiva de los electrodos del accesorio en esta configuración ($A = \pi D^2/4$, si se asume que el diámetro efectivo de la muestra y el de los electrodos son iguales).

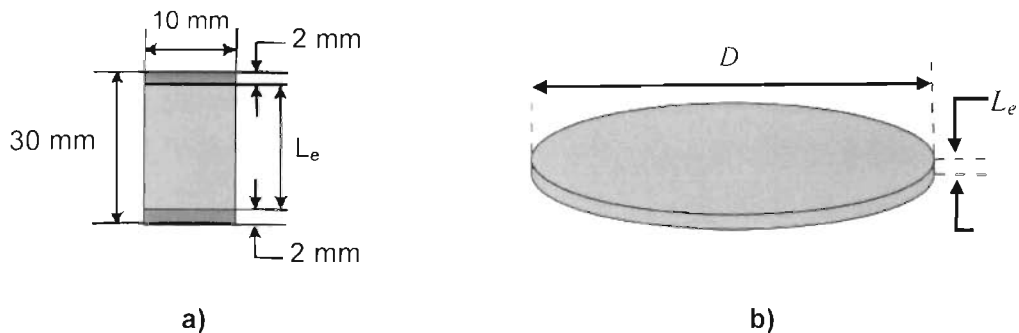


Fig. 2.4. Geometría y dimensiones de las muestras usadas para la determinación de la conductividad eléctrica. a) Para nanocompuestos, b) para SPUs.

2.4.8. Comportamiento mecánico y piezorresistivo bajo carga monotónica

Se realizaron pruebas de tensión ante carga monotónica adquiriendo de manera simultánea la señal de resistencia eléctrica (ensayo piezorresistivo), ver Fig. 2.5a. En estos ensayos se usaron probetas rectangulares de 70 mm de largo y 10 mm de ancho con un espesor nominal de 130 μm , Fig. 2.5b. Se colocaron 10 mm de cinta adhesiva en cada extremo de las probetas para evitar su deslizamiento de las mordazas, definiendo una longitud de ensayo (L_m) de 50 mm. Los electrodos fueron definidos utilizando líneas de 2 mm de ancho de pintura de plata separadas una distancia $L_e = 15$ mm, como se muestra en la Fig. 2.5b.

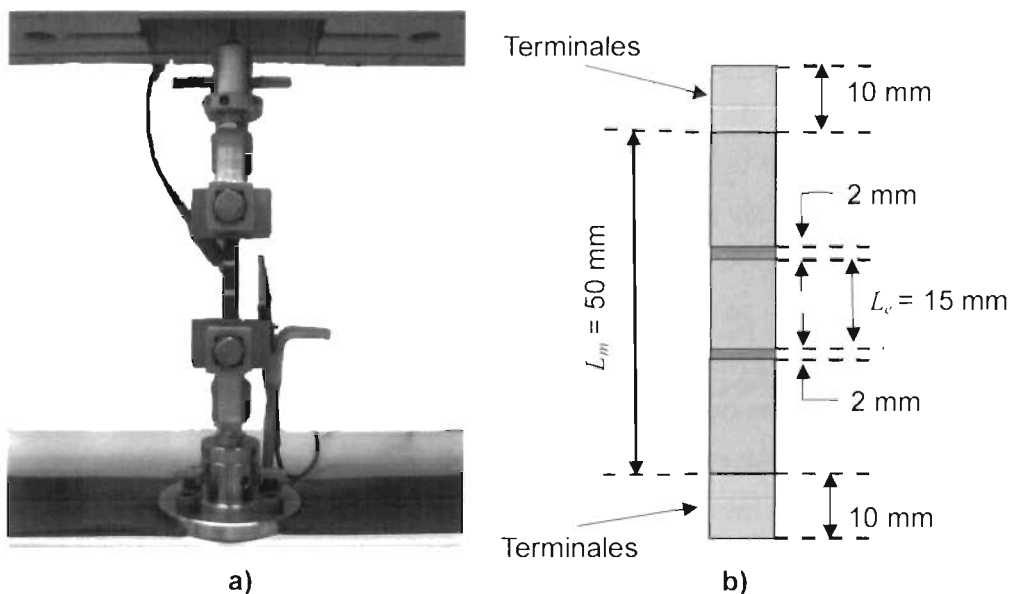


Fig. 2.5. Montaje experimental para los ensayos mecánicos y piezorresistivos. a) Montaje en la máquina de pruebas universales, b) dimensiones de las muestras.

Se ensayaron las probetas con una rapidez de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min en una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X utilizando una celda de carga de 100 N. El módulo secante al 10 % de deformación (E_{10}), el esfuerzo máximo (σ_u) y la deformación máxima (ϵ_u) se calcularon promediando 5 probetas ensayadas.

Dado que la resistencia eléctrica (R) de los nanocompuestos es función de la deformación unitaria (ε), y como los valores de deformación alcanzados pueden ser varias veces la longitud original de la muestra (L_m), los cambios en R alcanzados en algunos ensayos fueron varios órdenes de magnitud mayores que la resistencia eléctrica inicial (R_0). Por lo tanto, la resistencia eléctrica de las probetas se midió con un multímetro Fluke 289 ($R \leq 500 \text{ M}\Omega$) y/o un electrómetro Keithley 6517B ($R > 500 \text{ M}\Omega$). En algunos casos, estas grandes variaciones de R requirieron el uso secuencial de ambos instrumentos durante las pruebas a tensión, lo cual fue logrado por un sistema de adquisición de datos y un interruptor específicamente diseñados para ésta aplicación. En el caso de las probetas de SPU sin MWCNTs solo se realizaron pruebas a tensión, debido a su alta resistencia eléctrica ($R > \text{T}\Omega$). Se reportan las curvas de esfuerzo (σ) contra deformación unitaria (ε) y las curvas del cambio relativo en R ($\Delta R/R_0$) contra ε . Además, como parámetro de sensibilidad piezorresistiva, se calculó $\Delta R/\varepsilon R_0$ para $\varepsilon = 10\%$, 50% y 100% .

2.4.9. Comportamiento mecánico y piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga

Probetas con la misma geometría que las presentadas en la Fig. 2.5 fueron sometidas a 10 ciclos de carga y descarga mecánica midiendo simultáneamente la resistencia eléctrica (R), con la finalidad de estudiar el comportamiento piezorresistivo ante carga cíclica. Para este fin, la señal de carga y desplazamiento de la máquina de pruebas universales fue acoplada nuevamente al multímetro Fluke 289 ($R \leq 500 \text{ M}\Omega$) o al electrómetro Keithley 6517B, dependiendo de la R_0 del material. Se registró la respuesta mecánica y piezorresistiva de manera simultánea. Se utilizó la celda de carga de 100 N y se hicieron 10 ciclos de carga hasta $\varepsilon = 10 \%$, utilizando una velocidad de cabezal de 5 mm/min. Para ello, se aplicó un carga de tensión hasta $\varepsilon = 10\%$ e inmediatamente alcanzando este valor se regresó el cabezal hasta la posición original, repitiendo esto 10 veces. Como en el caso de carga monotónica, solamente la respuesta mecánica se registró en las muestras de SPU sin MWCNTs.

Con la finalidad de investigar la histéresis mecánica y piezorresistiva se definieron parámetros para la cuantificación de este comportamiento, basados en las curvas experimentales de carga y descarga como se esquematiza en la Fig. 2.6. Los parámetros calculados de este modo fueron la histéresis mecánica (H_M) y la histéresis piezorresistiva (H_P). Tanto la H_M como H_P se cuantificaron de modo similar como,

$$H_i = \frac{|A_C - A_D|}{A_C} \quad (2.3)$$

donde $i = M$ (mecánica) o P (piezorresistiva), A_C es el área bajo la curva de carga, A_D es el área bajo la curva de descarga y $|A_C - A_D|$ es el valor absoluto de la diferencia de áreas entre la curva de carga y la de descarga, como lo muestra esquemáticamente la Fig. 2.6.

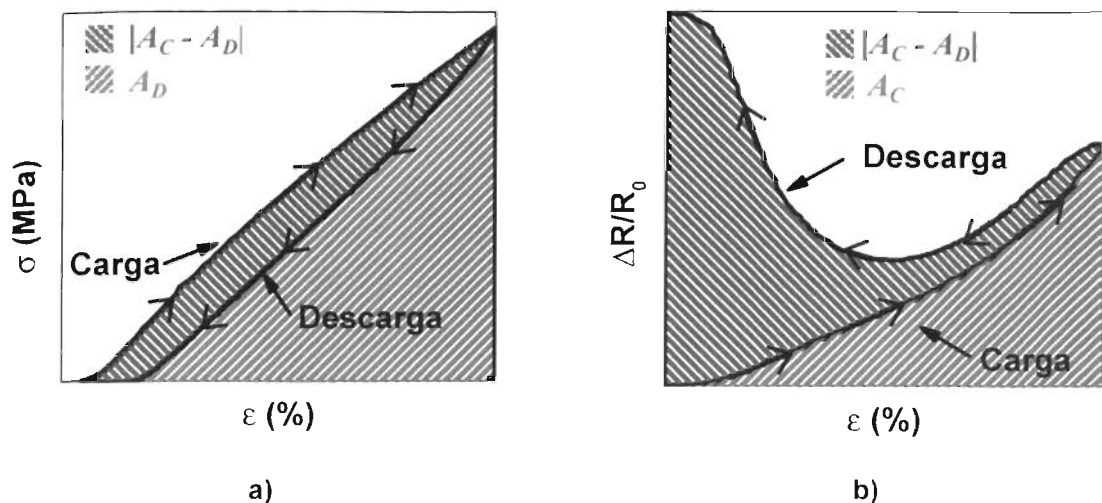


Fig. 2.6. Representación esquemática de la cuantificación de la histéresis utilizada. a) Histéresis mecánica (H_M), b) histéresis piezorresistiva (H_P).

La histéresis cuantificada por medio del parámetro H_i de la Ec. (2.3) es una función de trayectoria. Un parámetro adicional utilizado en este trabajo para cuantificar el cambio irreversible de resistencia eléctrica en las pruebas piezorresistivas después de un ciclo de carga-descarga es un parámetro que solo depende de los valores de R antes (R_i) y después (R_u) del ciclo de carga, es decir, una función de punto, ver Fig. 2.7. Este parámetro fue definido como la "resistencia eléctrica residual" (R_r) y se expresa como el cambio en R después del ciclo de carga dividida entre el cambio en R en la carga, es decir,

$$R_r = \frac{R_u - R_i}{R_L - R_i} \quad (2.4)$$

donde R_L es el valor de la R obtenido cuando se alcanza la máxima elongación durante el ciclo ($\epsilon = 10\%$).

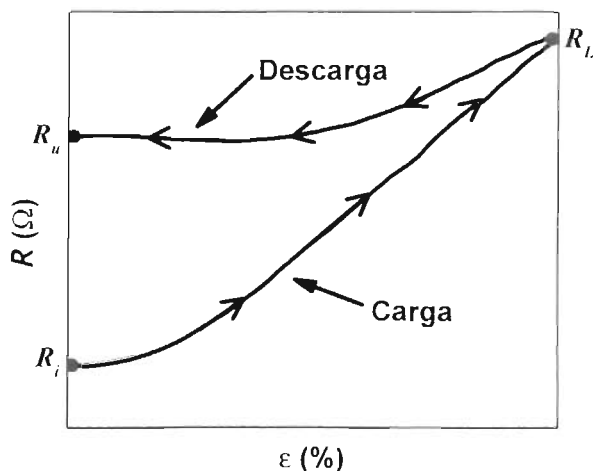


Fig. 2.7. Cuantificación de la resistencia eléctrica residual (R_r).

Así, el parámetro R_r es una función de punto que auxilia a describir el comportamiento piezorresistivo en los ciclos de carga y descarga de acuerdo a la interpretación de la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Interpretación de los valores numéricos de R_r .

Valor numérico de R_r	Interpretación
< 0	Reducción de R . Presencia de histéresis
= 0	Recuperación completa de la R . Ausencia de histéresis
> 0	Incremento de R . Presencia de histéresis

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica de poliuretanos segmentados

3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de los SPUs sintetizados con 15%, 30% y 50% de contenido de SR se muestran en la Fig. 3.1a. En estos espectros se encuentran las bandas características del grupo uretano como son las banda de estiramiento N–H libre a $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ y asociado por puentes de hidrógeno a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$, el estiramiento del grupo carbonilo de $1715\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ y la vibración conjugada de flexión de N–H y estiramiento de C–N a $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ [121,122]. A $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las vibraciones de estiramiento C–O–C del alcoxi (o éter) de uretano [123]. Las bandas correspondientes al segmento flexible incluyen los estiramientos asimétrico ($\sim 2930\text{ cm}^{-1}$) y simétrico ($\sim 2860\text{ cm}^{-1}$) de C–H. La vibración a $\sim 2790\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento de grupos metilenos unidos al oxígeno del éter. A $\sim 1114\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de estiramiento antisimétrico C–O–C del éter [124]. La ausencia de la banda a $\sim 2273\text{ cm}^{-1}$ o 2266 cm^{-1} indica la reacción completa de todos los grupos isocianato. Con estas bandas se demuestra una síntesis satisfactoria de los SPUs. Los espectros de los SPUs fueron normalizados con respecto a la banda correspondiente a $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ (vibración conjugada de flexión de N–H y estiramiento de C–N) para comparar el cambio en sus intensidades. Las bandas en las regiones de NH, Fig. 3.1b, ($3600\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$) y carbonilo, Fig. 3.1c, ($1800\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$) proporcionan información sobre las interacciones por puentes de hidrógeno entre los SR. Las interacciones entre los segmentos rígidos y flexibles se pueden observar en la región de estiramiento C–O–C, Fig. 3.1d ($1200\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$). Las interacciones por puentes de hidrógeno están estrechamente relacionadas con la separación de fases en los SPUs. Así el cambio en el contenido de SR puede afectar la separación de fases en los SPUs, la cual es la responsable del comportamiento mecánico, entre otras propiedades [31,125-127].

En la región de NH (ver figura interna en la Fig. 3.1b) la banda más intensa ($\sim 3320\text{ cm}^{-1}$) es asignada a las vibraciones de estiramiento de NH asociados por puentes de hidrógeno con carbonilos de uretano (interacciones entre los SR). La banda adicional a $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de estiramiento de NH libre. En algunos trabajos se ha asignado una banda a $\sim 3275\text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones de NH asociadas por puentes de hidrógeno con el oxígeno del éter (interacciones entre los SR y segmento flexible) [128]. Sin embargo en los SPUs sintetizados no se encontró esta banda, sugiriendo que las interacciones entre los SR por puente de hidrógeno son predominantes en todos los SPUs sintetizados. Este resultado es similar a otros estudios con SPUs a partir de poliéter [129].

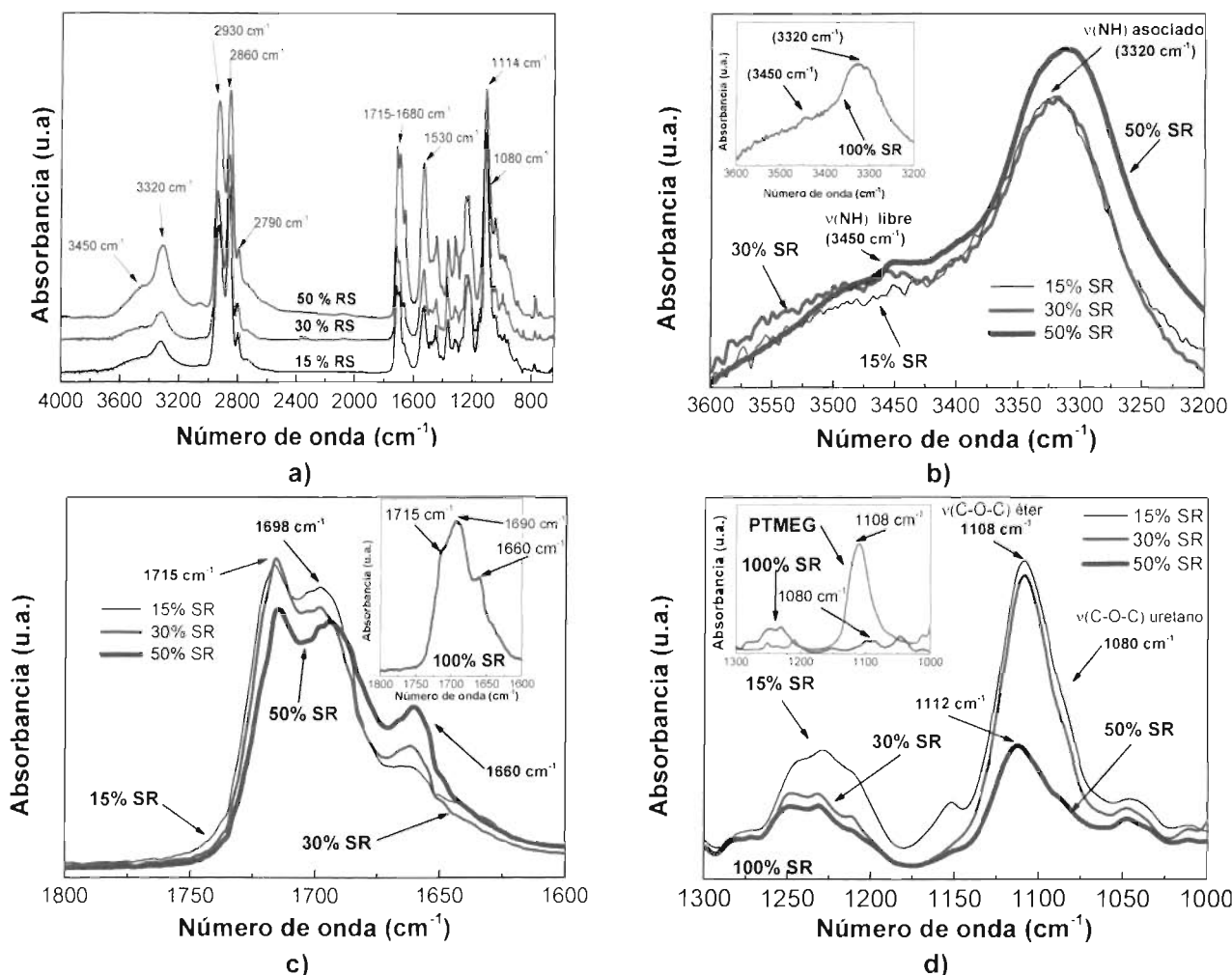


Fig. 3.1. Espectros de infrarrojo de SPUs sintetizados con 15%, 30% y 50% de contenido de SR. a) Espectro completo, b) región del NH, c) región de carbonilo, y d) región C–O–C.

Los espectros de infrarrojo de SPUs con 15%, 30% y 50% en la región del carbonilo se presentan en la Fig. 3.1c, en donde se observan tres bandas. La banda a $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ se asignó a las vibraciones de carbonilo fuertemente asociado por puentes de hidrógeno ($\nu(\text{C}=\text{O})$ uretano asociado ordenado) [130,131], dado que su intensidad se incrementa con el incremento de SR. La banda a $\sim 1698\text{ cm}^{-1}$ se asignó a las vibraciones de carbonilo débilmente asociado por puentes de hidrógeno ($\nu(\text{C}=\text{O})$ uretano asociado desordenado) [132,133] y la banda de carbonilo no asociado por puentes de hidrógeno ($\nu(\text{C}=\text{O})$ uretano libre) se asignó a $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ [133,134]. Estas dos últimas bandas disminuyen su intensidad con el incremento de SR. El espectro de FTIR de un poliuretano con 100% SR (figura interna de la Fig. 3.1c) se añadió para elucidar el origen de las 3 bandas encontradas en la región del carbonilo. En este poliuretano la banda intensa a $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ y la banda traslapada a $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ corroboran la presencia de enlaces carbonilo asociados por puentes de hidrógeno (ordenado y desordenado) dado que en este poliuretano se forman preferentemente enlaces interuretano por puentes de hidrógeno

[135]. La presencia de dos bandas ($\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$) en el poliuretano con 100% SR es probablemente debido a los isómeros (trans-trans, trans-cis y cis-cis) de HMDI que influyen en el grado de empaquetamiento y organización de los SR [136]. Esta asignación es similar a la propuesta por Yilgör et al. [137], quienes asignaron la banda a $\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ a carbonilos asociados ordenados y a $\sim 1698\text{ cm}^{-1}$ a carbonilos asociados desordenados en un poliuretano con HMDI-BD (100% SR). El corrimiento de la banda de $\nu(\text{C=O})$ uretano asociado desordenado hacia frecuencias menores con el aumento de los SR indica un debilitamiento de este enlace debido a la presencia de puentes de hidrógeno, corroborando las interacciones entre los SR. En la Fig. 3.1d se observa un corrimiento en la banda de estiramiento C–O–C ($\sim 1114\text{ cm}^{-1}$) hacia frecuencias mayores con el incremento de los SR, lo cual sugiere mayores interacciones por puentes de hidrógeno entre los segmentos flexibles y rígidos cuando el contenido de SR es alto. La figura interna de la Fig. 3.1d muestra el espectro de PTMEG y un poliuretano con 100% SR. A partir de estos espectros se corrobora que el cambio en frecuencia observado es debido a las interacciones por puentes de hidrógeno. Así, los resultados de FTIR de los SPU con 15%, 30% y 50% SR sugieren que las interacciones entre los SR son predominantes apuntando hacia una alta separación de fases entre segmentos rígidos y flexibles. Esta interacción competitiva por puentes de hidrógeno es uno de los factores que regula las propiedades mecánicas de los SPU y su posible interacción con los MWCNTs.

3.1.2. Resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13

En la Fig. 3.2 se muestran los espectros de protón de los SPU con 15%, 30% y 50% de contenido de SR y el espectro de PTMEG junto con la asignación de los protones en las estructuras (a – g). Además se incluyen ampliaciones de los espectros que identifican con más claridad la relación entre el desplazamiento químico (δ) y la estructura química de los SPU. El espectro de PTMEG se muestra para contrastar las señales originadas por el HMDI y el grupo uretano.

La formación del grupo uretano se sigue a través de la señal a un desplazamiento químico (δ) de 3.69 ppm (c) correspondiente al protón de metino adyacente al grupo amina del uretano que aumenta con el incremento de los SR. A $\delta = 3.99\text{ ppm}$ se encuentran los protones de metileno adyacentes al alcoxi (o éter) del grupo uretano (a'). El protón del NH (g) se asignó al doblete a $\delta = 4.7 - 4.75\text{ ppm}$ aunque se ha reportado este protón a valores mayores a $\delta = 5\text{ ppm}$ o $\delta = 8\text{ ppm}$ [122,138]. Los protones de los metilenos en el ciclohexano del HMDI se encuentran a $\delta = 1.0\text{ ppm}$ (d) y $\delta = 0.89\text{ ppm}$ (d'). El protón del metino adyacente al metileno central del HMDI (e) se asignó a $\delta = 1.36\text{ ppm}$. Los protones del metileno central del HMDI (f) se encuentra a $\delta = 1.9\text{ ppm}$ [122,139]. Entre las señales derivadas de la estructura química de PTMEG se encuentran los protones de metileno adyacentes al grupo éter (a) que se presentan como un triplete a $\delta = 3.35\text{ ppm}$. El multiplete a $\delta = 1.55\text{ ppm}$ (b + b') corresponde a los protones de metilenos

centrales de la unidad repetitiva del poliéter y los protones a lado de los metilenos centrales en el 1,4 butanodiol. Los tripletes a $\delta = 3.57$ y $\delta = 3.33$ en el espectro de PTMEG corresponden a los protones del metileno adjunto al grupo hidroxilo terminal (h) y al grupo éter (a) [140].

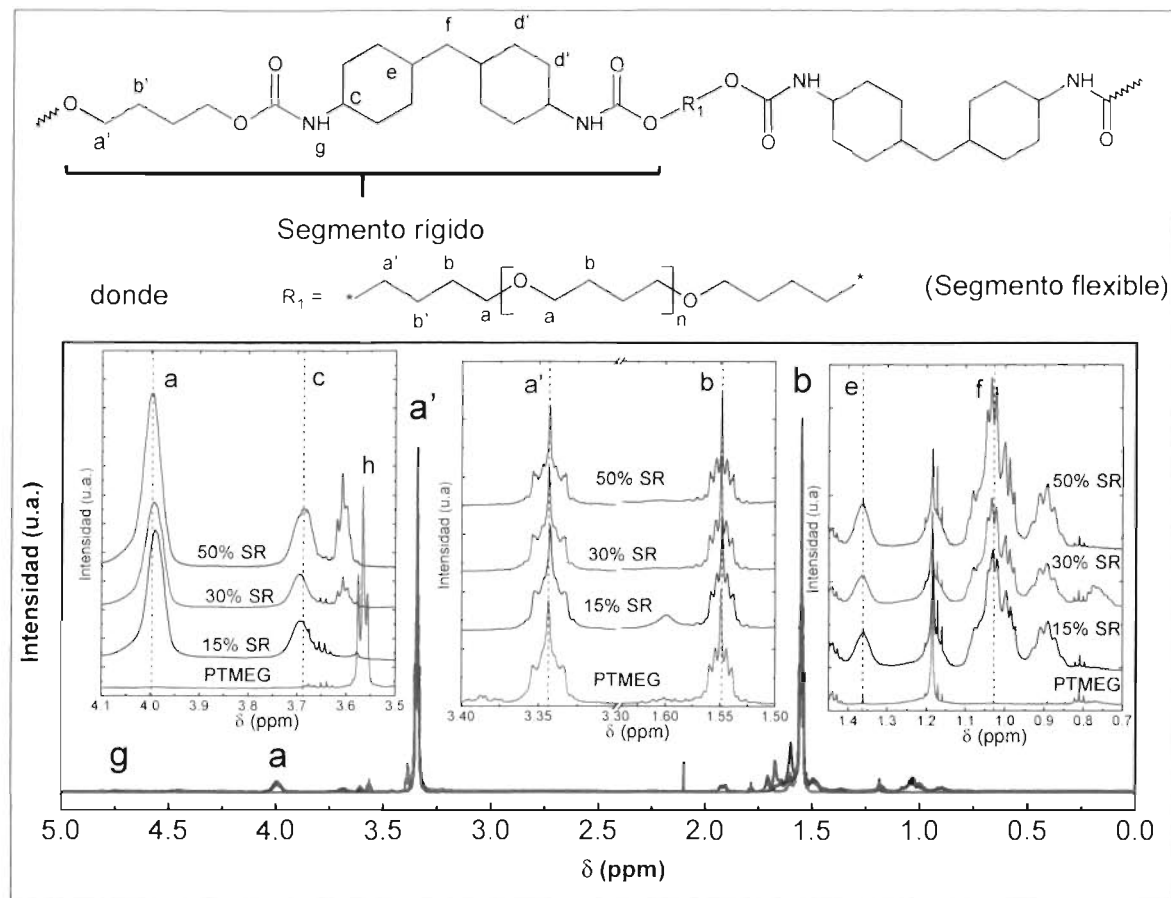


Fig. 3.2. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de PTMEG y SPUs con 15%, 30% y 50% de SR.

El contenido de SR en los SPUs fue calculado a partir de las Ecs. (2.1a-e) utilizando los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ($\text{RMN-}^1\text{H}$) de PTMEG y SPUs a partir de las integrales normalizadas de las señales de protones de metileno asociados a los grupos hidroxilo (h) y éter (a) en el espectro de PTMEG, las señales del protón de metileno de la parte del HMDI (c) y la señal de los protones de metilenos adyacentes al uretano provenientes del PTMEG y BD (a'). El contenido de SR calculado de acuerdo a $\text{RMN-}^1\text{H}$ se muestra en la Tabla 3.1. Los resultados confirman la correcta síntesis de los SPUs y que el contenido de SR obtenido de la síntesis es muy similar al valor nominal.

Tabla 3.1. Contenido nominal de SR y calculado por RMN-¹H de los SPU's sintetizados.

Contenido nominal de SR (%)	Contenido de SR de acuerdo a RMN- ¹ H (%)
15	16.4
30	30.3
50	49.6

Los espectros de resonancia magnética de carbono-13 (RMN- ^{13}C) y la asignación de carbonos en las estructuras de PTMEG y SPUs (15%, 30% y 50% SR) se presentan en la Fig. 3.3.

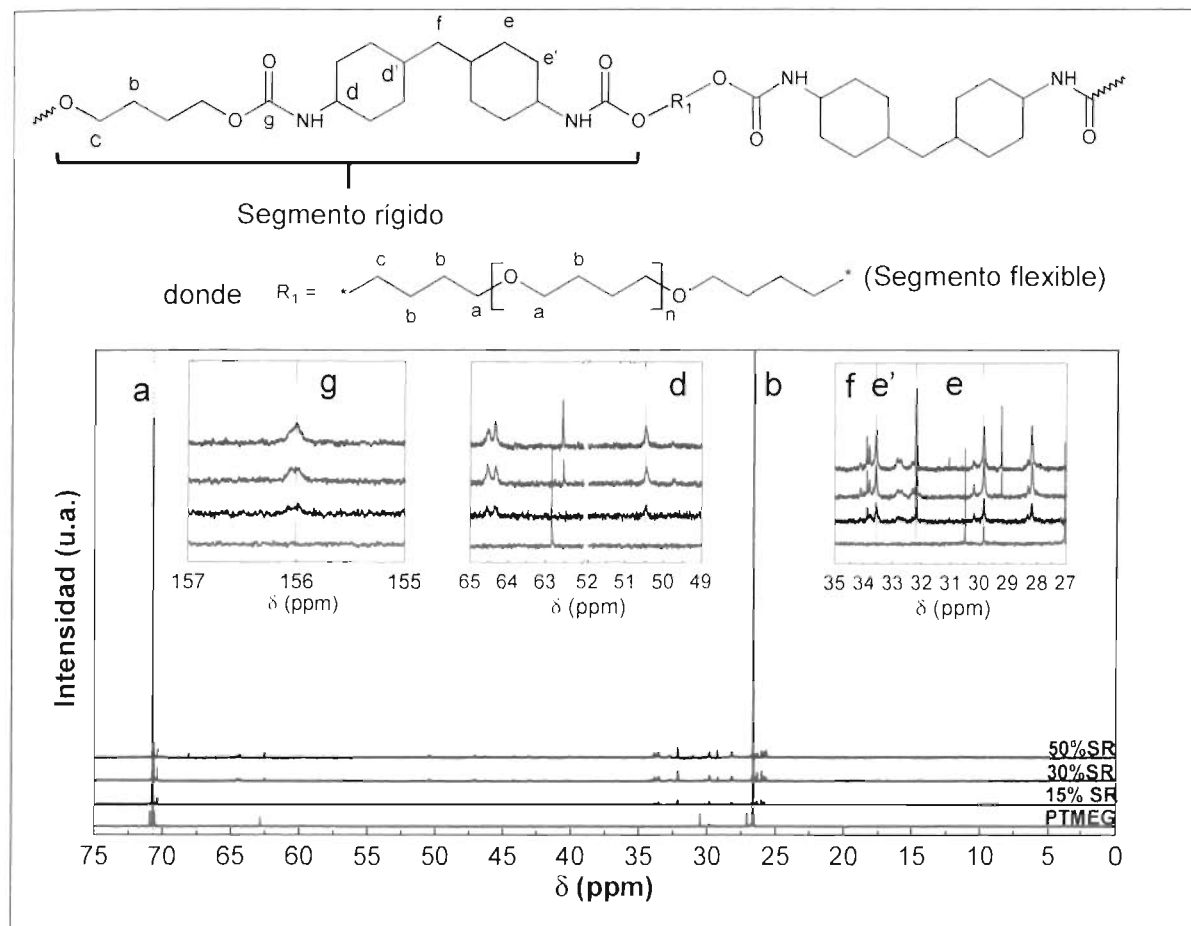


Fig. 3.3. Espectros de RMN- ^{13}C de PTMEG y SPUs con 15%, 30% y 50 % SR.

La formación del grupo uretano se confirmada por la presencia de $\delta = 156$ ppm, atribuido al carbón en el enlace de uretano (g). No se encontró señal a $\delta = 124$ ppm característica del carbono en el grupo isocianato, lo cual confirma que el disocianato reaccionó completamente. A $\delta = 47.0$ ppm se encuentra el carbono adyacente al grupo NH del uretano (d) [11]. Los carbonos del metileno central (f) y del ciclohexano (e y e') del HMDI se encuentran a $\delta = 33.6$ ppm, $\delta = 29.8$ ppm y $\delta = 32.2$ ppm, respectivamente. La señal del carbono adyacente al éter en el segmento flexible (a) se localiza a $\delta = 70.7$ ppm. A $\delta = 26.6$ ppm se encuentra la señal

correspondiente al carbono de los metilenos centrales de BD y PTMEG (b). De esta forma, los espectros de RMN-¹³C corroboran la presencia de los grupos funcionales característicos presentes en los SPUs.

3.1.3. Análisis termogravimétrico

Las curvas de pérdida de masa de los SPUs con 15%, 30% y 50% SR se muestran en la Fig. 3.4. En la Fig. 3.4a se observa que todos los SPUs tienen una buena estabilidad térmica hasta ~275°C y después se presenta una súbita caída hasta ~500°C donde más del 90% de masa se ha degradado. Las temperaturas de degradación a 15% ($T_{15\%}$), 30% ($T_{30\%}$) y 50 % ($T_{50\%}$) de masa perdida (ver Tabla 3.2) fueron menores en los SPUs con 15% y 50% SR que en los de 30% lo cual sugiere que un mezclado entre los grupos uretano de los SR y las largas cadenas de PTMEG contribuyen a mejor la estabilidad térmica.

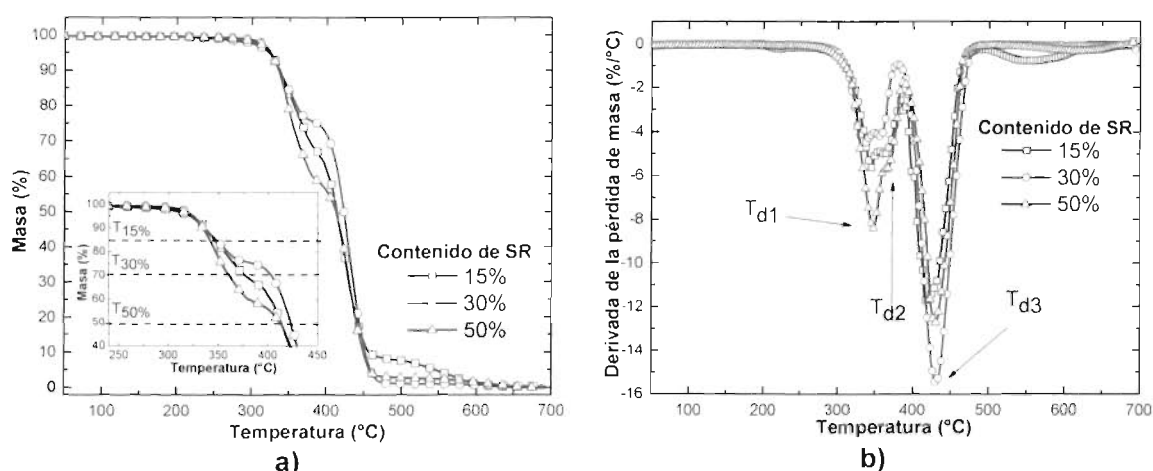


Fig. 3.4. Termogramas de SPUs con 15%, 30% y 50% SR. a) Pérdida de masa como función de la temperatura, b) derivada de la pérdida de masa.

En las curvas de la derivada de pérdida de masa de los SPUs de la Fig. 3.4b se encuentran 3 temperaturas de degradación (ver Tabla 3.2), la primera se encuentra de 335°C a 350 °C, la segunda de 358°C a 370°C y la última de 425°C a 430°C en SPUs.

Tabla 3.2. Temperaturas de degradación de SPUs con 15%, 30% y 50% SR.

Contenido de SR	$T_{15\%}$ (°C)	$T_{30\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)
15%	346 ± 1.09	374 ± 3.24	411 ± 2.85	344 ± 1.5	359 ± 3.2	426 ± 3.9
30%	347 ± 0.42	404 ± 0.49	424 ± 0.52	335 ± 2.2	358 ± 3.1	432 ± 0.4
50%	342 ± 1.38	364 ± 3.93	415 ± 3.85	348 ± 1.2	369 ± 5.7	431 ± 2.0

Típicamente, la degradación térmica de SPUs ocurre en 2 o 3 etapas bajo un complejo mecanismo de degradación [141,142]. La primera pérdida de masa (T_{d1}) es causado por la degradación de los SR debido a la baja estabilidad térmica de los grupos uretano lo cual

produce isocianato, alcohol, aminas primarias o secundarias, olefinas y dióxido de carbono. La segunda pérdida de masa (T_{d2}) está relacionada con la degradación de los productos formados previamente junto con el inicio de la degradación de los segmentos flexibles. La tercera pérdida de masa (T_{d3}) es atribuida a la degradación del segmento flexible. Estos resultados son similares a los estudios de Byczynski et al. [122], quienes encontraron 2 tasas máximas de degradación a 354°C y 421°C en SPUs a base de PTMEG, HMDI y BD. La primera pérdida de masa se la atribuyeron a la degradación de los SR mientras que la segunda a la desintegración del segmento flexible (PTMEG). Los SPUs con 50% SR muestran una alta tasa máxima de degradación (T_{d1} y T_{d2}) en comparación con los otros SPUs, corroborando la baja estabilidad térmica de los grupos uretano. Los SPUs con 30% SR muestran una alta T_{d3} sugiriendo una rápida descomposición de los segmentos flexibles.

3.1.4. Determinación de pesos moleculares

La distribución de pesos moleculares medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) se presenta en la Fig. 3.5 junto con los valores de los pesos moleculares promedio en número ($\bar{M}_n$), en peso ($\bar{M}_w$) e índice de polidispersidad ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$). La tendencia observada sugiere una disminución del peso molecular y aumento de la polidispersidad con el incremento de los SR debido posiblemente a la gran longitud de las cadenas de los segmentos flexibles comparada con la de los segmentos rígidos. Un incremento del contenido de SR sugiere una disminución del número de cadenas de PTMEG (segmento flexible) involucradas en la reacción de polimerización, por lo cual el tamaño de las cadenas de los SPUs con 50% SR es la menor. El índice de polidispersidad se encontró en el intervalo de 1.4 a 2.33, el cual es típico en las reacciones de polimerización por etapas.

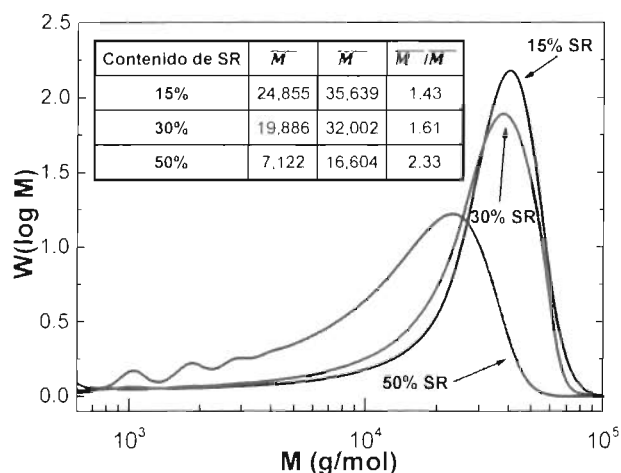


Fig. 3.5. Distribución de pesos moleculares en los SPUs sintetizados.

El peso molecular de los SPUs se incrementa con la formación de enlaces uretano con los prepolímeros terminados en NCO y dioles a través del paso de extensión de cadena. La

extensión de cadena es influenciada por la cantidad de grupos NCO residuales y cantidad de extensor de cadena agregado. Generalmente el peso molecular tiene un marcado efecto en las propiedades mecánicas. Los pesos moleculares de los SPU sintetizados son menores que lo encontrados en la literatura [143,144] lo cual puede estar relacionado con el tiempo usado en la formación del prepolímero y el tiempo de la extensión de cadena. Cabe mencionar que no se encontró fracciones insolubles al disolver los SPU con CDCl_3 .

3.2. Caracterización de nanocompuestos

3.2.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de los nanocompuestos MWCNT/SPU se presentan en las Fig. 3.6. Las posiciones de las bandas características de los nanocompuestos coinciden con sus contrapartes de SPU sin MWCNTs, ver la Fig. 3.1. Sin embargo, la presencia de las bandas características de los MWCNTs oxidados no fue observada claramente debido a la fuerte absorbancia del polímero, ver Fig. A.2 del apéndice A.

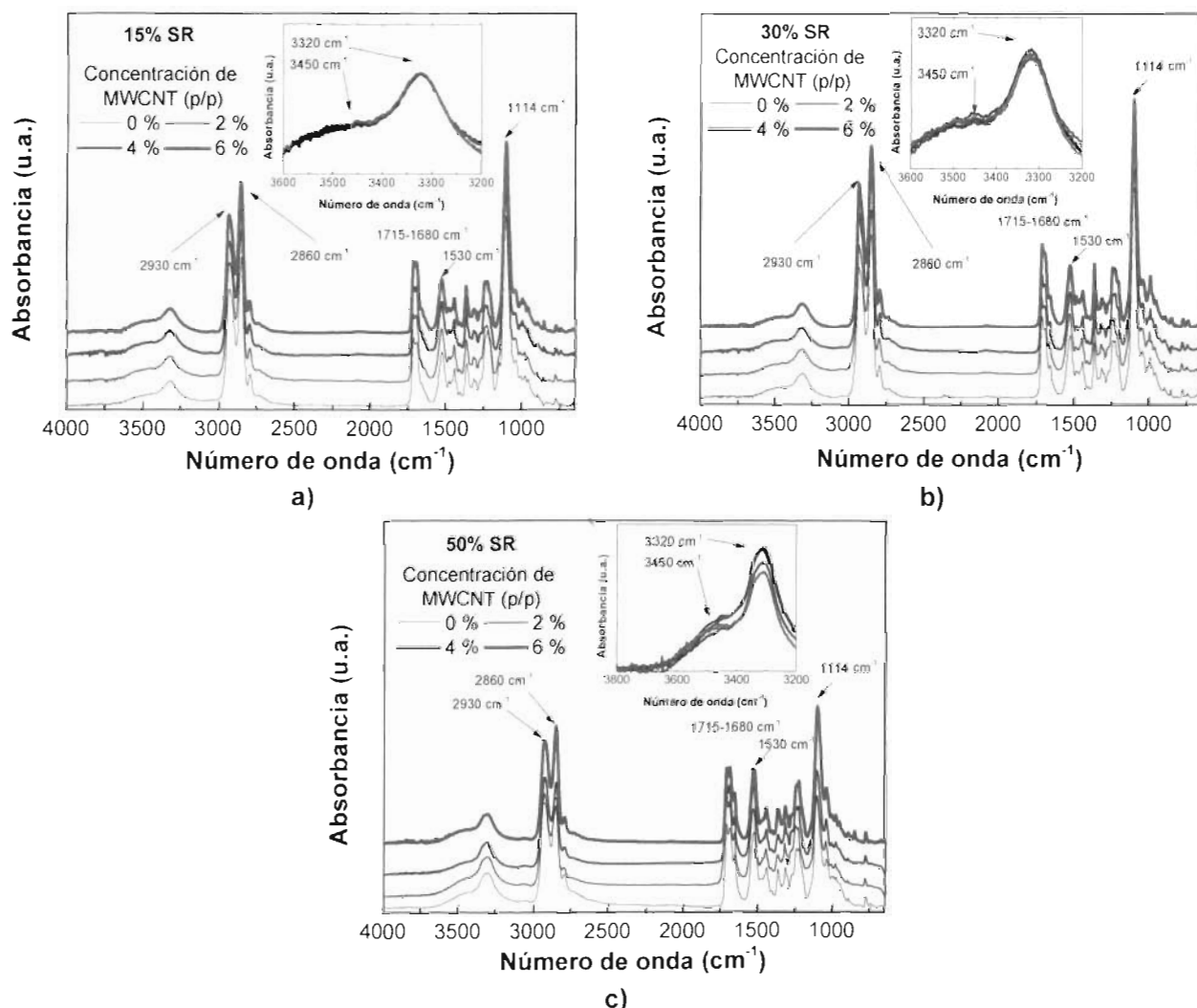


Fig. 3.6. Espectros de infrarrojo de nanocompuestos. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

En los nanocompuestos preparados con 15% SR, 30% SR y 50% SR, la competencia entre las interacciones por puentes de hidrógeno entre MWCNT-SR y SR-SR se observa con el cambio en la intensidad de la banda a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento de NH asociados por puentes de hidrógeno con carbonilos de uretano), ver las figuras internas en la Fig. 3.6. En los nanocompuestos con 15% SR (Fig. 3.6a) y 30% SR (Fig. 3.6b), la banda a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ no presenta un cambio en su intensidad o posición (con respecto a la del SPU sin MWCNTs) incluso con un aumento en la concentración de MWCNTs; por otro lado, en los nanocompuestos con 50% SR (Fig. 3.6c) se observa una disminución de la intensidad en la banda a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$, la cual aumenta con el incremento en la concentración de MWCNTs. Este cambio sugieren que las interacciones por puentes de hidrógeno entre SR son perturbados por la incorporación de MWCNTs cuando el contenido de SR es alto (50% SR) y posiblemente modificando los dominios de SR dada la gran afinidad de los grupos funcionales de los MWCNTs a formar puentes de hidrógeno. Las interacciones entre los grupos funcionales (carboxilo e hidroxilo) en la superficie de los MWCNTs y los grupos uretano en los SR a través de puentes de hidrógeno (ver la Fig. 3.7) se ha reportado previamente en algunos trabajos [127,145].

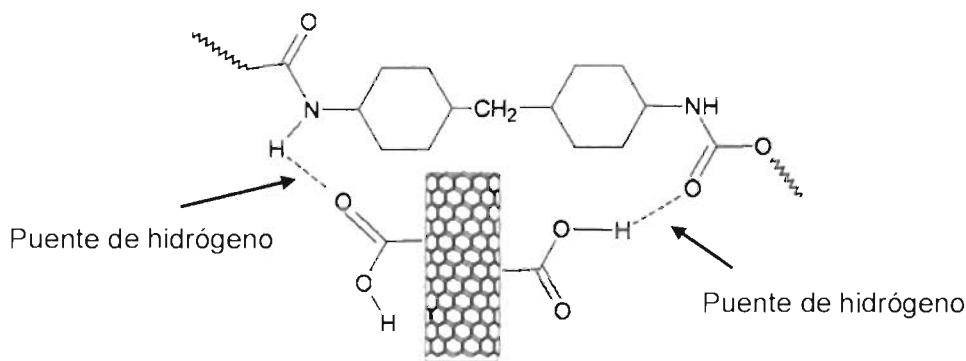


Fig. 3.7. Posible interacción entre los MWCNTs oxidados y los SR a través de puentes de hidrógeno.

La perturbación en las interacciones entre SR y SR (enlace interuretano) de los nanocompuestos con tres contenidos de SR también se observa a través de las bandas de carbonilo, ver la Fig. 3.8, lo cual sugiere de manera indirecta las interacciones MWCNT-SR dado que los grupos carbonilo del uretano intervienen en la formación de puentes de hidrógeno. En los nanocompuestos con 15% SR, Fig. 3.8a, al incrementarse la concentración de MWCNTs se observa un ligero incremento en la intensidad de la banda de los carbonilos libres ($\sim 1715\text{ cm}^{-1}$) y carbonilos asociados desordenados ($\sim 1698\text{ cm}^{-1}$), mientras que la banda correspondiente al carbonilo enlazado ordenado ($\sim 1660\text{ cm}^{-1}$) mantiene su intensidad y amplitud. Esto sugiere que al incrementarse la concentración de MWCNTs los SR interactúan con los grupos carboxilo de los MWCNTs a través de puentes de hidrógeno dado que la banda de carbonilo enlazado (de uretano) se incrementa [129]. Además en la región de éter (figura interna de la Fig. 3.8a) las

bandas a $\sim 1108\text{ cm}^{-1}$ (vibración C-O-C de éter) y 1080 cm^{-1} (vibración C-O de uretano) no presentan cambios en sus intensidades o posición sugiriendo que los MWCNTs no interaccionan con los grupos éter del segmento flexible.

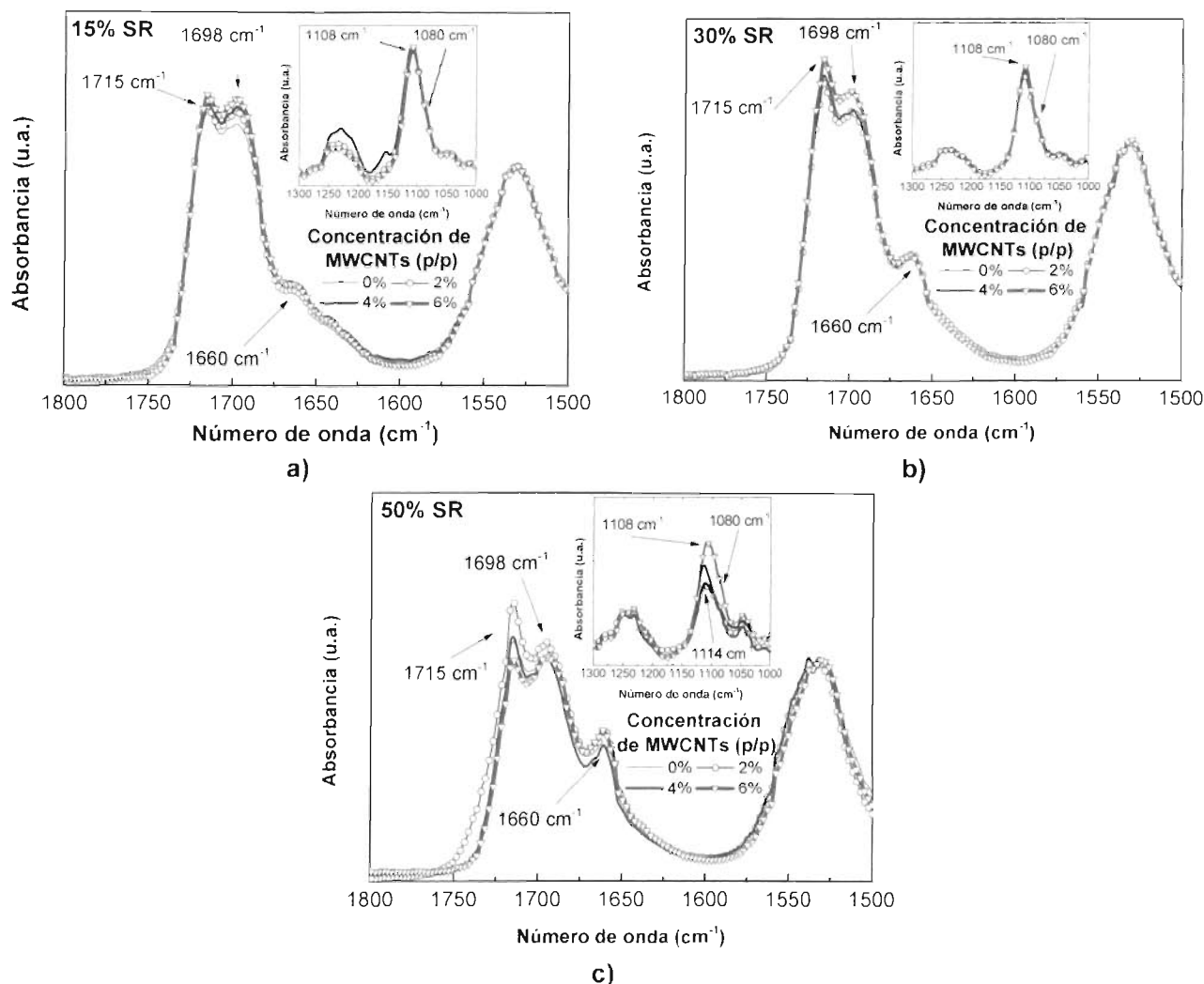


Fig. 3.8. Espectros de infrarrojo de nanocompuestos en las regiones del carbonilo y éter. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

En los nanocompuestos con 30% SR (Fig. 3.8b) también se presenta un comportamiento similar en la región de carbonilo y éter cuando se incrementa el contenido de MWCNT. En nanocompuestos con 50% SR (Fig. 3.8c) el incremento de la concentración de MWCNTs también aumenta la intensidad de las bandas de carbonilo libre ($\sim 1715\text{ cm}^{-1}$) y enlazado ($1698 - 1660\text{ cm}^{-1}$) atribuyéndolo nuevamente a las interacciones por puentes de hidrógeno entre MWCNT y SR. Sin embargo, en la región del éter (figura interna de la Fig. 3.8c) se observa un corrimiento de la banda de $\sim 1114\text{ cm}^{-1}$ hacia frecuencias menores similares al de los otros nanocompuestos y PTMEG ($\sim 1108\text{ cm}^{-1}$) lo cual sugiere que las interacciones entre el éter del segmento flexible y NH del uretano en los SR son perturbadas o destruidas por la presencia de

MWCNTs, posiblemente debido a la mayor interacción entre los MWCNTs con los SR. Así, los cambios en la intensidad de las bandas NH, carbonilo y éter en los nanocompuestos sugieren que interacciones entre MWCNTs y SR son predominantes y a 50% SR las interacciones entre segmentos rígidos y flexibles es perturbada por la presencia de MWCNTs.

3.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los SPUs, Fig. 3.9a, muestran un pico intenso a $2\theta = 19.3^\circ$. Sreenivasan [146] ha reportado la presencia de un pico de difracción a $2\theta = 20.2^\circ$ que corresponde a los cristales de PTMEG en los segmentos flexibles, los cuales forman estructuras ordenadas en PTMEG de alto peso molecular ($\overline{M} > 2000$). Así el pico a $2\theta = 19.3^\circ$ posiblemente pueda atribuirse a estructuras de bajo orden en los dominios de SR que junto con las cadenas ordenadas de PTMEG contribuyen a la señal observada.

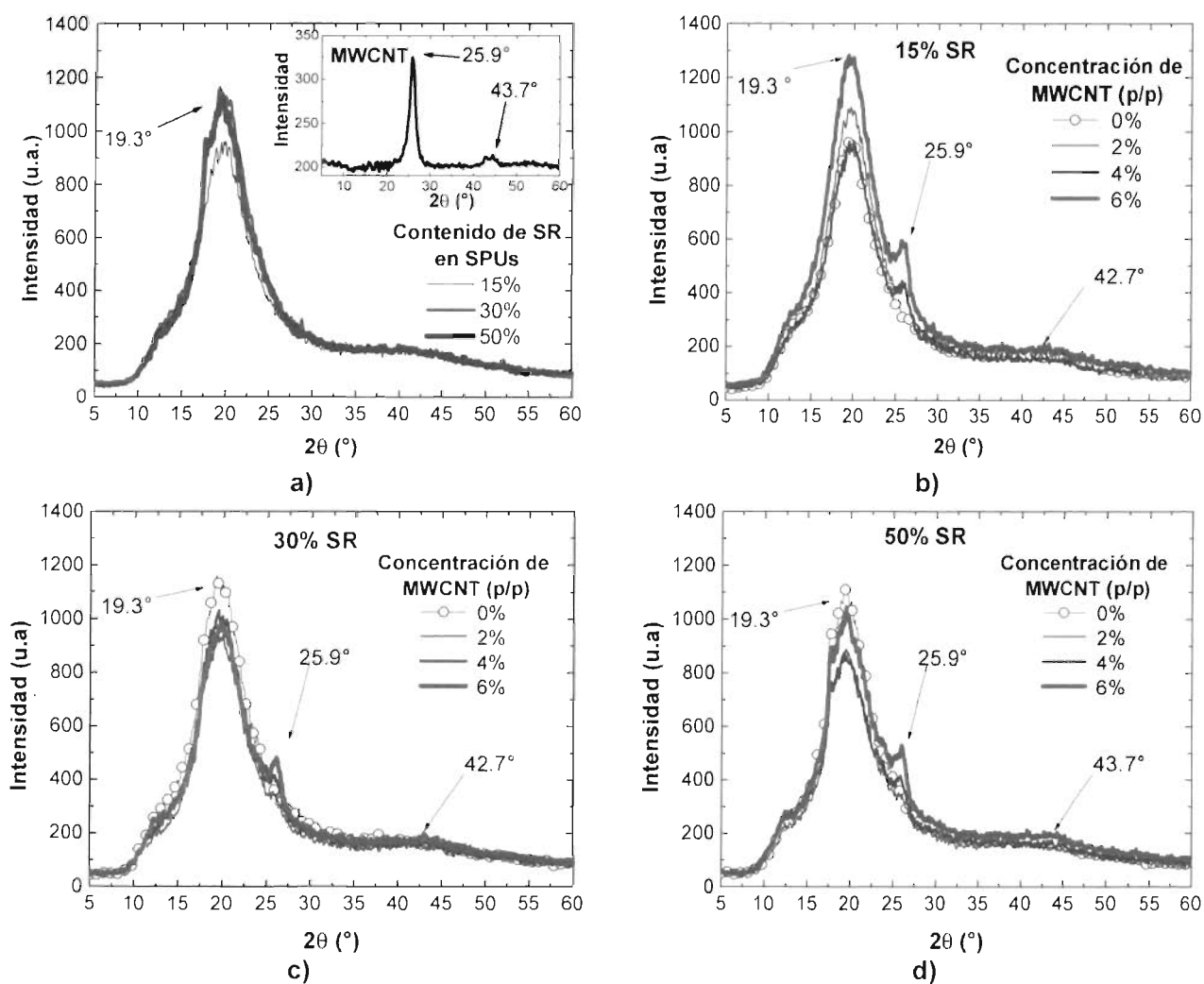


Fig. 3.9. Espectros de difracción de rayos X de SPUs y sus nanocompuestos. a) SPUs, b) nanocompuestos con 15% SR, c) nanocompuestos con 30% SR, y d) nanocompuestos con 50% SR.

Al incrementarse el contenido de SR en los SPUs la esbeltez de dicho pico a $2\theta = 19.3^\circ$ (cuantificado por el parámetro I/WHM , ver Tabla 3.3) se incrementa, sugiriendo que los SRs coadyuvan a formar estructuras ordenadas dentro de los SPUs. En los patrones de difracción de MWCNTs (figura interna de la Fig. 3.9a), los picos a $2\theta = 25.9^\circ$ y $2\theta = 43.7^\circ$ corresponden a las reflexiones (002) y (100) de los planos de grafeno en las paredes de los MWCNTs [18, 21, 22].

En los nanocompuestos con 15% SR (Fig. 3.9b) además del pico a $2\theta = 19.3^\circ$ se observa un pico de difracción a $2\theta = 25.9^\circ$ perteneciente a los MWCNTs, cuya intensidad se incrementa con el aumento en la concentración de MWCNT. El pico tenue de los MWCNTs a $2\theta = 43.7^\circ$ no se resuelve en los difractogramas de los nanocompuestos con 15% SR, incluso a 6% p/p de MWCNT. Para este contenido de SR, la esbeltez del pico (ver I/WHM en la Tabla 3.3) tiende a incrementar con la presencia de MWCNTs, indicando que estos promueven el ordenamiento de las cadenas de los segmentos flexibles en nanocompuestos con 15% SR. Sin embargo, en nanocompuestos con 30% (Fig. 3.9c) y 50% SR (Fig. 3.9d) al incrementarse la concentración de MWCNTs I/WHM del pico a $2\theta = 19.3^\circ$ disminuye, manteniéndose por debajo de sus contrapartes poliméricas sin MWCNTs, ver Tabla 3.3. Además, la intensidad del pico a $2\theta = 25.9^\circ$ se incrementa con la incorporación de MWCNTs. Así, este comportamiento sugiere que los MWCNTs promueven estructuras ordenadas en los SPUs, actuando como centros de nucleación para bajos contenidos de SR (15% SR), mientras que con un mayor contenido de SR (30% y 50% SR) la incorporación de MWCNTs perturba la organización en los SR debido a que los MWCNTs oxidados tiene mayor afinidad a estos.

Tabla 3.3. Parámetro I/WHM del pico a $2\theta = 19.3^\circ$ para los SPUs y sus nanocompuestos.

Contenido de SR (%)	Concentración de MWCNTs (% p/p)			
	0	2	4	6
15	123	150	125	173
30	154	134	145	135
50	151	136	117	142

3.2.3. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (σ_e) de los SPUs y sus nanocompuestos se presenta en la Fig. 3.10. Los SPUs sin MWCNTs muestran una σ_e característica de un material aislante con valores del orden de 10^{-11} a 10^{-13} S/m. Con la adición de MWCNTs se aumenta la σ_e hasta en doce órdenes de magnitud, dependiendo del contenido de SR y concentración de MWCNTs (ver Tabla B.1 en el apéndice B).

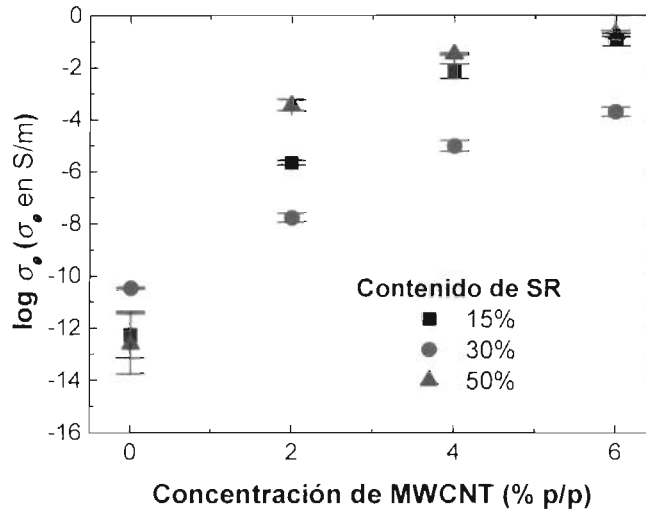


Fig. 3.10. Conductividad eléctrica de nanocompuestos en función del contenido de segmentos rígidos.

A cualquier concentración fija de MWCNTs, los nanocompuestos con 15% y 50 % de SR muestran conductividades eléctricas mayores que los nanocompuestos con 30% de SR. Por ejemplo, a 4% p/p de MWCNTs, $\sigma_e = 7.15 \times 10^{-3}$ S/m para 15% SR, 9.44×10^{-6} para 30% SR y 3.12×10^{-2} para compuestos con 50% SR. Una alta σ_e se correlaciona con una red de MWCNTs donde la conectividad es alta y existe una distancia pequeña entre MWCNTs dentro de la matriz polimérica. Mientras la concentración de MWCNTs se incrementa, la red conductora se vuelve más densa, es decir, la distancia entre los MWCNTs disminuye y la σ_e del nanocompuesto se vuelve menos sensible a la concentración de MWCNTs, como se espera en un sistema percolativo.

Además, como se observó por difracción de rayos X y en otros trabajos [93], la presencia de MWCNTs puede alterar los dominios de segmentos rígidos y flexibles y por consiguiente modificar la morfología de la red de MWCNTs, y por ende la conductividad eléctrica del nanocompuesto. La alta σ_e en los nanocompuestos con 50% SR puede ser explicada a través una mayor interacción de los MWCNTs oxidados con los SR (a través de puentes de hidrógeno) como lo propone Fernández-d'Arlas et al. [104]. Por otro lado, los nanocompuestos con 15% SR tiene conductividades eléctricas que son mayores que las de los nanocompuestos con 30% SR y similares a la de los de 50% SR. De acuerdo al análisis de pesos moleculares de la sección 0, los polímeros con 15% SR tienen segmentos flexibles más largos, lo cual causa un marcado incremento en la viscosidad durante su disolución en la elaboración del nanocompuesto. Este incremento en la viscosidad reduce la movilidad de los MWCNTs [102] y previene la reaglomeración durante la disolución y formación de película [149]. Este efecto de la viscosidad, junto con el limitado contenido de SR disponibles para el polímero con 15% SR, puede justificar

la mayor interconectividad de la red conductora con respecto a los nanocompuestos con 30% SR.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido

La Fig. 3.11 muestra las micrografías de la superficie fracturada de los nanocompuestos, donde se aprecian claramente los MWCNTs como líneas o puntos blancos. En los nanocompuestos con 15% de SR y 2% p/p de MWCNT se observan MWCNTs individuales dispersos en el SPU y algunos extremos de MWCNTs localizados fuera de la superficie, visibles como marcas blancas intensas. En los nanocompuestos con 4% p/p de MWCNTs y 15% SR la cantidad de MWCNTs sobre la superficie se incrementa sugiriendo una red de MWCNTs más interconectada. Así, para este nanocompuesto, al incrementarse la concentración de MWCNTs hasta 6% p/p se observan algunos MWCNTs aglomerados que forman zonas ricas y pobres de MWCNTs. Broza et al. [150] han encontrado resultados similares donde los MWCNTs oxidados se aglomeran en termoplásticos elastoméricos a bases de PTMEG y la superficie de los MWCNTs es recubierta por la matriz polimérica. Aguilar et al. [149] y otros autores [71,72,151] sugieren que en nanocompuestos MWCNT/polímero con MWCNTs aglomerados se presentan conductividades eléctricas mayores que sus contrapartes con MWCNTs dispersos individualmente en el polímero.

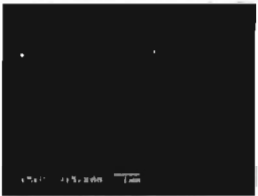
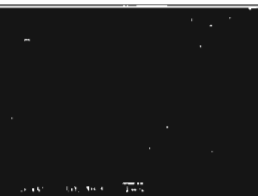
Concentración de MWCNTs (p/p)	Contenido de SR (%)		
	15	30	50
2%			
4%			
6%			

Fig. 3.11. Micrografías de la sección transversal de películas delgadas de nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR.

En los nanocompuestos con 30% SR y 2% p/p de MWCNTs se observa una mayor cantidad de MWCNTs dispersos sobre la superficie, con respecto a los nanocompuestos con 15% SR y 2% MWCNTs. En general es más difícil observar los MWCNTs en nanocompuestos con bajo contenido de SR (15% SR) que con alto (50% SR). La dificultad de observar los MWCNTs para bajo contenido de SR puede deberse a su alta viscosidad en solución, que ocasiona mayor recubrimiento del MWCNT por el SPU. Al incrementarse la concentración de MWCNTs de 4% a 6% p/p se observa una mayor cantidad de MWCNTs dispersos en la superficie, y aglomeraciones.

En el caso de nanocompuestos con 50% SR, a todas las concentraciones los MWCNTs oxidados son claramente visibles y muestran una buena dispersión, surgiendo la formación una red más densa y homogéneamente distribuida de MWCNTs al incrementarse el contenido de MWCNTs. Esta observación es consistente con la afinidad de los MWCNT oxidados con los SR observada por otras técnicas aquí discutidas y con las altas conductividades eléctricas de los nanocompuestos con 50% SR.

3.2.5. Comportamiento mecánico bajo carga monotónica

Las Fig. 3.12 muestra el comportamiento mecánico a tensión bajo carga monotónica de los SPUs y sus nanocompuestos. Los valores promedios y desviación estándar del módulo secante a una deformación del 10% (E_{10}), la resistencia a tensión (σ_u) y la deformación última (ϵ_u) se presentan en Tabla 3.4. Las curvas de esfuerzo (σ) contra deformación unitaria (ϵ) de los SPUs sin MWCNTs (Fig. 3.12a) muestran claramente el paso de un material elastomérico (15% y 30% SR) hasta uno más rígido con ϵ_u mucho más limitada (50% SR).

En los SPUs sintetizados con 15% y 30% de SR se alcanzan deformaciones últimas de 600% a 900%, mientras que los de 50% SR presentan una deformación última de ~30%, ver Tabla 3.4. El comportamiento elastomérico (15% y 30% SR) es atribuido a la formación de una fase continua de segmentos flexibles responsable de la extensibilidad en los SPUs, mientras que a 50% SR la presencia de una fase continua de SR (dominios de SR que actúan como entrecruzamientos físicos) reduce el movimiento de las cadenas de los segmentos flexibles y por tanto impide alcanzar altas deformaciones [152]. Esto a su vez, ocasiona que el material con 50% SR incremente su rigidez. El incremento del contenido de SR reduce también σ_u . El aumento en la rigidez (E_{10}) en los SPUs sintetizados al aumentar la cantidad SR es atribuido a la elevada rigidez de los SR y enlazamiento entre ellos. En los SPUs con 15 % SR se observa un incremento repentino en el esfuerzo a partir de $\epsilon \sim 350\%$. Este comportamiento está relacionado con la orientación y/o cristalización de las cadenas de segmentos flexibles que se orientan en la dirección de la elongación [31-33]. En los SPUs con alto contenido de SR (30% SR y 50% SR) el relativamente alto contenido de SR inhiben la orientación y ordenamiento de las cadenas flexibles. Así, el contenido de SR afecta directamente el comportamiento mecánico

y por consiguiente también tendrá un efecto en el comportamiento piezorresistivo. Sin embargo, existen otros factores que también pueden afectar el comportamiento mecánico como lo son la estructura química de los segmentos rígidos y flexibles, el grado de empaquetamiento de las cadenas y la separación de fases [12, 30-31].

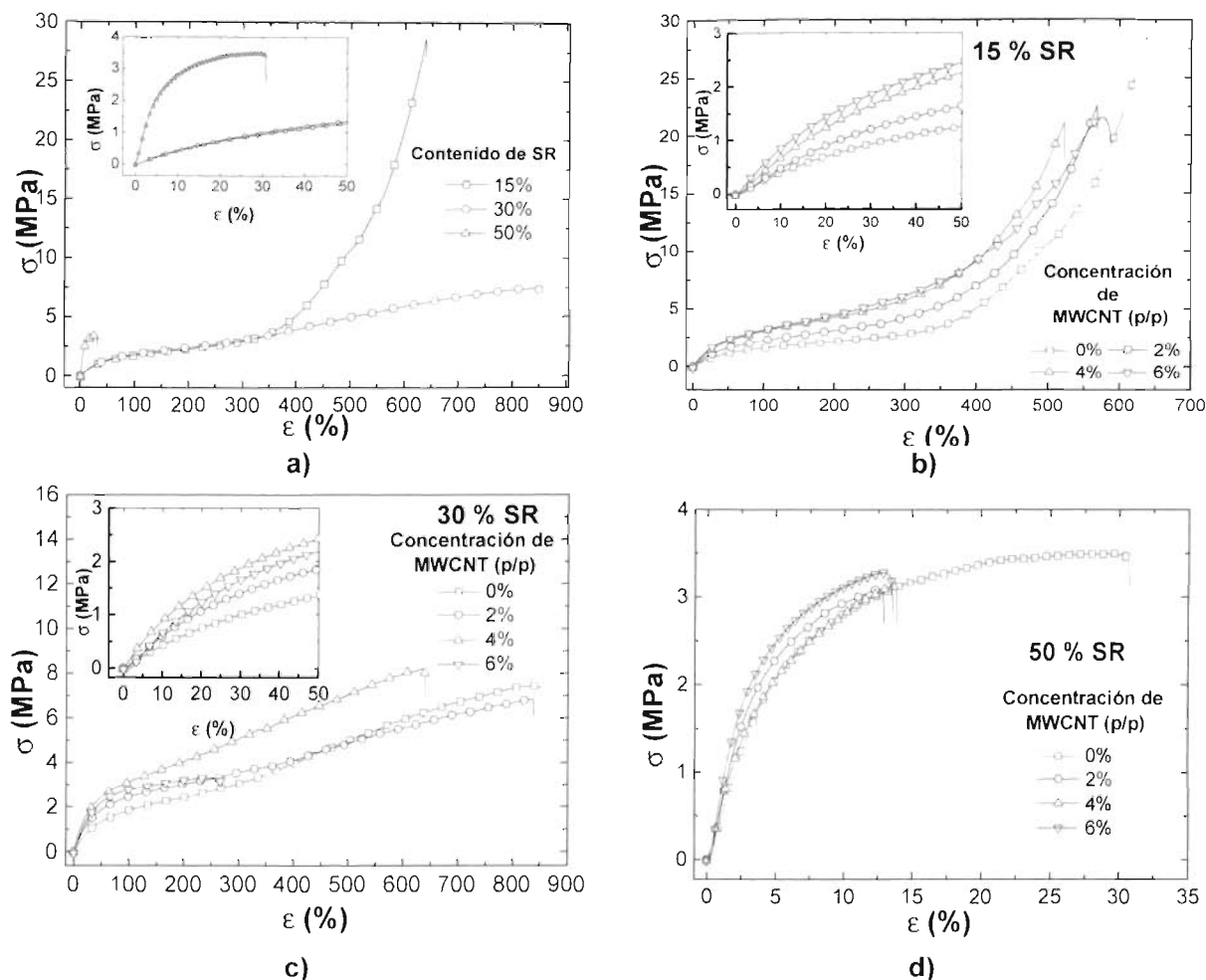


Fig. 3.12. Comportamiento mecánico a tensión de SPUs y sus nanocompuestos. a) SPUs, b) nanocompuestos con 15% SR, c) nanocompuestos con 30% SR, y d) nanocompuestos con 50% SR.

Los nanocompuestos con 15% SR y 30% SR (Fig. 3.12b) conservan su carácter elastomérico incluso a altos contenidos (6% p/p) de MWCNTs. Además, el comportamiento mecánico de estos nanocompuestos a altas deformaciones ($\epsilon > 200\%$) es cualitativamente similar al de los SPUs sin MWCNTs. En SPUs a base de poliéster diol, Koerner et al. [95] reportan que la matriz elastomérica tiene un comportamiento predominante a altas deformaciones. En los nanocompuestos con 15% SR (Fig. 3.12b) se presenta un aumento de E_{10} con la incorporación de MWCNTs que va desde ~ 1.3 (2% p/p) hasta ~ 1.75 veces (6% p/p) el E_{10} de la matriz correspondiente ver Tabla 3.4. Este incremento en la rigidez puede ser correlacionado con una adecuada transferencia de esfuerzo desde la matriz hacia los MWCNTs atribuido a las

interacciones entre las cadenas de los SPUs y la superficie oxidada de los MWCNTs, además de la elevada razón de aspecto de los MWCNTs (~100) [84,111]. La esfuerzo último (σ_u) de nanocompuestos con 6% p/p disminuye aproximadamente hasta la mitad del valor en SPU sin MWCNTs dado que se limita la trasferencia de esfuerzo de los segmentos flexibles hacia los SR a altas deformaciones debido a las interacciones entre los MWCNTs y SR [127]. La deformación última (ϵ_u) tiene una ligera reducción con el incremento de MWCNTs. En los nanocompuestos con 30% SR (Fig. 3.12c), el mayor aumento de la rigidez (E_{10}) ocurre en nanocompuestos con 4% p/p MWCNT, sugiriendo un valor limitante. A 6% p/p MWCNT σ_u es ~0.5 el valor de los SPUs con 30% SR sin MWCNTs, lo cual es similar al comportamiento de los nanocompuestos con 15% SR. En nanocompuestos con 6% p/p de MWCNTs ϵ_u se reduce ~70% del valor de los SPUs con 30% SR. La marcada reducción de ϵ_u en estos nanocompuestos puede ser atribuida a que los MWCNTs restringen el movimiento de las cadenas de segmentos flexibles quienes son responsables la extensibilidad en los SPUs [99,127].

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de SPUs y sus nanocompuestos con 15%, 30% y 50% de SR.

Contenido de SR (%)	Concentración de MWCNTs (% p/p)	E_{10} (MPa)	ϵ_u (%)	σ_u (MPa)
15	0	4.22 ± 0.21	638 ± 21.4	29.1 ± 8.29
	2	5.59 ± 0.72	562 ± 30.8	25.0 ± 5.11
	4	6.48 ± 0.28	523 ± 26.2	21.0 ± 3.60
	6	7.35 ± 0.98	559 ± 90.9	16.8 ± 6.04
30	0	4.24 ± 0.42	874 ± 62.6	7.47 ± 0.99
	2	5.68 ± 0.28	805 ± 27.3	6.77 ± 0.10
	4	9.04 ± 0.13	516 ± 89.0	7.27 ± 1.18
	6	7.19 ± 0.37	250 ± 41.2	3.36 ± 0.14
50	0	27.6 ± 0.52	28.4 ± 3.8	3.43 ± 0.12
	2	28.7 ± 1.37	13.4 ± 1.12	3.05 ± 0.16
	4	28.8 ± 2.19	12.8 ± 0.01	3.13 ± 0.30
	6	31.8 ± 2.28	11.9 ± 0.01	3.29 ± 0.23

En los nanocompuestos con 50% SR (Fig. 3.12d) independientemente de la concentración usada la incorporación de MWCNTs propicia una reducción de ~50% en la ϵ_u lo cual se justifica

por la baja cantidad de segmentos flexibles. Además el aumento en E_{10} respecto al polímero sin MWCNTs es marginal incluso con una alta concentración de MWCNTs (6% p/p). Esto es atribuido a que en este caso el SPU tiene una alta rigidez debida al alto contenido de SR y la incorporación de MWCNTs contribuyen muy poco a incrementar esta propiedad. En este caso particular, la σ_u de los SPUs y sus nanocompuestos son similares.

En general, el incremento en la concentración de MWCNT en los nanocompuestos disminuye la ϵ_u y σ_u , lo cual es usualmente atribuido a la inevitable presencia de agregados de MWCNTs que actúan como concentradores de esfuerzos [155]. Por otro lado, la presencia de los MWCNTs incrementa la rigidez del material, en especial a bajo contenido de SR donde la diferencia en módulos elásticos es mayor. Los cambios drásticos en las propiedades mecánicas de los SPUs con la incorporación de MWCNTs oxidados revelan que los MWCNTs perturban severamente los dominios de segmentos rígidos y flexibles, como lo han reportado Karabanova et al. [93] y Fernández-d'Arlas et al. [127].

3.2.6. Comportamiento piezorresistivo bajo carga monotónica

El comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos se presenta en la Fig. 3.13 en donde se grafica la relación entre el cambio en la resistencia eléctrica (ΔR) normalizado con el valor de la resistencia eléctrica inicial a $\epsilon = 0$ (R_0) contra la deformación unitaria (ϵ).

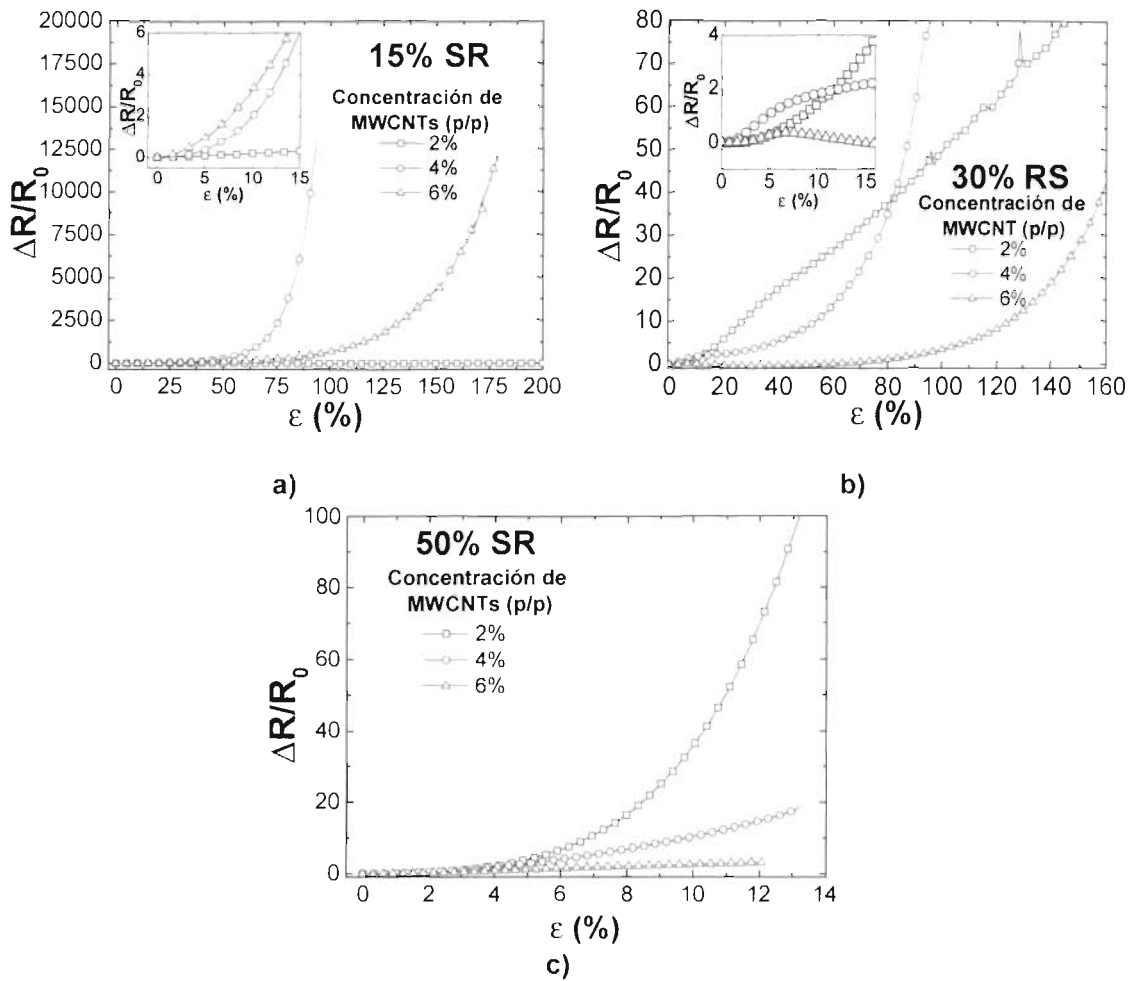


Fig. 3.13. Comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos bajo carga de tensión monótonica. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

En los nanocompuestos con 15% (Fig. 3.13a), 30% (Fig. 3.13b) y 50% SR (Fig. 3.13c) se observa un incremento no lineal de la resistencia eléctrica (R) con el incremento en ε . Este comportamiento supone una modificación en la morfología de la red conductora y un cambio en la distancia entre MWCNTs que afecta la R , ya sea por contacto directo entre MWCNTs [92,156] o a través del efecto de tunelamiento [7,76].

En los nanocompuestos con 15% SR, Fig. 3.13a, $R_0 \sim 10 \text{ T}\Omega$ para 2% p/p de MWCNTs y a $\varepsilon = 100\%$ ΔR es alrededor de 3.3 veces R_0 ; para una concentración de MWCNTs de 4% p/p y la misma $\varepsilon = 100\%$, $\Delta R \sim 5000$ veces R_0 ($R_0 \sim 100 \text{ k}\Omega$) y para 6% p/p de MWCNTs a $\varepsilon = 100\%$ $\Delta R \approx 400$ veces R_0 ($R_0 \sim 10 \text{ k}\Omega$). El bajo valor de $\Delta R/R_0$ para la concentración de 2% p/p de MWCNTs se debe al alto valor inicial de la R ($R_0 \sim 10 \text{ T}\Omega$), así como a la gran flexibilidad de dicho compuesto, lo cual produce excesivamente altas separaciones entre los MWCNTs con el incremento de ε .

En los nanocompuestos con 30% SR, Fig. 3.13b, el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos con 2% p/p posee cierta linealidad, y para $\varepsilon = 100\%$ $\Delta R \sim 50R_0$, con $R_0 \sim 700$ G Ω . En los nanocompuestos con 4% p/p se observa un incremento no lineal en $\Delta R/R_0$ y para $\varepsilon = 100\%$ $\Delta R \sim 125R_0$, con $R_0 \sim 400$ M Ω . Los nanocompuestos al 6% p/p alcanzan un $\Delta R \sim 3R_0$ a $\varepsilon = 100\%$ ($R_0 \sim 100$ M Ω). En ese caso, después de un ligero incremento no lineal de $\Delta R/R_0$ para $\varepsilon < 5\%$, $\Delta R/R_0$ disminuye en el intervalo $5\% < \varepsilon < 30\%$ y se incrementa de nuevo para $\varepsilon > 30\%$. El primer incremento de $\Delta R/R_0$ a $\varepsilon < 5\%$ es debido al incremento en la distancia entre MWCNT con el incremento de deformación. Para el intervalo $5\% < \varepsilon < 30\%$ en los nanocompuestos al 6% p/p, el decremento de $\Delta R/R_0$ con la deformación es atribuido a la ruptura de agregados de MWCNTs los cuales generan nuevos caminos conductores que reducen la R . Un comportamiento piezorresistivo similar con $\Delta R/R_0 < 0$ ante tensión ha sido observado por Flandin et al. [84] para elastómeros de etileno-octano con negro de humo, atribuyéndolo también a la destrucción de agregados. A altas deformaciones ($\varepsilon > 30\%$) la ruptura de la red conductora y los fenómenos de tunelamiento parecen ser los mecanismos dominantes para el comportamiento piezorresistivo, incrementando de nuevo $\Delta R/R_0$.

Los nanocompuestos con 50% SR, Fig. 3.13c, presentan una ε_u muy limitada ($\varepsilon_u < 14\%$, ver Tabla 3.4), por lo que no son útiles para aplicaciones que demandan grandes deformaciones. Para estos nanocompuestos con 50% SR, a $\varepsilon = 5\%$ $\Delta R \sim 8R_0$ para 2% p/p ($R_0 \sim 10$ M Ω). Para 4% p/p a la misma ε $\Delta R \sim 3R_0$ ($R_0 \sim 100$ k Ω), y para 6% p/p $\Delta R \sim R_0$ ($R_0 \sim 10$ k Ω). El comportamiento piezorresistivo de los compuestos con 50% SR se parece más al de un polímero rígido modificado con MWCNTs, ver por ejemplo [110,111,157], que al de uno elastomérico. A excepción del nanocompuesto con 2% p/p, las curvas tienen una tendencia más lineal que para los otros SPU's con 15% y 30% SR, y las deformaciones alcanzadas son bajas ($\varepsilon < 14\%$). Al reducir la concentración de MWCNTs en los nanocompuestos con 50% SR la sensibilidad piezorresistiva ($\Delta R/\varepsilon R_0$) se incrementa, similar al caso de termoplásticos convencionales [7,70,158]. Este comportamiento está asociado a la estructura más rígida (menos elastomérica) del polímero y puede ser correlacionado con la ruptura de una red conductora altamente interconectada debido a la deformación de dominios de SR en donde los MWCNTs están preferentemente localizados.

El comportamiento piezorresistivo a tensión es fuertemente dependiente de la cantidad relativa de SR y la concentración de MWCNTs. En el caso de un comportamiento piezorresistivo lineal ($\Delta R/R_0 = k\varepsilon$), la sensibilidad es típicamente caracterizada por un "factor de galga" k , el cual representa la pendiente de la curva $\Delta R/R_0$ vs ε . En nuestro caso, debido a la no linealidad, el valor de $\Delta R/\varepsilon R_0$ a una ε dada fue tomado como una medida de la sensibilidad piezorresistiva. Los valores de la sensibilidad piezorresistiva ($\Delta R/\varepsilon R_0$) para los nanocompuestos a $\varepsilon = 5\%$, 10%

y 100% se presentan en la Tabla 3.5. En dicha tabla se observa que los nanocompuestos con 50% SR tienen factores de sensibilidad piezorresistiva muy por encima de los valores típicos en termoplásticos [70,158] pero no son adecuados para mediciones de deformación mayores al 10%. Por el contrario, los nanocompuestos con 15% y 30% de SR son capaces de detectar deformaciones mayores a su propia longitud inicial ($\epsilon = 100\%$), con factores de sensibilidad elevados. La sensibilidad piezorresistiva más baja se obtiene con SPUs con 30% SR y 6% p/p de MWCNTs, y la más alta con 15% SR y 4% p/p de MWCNTs.

Tabla 3.5. $\Delta R/\epsilon R_0$ para varias ϵ para los nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR.

Contenido de SR (%)	Concentración de MWCNTs (% p/p)	$\Delta R/\epsilon R_0$		
		$\epsilon = 10\%$	$\epsilon = 50\%$	$\epsilon = 100\%$
15	2	2.16 ± 0.34	2.34 ± 0.91	3.32 ± 1.00
	4	15.5 ± 1.13	409 ± 111	5253 ± 2003
	6	34.4 ± 10.6	165 ± 62.4	415 ± 74.16
30	2	18.42 ± 2.82	47.3 ± 11.7	48.1 ± 12.3
	4	21.9 ± 2.74	26.0 ± 5.09	126 ± 20.7
	6	1.57 ± 0.43	-0.05 ± 0.07	3.40 ± 0.29
50	2	277 ± 36.3	—	—
	4	104 ± 4.7	—	—
	6	27.0 ± 1.7	—	—

En lo que respecta a los mecanismos que originan esta piezorresistividad, la respuesta piezorresistiva a tensión de estos nanocompuestos se origina principalmente del gran incremento en la distancia entre MWCNTs adyacentes y los cambios en la morfología de la red conductora, propiciando efectos de saltos electrónicos o túnel [7,76,159-162]. Sin embargo, debido a las grandes deformaciones y alta razón de Poisson de estos nanocompuestos [121,160,163], la respuesta piezorresistiva originada puramente por los cambios de dimensiones del material como un continuo puede ser relevante.

Así, un modelo simplificado que considera esta contribución geométrica del material visto como un sólido continuo efectivo, ver [80], se incluye en el Apéndice B. En este apéndice se incluye también la comparación de dicho modelo para razones de Poisson de 0.3 a 0.5 con los resultados experimentales de este trabajo. En base a este análisis, se concluye que la contribución de este efecto geométrico (cambio dimensional) a la respuesta piezorresistiva

medida en los nanocompuestos es marginal, a excepción del nanocompuesto con 15% SR y 2 % MWCNTs.

3.2.7. Comportamiento mecánico bajo ciclos de carga y descarga

La Fig. 3.14 presenta las curvas de esfuerzo (σ)–deformación(ϵ) de SPUs (sin MWCNTs) para 10 ciclos de carga y descarga, donde la máxima deformación en cada ciclo se fijó a $\epsilon = 10\%$.

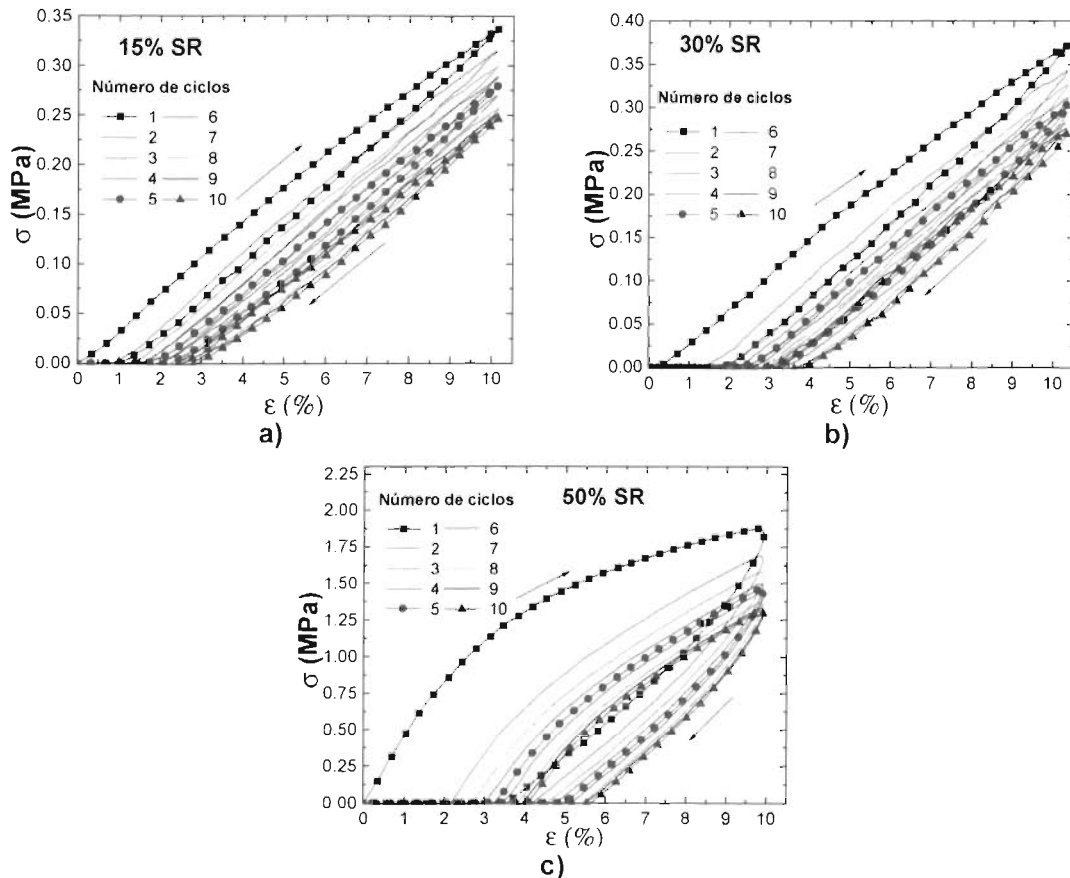


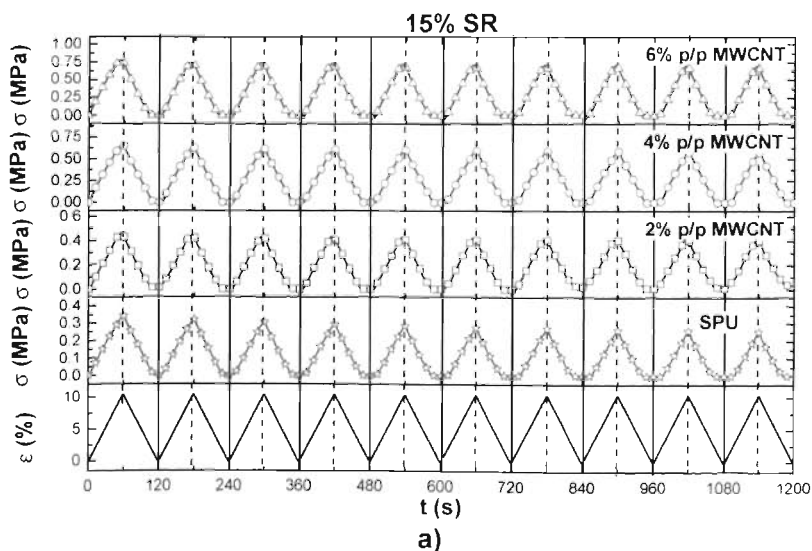
Fig. 3.14. Curvas de esfuerzo-deformación de SPUs para 10 ciclos de carga y descarga. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

Durante el 1^{er} ciclo, las curvas de carga y descarga muestran un comportamiento aproximadamente lineal para los SPUs con 15% SR (Fig. 3.14a) y 30% de SR (Fig. 3.14b), mientras que para 50% SR (Fig. 3.14c) se observa una no linealidad desde el primer ciclo debida a la excesiva deformación plástica del polímero. Para todos los SPUs las curvas de descarga del 1^{er} ciclo presenta un corrimiento respecto a la carga y existe una deformación unitaria permanente al retirar la carga, la cual es mayor para polímeros con 50% SR. Esto indica que en el primer ciclo existe una histéresis mecánica significativa para todos los SPUs, la cual es mayor para polímeros con 50% SR. Para todos los materiales investigados, en los ciclos posteriores la curva de descarga es más similar a la de carga que para el primer ciclo, en especial para SPUs con 15% y 30% SR. Además la deformación unitaria permanente (plástica)

después de la descarga aumenta con el contenido de SR. El comportamiento de estas curvas σ - ε para 10 ciclos en los nanocompuestos es cualitativamente similar al de su correspondiente matriz, y se encuentra graficada en el Apéndice C.

El comportamiento mecánico en función del tiempo bajo 10 ciclos de carga y descarga de SPUs y sus nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR se muestra en la Fig. 3.15. Las curvas esfuerzo-deformación correspondientes de los nanocompuestos se han colocado en el apéndice C. En todos los nanocompuestos un incremento en ε produce un incremento en σ (proceso de carga) y σ decrece cuando ε disminuye, similar al comportamiento de SPUs sin MWCNTs. En el caso de nanocompuestos con 50% SR a 6% p/p de MWCNTs se presenta falla prematura al ciclo número 8 debido a la acumulación de concentraciones de esfuerzos.

En todos los SPUs y sus nanocompuestos el esfuerzo máximo por ciclo ($\varepsilon = 10\%$) disminuye a partir del segundo ciclo (característico de materiales viscoelásticos) como lo muestra la Fig. 3.15, y después del tercer ciclo el esfuerzo máximo converge a un valor constante. Este comportamiento es debido a la relajación de las cadenas poliméricas del SPU. La reducción del esfuerzo al incrementarse el número de ciclos en SPUs se ha asociado con la reorganización de los dominios de SR con la deformación [43, 44] a través de algunos procesos como la ruptura de las cadenas en la interfase entre el polímero y el relleno [45, 46], el deslizamiento de cadenas poliméricas [168], la ruptura de agrupaciones de rellenos [169], el desenredamiento de cadenas [170] y otros procesos más complicados donde se usa el concepto de capas con materiales rígidos y flexible interconectados [171]. En los SPUs, la reducción del esfuerzo máximo a $\varepsilon = 10\%$ aumenta con el incremento de SR sugiriendo que el incremento del contenido de SR aumenta la respuesta viscosa (disipación de energía) del material. Además, el incremento de SR supone un mayor deterioro de los dominios de SR debido a la deformación plástica, lo cual puede reflejarse en un incremento en la histéresis mecánica.



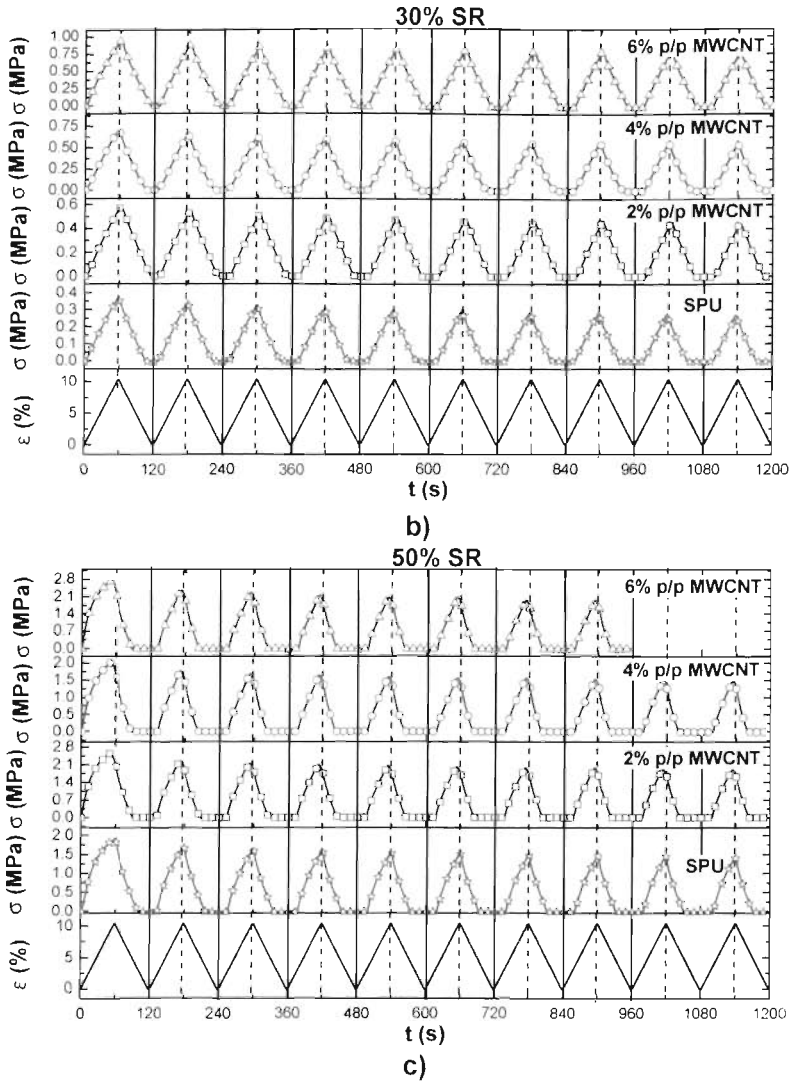
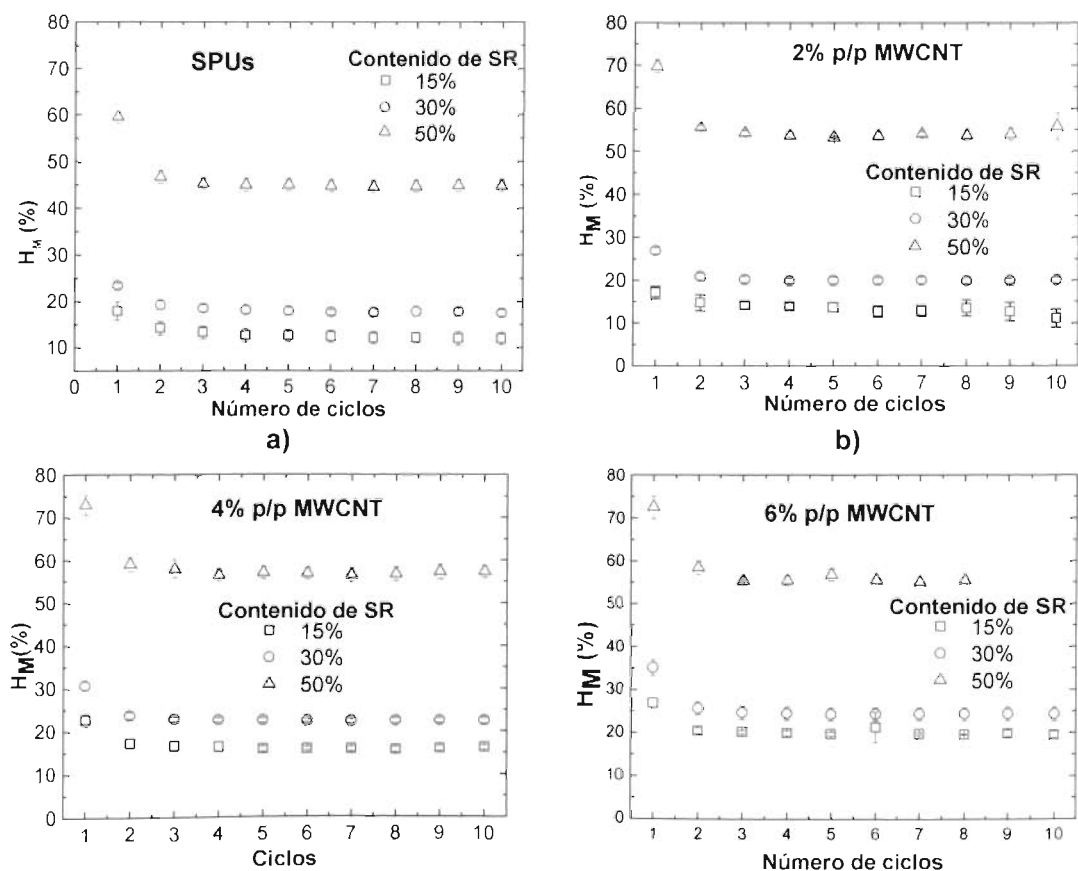


Fig. 3.15. Comportamiento mecánico durante 10 ciclos de carga y descarga hasta $\epsilon = 10\%$ en SPUs y nanocompuestos. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

La histéresis mecánica (H_M) fue calculada de acuerdo a la Ec. (2.3). Para SPUs sin MWCNTs, Fig. 3.16a, H_M incrementa con el incremento de SR para cualquier ciclo y es mucho mayor en el primer ciclo que en los subsecuentes. H_M durante el primer ciclo del SPU con 15% es baja ($\sim 17.9\%$) mientras que la del segundo ciclo y ciclos posteriores disminuye aún más hasta alcanzar una H_M relativamente constante de $\sim 12.2\%$. La H_M en SPUs con 30% SR presentan un comportamiento similar a los SPUs con 15% SR pero con valores ligeramente superiores en magnitud. La H_M en SPUs con 50% SR en el primer ciclo es alta ($\sim 60.3\%$), mucho mayor que la de los SPUs con 15% y 30% SR; en el segundo ciclo $H_M \sim 47.6\%$ y a partir de allí se tiende a estabilizar en $\sim 46\%$, lo cual es mucho mayor que para los nanocompuestos con menor contenido de SR. Además es evidente que un incremento en el contenido de SR también incrementa la H_M , lo cual ha sido observado en otros SPUs [29]. La relativamente alta H_M

durante el primer ciclo y su reducción en los ciclos posteriores sugiere una reorganización en la morfología de los dominios de segmentos rígidos y flexibles, debido a un efecto de relajación de esfuerzos (efecto Mullins) [10,99,172].

La H_M de los nanocompuestos con 2% p/p (Fig. 3.16b), 4% p/p (Fig. 3.16c), y 6% p/p (Fig. 3.16d) muestra un comportamiento similar al de su correspondiente matriz, donde H_M es la más alta durante el primer ciclo en cada nanocompuesto, independientemente de la concentración de MWCNTs y contenido de SR. En los nanocompuestos con 15% SR durante el primer ciclo al incrementarse la concentración de MWCNTs, H_M se incrementa ligeramente, pero este efecto es menor en comparación con el efecto del contenido de SR. Por ejemplo, durante el primer ciclo para los nanocompuestos con 15% SR y $H_M \sim 17\%$ para 2% p/p de MWCNTs, $H_M \sim 23\%$ para 4% p/p y $H_M \sim 27\%$ para 6% p/p. En los ciclos subsecuentes la H_M disminuye con el incremento de ciclos y a partir del tercer ciclo la H_M se estabiliza convergiendo a un valor constante. Para 15% SR, al décimo ciclo $H_M \sim 11\%$ para 2% p/p, $H_M \sim 20\%$ para 4% p/p y $H_M \sim 20\%$ para 6% p/p. Los nanocompuestos con 30% SR y 50% se comportan de manera similar a los de 15% SR, pero con mayor histéresis. Por ejemplo para los nanocompuestos con 50% SR durante el primer ciclo $H_M \sim 70-72\%$ para las 3 concentraciones de MWCNTs. Así, H_M en los nanocompuestos se incrementa drásticamente con el incremento del contenido de SR mientras que el incremento en la concentración de MWCNTs solo aumenta ligeramente la H_M .



c)

d)

Fig. 3.16. Histéresis mecánica en función del número de ciclos para SPUs y sus nanocompuestos con distintas concentración de MWCNTs. a) SPUs, b) 2% p/p, c) 4% p/p, y d) 6% p/p.

3.2.8. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga

La Fig. 3.17 muestra el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos con 15% SR. En los nanocompuestos con 2% p/p de MWCNTs, Fig. 3.17a se observa cierta linealidad y reversibilidad en la señal piezorresistiva durante la carga y descarga, ya que los valores de $\Delta R/R_0$ a la descarga hasta $\varepsilon = 0$ son todos menores a 0.15. El cambio relativo en resistencia ($\Delta R/R_0$) es mucho más bajo que el de los nanocompuestos con 4% p/p (Fig. 3.17b) y 6% p/p (Fig. 3.17c). Esto se debe a que para 15% SR y 2% p/p de MWCNTs el nanocompuesto tiene una R muy elevada ($T\Omega$) y su comportamiento piezorresistivo es gobernado por el factor geométrico, ver Apéndice B.

Por el contrario, el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos con 15% SR y 4% p/p o 6% p/p de MWCNTs son más similares entre sí. Para ambos nanocompuestos la curva piezorresistiva de carga y descarga durante el primer ciclo es muy diferente a la de los ciclos posteriores, los cuales son similares entre sí. Esto sugiere que en el primer ciclo se lleva a cabo la mayor parte del reordenamiento de la red conductora de MWCNTs, mientras que en los ciclos sucesivos el reordenamiento es muy bajo. Esto se debe al reordenamiento de las cadenas del polímero, ver Fig. 3.14 y Fig. 3.16. Durante el proceso de carga del primer ciclo $\Delta R/R_0$ se incrementa monótonicamente pero durante la descarga este valor regresa a $\Delta R/R_0 \sim 1$. Los ciclos posteriores son mucho más parecidos entre sí. Basándose en la teoría del efecto de tunelamiento y destrucción/creación del número de caminos conductores [156,160,162], $\Delta R/R_0$ se incrementa debido al incremento en la distancia de separación entre MWCNTs durante el proceso de carga. En la descarga del primer ciclo, la $\Delta R/R_0$ disminuye inicialmente debido a reducción en la separación de MWCNTs por la retracción de la muestra, lo cual incrementa el número de caminos conductores disponibles [160]. La retracción de la muestra también puede destruir el número de caminos conductores debido al deslizamiento de los MWCNTs. Otro mecanismo que probablemente ocurre en la descarga es el desordenamiento de MWCNTs y las cadenas poliméricas como lo propone Aneli et al. [173]. Los mecanismos anteriormente mencionados son competitivos y dependen de la concentración de MWCNTs y de la flexibilidad del polímero, esto, es de la cantidad de segmentos rígidos. En los ciclos subsecuentes la competencia entre la destrucción y reformación de las redes conductoras ocurre en los procesos de carga y descarga.

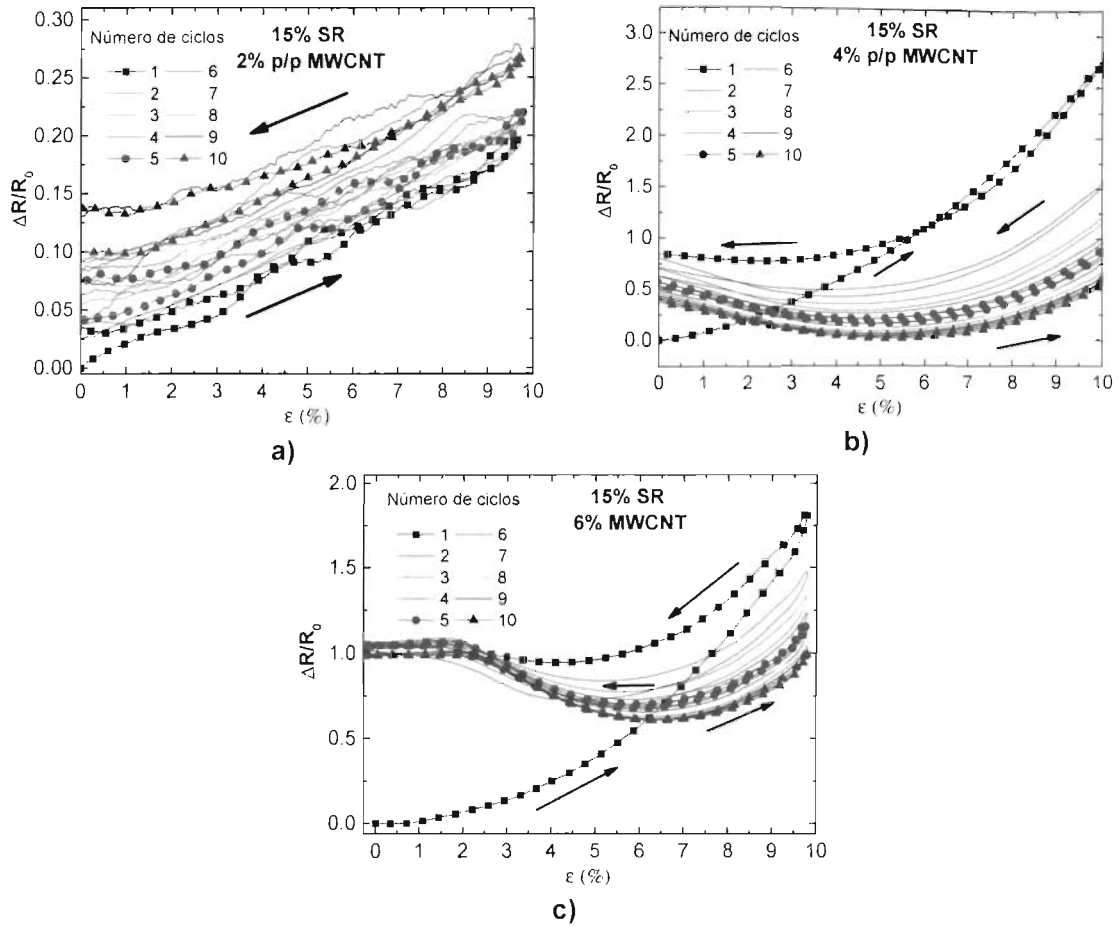


Fig. 3.17. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 15% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.

En los nanocompuestos con 30% SR, Fig. 3.18, el primer ciclo es también muy diferente a los ciclos subsecuentes como en el caso de los nanocompuesto con 15% SR. Durante la sección de carga del primer ciclo, al incrementarse la concentración de MWCNTs la curva $\Delta R/R_0 - \varepsilon$ se vuelve más no lineal, similar al comportamiento bajo carga monotónica de la Fig. 3.13b. Durante la descarga, $\Delta R/R_0$ disminuye con el decremento de ε pero de modo no monotónico, ya que a partir de $\varepsilon = 5\%$ $\Delta R/R_0$ aumenta.

En los nanocompuestos con 30% SR y 2% p/p de MWCNTs (Fig. 3.18a), el $\Delta R/R_0$ al final del primer ciclo alcanza el mayor valor de los nanocompuestos con 30% SR. El decremento en $\Delta R/R_0$ al final del primer ciclo y los ciclos subsecuentes con el incremento de MWCNT puede estar asociado con una red conductora más densa. Para los ciclos subsecuentes, $\Delta R/R_0$ también tiene un comportamiento no monotónico con respecto a la deformación aplicada, pero es mucho más reproducible entre ciclo.

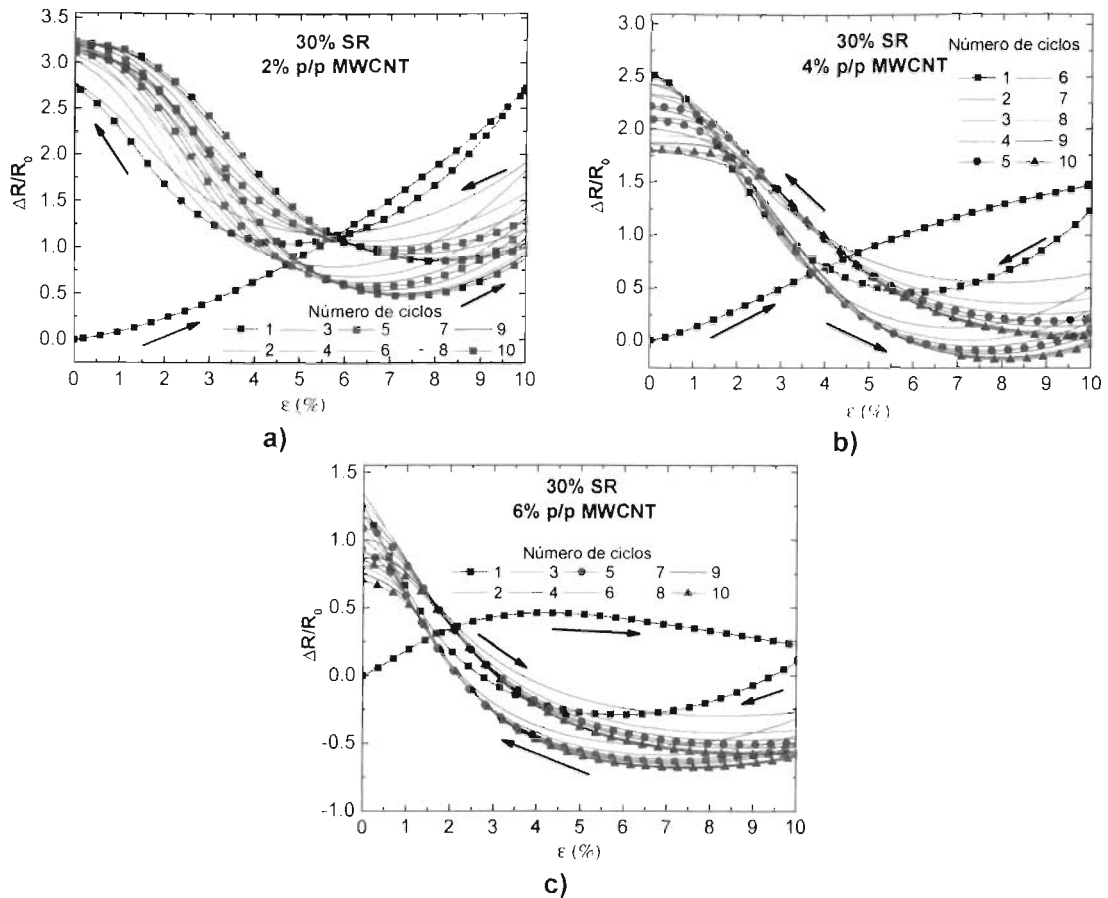


Fig. 3.18. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 30% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.

Así, en los nanocompuestos con 30% SR y 6% p/p de MWCNTs durante el primer proceso de carga, se observa un decremento de $\Delta R/R_0$ con el incremento de ε en el intervalo de $4.5\% < \varepsilon < 10\%$ (Fig. 3.18c), el cual puede ser atribuido a la destrucción de agregados de MWCNT los cuales incrementan el número de caminos conductores. Este comportamiento ha sido observado en compuestos con negro de humo y elastómeros [84]. Después de esto, durante la retracción de la muestra la disminución en la distancia entre MWCNTs produce una red conductora más densa disminuyendo $\Delta R/R_0$. El incremento del valor de $\Delta R/R_0$ al final del primer ciclo se atribuye a la destrucción de los caminos conductores y se vuelve más evidente con la disminución de MWCNTs.

En los nanocompuestos con 50% SR, Fig. 3.19, durante el primer ciclo $\Delta R/R_0$ se incrementa monótonicamente en el proceso de carga pero en la descarga $\Delta R/R_0$ tiene también un comportamiento no monótonico. El primer ciclo es también muy diferente a los ciclos posteriores y a partir del segundo ciclo $\Delta R/R_0$ muestra un comportamiento no monótonico en la carga y la descarga pero mucho más reproducible entre ciclos. El $\Delta R/R_0$ residual (al regresar a $\varepsilon = 0$) al

final del primer ciclo disminuye con el incremento de MWCNT y el mayor valor de $\Delta R/R_0$ se observa en los nanocompuestos con 2% p/p MWCNT.

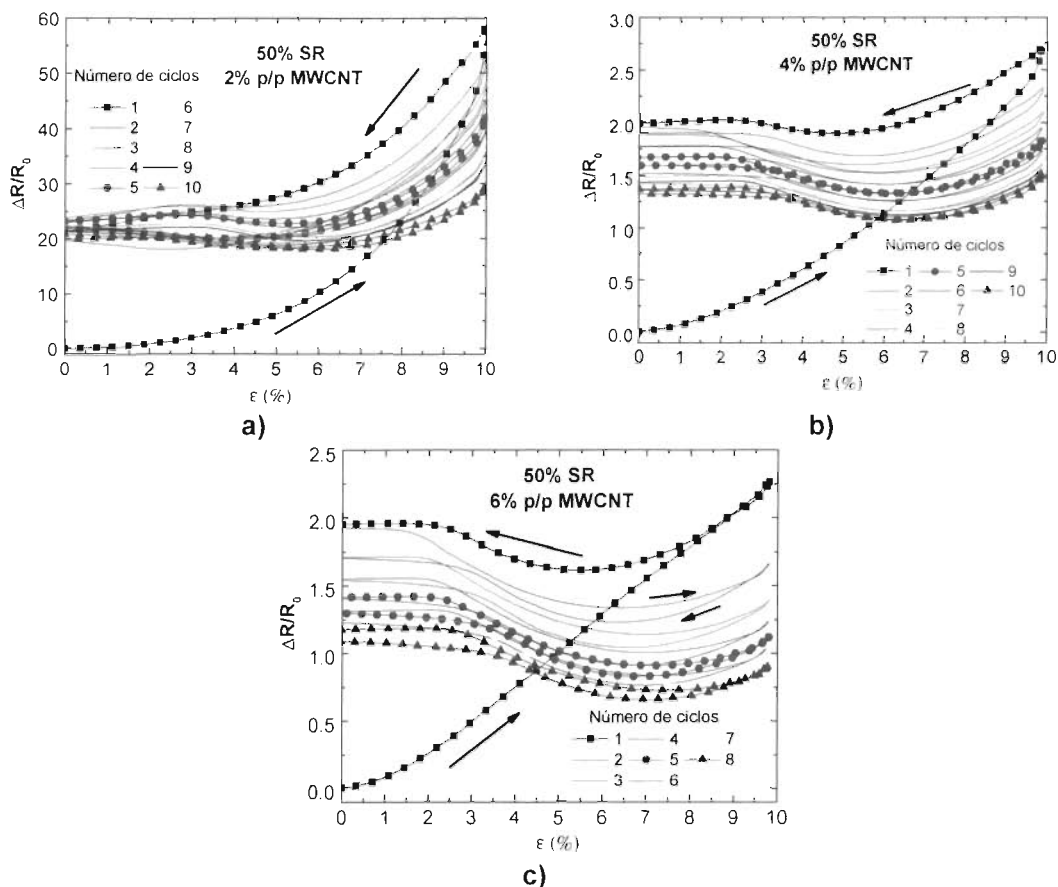


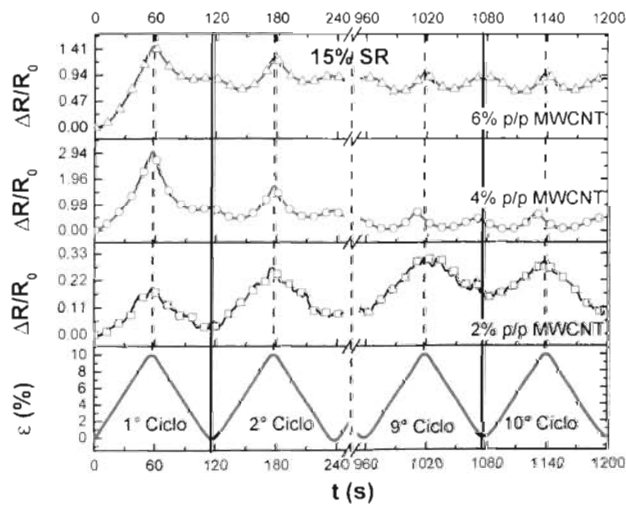
Fig. 3.19. Comportamiento piezorresistivo bajo ciclos de carga y descarga en nanocompuestos con 50% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.

Con el objetivo de mostrar la evolución temporal de los diversos comportamientos piezorresistivos de los nanocompuestos, la Fig. 3.20 muestra $\Delta R/R_0$ en función del tiempo (t) para los dos primeros y los dos últimos ciclos de carga y descarga hasta una $\epsilon = 10\%$. Cada ciclo de carga y descarga dura ~ 120 s, como lo indica el eje horizontal de la Fig. 3.20. Independientemente del contenido de SR, al final del primer ciclo ($t = 120$ s) la resistencia eléctrica (R) no se recupera completamente ($\Delta R/R_0 \neq 0$). Un comportamiento similar a $\epsilon < 10\%$ ha sido observado en compuestos a base de negro de humo y elastómeros y en nanocompuesto de MWCNT/elastómero [88,89,173,174], y ha sido explicado como un cambio irreversible en la red conductora originado por cambios irreversibles en la estructura molecular del SPU durante la deformación. La R al final del primer ciclo es la menor en nanocompuestos con 15% SR, Fig. 3.20a, y aumenta al incrementarse el contenido de SR (30% SR o 50% SR). Para los ciclos subsiguientes, el comportamiento piezorresistivo se vuelve reversible y repetible,

lo cual indica que la reconfiguración de la red conductora es desarrollada casi en su totalidad durante el primer ciclo, es decir ocurre una liberación de esfuerzos residuales en las cadenas poliméricas del tipo efecto Mullins [99,172] que modifican la red conductora durante el primer ciclo, ver [88].

En los nanocompuestos con 15% SR, Fig. 3.20a, durante la carga del primer ciclo se observa un incremento no lineal en $\Delta R/R_0$ que se intensifica con el incremento en la concentración de MWCNTs (4%p/p y 6% p/p). La excepción es el nanocompuesto con 2%p/p debido a su alta R y dominancia del efecto geométrico, como se discutió en la sección 3.2.6 y el Apéndice C. Los nanocompuestos con 2% p/p muestran un decremento lineal con la disminución de ε en el primer ciclo. En los ciclos sucesivos $\Delta R/R_0$ se incrementa linealmente con el aumento de ε mientras que una disminución ε produce una reducción lineal de $\Delta R/R_0$. Durante la retracción de la muestra en el primer ciclo los nanocompuestos con 4% p/p presentan un decremento no lineal de $\Delta R/R_0$ en $60 \text{ s} \leq t \leq 100 \text{ s}$ ($2\% \leq \varepsilon \leq 10\%$) mientras que a $100 < t \leq 120$ ($0\% \leq \varepsilon \leq 2\%$) se observa un ligero incremento lineal de $\Delta R/R_0$. Durante el segundo ciclo la extensión de la muestra origina un decremento lineal de $\Delta R/R_0$ en $120 \text{ s} \leq t \leq 140 \text{ s}$ ($0\% \leq \varepsilon \leq 4\%$) y seguidamente se observa un incremento no lineal de $\Delta R/R_0$ a $140 \text{ s} \leq t \leq 180 \text{ s}$ ($4\% < \varepsilon \leq 10\%$). En la retracción de este mismo ciclo se observa un comportamiento similar al de la descarga del primer ciclo, la transición de un decremento no lineal a un ligero incremento lineal se presenta en $t \sim 210$ ($\varepsilon \sim 4\%$).

En los ciclos subsecuentes el comportamiento del segundo ciclo se repite mostrando una atenuación del incremento de $\Delta R/R_0$ con el incremento en ε y del decremento de $\Delta R/R_0$ con la disminución de ε presente en cada ciclo. Los nanocompuestos con 6% p/p se comportan de manera similar a los nanocompuestos con 4% p/p mostrando una mayor atenuación del comportamiento mencionado anteriormente.



a)

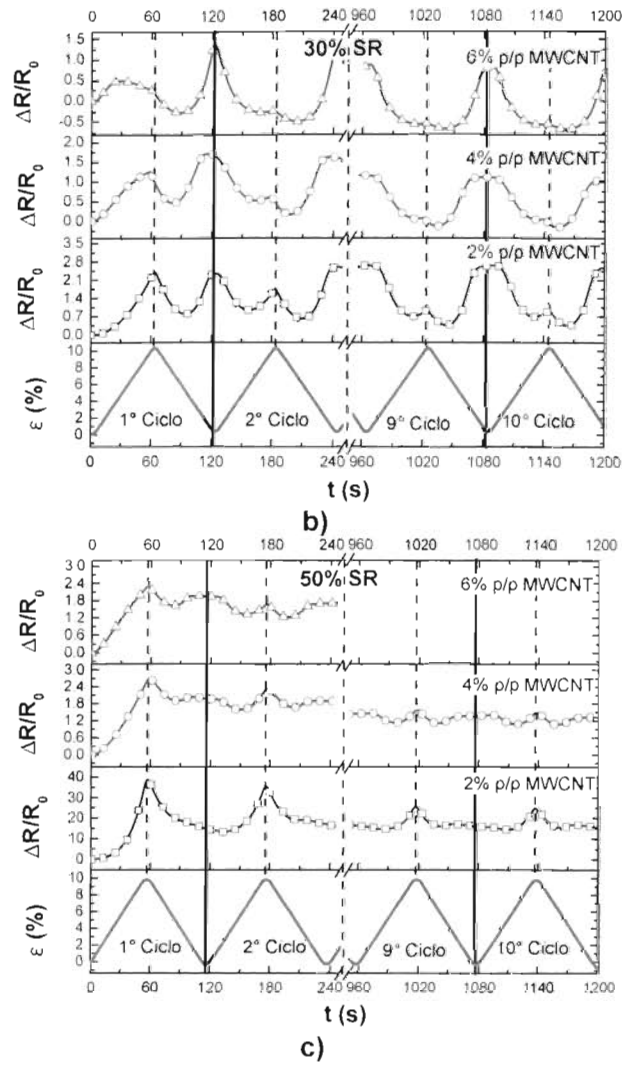


Fig. 3.20. Comportamiento piezorresistivo cíclico en función del tiempo para nanocompuestos con distinto contenido de SR. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

En los nanocompuestos con 30% SR, Fig. 3.20b, el distinto comportamiento observado durante el proceso de carga en el primer ciclo es atribuido a la presencia y destrucción de agregados de MWCNTs como se discutió en la sección 3.2.6. En la descarga del primer ciclo de los nanocompuestos con 2% p/p se observa un decremento no lineal de $\Delta R/R_0$ en $60 \text{ s} \leq t \leq 90 \text{ s}$ ($5\% \leq \varepsilon \leq 10\%$) seguido de un incremento no lineal en $90 \text{ s} < t \leq 120 \text{ s}$ ($\varepsilon < 5\%$). En la sección de carga del segundo ciclo se observa un decremento no lineal de $\Delta R/R_0$ en $120 \text{ s} < t \leq 150 \text{ s}$ ($0\% \leq \varepsilon \leq 5\%$) seguido de un ligero incremento no lineal en $90 \text{ s} \leq t \leq 120 \text{ s}$ ($\varepsilon < 5\%$).

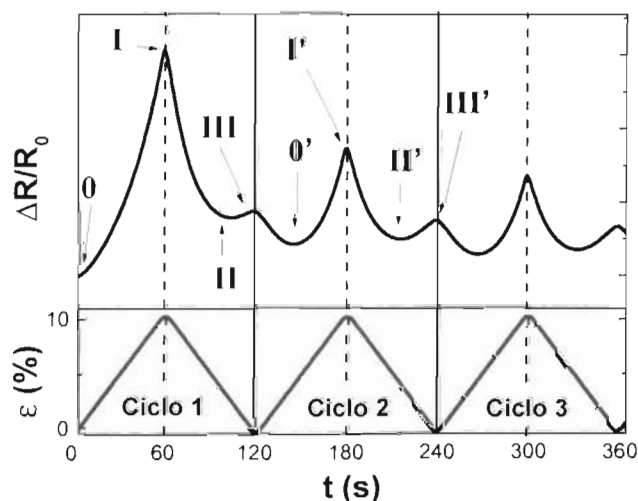
El comportamiento piezorresistivo en la descarga del segundo ciclo es muy similar al de la descarga del primer ciclo y a partir del segundo ciclo el comportamiento en la carga y descarga se repite para los ciclos posteriores. El incremento en el número de ciclos atenúa tanto el incremento no lineal de $\Delta R/R_0$ cuando ε disminuye como el decremento no lineal de $\Delta R/R_0$

cuando ε aumenta. El incremento en la concentración de MWCNTs atenúa tanto el incremento en $\Delta R/R_0$ cuando ε aumenta como el decremento de $\Delta R/R_0$ cuando ε disminuye.

Los nanocompuestos con 50% SR muestran en general un comportamiento similar a los nanocompuestos con 15% y 30% SR pero con cambios en $\Delta R/R_0$ menos marcados en cada zona de transición, en especial para baja concentración de MWCNTs (2% p/p).

Es interesante notar que el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos mostrado en la Fig. 3.20 no puede ser explicado enteramente por fenómenos de aumento o acortamiento de distancias entre MWCNTs de manera unidimensional, es decir en dirección de la carga (x). Esto se debe a que, por ejemplo en algunas regiones $\Delta R/R_0$ disminuye cuando la elongación en x (ε) aumenta, y viceversa. Para intentar explicar este fenómeno, la Fig. 3.21 propone un mecanismo piezorresistivo basado en el movimiento bidimensional (x , y , siendo y la dirección transversal libre de carga) de la red de MWCNTs, el cual es fuertemente afectado por la gran movilidad de las cadenas poliméricas en el caso de los SPUs y su alta razón de Poisson. Este mecanismo se encuentra esquematizado en 6 secciones (carga y descarga para 3 ciclos) caracterizadas por 4 estados morfológicos (0, I, II, III) para cada ciclo. Esta representación es bidimensional (x , y) y asume que el nanocompuesto presenta deformaciones en dirección de la carga (x) y perpendicular a ella (y), en dirección del ancho de la probeta (w). Se desprecia el cambio en el espesor dado que es mucho menor que la longitud (L) y el ancho (w) de la probeta.

A partir de ello, el comportamiento de la red de MWCNTs es explicado de modo simplificado en función de la distancia de separación en x (dx) y en y (dy) entre dos MWCNTs como se esquematiza en la Fig. 3.21. Así, la distancia efectiva más corta entre dos MWCNTs ($d = [dx^2 + dy^2]^{1/2}$) es función de la extensión y/o retracción del espécimen durante los ciclos, se asume que esta distancia efectiva es quien gobierna los fenómenos de tunelamiento y contacto en el comportamiento piezorresistivo.



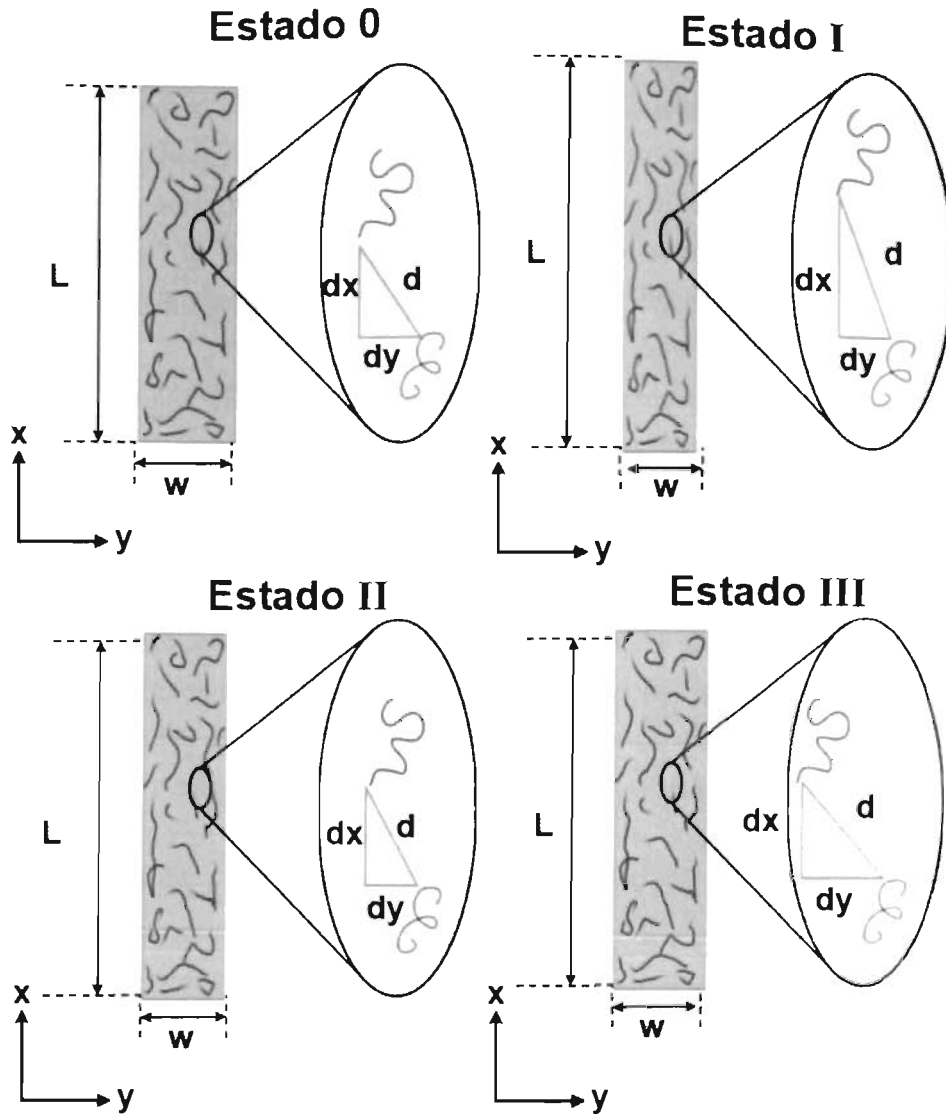


Fig. 3.21. Mecanismo piezorresistivo propuesto para ciclos de carga y descarga en nanocompuestos MWCNT/SPU.

El estado "0" corresponde a la configuración original sin deformar de la red de MWCNTs. El cambio del estado 0 al I representa la extensión del espécimen ante la carga, en donde el incremento en R es debido principalmente al incremento en dx , mientras que dy se reduce ligeramente debido al efecto Poisson. El cambio del estado I al II representa la retracción del espécimen ante la descarga, y en ella el decremento en R resulta de la dominancia en la disminución de dx sobre el ligero incremento en dy . El cambio del estado II al III representa la etapa final de la retracción (descarga) del espécimen hasta regresar a $\varepsilon = 0$. En esta zona existe un ligero incremento en R a pesar de su descarga, el cual es atribuido al gran incremento en dy . Además, es importante recordar que en esta etapa se alcanza ya la deformación plástica por lo que se esperan cambios permanentes en $\Delta R/R_0$, ver Fig. 3.15.

En este estado III concluye el primer ciclo. Los estados 0', I', II' y III' corresponden a los estados del segundo ciclo homólogos a los del primero que son observados ante la nueva carga y descarga. El cambio del estado III al 0' representa el cambio de la retracción del primer ciclo al inicio de la extensión del segundo ciclo. En esta zona, al inicio del segundo proceso de carga a tensión dx casi no cambia ya que la probeta (deformada plásticamente) se reacomoda en las mordazas, mientras que dy disminuye. El cambio del estado 0' al I' es análogo al cambio del estado 0 al I en el primer ciclo y lo mismo sucede con los demás cambios (I' a II', II' a III') del segundo ciclo. A partir del segundo ciclo los procesos se repiten.

En base a los datos experimentales, la histéresis piezorresistiva (H_p) fue calculada de acuerdo a la Ec. (2.3). La Fig. 3.22 muestra H_p en función del número de ciclos para todos los nanocompuestos investigados, divididos por concentración de MWCNTs. Al igual que para H_M , H_p del primer ciclo es mucho mayor que la de los ciclos subsecuentes, independientemente del contenido de MWCNTs y SR. Esto indica una fuerte correlación entre las propiedades mecánicas del SPU y sus piezorresistivas, siendo la movilidad de las cadenas poliméricas quienes gobiernan el fenómeno piezorresistivo cíclico. Para el primer ciclo, independientemente de la cantidad de MWCNTs, la H_p de nanocompuestos con 50% SR es la más alta entre todos los nanocompuestos. La alta H_p durante el primer ciclo sugiere una gran reestructuración de la red conductora de MWCNTs, la cual adquiere una configuración reversible con el incremento del número de ciclos. En los ciclos subsecuentes, H_p disminuye hasta alcanzar un valor prácticamente constante. En nanocompuestos con 2% p/p de MWCNTs para todos los contenidos de SR, $H_p < 30\%$ a partir del segundo ciclo. Los valores de H_p a partir del segundo ciclo son similares entre ellos, aunque ligeramente mayores para 30% SR. Para nanocompuestos con 4% p/p, los SPUs con 15% SR y 50% SR muestra una H_p cercana a cero a partir del segundo ciclo, mientras que en los nanocompuestos con 30% SR la histéresis piezorresistiva se estabiliza a $H_p \sim 25\%$. Un comportamiento similar se presenta en nanocompuestos con 6% p/p de MWCNTs, pero los nanocompuestos con 30% SR muestra una mayor H_p ($\sim 35\%$). En todos los casos la H_p se estabiliza a un valor constante después del segundo ciclo, siendo los nanocompuestos con 15% SR y 50% SR al 4% p/p y 6% p/p los que presentan una $H_p < 5\%$. Nuevamente, al relacionar este comportamiento piezorresistivo con el comportamiento mecánico de la Fig. 3.16 se hace evidente que el comportamiento mecánico de las cadenas poliméricas gobierna el movimiento de la red conductora de MWCNTs. La estabilización de H_p después del segundo ciclo a un valor constante (en concordancia con H_M en la Fig. 3.16) sugiere que estos materiales pueden ser implementados como sensores de alta deformación con un comportamiento reproducible de H_p , el cual en una aplicación práctica podría ser adecuado.

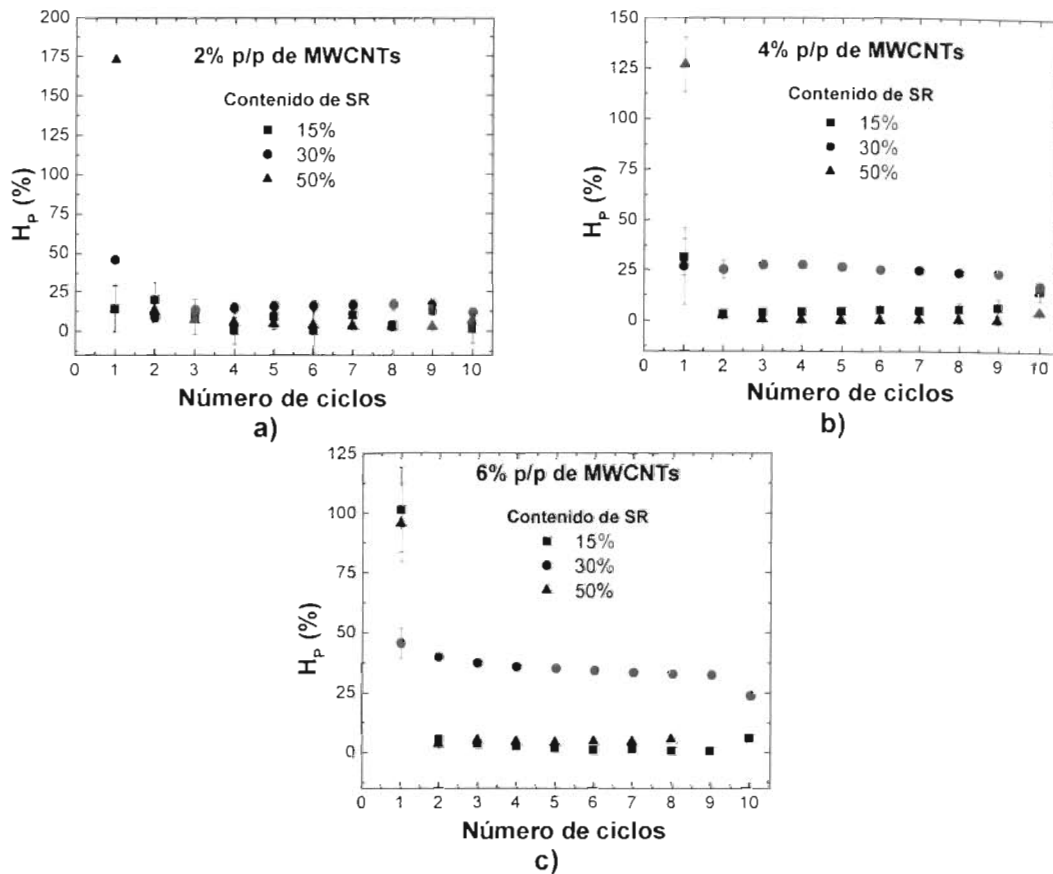


Fig. 3.22. Histéresis piezorresistiva de nanocompuestos en función del número de ciclos. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p de MWCNTs.

Otro parámetro de irreversibilidad histerética que se evaluó es la resistencia eléctrica residual (R_r), representada en la Fig. 2.7 y cuantificada por la Ec. (2.4). La importancia de este parámetro radica en cuantificar el valor de la resistencia eléctrica, al retornar el material a $\varepsilon = 0$, de un modo normalizado, ver sección 2.4.9. Esto fue realizado en la Fig. 3.23 como función del número de ciclos, durante el primer ciclo los nanocompuestos con 30% SR muestran la más alta R_r (positiva). En los ciclos subsecuentes, De manera similar a la H_p , el parámetro R_r alcanza un valor estable y pequeño con el incremento del número de ciclos. Para los nanocompuestos con 2% p/p de MWCNTs, Fig. 3.23a, R_r oscila alrededor de cero después del segundo ciclo para todos los contenidos de SR investigados. Para los nanocompuestos con 4% p/p, Fig. 3.23b, después del primer ciclo la R_r regresa prácticamente a cero para los nanocompuestos con 30% SR, pero disminuye a valores negativos (la conductividad eléctrica aumenta) en nanocompuestos con 15% SR y 50% SR. En los nanocompuestos con 6% p/p, Fig. 3.23c, los materiales con 15% y 30% SR tienen también una R_r cercana a cero, mientras que los materiales con 50% SR tiene un valor positivo de R_r . Un valor de R_r positivo indica la destrucción de algunos caminos conductores de la red de MWCNTs al retornar a $\varepsilon = 0$. Por el

contrario R_r negativo indica que nuevos caminos fueron formados con el incremento en la deformación, aumentando la conductividad eléctrica del nanocompuesto.

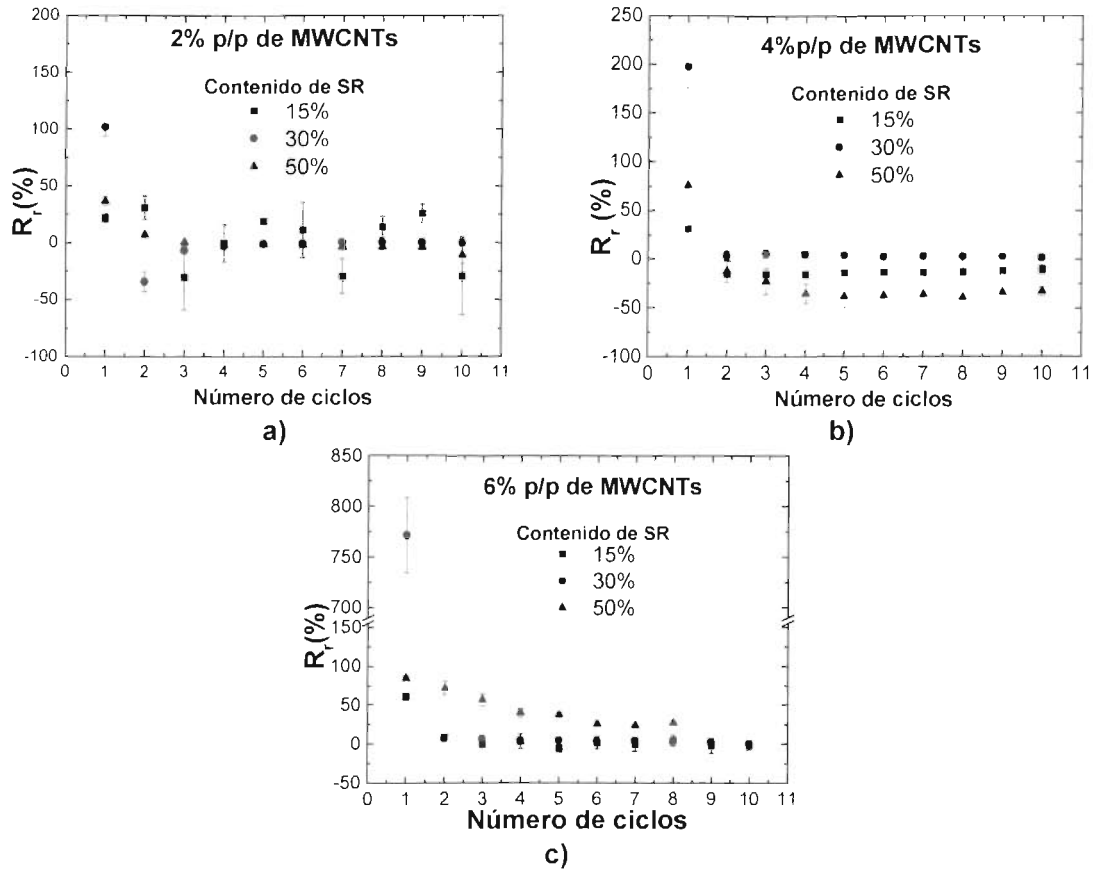
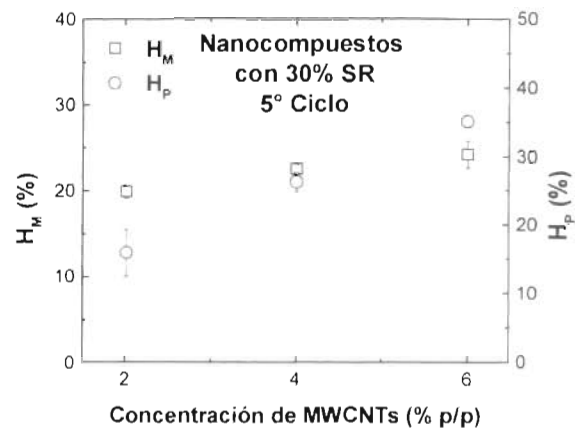
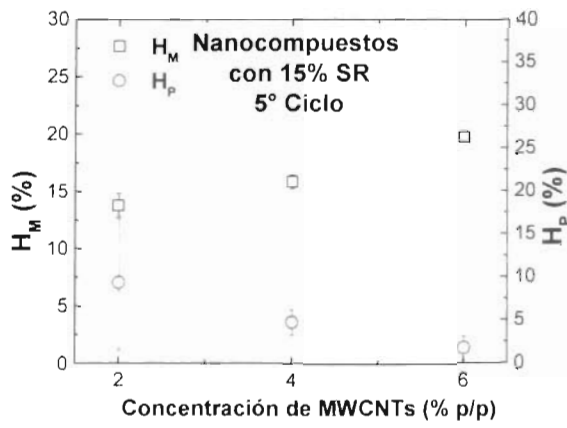


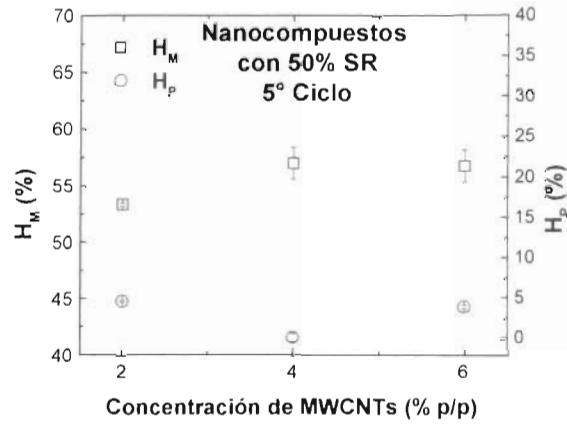
Fig. 3.23. Resistencia eléctrica residual (R_r) de nanocompuestos en función del número de ciclos. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p de MWCNTs.

Finalmente, la Fig. 3.24 muestra la relación entre H_M y H_P en los nanocompuestos tomando el quinto ciclo para investigar la posible relación entre la histéresis mecánica y piezorresistiva. En los nanocompuestos con 15% SR, Fig. 3.24a, al incrementarse la concentración de MWCNTs H_M se incrementa mientras H_P disminuye. En los nanocompuestos con 30% SR, Fig. 3.24b, ambos H_M y H_P aumentan con el incremento en la concentración de MWCNTs. En los nanocompuestos con 50% SR, H_M y H_P no presentan una relación clara con la concentración de MWCNTs. Esto indica que, aunque H_M influencia H_P , H_P no muestra una relación univoca y exclusiva con H_M , sino que depende de otros factores complejos.



a)

b)



c)

Fig. 3.24. Relación entre H_M y H_P en nanocompuestos durante el quinto ciclo. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% SR.

Conclusiones

Se fabricaron y estudiaron las propiedades fisicoquímicas, mecánicas, eléctricas y piezorresistivas de nanocompuestos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y poliuretanos segmentados (SPUs) con 15%, 30% y 50% de contenido de segmentos rígidos (SR). La síntesis de SPU con estos tres contenidos de SR fue demostrada mediante FTIR y RMN- ^1H . Los segmentos rígidos están formados por bloques de 4,4-metilen bis ciclohexil diisocianato y 1,4 butanodiol, mientras que el politetrametilenglicol forma los segmentos flexibles. La presencia de grupos NH y carbonilo enlazados por puentes de hidrógeno en los SPU y nanocompuestos evidenció una separación de fases entre los segmentos rígidos y flexibles. Además, mediante FTIR se observó que la separación de fases (dominios de segmentos rígidos y segmentos flexibles) aumenta ligeramente con el incremento de SR, atribuido al incremento de las interacciones entre los SR y la reducción de la interacción entre segmentos rígidos y flexibles. La incorporación de MWCNTs propicia también un ligero cambio en la interacción entre los SR dependiendo del contenido de SR. La degradación térmica de los SPU consiste en tres etapas donde las dos primeras (334°C a 369°C) corresponden a la degradación de los SR y la última (426°C a 431°C) se atribuye a la descomposición de los segmentos flexibles. El peso molecular de los SPU disminuye con el incremento de SR, pasando de una distribución estrecha a una más amplia con el aumento de SR. Así, el alto peso molecular de los SPU con 15% y 30% SR justifica la alta viscosidad en solución observada en la preparación de las películas delgadas de SPU y sus nanocompuestos. Un incremento del contenido de SR mostró un aumento en el ordenamiento de los SPU mostrando cierto grado de organización en los SR a través de difracción de rayos X. En los nanocompuestos con bajo contenido de SR (15%), los MWCNTs actúan como centro de nucleación promoviendo el orden de los SR. En los nanocompuestos con 30% SR y 50% SR, los MWCNTs reducen el orden de los SPU dado que perturban la organización de SR. Los SPU con 15% y 30% SR son elastoméricos (600% a 900% de deformación última) pero aquellos con 50% SR se deforman solamente hasta ~30% antes de la ruptura, comportándose más como un termoplástico rígido. La incorporación de MWCNTs en los SPU incrementa la rigidez del polímero hasta un factor de 2x al dificultar la movilidad de las cadenas de segmentos flexibles, pero la deformación última y la resistencia mecánica a la tensión se reducen. Las propiedades mecánicas son más afectadas por los MWCNTs para SPU con bajo contenido de SR (15% SR y 30% SR). Cuando los nanocompuestos son cargados mecánicamente ante ciclos de carga y descarga, el contenido de SR incrementa la histéresis mecánica debido a la reorganización de los dominios de SR; el aumento en la concentración de MWCNTs también incrementa la histéresis mecánica pero su efecto es mucho menor que el del contenido de SR.

Los nanocompuestos MWCNT/SPU presentan también fenómenos viscoelásticos de tipo relajación, los cuales son más evidentes al aumentar el contenido de SR. Los nanocompuestos con 15% y 50% SR tienen conductividades eléctricas más altas que los de 30% SR. Por ejemplo, en nanocompuestos con 6% p/p de MWCNTs la conductividades eléctricas para nanocompuestos con 15%, 30% y 50% SR son de 1.19×10^{-1} S/m, 1.90×10^{-4} S/m y 1.87×10^{-1} S/m, respectivamente. El comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos mostró una tendencia no lineal entre la respuesta piezorresistiva ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria (ϵ) aumentando la sensibilidad piezorresistiva ($\Delta R/\epsilon R_0$) con el incremento en la deformación. El contenido de SR mostró una gran influencia sobre la respuesta piezorresistiva, presentando la concentración de MWCNTs una menor influencia. Los nanocompuestos con 4% p/p MWCNTs y 15% SR tuvieron la mayor sensibilidad piezorresistiva ($\Delta R/\epsilon R_0 = 400-5000$) a altas deformaciones ($\epsilon > 50\%$), mientras que los nanocompuestos con 50% SR alcanzaron también valores muy elevados de $\Delta R/\epsilon R_0$ (~ 27 a 270), aunque estos solo se deforman hasta $\epsilon \sim 10\%$. Los nanocompuestos con 15% SR y 2% MWCNTs tuvieron la menor sensibilidad piezorresistiva. Al ser sometidos a carga cíclica, la respuesta piezorresistiva muestra un comportamiento no lineal que depende fuertemente del contenido de SR del SPU, del comportamiento mecánico del mismo y, en menor medida, del contenido de MWCNTs. El primer ciclo de carga-descarga mostró un comportamiento muy diferente al resto de los ciclos tanto en el comportamiento mecánico como en el piezorresistivo. Esto sugiere una gran reorganización en las cadenas poliméricas y en la red conductora de MWCNTs en el primer ciclo. Sin embargo, después del primer ciclo de carga y descarga, el comportamiento mecánico y piezorresistivo de dichos nanocompuestos se vuelve estable regresando la resistencia eléctrica a valores similares después de cada ciclo. La histéresis piezorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/SPU tiene una fuerte correlación con la histéresis mecánica, la cual es influenciada por el contenido de SR y la concentración de MWCNTs, junto con otros fenómenos más complejos. Después del primer ciclo, la histéresis piezorresistiva es cercana a cero en nanocompuestos con 15% y 50% SR mientras que los nanocompuestos con 30% SR presentan una mayor histéresis. De acuerdo a los resultados presentados, los nanocompuestos con bajo contenido de SR (15%) y relativamente baja concentración de MWCNTs (4% p/p) se consideran los más indicados para el desarrollo de materiales sensoriales para la medición de altas deformaciones, tanto ante carga cuasi-estática, como en el caso de aplicaciones más realistas donde la carga es repetitiva.

Apéndices

Apéndice A. Caracterización de nanotubos oxidados

Se realizaron pruebas de dispersión coloidal de MWCNTs donde 2 mg de MWCNTs prístinos y oxidados se dispersaron en 1 mL del disolvente (ver Fig. A.1) con un baño ultrasónico (70 W y 42 kHz) durante 15 min y se dejaron reposar por 24 h.

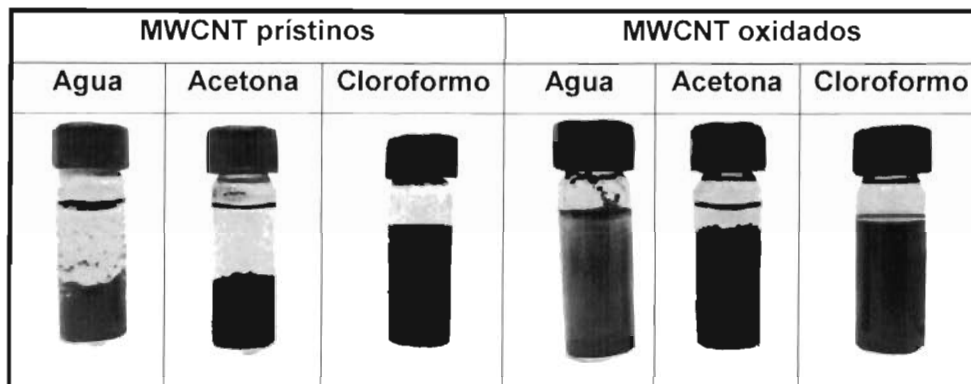


Fig. A.1. Dispersión coloidal de MWCNTs en disolventes después de 24 h.

La Fig. A.2 muestra los espectros de infrarrojo de los MWCNTs oxidados y prístinos, normalizados con respecto a la banda a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico de metilenos). Entre las bandas características de los MWCNTs (oxidados y prístinos) se encuentra la banda a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico de metilenos, mientras que la de estiramiento simétrico se encuentra a $\sim 2848\text{ cm}^{-1}$. La banda a $\sim 1565\text{ cm}^{-1}$ fue asignada a las vibraciones C=C [175,176].

Fig. A.2. Espectros de infrarrojo de MWCNTs oxidados y prístinos.

En los MWCNTs oxidados, a $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las vibraciones de estiramiento de OH y a $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ la de flexión, las cuales corresponden a los grupos hidroxilo, carbonilo generados por la oxidación [117], pudiendo contener parcialmente una señal debida al agua atrapada en la

muestra [176,177]. La banda a $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo y carboxilo [96,178]. A $\sim 1112\text{ cm}^{-1}$ se encuentra el estiramiento de C–O y a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ el estiramiento asimétrico que está asociado a los grupos éter [179]. Los MWCNTs oxidados presentan un incremento en la intensidad de las bandas de OH (3440 cm^{-1} y 1635 cm^{-1}) y éter con respecto a los MWCNTs prístinos.

Apéndice B. Conductividad eléctrica de nanocompuestos

Tabla B.1. Conductividad eléctrica de los SPUs y sus nanocompuestos.

Concentración de MWCNT (% p/p)	Conductividad eléctrica (S/m) a 25 °C		
	15%SR	30% SR	50% SR
0	5.64×10^{-13} $\pm 1.34 \times 10^{-13}$	3.20×10^{-11} $\pm 2.69 \times 10^{-12}$	2.38×10^{-13} $\pm 5.41 \times 10^{-13}$
2	2.13×10^{-6} $\pm 3.93 \times 10^{-7}$	1.69×10^{-8} $\pm 5.98 \times 10^{-9}$	3.27×10^{-4} $\pm 1.44 \times 10^{-4}$
4	7.15×10^{-3} $\pm 4.05 \times 10^{-5}$	9.43×10^{-6} $\pm 4.05 \times 10^{-6}$	3.12×10^{-2} $\pm 2.68 \times 10^{-3}$
6	1.19×10^{-1} $\pm 5.61 \times 10^{-2}$	1.90×10^{-4} $\pm 6.71 \times 10^{-5}$	1.87×10^{-1} $\pm 4.34 \times 10^{-2}$

Apéndice C. Modelo de piezorresistencia geométrica de un sólido conductor efectivo

En esta sección se describe un modelo de piezorresistencia, cambio en la resistencia eléctrica (R) sin cambio en la resistividad eléctrica (ρ), de un sólido conductor efectivo. En este modelo se asume que el nanocompuesto es un sólido conductor con dimensiones iniciales de largo L_0 , ancho w_0 y espesor t_0 y una resistencia eléctrica inicial R_0 (Fig. C.1).

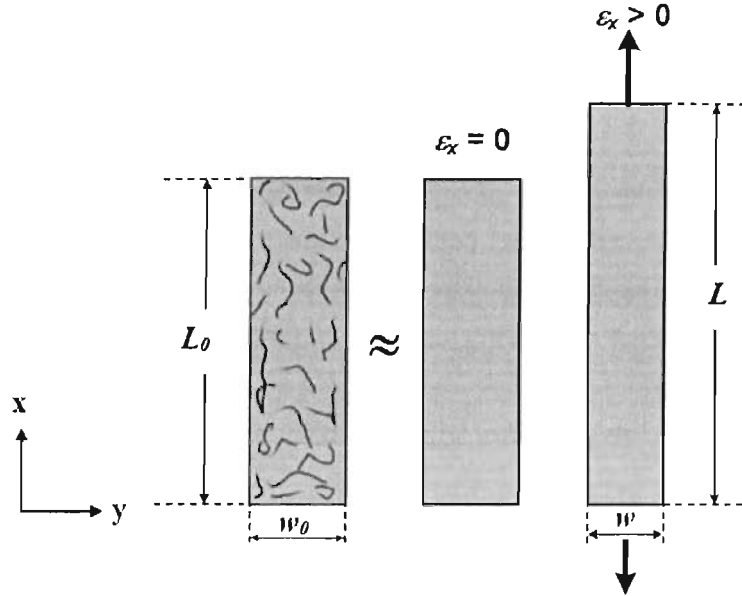


Fig. C.1. Esquema de homogenización a un sólido conductor efectivo de un nanocompuesto MWCNT/SPU.

Este modelo investiga la influencia del cambio en R debido solamente al cambio de dimensiones de la probeta (L , w y t). La red conductora formada por los nanotubos y la matriz polimérica son vistas como un material continuo efectivo con propiedades isotrópicas. Así, en un sólido conductor R puede ser expresada en función de la ρ , el largo (L), ancho (w) y espesor (t) del material como [180],

$$R = \rho \frac{L}{wt} \quad (C.1)$$

Así, el cambio relativo en la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0 = (R/R_0) - 1$) desde un estado no deformado (R_0) a otro deformado (R), es función del cambio relativo en la resistividad eléctrica ($\Delta \rho/\rho_0 = (\rho/\rho_0) - 1$) y la geometría del material, expresado como [80],

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0} + 1 \right) \frac{L w_0 t_0}{L_0 w t} - 1 \quad (C.2)$$

Usando la definición de deformación unitaria ($\varepsilon_x = (L-L_0)/L_0$) y razón de Poisson ($\nu = -\varepsilon_y/\varepsilon_x = -\varepsilon_z/\varepsilon_x$, siendo x la dirección de la carga, y y z las direcciones transversales), la longitud (L), ancho (w) y espesor (t) finales quedan expresando en función de su valor original.

$$L = L_0 (1 + \varepsilon_x) \quad (C.3a)$$

$$w = w_0 (1 - \nu \varepsilon_x) \quad (C.3b)$$

$$t = t_0 (1 - \nu \varepsilon_x) \quad (C.3c)$$

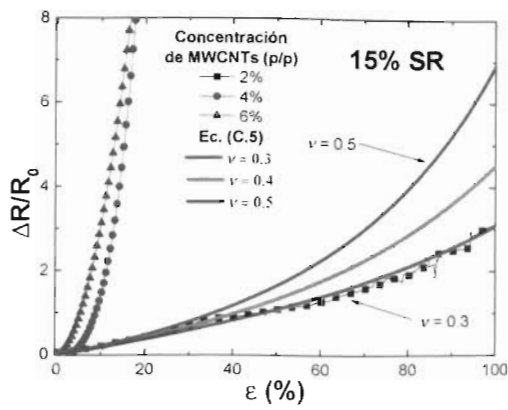
Sustituyendo las Ecs C.3a, C.3b y C.3c en la Ec. (C.2), se obtiene,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0} + 1 \right) \left[\frac{1 + \varepsilon_x}{(1 - \nu \varepsilon_x)^2} \right] - 1 \quad (C.4)$$

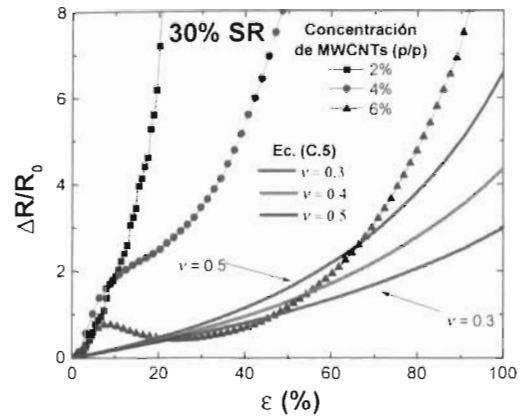
La Ec. (C.5) propone que el cambio en resistencia eléctrica experimentado por un sólido continuo conductor depende del cambio en la resistividad eléctrica intrínseca del material del material y de un factor geométrico gobernado por ν y ε_x . En principio, ambos factores están en función de la ε_x , por lo cual $\Delta R/R_0$ es también función de ε_x . Ahora, si la resistividad eléctrica intrínseca del material no cambian con ε_x (como en el caso de una galga metálica) entonces $\Delta \rho = 0$ y la Ec. (B.4) se reduce a,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left[\frac{1 + \varepsilon_x}{(1 - \nu \varepsilon_x)^2} \right] - 1 \quad (C.5)$$

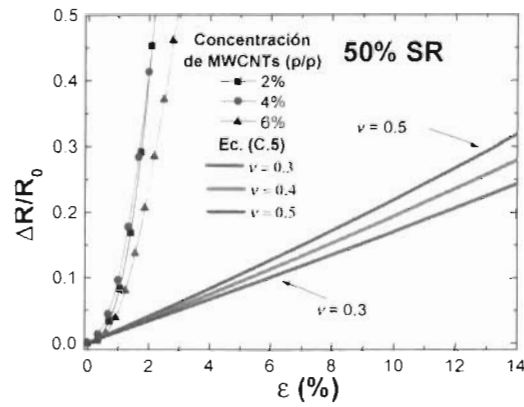
Para el caso del compuesto MWCNT/SPU visto como un sólido efectivo, la Ec. (B.5) desprecia todo efecto de la red de MWCNTs y únicamente toma en cuenta el cambio en R debido al cambio de dimensiones de la probeta (factor geométrico). Este factor está gobernado por la razón de Poisson y podría ser relevante en el caso de elastómeros ya que estos poseen una ν elevada (0.3–0.5) [165,181,182]. En la Fig. C.2 se grafica con líneas continuas la contribución del factor geométrico de acuerdo a la Ec. (B.5) junto con curvas experimentales (líneas con símbolos) representativas. Se observa que la contribución del factor geométrico es relevante solo para deformaciones muy pequeñas ($\varepsilon < 3\%$) y para el nanocompuesto con 15% SR y 2% p/p de MWCNTs, el cual posee una R_0 muy elevada ($\sim 10 \text{ T}\Omega$). Para el resto de los nanocompuestos la contribución geométrica es limitada, incluso para $\nu = 0.5$, produciendo valores máximos del “factor de galga” de $\Delta R/\varepsilon R_0 = 6.9$ a $\varepsilon = 100\%$.



a)

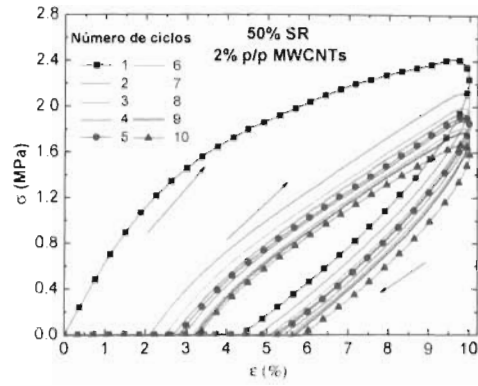


b)

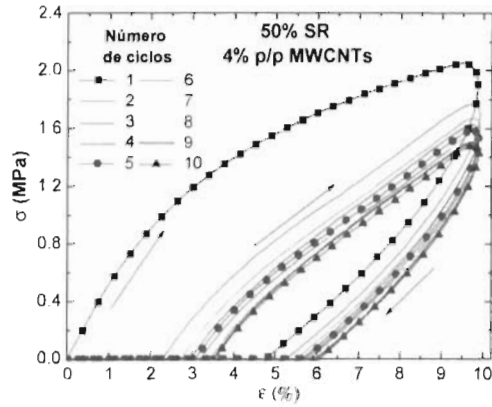


c)

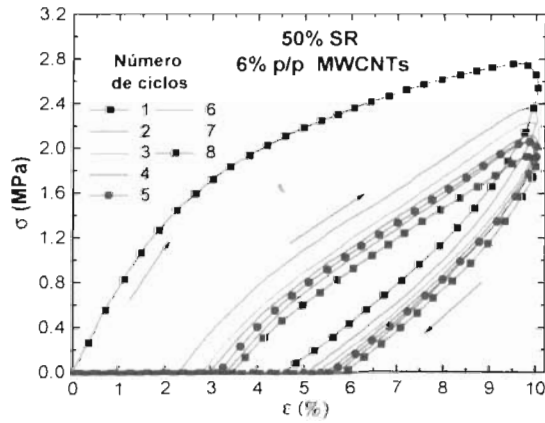
Fig. C.2. Comparación del modelo de piezorresistencia geométrica (Ec. (B.5), líneas continuas) contra los datos experimentales (líneas con símbolos) para los nanocompuestos, investigados. a) 15% SR, b) 30% SR, y c) 50% de SR.



a)



b)



c)

Fig. D.3. Curvas σ - ϵ para nanocompuestos MWCNT/SPU con 50% SR y varias concentraciones de MWCNTs. a) 2% p/p, b) 4% p/p, y c) 6% p/p.

Referencias

- [1] Eikos, 2 Master Drive, Franklin, Estados Unidos. <http://www.eikos.com/>. 2014.
- [2] Unidym, 1244 Reamwood Avenue, Sunnyvale, Estados Unidos. <http://www.unidym.com/>. 2014.
- [3] Tesla Nanocoatings, 6200 Frank Avenue, Massillon, Estados Unidos. <http://www.teslanano.com/>. 2014.
- [4] Polyone, 33587 Walker Road, Avon Lake, Estados Unidos. <http://www.polyone.com/>. 2014.
- [5] Zyvex technologies, 1255 Kinnear Road, Columbus, Estados Unidos. <http://www.zyvextech.com/>. 2014.
- [6] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogida Y, Izadi-Najafabadi A, Futaba DN, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature Nanotech.* 2011;6(5):296–301.
- [7] Zhang R, Baxendale M, Peijs T. Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites. *Phys. Rev. B.* 2007;76(19):195433.
- [8] Hepburn C. *Polyurethane Elastomers*. Elsevier Applied Science, Londres, 1992.
- [9] Bagdi K, Molnár K, I. Sajó, B. Pukánszky. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *eXPRESS Polym. Lett.* 2011;5(5):417–27.
- [10] Buckley CP, Prisacariu C, Martin C. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure. *Polymer.* 2010;51(14):3213–24.
- [11] Saralegi A, Etxeberria A, Fernández-d'Arlas B, Mondragon I, Eceiza A, Corcuera MA. Effect of H12MDI isomer composition on mechanical and physico-chemical properties of polyurethanes based on amorphous and semicrystalline soft segments. *Polym. Bull.* 2013;70(8):2193–210.
- [12] Xu M, MacKnight WJ, Chen-Tsai CHY, Thomas EL. Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers. *Polymer.* 1987;28(13):2183–9.
- [13] Sami S, Yildirim E, Yurtsever M, Yurtsever E, Yilgor E, Yilgor I, et al. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study. *Polymer.* 2014;55(18):4563–76.
- [14] Wang CB, Cooper SL. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. *Macromolecules.* 1983;16(5):775–86.

- [15] Aneja A, Wilkes GL. A systematic series of "model" PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy. *Polymer*. 2003;44(23):7221–8.
- [16] Korley LTJ, Pate BD, Thomas EL, Hammond PT. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. *Polymer*. 2006;47(9):3073–82.
- [17] Koberstein JT, Stein RS. Small-angle X-ray scattering studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1983;21(8):1439–72.
- [18] Leung LM, Koberstein JT. DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. *Macromolecules*. 1986;19(3):706–13.
- [19] Leung LM, Koberstein JT. Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1985;23(9):1883–913.
- [20] Bagdi K, Molnár K, Kállay M, Schön P, Vancsó JG, Pukánszky B. Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties. *Eur. Polym. J.* 2012;48(11):1854–65.
- [21] Fridman ID, Thomas EL. Morphology of crystalline polyurethane hard segment domains and spherulites. *Polymer*. 1980;21(4):388–92.
- [22] Bautista-Quijano JR, Avilés F, Cauch-Rodriguez JV, Schönfelder R, Bachmatiuk A, Gemming T, et al. Tensile piezoresistivity and disruption of percolation in singlewall and multiwall carbon nanotube/polyurethane composites. *Synth. Met.* 2013;185–186:96–102.
- [23] Wang D, Li H, Li M, Jiang H, Xia M, Zhou Z. Stretchable conductive polyurethane elastomer in situ polymerized with multi-walled carbon nanotubes. *J. Mater. Chem. C.* 2013;1(15):2744–9.
- [24] Hood MA, Wang B, Sands JM, La Scala JJ, Beyer FL, Li CY. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. *Polymer*. 2010;51(10):2191–8.
- [25] Fernández-d'Arlas B, Rueda L, Fernández R, Khan U, Coleman JN, Mondragon I, et al. Inverting polyurethanes synthesis: Effects on nano/micro-structure and mechanical properties. *Soft Mater.* 2010;9(1):79–93.
- [26] Saralegi A, Rueda L, Martin L, Arbelaiz A, Eceiza A, Corcuera MA. From elastomeric to rigid polyurethane/cellulose nanocrystal bionanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2013;88:39–47.

- [27] Walo M, Przybytniak G, Łyczko K, Piątek-Hnat M. The effect of hard/soft segment composition on radiation stability of poly(ester-urethane)s. *Radiat. Phys. Chem.* 2014;94:18–21.
- [28] Wolińska-Grabczyk A. Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane-based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation. *J. Membr. Sci.* 2006;282(1–2):225–36.
- [29] Prisacariu C, Scortanu E. Effect of increasing the hard segment percentage on the mechanical response of selected polyurethane films. *High Perform. Polym.* 2010;22(7):876–87.
- [30] Klinedinst DB, Yilgör I, Yilgör E, Zhang M, Wilkes GL. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. *Polymer.* 2012;53(23):5358–66.
- [31] Seymour RW, Allegrezza AE, Cooper SL. Segmental orientation studies of block polymers. I. Hydrogen-bonded polyurethanes. *Macromolecules.* 1973;6(6):896–902.
- [32] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature.* 1996;382(6586):54–6.
- [33] Salvétat J-P, Bonard J-M, Thomson NH, Kulik AJ, Forró L, Benoit W, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A.* 1999;69(3):255–60.
- [34] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354(6348):56–8.
- [35] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature.* 1993;363(6430):603–5.
- [36] Tans SJ, Dekker C. Molecular transistors: Potential modulations along carbon nanotubes. *Nature.* 2000;404(6780):834–5.
- [37] Wildgoose GG, Banks CE, Compton RG. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications. *Small.* 2006;2(2):182–93.
- [38] Lu W, Goering A, Qu L, Dai L. Lithium-ion batteries based on vertically-aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012;14(35):12099–104.
- [39] Pan H, Li J, Feng Y. Carbon nanotubes for supercapacitor. *Nanoscale Res. Lett.* 2010;5(3):654–68.
- [40] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon.* 2006;44(9):1624–52.
- [41] Li C, Thostenson ET, Chou T-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. *Compos. Sci. Technol.* 2008;68(6):1227–49.

- [42] Wang N, Tang ZK, Li GD, Chen JS. Materials science: Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*. 2000;408(6808):50–1.
- [43] Meyyappan M. Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [44] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 1992;68(10):1579–81.
- [45] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. *Phys. Rev. B*. 1992;46(3):1804–11.
- [46] Forró L, Schönenberger C, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P. Carbon Nanotubes: Physical Properties of Multi-wall Nanotubes. Springer Berlin Heidelberg, Londres, 2001.
- [47] Kordrostami Z, Sheikhi MH, Mohammadzadegan R. Modeling Electronic Properties of Multiwall Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 2008;16(1):66–77.
- [48] Bachtold A, Strunk C, Salvetat J-P, Bonard J-M, Forró L, Nussbaumer T, et al. Aharonov–Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature*. 1999;397(6721):673–5.
- [49] Berger C, Poncharal P, Yi Y, de Heer W. Ballistic conduction in multiwalled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2003;3(1-1):171–7.
- [50] Poncharal P, Berger C, Yi Y, Wang ZL, de Heer WA. Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2002;106(47):12104–18.
- [51] Singh LT, Nanda KK. General theories for the electrical transport properties of carbon nanotubes. *Nanotechnology*. 2011;22(31):315705.
- [52] Li HJ, Lu WG, Li JJ, Bai XD, Gu CZ. Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2005;95(8):086601.
- [53] De Pablo PJ, Howell S, Crittenden S, Walsh B, Graugnard E, Reifenberger R. Correlating the location of structural defects with the electrical failure of multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 1999;75(25):3941–3.
- [54] Huhtala M, Krashennnikov AV, Aittoniemi J, Stuart SJ, Nordlund K, Kaski K. Improved mechanical load transfer between shells of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2004;70(4):045404.
- [55] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* 2001;61(13):1899–12.
- [56] Ruoff RS, Qian D, Liu WK. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *C. R. Phys.* 2003;4(9):993–1008.
- [57] Yu M-F, Yakobson BI, Ruoff RS. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2000;104(37):8764–7.

- [58] Yu M-F, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. 2000;287(5453):637–40.
- [59] Lide DR. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [60] Stauffer D, Aharony A. *Introduction To Percolation Theory*. Taylor & Francis, Londres, 1994.
- [61] Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009;69(10):1486–98.
- [62] Saar M, Manga M. Continuum percolation for randomly oriented soft-core prisms. *Phys. Rev. E*. 2002;65(5).
- [63] Youngs IJ. A geometric percolation model for non-spherical excluded volumes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003;36(6):738.
- [64] Celzard A, McRae E, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Marêché JF. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Phys. Rev. B*. 1996;53(10):6209–14.
- [65] Balberg I, Anderson CH, Alexander S, Wagner N. Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Phys. Rev. B*. 1984;30(7):3933–43.
- [66] Natsuki T, Endo M, Takahashi T. Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model. *Phys. A*. 2005;352(2–4):498–508.
- [67] Tsuchiya K, Sakai A, Nagaoka T, Uchida K, Furukawa T, Yajima H. High electrical performance of carbon nanotubes/rubber composites with low percolation threshold prepared with a rotation–revolution mixing technique. *Compos. Sci. Technol.* 2011;71(8):1098–104.
- [68] Kyrylyuk AV, Hermant MC, Schilling T, Klumperman B, Koning CE, Schoot P van der. Controlling electrical percolation in multicomponent carbon nanotube dispersions. *Nature Nanotech.* 2011;6(6):364–9.
- [69] Gong S, Zhu ZH, Meguid SA. Carbon nanotube agglomeration effect on piezoresistivity of polymer nanocomposites. *Polymer*. 2014;55(21):5488–99.
- [70] Bautista-Quijano JR, Avilés F, Aguilar JO, Tapia A. Strain sensing capabilities of a piezoresistive MWCNT-polysulfone film. *Sens. Actuators, A*. 2010;159(2):135–40.
- [71] Li J, Ma PC, Chow WS, To CK, Tang BZ, Kim J-K. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2007;17(16):3207–15.
- [72] Martin CA, Sandler JKW, Shaffer MSP, Schwarz M-K, Bauhofer W, Schulte K, et al. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube–epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 2004;64(15):2309–16.

- [73] Dang Z-M, Shehzad K, Zha J-W, Hussain T, Jun N, Bai J. On refining the relationship between aspect ratio and percolation threshold of practical carbon nanotubes/polymer nanocomposites. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011;50(8):080214.
- [74] Richter S, Saphiannikova M, Jehnichen D, Bierdel M, Heinrich G. Experimental and theoretical studies of agglomeration effects in multi-walled carbon nanotube-polycarbonate melts. *eXPRESS Polym. Lett.* 2009;3(12):753–68.
- [75] Liptak BG. *Instrument Engineers' Handbook*. CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [76] Hu N, Karube Y, Yan C, Masuda Z, Fukunaga H. Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor. *Acta Mater.* 2008;56(13):2929–36.
- [77] Simmons JG. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* 1963;34(6):1793–803.
- [78] Sheng P, Sichel EK, Gittleman JI. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. *Phys. Rev. Lett.* 1978;40(18):1197–200.
- [79] Seidel GD, Lagoudas DC. A Micromechanics Model for the Electrical Conductivity of Nanotube-Polymer Nanocomposites. *J. Compos. Mater.* 2009;43(9):917–41.
- [80] Oliva-Avilés AI, Avilés F, Seidel GD, Sosa V. On the contribution of carbon nanotube deformation to piezoresistivity of carbon nanotube/polymer composites. *Compos. Part B.* 2013;47:200–6.
- [81] Rahman R, Servati P. Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films. *Nanotechnology.* 2012;23(5):055703.
- [82] Luheng Wang, Tianhuai Ding, Peng Wang. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite. *Sens. Actuators, A.* 2007;135(2):587–92.
- [83] Ferreira A, Martínez MT, Ansón-Casaos A, Gómez-Pineda LE, Vaz F, Lanceros-Mendez S. Relationship between electromechanical response and percolation threshold in carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites. *Carbon.* 2013;61(1):568–76.
- [84] Flandin L, Hiltner A, Baer E. Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene–octene elastomer. *Polymer.* 2001;42(2):827–38.
- [85] Knite M, Tupureina V, Fuith A, Zavickis J, Teteris V. Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. *Mater. Sci. Eng., C.* 2007;27(5–8):1125–8.
- [86] Pham GT, Park Y-B, Liang Z, Zhang C, Wang B. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. *Compos. Part B.* 2008;39(1):209–16.

- [87] Ciselli P, Lu L, Busfield JJ., Peijs T. Piezoresistive polymer composites based on EPDM and MWNTs for strain sensing applications. *e-Polym.* 2010;(14):1–13.
- [88] Zhang R, Deng H, Valenca R, Jin J, Fu Q, Bilotti E, et al. Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading. *Compos. Sci. Technol.* 2013;74:1–5.
- [89] De Focatiis DSA, Hull D, Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications. *Plast., Rubber Compos.* 2012;41(7):301–9.
- [90] Jung YC, Kim HH, Kim YA, Kim JH, Cho JW, Endo M, et al. Optically active multi-walled carbon nanotubes for transparent, conductive memory-shape polyurethane film. *Macromolecules.* 2010;43(14):6106–12.
- [91] Tijing LD, Park C-H, Choi WL, Ruelo MTG, Amarjargal A, Pant HR, et al. Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting. *Compos. Part B.* 2013;44(1):613–9.
- [92] Bautista-Quijano JR, Avilés F, Cauch-Rodriguez JV. Sensing of large strain using multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013;130(1):375–82.
- [93] Karabanova LV, Whitby RLD, Korobeinyk A, Bondaruk O, Salvage JP, Lloyd AW, et al. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. *Compos. Sci. Technol.* 2012;72(8):865–72.
- [94] Russo P, Lavorgna M, Piscitelli F, Acierno D, Di Maio L. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 2013;49(2):379–88.
- [95] Koerner H, Liu W, Alexander M, Mirau P, Dowty H, Vaia RA. Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube—thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer.* 2005;46(12):4405–20.
- [96] Gu S, Yan B, Liu L, Ren J. Carbon nanotube–polyurethane shape memory nanocomposites with low trigger temperature. *Eur. Polym. J.* 2013;49(12):3867–77.
- [97] Appel A-K, Thomann R, Mülhaupt R. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. *Polymer.* 2012;53(22):4931–9.
- [98] Barick AK, Tripathy DK. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Mater. Sci. Eng., B.* 2011;176(18):1435–47.

- [99] Madkour TM, Hagag FM, Mamdouh W, Azzam RA. Molecular-level modeling and experimental investigation into the high performance nature and low hysteresis of thermoplastic polyurethane/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*. 2012;53(25):5788–97.
- [100] Gu X, Mather PT. Entanglement-based shape memory polyurethanes: Synthesis and characterization. *Polymer*. 2012;53(25):5924–34.
- [101] Ji M, Deng H, Yan D, Li X, Duan L, Fu Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer blends: An effective method for tunable resistivity–strain sensing behavior. *Compos. Sci. Technol*. 2014;92:16–26.
- [102] Socher R, Krause B, Müller MT, Boldt R, Pötschke P. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer*. 2012;53(2):495–504.
- [103] Yun S, Im H, Kim J. The effect of different hard segments in polyurethane on the electrical conductivity of polyurethane grafted multi-walled carbon nanotube/polyurethane nanocomposites. *Synth. Met*. 2011;161(13–14):1361–7.
- [104] Fernández-d'Arlas B, Khan U, Rueda L, Martin L, Ramos JA, Coleman JN, et al. Study of the mechanical, electrical and morphological properties of PU/MWCNT composites obtained by two different processing routes. *Compos. Sci. Technol*. 2012;72(2):235–42.
- [105] Slobodian P, Riha P, Saha P. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. *Carbon*. 2012;50(10):3446–53.
- [106] Fan Q, Qin Z, Gao S, Wu Y, Pionteck J, Mäder E, et al. The use of a carbon nanotube layer on a polyurethane multifilament substrate for monitoring strains as large as 400%. *Carbon*. 2012;50(11):4085–92.
- [107] Bilotti E, Zhang R, Deng H, Baxendale M, Peijs T. Fabrication and property prediction of conductive and strain sensing TPU/CNT nanocomposite fibres. *J. Mater. Chem*. 2010;20(42):9449–55.
- [108] Gao R, Ramirez SM, Inglefield DL, Bodnar RJ, Long TE. The preparation of cation-functionalized multi-wall carbon nanotube/sulfonated polyurethane composites. *Carbon*. 2013;54(1):133–42.
- [109] Bilotti E, Zhang H, Deng H, Zhang R, Fu Q, Peijs T. Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: The effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour. *Compos. Sci. Technol*. 2013;74:85–90.

- [110] Ku-Herrera JJ, Avilés F. Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes. *Carbon*. 2012;50(7):2592–8.
- [111] Avilés F, May-Pat A, Canché-Escamilla G, Rodríguez-Uicab O, Ku-Herrera JJ, Duarte-Aranda S, et al. Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites. *J. Intel. Mat. Syst. Str.* 2014;1–12.
- [112] Zeng Y, Liu P, Zhao L, Du J, Liu C. High electrical sensitivity of polyurethane/carbon nanotube composites to tensile strain. *Carbon*. 2013;60(1):562.
- [113] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Cvelbar U, Saha P. Enhancing effect of KMnO₄ oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite. *Compos. Sci. Technol.* 2013;81:54–60.
- [114] Benlikaya R, Slobodian P, Riha P. Enhanced strain-dependent electrical resistance of polyurethane composites with embedded oxidized multiwalled carbon nanotube networks. *J. Nanomater.* 2013;2013.
- [115] CheapTubes, 3993 Route 121, Vermont, Estados Unidos. <http://www.cheaptubes.com/>. 2014.
- [116] Solís-Correa RE, Vargas-Coronado R, Aguilar-Vega M, Cauich-Rodríguez JV, Román JS, Marcos A. Synthesis of HMDI-based segmented polyurethanes and their use in the manufacture of elastomeric composites for cardiovascular applications. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2007;18(5):561–78.
- [117] Avilés F, Cauich-Rodríguez JV, Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*. 2009;47(13):2970–5.
- [118] McMurry J. *Fundamentals of Organic Chemistry*. Cengage Learning, Belmont, 2010.
- [119] Heuvel HM, Huisman R, Lind KCJB. Quantitative information from x-ray diffraction of nylon-6 yarns. I. Development of a model for the analytical description of equatorial x-ray profiles. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1976;14(5):921–40.
- [120] Guinebrière R. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. John Wiley & Sons, Newport Beach, 2007.
- [121] Petcharoen K, Sirivat A. Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: Effects of urethane type and soft–hard segment composition. *Curr. Appl. Phys.* 2013;13(6):1119–27.
- [122] Byczyński Ł. Effect of different polyethers on surface and thermal properties of poly(urethane-siloxane) copolymers modified with side-chain siloxane. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013;114(1):397–408.

- [123] Bistričić L, Baranović G, Leskovac M, Bajsić EG. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane–silica nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2010;46(10):1975–87.
- [124] Mrad O, Saunier J, Aymes Chodur C, Rosilio V, Agnely F, Aubert P, et al. A comparison of plasma and electron beam-sterilization of PU catheters. *Radiat. Phys. Chem.* 2010;79(1):93–103.
- [125] Teo L-S, Chen C-Y, Kuo J-F. Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane–urea)s. *Macromolecules.* 1997;30(6):1793–9.
- [126] Srichatrapimuk VW, Cooper SL. Infrared thermal analysis of polyurethane block polymers. *J. Macromol. Sci. B.* 1978;15(2):267–311.
- [127] Fernández-d'Arlas B, Khan U, Rueda L, Coleman JN, Mondragon I, Corcuera MA, et al. Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.* 2011;71(8):1030–8.
- [128] Yilgör E, Yilgör I, Yurtsever E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer.* 2002;43(24):6551–9.
- [129] Seymour RW, Estes GM, Cooper SL. Infrared studies of segmented polyurethan elastomers. I. Hydrogen bonding. *Macromolecules.* 1970;3(5):579–83.
- [130] Marcos-Fernández A, Lozano AE, González L, Rodríguez A. Hydrogen bonding in copoly(ether–urea)s and its relationship with the physical properties. *Macromolecules.* 1997;30(12):3584–92.
- [131] Zharkov VV, Strikovskiy AG, Verteletskaya TE. Amide I absorption band: description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers. *Polymer.* 1993;34(5):938–41.
- [132] Pollack SK, Smyth G, Papadimitrakopoulos F, Stenhouse PJ, Hsu SL, MacKnight WJ. Development of crystallinity in a semiflexible thermotropic polyurethane. II. Structure and dynamics. *Macromolecules.* 1992;25(9):2381–90.
- [133] Strikovskiy AG, Zharkov VV. Infra-red spectroscopy study of equilibrium association of urethane groups in poly(ether urethane)s. *Polymer.* 1993;34(16):3397–401.
- [134] Chen C-P, Dai SA, Chang H-L, Su W-C, Wu T-M, Jeng R-J. Polyurethane elastomers through multi-hydrogen-bonded association of dendritic structures. *Polymer.* 2005;46(25):11849–57.
- [135] Ren Z, Ma D, Yang X. H-bond and conformations of donors and acceptors in model polyether based polyurethanes. *Polymer.* 2003;44(20):6419–25.

- [136] Adam N, Avar G, Blankenheim H, Friederichs W, Giersig M, Weigand E, et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polyurethanes. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [137] Yilgör I, Yilgör E, Guler IG, Ward TC, Wilkes GL. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer*. 2006;47(11):4105–14.
- [138] Pham QT, Pétiard R, Watson H. Proton & Carbon NMR Spectra of Polymers. CRC Press, Londres, 1991.
- [139] Chan-Chan LH, Solis-Correa R, Vargas-Coronado RF, Cervantes-Uc JM, Cauch-Rodríguez JV, Quintana P, et al. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders. *Acta Biomater*. 2010;6(6):2035–44.
- [140] Gaina C, O. Ursache, V. Gaina, C.D. Varganici. Thermally reversible cross-linked poly(ether-urethane)s. *eXPRESS Polym. Lett*. 2013;7(7):636–50.
- [141] Sui H, Ju X, Liu X, Cheng K, Luo Y, Zhong F. Primary thermal degradation effects on the polyurethane film. *Polym. Degrad. Stab*. 2014;101:109–13.
- [142] Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci*. 2009;34(10):1068–133.
- [143] Adhikari R, Gunatillake PA, Meijs GF, McCarthy SJ. The effect of diisocyanate isomer composition on properties and morphology of polyurethanes based on 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate and mixed macrodiols (PDMS–PHMO). *J. Appl. Polym. Sci*. 1999;73(4):573–82.
- [144] Yilgör E, Burgaz E, Yurtsever E, Yilgör I. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polymer*. 2000;41(3):849–57.
- [145] Sahoo NG, Jung YC, Yoo HJ, Cho JW. Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites. *Macromol. Chem. Phys*. 2006;207(19):1773–80.
- [146] Sreenivasan K. Effect of the type of polyol on the soft segment crystallinity in polyurethane based on methylene bis(cyclohexyl diisocyanate). *Eur. Polym. J*. 1991;27(8):811–3.
- [147] Endo M, Takeuchi K, Hiraoka T, Furuta T, Kasai T, Sun X, et al. Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres. *J. Phys. Chem. Solids*. 1997;58(11):1707–12.
- [148] Pirlot C, Willems I, Fonseca A, Nagy J b., Delhalle J. Preparation and characterization of carbon nanotube/polyacrylonitrile composites. *Adv. Eng. Mater*. 2002;4(3):109–14.

- [149] Aguilar JO, Bautista-Quijano R, Avilés F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *eXPRESS Polym. Lett.* 2010;4(5):292–9.
- [150] Broza G. Thermoplastic elastomers with multi-walled carbon nanotubes: Influence of dispersion methods on morphology. *Compos. Sci. Technol.* 2010;70(6):1006–10.
- [151] Seidel GD, Puydupin-Jamin A-S. Analysis of clustering, interphase region, and orientation effects on the electrical conductivity of carbon nanotube–polymer nanocomposites via computational micromechanics. *Mech. Mater.* 2011;43(12):755–74.
- [152] Miller JA, Lin SB, Hwang KKS, Wu KS, Gibson PE, Cooper SL. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. *Macromolecules.* 1985;18(1):32–44.
- [153] Kojio K, Furukawa M, Nonaka Y, Nakamura S. Control of mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers by restriction of crystallization of soft segment. *Materials.* 2010;3(12):5097–110.
- [154] Waletzko RS, Korley LTJ, Pate BD, Thomas EL, Hammond PT. Role of increased crystallinity in deformation-induced structure of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO soft segments and HDI hard segments. *Macromolecules.* 2009;42(6):2041–53.
- [155] Liu L, Wagner HD. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 2005;65(11–12):1861–8.
- [156] Knite M, Teteris V, Kiploka A, Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sens. Actuators, A.* 2004;110(1–3):142–9.
- [157] Zhao J, Dai K, Liu C, Zheng G, Wang B, Liu C, et al. A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites. *Compos. Part A.* 2013;48:129–36.
- [158] Rodríguez-Uicab O, May-Pat A, Avilés F, Toro P, Yazdani-Pedram M. Influence of Processing Method on the Mechanical and Electrical Properties of MWCNT/PET Composites. *J. Mater.* 2013;2013:1–10.
- [159] Ren X, Seidel GD. Computational micromechanics modeling of piezoresistivity in carbon nanotube–polymer nanocomposites. *Compos. Interfaces.* 2013;20(9):693–720.
- [160] Wang L, Xu C, Li Y. Piezoresistive response to changes in contributive tunneling film network of carbon nanotube/silicone rubber composite under multi-load/unload. *Sens. Actuators, A.* 2013;189:45–54.
- [161] Wang Z, Ye X. An investigation on piezoresistive behavior of carbon nanotube/polymer composites: II. Positive piezoresistive effect. *Nanotechnology.* 2014;25(28):285502.

- [162] Wang L, Cheng L. Piezoresistive effect of a carbon nanotube silicone-matrix composite. *Carbon*. 2014;71(1):319–31.
- [163] Pelrine RE, Kornbluh RD, Joseph JP. Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation. *Sens. Actuators, A*. 1998;64(1):77–85.
- [164] Bonart R, Müller-Riederer G. Modellvorstellungen zur molekülorientierung in gedehnten segmentierten polyurethan elastomeren. *Colloid Polym. Sci.* 1981;259(9):926–36.
- [165] Qi HJ, Boyce MC. Stress–strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mech. Mater.* 2005;37(8):817–39.
- [166] Blanchard AF, Parkinson D. Breakage of carbon-rubber networks by applied stress. *Ind. Eng. Chem.* 1952;44(4):799–812.
- [167] Bueche F. Molecular basis for the Mullins effect. *J. Appl. Polym. Sci.* 1960;4(10):107–14.
- [168] Houwink R. Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber. *Rubber Chem. Technol.* 1956;29(3):888–93.
- [169] Kraus G, Childers CW, Rollmann KW. Stress softening in carbon black-reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects. *J. Appl. Polym. Sci.* 1966;10(2):229–44.
- [170] Hanson DE, Hawley M, Houlton R, Chitanvis K, Rae P, Orler EB, et al. Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect. *Polymer*. 2005;46(24):10989–95.
- [171] Fukahori Y. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005;95(1):60–7.
- [172] Cantournet S, Desmorat R, Besson J. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model. *Int. J. Solids Struct.* 2009;46(11–12):2255–64.
- [173] Aneli JN, Zaikov GE, Khananashvili LM. Effects of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999;74(3):601–21.
- [174] Yamaguchi K, Busfield JJC, Thomas AG. Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003;41(17):2079–89.
- [175] Naseh MV, Khodadadi AA, Mortazavi Y, Pourfayaz F, Alizadeh O, Maghrebi M. Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. *Carbon*. 2010;48(5):1369–79.
- [176] Fuente E, Menéndez JA, Díez MA, Suárez D, Montes-Morán MA. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds. *J. Phys. Chem. B*. 2003;107(26):6350–9.

- [177] Osswald S, Havel M, Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 2007;38(6):728–36.
- [178] Trykowski G, S. Biniak, L. Stobinski, B. Lesiak. Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes. *Acta Phys. Pol., A.* 2010;118(3):515–8.
- [179] Scheibe B, Borowiak-Palen E, Kalenczuk RJ. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes preparation and characterization. *Mater. Charact.* 2010;61(2):185–91.
- [180] Kobayashi AS. *Handbook on Experimental Mechanics*. Prentice-Hall, Nueva York, 1987.
- [181] Mark JE. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Londres, 1999.
- [182] Grassia L, D'Amore A, Simon SL. On the viscoelastic Poisson's ratio in amorphous polymers. *J. Rheol.* 2010;54(5):1009–22.