



Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES
DE ESPUMAS DE POLIURETANO
MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE
CARBONO”**

Tesis que presenta:

IMT. JUAN JOSÉ ESPADAS ESCALANTE

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, Agosto 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 regirán 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.

Juan José Espadas Escalante



RECONOCIMIENTO

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

**PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES DE ESPUMAS DE POLIURETANO
MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO**

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

Atentamente

Dr. Felipe A. Vázquez Flota

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Agradecimientos

Este trabajo se desarrolló dentro del marco de los proyectos CONACYT CIAM No. 188089 y CONACYT No. 220513 bajo la supervisión del Dr. Francis Avilés Cetina.

Agradezco a CONACYT por la beca para estudios de maestría con CVU #473672 para cubrir los gastos de manutención.

A la empresa INCO Peninsular S.A. de C.V. por proveer de resinas a través del Ing. Jorge Hurtado Montalvo y C.P. Freddy Burgos González.

A mi familia, en especial a mi madre, por su constante motivación.

A mi esposa, por su incondicional apoyo y paciencia en todo momento.

A mis amigos, por aquellos momentos de esparcimiento.

Al Dr. Alejandro May Pat por su apoyo técnico en el laboratorio de mecánica.

Al Dr. Jorge Medina García por el apoyo en el desarrollo de software especializado.

Al M.C. Genaro Soberanis Monforte por su apoyo en el maquinado de piezas en CNC.

Al Ing. César Martín Barrera por su apoyo técnico en los ensayos de inflamabilidad.

Al Ing. Santiago Duarte Aranda por su apoyo en la realización de microscopía electrónica de barrido.

Al M.C. Gabriel Pool Balam y al Ing. Ángel Rosado Dzib por el sistema de adquisición de datos.

Al Dr. Francis Avilés Cetina, cuya orientación, ayuda y enseñanzas me permitieron aprender mucho más de lo que se desarrolló en esta tesis.

Al comité tutorial formado por los Dres. Iván González Chi, Juan Cauich Rodríguez, Iván Oliva Arias e Hilario Hernández Moreno por sus valiosos comentarios en la revisión de esta tesis.

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas.....	vi
Lista de Símbolos	vii
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Objetivos	5
Capítulo 1 Antecedentes	6
1.1. Sólidos celulares y espumas de poliuretano	6
1.1.1. Estructura celular	8
1.1.2. Métodos de preparación de espumas uretánicas	9
1.1.3. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.....	11
1.1.4. Aplicaciones de las espumas de poliuretano.....	13
1.2. Anisotropía en materiales espumados	14
1.2.1. Modelo de celda de prisma rectangular	15
1.2.2. Modelo de celda de tetracaidecaedro	19
1.3. Nanotubos de carbono	21
1.4. Modelos de conductividad térmica para nanocompuestos poliméricos	22
1.4.1. Regla de mezclas	22
1.4.2. Modelo para materiales compuestos de nanotubos de carbono con interfase perfecta	24
1.4.3. Modelo para materiales compuestos de nanotubos de carbono considerando resistencia térmica interfacial	24
1.5. Propiedades multifuncionales de espumas modificadas con nanotubos de carbono	25
Capítulo 2 Materiales y Métodos.....	28
2.1. Materiales	28
2.2. Método para la preparación de las espumas de poliuretano	29
2.3. Medición de densidad.....	30

2.4. Caracterización morfológica.....	30
2.4.1. Microscopía óptica	30
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	32
2.5. Caracterización mecánica	32
2.5.1. Ensayo de compresión	32
2.5.2. Ensayo de tensión	34
2.6. Caracterización térmica	35
2.6.1. Ensayo de resistencia a la flama	35
2.6.2. Medición de la conductividad térmica.....	36
2.7. Medición de conductividad eléctrica.....	39
Capítulo 3 Resultados y Discusión	41
3.1. Caracterización morfológica.....	41
3.2. Caracterización mecánica a compresión.....	49
3.2.1. Respuesta a compresión.....	49
3.2.2. Análisis microscópico de probetas fracturadas a compresión	51
3.3. Caracterización mecánica a tensión.....	54
3.3.1. Respuesta a tensión.....	54
3.3.2. Análisis microscópico de probetas fracturadas a tensión	56
3.4. Caracterización térmica	58
3.4.1. Dispositivo construido y su validación.....	58
3.4.2. Conductividad térmica de las espumas	59
3.4.3. Resistencia a la flama	61
3.5. Conductividad eléctrica	65
Conclusiones	68
Referencias.....	70
Apéndice A. Densidad celular para celdas axisimétricas.....	77
Apéndice B. Parámetros morfológicos	79
Apéndice C. Propiedades mecánicas	80

Lista de Figuras

Fig. 1.1	Clasificación de los sólidos celulares.....	6
Fig. 1.2	Ejemplos de microestructura de espumas poliméricas.....	7
Fig. 1.3	Idealización geométrica de una celda cerrada en un material espumado.....	8
Fig. 1.4	Grupo uretano.....	9
Fig. 1.5	Estructura química de los monómeros diisocianato y diol.....	10
Fig. 1.6	Unidad repetitiva del poliuretano.....	11
Fig. 1.7	Aplicaciones típicas de las espumas de poliuretano.....	13
Fig. 1.8	Modelos geométricos propuestos para las celdas de espumas poliméricas.....	15
Fig. 1.9	Deformación elástica de una celda axisimétrica, asumida por el modelo de Gibson y Huber.....	16
Fig. 1.10	Respuesta mecánica de celdas ante la aplicación de carga de compresión.....	18
Fig. 1.11	Representación esquemática de un MWCNT.....	21
Fig. 1.12	Volumen representativo para el modelo de regla de mezclas.....	23
Fig. 2.1	Microscopías electrónicas de los nanotubos de carbono empleados.....	28
Fig. 2.2	Secuencia para la preparación de las EPU.....	29
Fig. 2.3	Esquema de una muestra de EPU y sus celdas, indicando las direcciones x_1 , x_2 y x_3	30
Fig. 2.4	Esquema del ensayo de compresión de espumas.....	32
Fig. 2.5	Parámetros obtenidos de la curva esfuerzo-deformación unitaria a compresión.....	33
Fig. 2.6	Esquema del ensayo de tensión de espumas.....	34
Fig. 2.7	Parámetros obtenidos de la curva esfuerzo-deformación unitaria a tensión.....	35
Fig. 2.8	Esquema del ensayo para la medición de la velocidad de propagación de la flama en espumas.....	36
Fig. 2.9	Configuración de platos calientes aislados térmicamente construida para la medición de conductividad térmica.....	38
Fig. 2.10	Esquema de la medición de conductividad eléctrica de las espumas.....	39
Fig. 3.1	Micrografías obtenidas con microscopía óptica de la EPU y los materiales	

	compuestos MWCNT/EPU a diferentes concentraciones de MWCNTs.....	42
Fig. 3.2	Micrografías obtenidas con el MEB de la EPU y los materiales compuestos MWCNT/EPU a diferentes concentraciones de MWCNTs.....	43
Fig. 3.3	Caracterización morfológica de las EPU como función de la concentración de MWCNTs.....	45
Fig. 3.4	Parámetros L y b medidos en las EPU de acuerdo al modelo de Sullivan <i>et al.</i> [17] como función de la concentración de MWCNTs.....	46
Fig. 3.5	Geometría de la sección transversal (hipocicloide) de las fronteras de celda de las espumas, mostrando la localización preferencial de los MWCNTs a diferentes concentraciones.....	47
Fig. 3.6	Reproducción tridimensional teórica de las celdas de EPU y sus nanocompuestos de acuerdo al modelo de Sullivan <i>et al.</i> [17] utilizando los parámetros medidos.....	48
Fig. 3.7	Respuesta a compresión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.....	50
Fig. 3.8	Razones de anisotropía mecánica experimentales y teóricas obtenidas con los modelos de Gibson y Huber [6] (Ecs. 1.8 y 1.9) y Sullivan <i>et al.</i> [17] (Ecs. 1.12a y 1.13) a diferentes concentraciones de MWCNTs.....	51
Fig. 3.9	Curvas esfuerzo-deformación representativas de la EPU cargada a compresión en las direcciones x_3 y x_1	52
Fig. 3.10	Micrografías obtenidas con el MEB de los cortes transversales de probetas cargadas a compresión en las direcciones x_3 y x_1 de diferentes concentraciones de MWCNTs.....	53
Fig. 3.11	Respuesta a tensión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.....	55
Fig. 3.12	Probeta de EPU fracturada a tensión.....	56
Fig. 3.13	Micrografías electrónicas de los cortes en la superficie de fractura de probetas cargadas a tensión en las direcciones x_3 y x_1	57
Fig. 3.14	Configuración de los platos calientes aislados térmicamente implementada en este trabajo.....	58
Fig. 3.15	Conductividad térmica de las EPU como función de la concentración de MWCNTs.....	59

Fig. 3.16	Predicciones de conductividad térmica de EPU's como función de la concentración de MWCNT's y su comparación con las mediciones.....	61
Fig. 3.17	Recorrido de la flama como función tiempo y velocidad de propagación de las EPU's a diferentes concentraciones de MWCNT's.....	63
Fig. 3.18	Mediciones del ensayo de inflamabilidad de las EPU's como función de la concentración de MWCNT's.....	65
Fig. 3.19	Conductividad eléctrica de las EPU's como función de la concentración de MWCNT's.....	66
Fig. 3.20	Ubicación de los MWCNT's en la frontera del compuesto MWCNT/EPU a 0.1 % p/p.....	66
Fig. 3.21	Esquema de la formación de caminos percolativos en las fronteras de la espuma.....	67
Fig. A.1	Esquema de una celda tomada de la espuma.....	77

Lista de Tablas

Tabla 1.1.	Clasificación de las espumas de poliuretano según su rigidez.....	7
Tabla 1.2	Densidad (ρ), resistencia a la compresión (σ_{max}^c), conductividad térmica (k_t) y costo aproximado de espumas poliméricas comerciales.....	13
Tabla 1.3	Propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas típicas de los SWCNTs y MWCNTs.....	22
Tabla B.1	Parámetros morfológicos de la celda de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU a diferentes concentraciones de MWCNTs.....	79
Tabla C.1	Propiedades mecánicas obtenidas de la respuesta a compresión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.....	80
Tabla C.2	Propiedades mecánicas obtenidas de la respuesta a tensión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.....	81

Lista de Símbolos

ΔT	Diferencial de temperatura.
δ_f	Recorrido de la flama.
ε	Deformación.
ε_3^{cr}	Deformación al esfuerzo crítico de aplastamiento de celdas en la dirección de crecimiento.
ε_l^{cr}	Deformación al esfuerzo crítico de aplastamiento de celdas en la dirección transversal.
ε_3^{max}	Deformación al esfuerzo máximo a tensión en la dirección de crecimiento.
ε_l^{max}	Deformación al esfuerzo máximo a tensión en la dirección transversal.
ε_3^y	Deformación al esfuerzo de cedencia a compresión en la dirección de crecimiento.
ε_l^y	Deformación al esfuerzo de cedencia a compresión en la dirección transversal.
θ	Angulo de b con la horizontal (modelo de tetracaidecaedro).
ρ_{rel}	Densidad relativa de la espuma.
ρ	Densidad de la espuma.
ρ_s	Densidad del sólido que conforma la espuma.
σ	Esfuerzo.
σ_3^y	Esfuerzo de cedencia a compresión en la dirección de crecimiento.
σ_l^y	Esfuerzo de cedencia a compresión en la dirección transversal.
σ_{el}	Esfuerzo crítico para el mecanismo de pandeo elástico.
σ_{pl}	Esfuerzo crítico para el mecanismo de fluencia plástica.
σ_{bc}	Esfuerzo crítico para la fractura de fronteras por aplastamiento.
σ_{ys}	Esfuerzo de cedencia del polímero que constituye la celda.
σ_{fs}	Esfuerzo de fractura del polímero que constituye la celda.
σ_3^{cr}	Esfuerzo crítico de aplastamiento de celdas en la dirección de crecimiento.

σ_{cr1}	Esfuerzo crítico de aplastamiento de celdas en la dirección transversal.
$\sigma_{3,30}$	Esfuerzo de compresión a 30 % de deformación en la dirección de crecimiento.
$\sigma_{1,30}$	Esfuerzo de compresión a 30 % de deformación en la dirección transversal.
σ_3^{max}	Esfuerzo máximo a tensión en la dirección de crecimiento.
σ_1^{max}	Esfuerzo máximo a tensión en la dirección transversal.
χ	Conductividad eléctrica.
A_e	Área de contacto de la muestra con los electrodos.
A_p	Área de sección transversal de probeta.
A_{21}	Área en el plano x_1 - x_2 .
C	Constante de proporcionalidad entre la geometría de la celda y la densidad relativa.
C_1	Constante de proporcionalidad del modelo de celda de prisma rectangular.
C_2	Constante de proporcionalidad del modelo de celda de prisma rectangular.
C_3	Constante de proporcionalidad para geometría transversal hipocicloide (modelo de tetracaidecaedro).
C_4	Constante de proporcionalidad para geometría transversal hipocicloide (modelo de tetracaidecaedro).
C_5	Constante de proporcionalidad para geometría transversal hipocicloide (modelo de tetracaidecaedro).
D	Ancho de celda (modelo de tetracaidecaedro).
E	Módulo de elasticidad.
E_{ap}	Módulo aparente.
E_s	Módulo elástico del polímero que constituye la celda.
E_3^C	Módulo de elasticidad a compresión en la dirección de crecimiento.
E_1^C	Módulo de elasticidad a compresión en la dirección transversal.
E_3^T	Módulo de elasticidad a tensión en la dirección de crecimiento.
E_1^T	Módulo de elasticidad a tensión en la dirección transversal.
F_h	Carga a la que se someten las vigas de longitud l_3 (modelo de prisma rectangular).
F_l	Carga a la que se someten las vigas de longitud l_1 (modelo de prisma

	rectangular).
H	Alto de celda (modelo de tetracaidecaedro).
I	Momento de inercia.
L	Longitud mayor de frontera (modelo de tetracaidecaedro).
L_f	Distancia efectiva de recorrido de la flama.
L_p	Longitud de probeta.
L_r	Longitud del relleno.
N	Densidad celular.
P_m	Pérdida de masa.
Q'	Flujo de calor.
R_e	Resistencia eléctrica
R_{3l}	Razón de anisotropía.
R_{3l}^E	Razón de módulos de elasticidad.
R_{3l}^σ	Razón de resistencias mecánicas.
R_k	Resistencia térmica interfacial.
S	Área de contacto.
b	Longitud menor de frontera (modelo de tetracaidecaedro).
d_r	Diámetro del relleno.
f	Fracción volumen del relleno en el compuesto.
k_c	Conductividad térmica del compuesto.
k_f	Rigidez de la fijación mecánica.
k_m	Conductividad térmica de la matriz.
k_r	Conductividad térmica del relleno.
k_t	Conductividad térmica.
l	Longitud de frontera.
l_1	Longitud de celda en dirección transversal (x_1).
l_2	Longitud de celda en dirección transversal (x_2).
l_3	Longitud de celda en la dirección de crecimiento (x_3).
n_{2l}	Número de celdas medidas en el plano x_1 - x_2 .
t	Espesor de las fronteras de la celda.
t_e	Espesor de la probeta para conductividad eléctrica.

t_h	Espesor a través del cual fluye calor.
t_f	Tiempo en el que la flama se apaga al retirar la fuente de ignición.
v_f	Velocidad de propagación de la flama.
z	Razón entre longitud medida y número de celdas.

Resumen

El presente trabajo investiga las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de espumas de poliuretano (EPU) de $\sim 45 \text{ kg/m}^3$ sintetizadas en molde abierto y modificadas con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) a concentraciones de 0.1, 1 y 2 % en peso (% p/p). Las espumas fueron examinadas de forma detallada por microscopía con el fin de caracterizar la morfología celular y establecer relaciones estructura-propiedad en presencia de los MWCNTs. Se halló que las celdas de las EPU son transversalmente isotrópicas y que dicha anisotropía celular aumenta al adicionar 0.1 % p/p de MWCNTs, produciendo celdas más elongadas en la dirección de crecimiento. Esta anisotropía se mantiene con mayor adición de MWCNTs. Se caracterizó la respuesta mecánica a compresión y tensión en la dirección de crecimiento y la transversal. Tanto en tensión como en compresión, en la dirección de crecimiento los MWCNTs refuerzan las EPU aumentando su rigidez y resistencia a concentraciones de 0.1 % p/p y 1 % p/p, mientras que concentraciones del 2 % p/p reducen las propiedades mecánicas. En la dirección transversal, el efecto de reforzamiento de los MWCNTs es mucho más limitado. Los modos de falla a compresión son diferentes dependiendo de la dirección de anisotropía. Mientras que en la dirección transversal domina el colapso de las celdas por pandeo y la fluencia plástica, en la dirección de crecimiento domina la fractura de las celdas por aplastamiento. El mecanismo de falla a tensión fue ocasionado por la rápida propagación de micro-grietas. La morfología de la celda y su relación con las propiedades mecánicas y anisotropía de la espuma pueden representarse asumiendo que la celda es un paralelepípedo rectangular con dos lados iguales, pero su representación con un tetracaidecaedro es más precisa. La conductividad térmica de las EPU incrementó con la concentración de MWCNTs hasta aproximadamente un factor de 3 para EPU con 2% p/p. Los modelos micro-mecánicos evaluados para ajustar la conductividad térmica sugieren que la resistencia térmica interfacial representa un papel preponderante en la conductividad térmica de estos nanocompuestos. La capacidad de retardo a la propagación de la flama fue limitada para las concentraciones de MWCNTs estudiadas. Respecto a la conductividad eléctrica, las espumas mantuvieron su carácter aislante hasta concentraciones del 2 % p/p, en donde se obtuvieron incrementos en esta propiedad de 4 órdenes de magnitud.

Abstract

This work investigates the mechanical, thermal and electrical properties of $\sim 45 \text{ kg/m}^3$ open-mold synthesized polyurethane foams (PUFs) modified with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) at weight concentrations of 0.1, 1 and 2 wt%. Detailed microscopic analysis was conducted in order to characterize the cell's morphology and establish structure-property relationships in the presence of MWCNTs. PUF cell's showed transversely isotropic symmetry and such anisotropy increases with the addition of 0.1 wt% MWCNTs, rendering more elongated cells along the rise direction. Addition of MWCNTs at higher concentrations does not increase the anisotropy. Compressive and tensile mechanical characterization was performed along the rise and transverse directions. In the rise direction, tensile and compressive properties are enhanced with the addition of 0.1 and 1 wt% MWCNTs, while at 2 wt% the mechanical properties decrease. The reinforcement effect yielded by the presence of MWCNTs in the foams is more limited. Compressive failure modes are different depending on the anisotropy direction. In the transverse direction elastic buckling and plastic yielding dominates, while in the rising direction cell crushing is dominant. Brittle-type micro-crack fracture is the preferred failure mechanism for tensile loading. The cell's morphology and its relation with the foam's mechanical properties and anisotropy can be represented by assuming the cell shape as a rectangular parallelepiped with two identical sides, but a representation with a tetrakaidecahedron is more precise. Thermal conductivity of PUFs increased with increased MWCNT content up to 3 times for PUFs at 2 wt%. Micromechanical models used to fit the measured thermal conductivity suggest that the interfacial thermal resistance plays a paramount role in the thermal conductivity of the investigated composites. Reduction of the foam's burn rate capacity was limited for the MWCNT content investigated. With respect to the electrical properties, PUFs remain as electrical insulators up to 2 wt%, where the electrical conductivity increased by 4 orders of magnitude.

Introducción

Los polímeros espumados son materiales de especial interés en aplicaciones variadas, tanto estructurales como no estructurales, debido a su baja densidad, baja conductividad térmica, y atenuación del sonido, entre otras propiedades. Su baja densidad los hace aptos para ser empleados como núcleos de materiales compuestos estructurales avanzados en geometría de sándwich [1], los cuales son empleados exitosamente en la industria automotriz, aeronáutica, eólica y naval [2]. Las espumas poliméricas presentan algunas ventajas frente a otros materiales utilizados con fines similares como buen aislamiento térmico, resistencia al impacto, un bajo desgaste a la fatiga y atenuación del sonido [3]. En particular, las espumas de poliuretano ofrecen propiedades modestas a un bajo costo en comparación con otras espumas poliméricas. Además de las aplicaciones estructurales, estas espumas se emplean comúnmente en mobiliario y aislamiento térmico, por lo cual es de interés estudiar sus propiedades térmicas y la modificación de éstas por la inclusión de nanopartículas.

La modificación y control de las propiedades físicas de los materiales espumados requiere de esfuerzos de investigación constantes. Con frecuencia, en las propiedades mecánicas se busca mejorar el módulo de elasticidad de la espuma, su resistencia mecánica y/o su tenacidad. Respecto a las propiedades eléctricas, su carácter aislante es normalmente deseable, aunque ciertas aplicaciones especializadas requieren de espumas conductoras (“inteligentes”) que puedan variar su resistencia eléctrica en función de su deformación y daño [4]. En cuanto a las propiedades térmicas, es de importancia evaluar el cambio en dichas propiedades (en particular la conductividad térmica) ante la modificación de la morfología celular y otras propiedades físicas, ya que las espumas de poliuretano se eligen con frecuencia como aislantes térmicos en la industria de la refrigeración. Empresas locales como INCO [5] emplean exitosamente espuma de poliuretano como recubrimiento de tuberías para aislamiento térmico. Por otra parte, estos materiales se emplean con frecuencia en mobiliario y aislamiento térmico de edificios, por lo que es de interés conocer su comportamiento a la flama. Las espumas de poliuretano que durante su síntesis crecen libremente son típicamente transversalmente isotrópicas [6] y esta anisotropía puede ser explicada en base a la microestructura de la espuma y la morfología de las celdas que la conforman. Esta anisotropía produce una espuma con diferentes propiedades en la dirección de crecimiento y en la dirección transversal.

Por otro lado, los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas con alta rigidez, alta conductividad térmica y eléctrica, debido a la estabilidad de los enlaces carbono-carbono que conforman su estructura cristalina en forma tubular. Dichas propiedades los hacen excelentes candidatos para modificar las propiedades de espumas poliméricas. Sin embargo, en el caso de las espumas poliméricas, la relación estructura-propiedad es fundamental siendo la microestructura celular quien gobierna sus propiedades físicas. En las espumas poliméricas, estas propiedades físicas están frecuentemente acopladas entre sí, al grado que la variación de una conlleva a la variación inevitable de otra. Por ejemplo, un aumento en la conductividad eléctrica de una espuma polimérica típicamente conlleva un aumento en su conductividad térmica. Es por ello que el enfoque del presente trabajo es el estudio multifuncional de espumas de poliuretano de $\sim 45 \text{ kg/m}^3$ de densidad, modificadas con nanotubos de carbono de pared múltiple. Se investiga la variación de la microestructura y la morfología de la espuma con la inclusión de nanotubos en cantidades de hasta 2 % en peso, y la consecuente variación de sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, así como la velocidad de propagación de la flama.

Objetivos

General

Fabricar y caracterizar espumas de poliuretano modificadas con nanotubos de carbono de pared múltiple e investigar las relaciones estructura-propiedad entre la microestructura celular y las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Específicos

- Obtener espumas de poliuretano de baja densidad ($\sim 44\text{-}46\text{ kg/m}^3$) modificadas con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con concentraciones en peso (p/p) de hasta 2 % p/p.
- Investigar la relación entre la microestructura celular de las espumas de poliuretano con y sin MWCNTs y las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de las mismas.
- Evaluar la anisotropía en las propiedades mecánicas a tensión y compresión de las espumas de poliuretano.
- Investigar la influencia del contenido de MWCNTs en las propiedades mecánicas, conductividad térmica y la velocidad de propagación de la flama en las espumas de poliuretano.
- Utilizar modelos pre-establecidos en la literatura científica que coadyuven el entendimiento de las relaciones estructura-propiedad en dichas espumas.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Sólidos celulares y espumas de poliuretano

Los sólidos celulares son materiales que se encuentran conformados de pequeñas unidades estructurales a las cuales se les conoce como células o celdas (del latín *cella*, pequeño compartimiento, espacio cerrado) que encierran un espacio vacío en su interior. Pueden ser bidimensionales o tridimensionales (Fig. 1.1); las celdas bidimensionales consisten en arreglos de polígonos que llenan un área plana de la misma manera como lo hace un panel de abeja, término con el que comúnmente se les conoce; las celdas tridimensionales son conocidas como espumados o espumas [1], las cuales pueden ser de celdas abiertas o cerradas y se encuentran con frecuencia en la naturaleza, por ejemplo, en las esponjas marinas, la madera y el coral. Sin embargo, se pueden producir artificialmente a partir de materiales metálicos, cerámicos o polímeros.

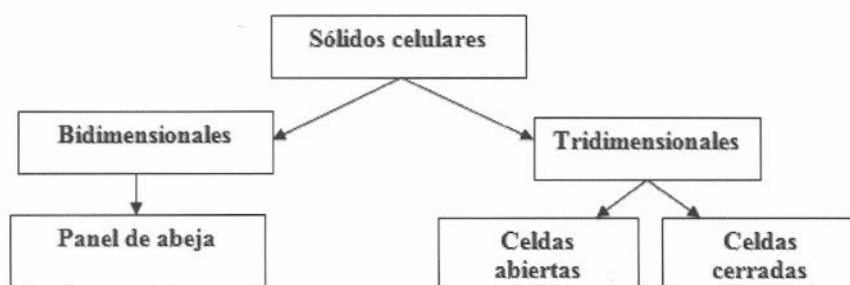
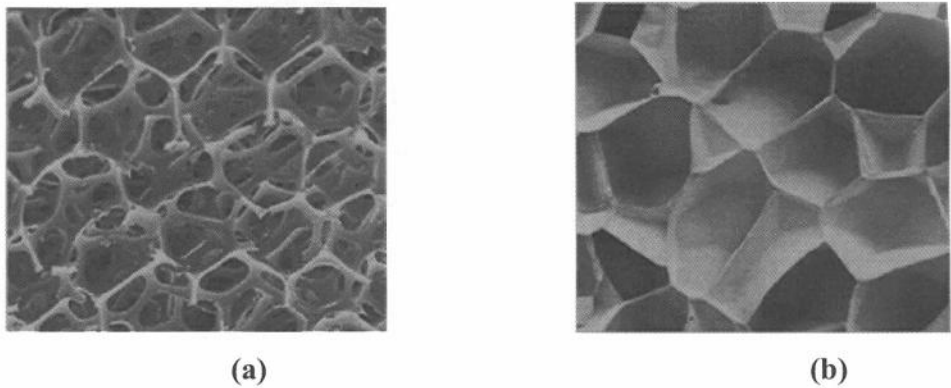


Fig. 1.1. Clasificación de los sólidos celulares.

Las espumas poliméricas son las que se producen con mayor abundancia debido a la facilidad de su producción y sus propiedades [1]. El proceso de espumado consiste en introducir burbujas de gas en un polímero, lo cual se logra empleando un agente espumante que generalmente son líquidos de bajo punto de ebullición, como los clorofluorocarbonos, cloruros de metileno o incluso agua. Dependiendo del proceso que se emplee, pueden producirse espumas de celdas cerradas o abiertas (Fig. 1.2), o una combinación de ellas; sin

embargo, la estructura final de la espuma depende de las propiedades reológicas y la tensión superficial del polímero [1].



Las espumas de poliuretano (EPUs) pueden ser clasificadas por su rigidez en flexibles, semirrígidas y rígidas. Su rigidez se encuentra relacionada con la densidad y esta última con su composición química. Las espumas de poliuretano se fabrican con determinada relación de poliol e isocianato dependiendo de la estructura química y funcionalidad de éstos [7]. Los polioles pueden producir espumas de diferente rigidez dependiendo de la concentración de grupos OH que contengan. Una clasificación de las espumas de poliuretano de acuerdo a su rigidez puede observarse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de las espumas de poliuretano según su rigidez [7].

	Espuma flexible	Espuma semirrígida	Espuma rígida
No. de OH (poliol)	5.6-7.0	100-200	350-560
Funcionalidad (poliol)	2.0-3.1	3.0-3.5	3.0-8
Módulo de elasticidad a 23°C (MPa)	< 70	70-700	>700

1.1.1. Estructura celular

La característica celular más importante de una espuma es la densidad relativa (ρ_{rel}), que se define como la densidad de la espuma (ρ) entre la densidad del sólido que la conforma (ρ_s),

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1.1)$$

En el caso del poliuretano sólido su densidad es típicamente de $\rho_s = 1200 \text{ kg/m}^3$ [1,8,9], sin embargo, puede llegar a valores de hasta 1300 kg/m^3 [10]. La fracción de espacio libre en la espuma se define como “porosidad” y se calcula como $1 - \rho_{rel}$. El tamaño de celda es un factor importante en las propiedades mecánicas, al igual que la forma y la dirección de elongación [1].

Durante el proceso de espumado la formación de gas provoca la separación de líquido dando lugar a la nucleación de burbujas en forma de esferas. Conforme la interacción continúa, las burbujas comienzan a interactuar y adquieren una forma poliédrica, formando a las celdas, cuya forma depende de la tensión superficial del polímero y de su crecimiento competitivo [1]. En la celda se pueden identificar elementos geométricos básicos como fronteras, caras y vértices, ver Fig. 1.3. Las fronteras se definen como los lados del sólido que forman al poliedro, que se unen para formar las caras de las celdas, mientras que los vértices son los lugares en donde las fronteras se unen. Las formas poliédricas a las que comúnmente suelen aproximarse la forma de las celdas son tetraedros, prismas triangulares, prismas rectangulares, prismas hexagonales, octaedro, dodecaedro rómbico, octaedro truncado (también conocido como tetracaidecaedro o poliedro de Kelvin) e icosaedro [1].

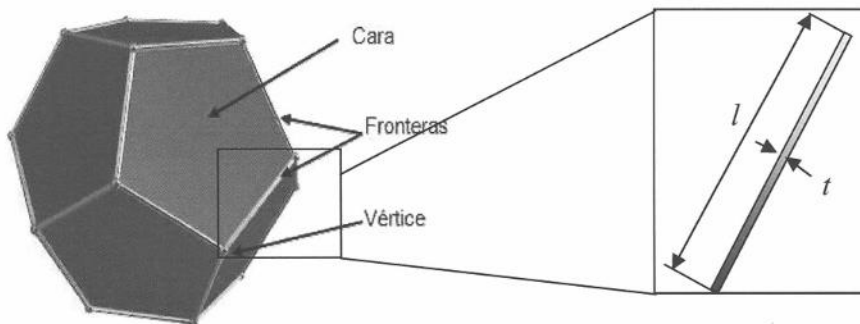


Fig. 1.3. Idealización geométrica de una celda cerrada en un material espumado.

El espesor de las fronteras (t) y su largo (l), pueden relacionarse con la densidad relativa como,

$$\rho_{rel} = C \left(\frac{t}{l} \right)^n \quad (1.2)$$

donde C es una constante y n depende de la forma y generalmente se considera 1 para una espuma de celdas cerradas y 2 para una espuma de celdas abiertas [1].

1.1.2. Métodos de preparación de espumas uretánicas

El poliuretano es un polímero termofijo que puede emplearse para fabricar espumas. Su nombre deriva del hecho de que la cadena principal de este polímero contiene enlaces uretano (Fig. 1.4). Las espumas de poliuretano se forman mediante la reacción química de grupos poliol, isocianato, catalizador, surfactante y agente espumante.

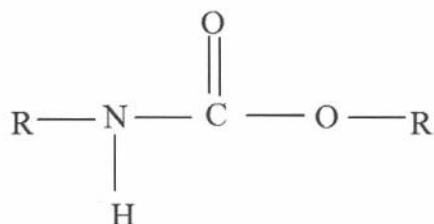


Fig. 1.4. Grupo uretano.

Los polioles forman parte de la cadena principal y el isocianato funciona como agente de entrecruzamiento [7]. Los isocianatos más empleados son aromáticos, entre los que se encuentran el tolueno diisocianato y difenilmetano diisocianato. Los polioles pueden ser oligómeros o polímeros líquidos que contienen al menos dos grupos hidroxilo, como los polioles poliéteres, poliésteres, poliolefinas con terminación hidroxil y aceites vegetales con grupos hidroxilo.

La generación de gas puede ser química, física o una combinación de éstas. En la generación química, los agentes espumantes son compuestos químicos que reaccionan con el isocianato para generar dióxido de carbono (CO_2); ejemplos de estos espumantes son el agua y el ácido bórico. Los agentes espumantes físicos son líquidos con bajos puntos de ebullición que presentan reactividad con grupos isocianatos y se evaporan durante la reacción exotérmica en el proceso de espumado; ejemplos de estos agentes espumantes son los hidrocarburos $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, clorofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos. Una revisión detallada de los agentes espumantes que se emplean para

la producción de espumas de poliuretano puede ser encontrada en [11]. Los catalizadores pueden ser piridina, octanoato de estaño o 1-4 diazobiciclo 2.2.2 octano, principalmente; aunque este último es el más común [7]. Los surfactantes generalmente son de silicona. Los factores más importantes en estos surfactantes son las razones de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), los cuales se calculan como $EO/(EO+PO)$ y $(EO+PO)/Si$, respectivamente [7].

Existen tres sistemas para fabricar espumas de poliuretano, el sistema de un paso, cuasi-prepolímero y prepolímero. En el sistema de un paso el poliol se encuentra mezclado con el agente espumante, el surfactante y el catalizador (componente A), mientras que el componente B contiene al poliisocianato. En el sistema del cuasi-prepolímero el poliisocianato y el poliol se encuentran mezclados en el componente A, mientras que el componente B contiene agente espumante, surfactante y catalizador. En el sistema del prepolímero se tiene un prepolímero formado por el poliol y el poliisocianato en el sistema A y el componente B contiene al surfactante, catalizador y el agente espumante.

La reacción química para la producción de la espuma puede ejemplificarse considerando un diisocianato, un diol (Figs. 1.5a y 1.5b) en presencia de un catalizador nucleófilo como el 1,4-diazobiciclo 2.2.2 octano.

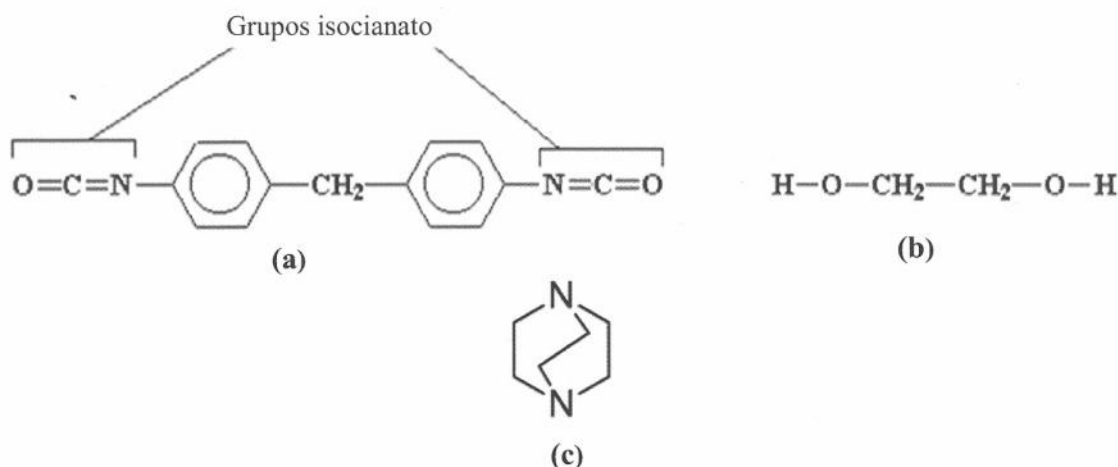


Fig. 1.5. Estructura química de los monómeros diisocianato y diol. a) Diisocianato, b) diol, c) 1,4-diazobiciclo 2.2.2. octano

El catalizador (diazobiciclo 2.2.2 octano) reacciona con los hidrógenos de los grupos hidroxilo del diol (Fig. 1.5b) dejando una carga parcial positiva sobre el hidrógeno para

formar un puente de hidrógeno con el nitrógeno del catalizador, dejando al oxígeno del grupo hidroxilo del diol con una carga parcial negativa que reaccionará con el carbono de los grupos diisocianato (Fig. 1.5a). Esto deja al nitrógeno con una carga parcial negativa, para finalmente formar un enlace entre el nitrógeno del diisocianato y el hidrógeno del grupo hidroxilo del diol. De esta manera se forma un dímero que tiene en un extremo un grupo hidroxilo y un isocianato en el otro extremo, de manera que pueden reaccionar por polimerización en etapas para formar un trímero, oligómero y finalmente un polímero de alto peso molecular (Fig. 1.6).

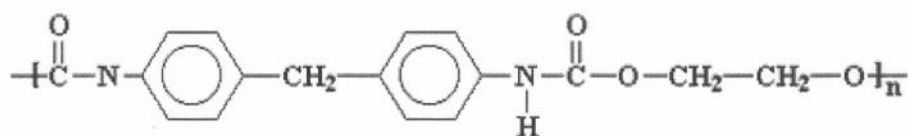


Fig. 1.6. Unidad repetitiva del poliuretano.

1.1.3. *Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas*

Las espumas poliméricas generalmente son elegidas para ser cargadas a compresión [1]. Sin embargo, durante su servicio (por ejemplo, como núcleos en materiales compuestos en geometría sándwich), éstas pueden ser sujetas a cargas de tensión, compresión y cortante. El comportamiento mecánico a tensión y compresión de las espumas puede ser muy diferente [1] y ambos son fuertemente dependientes de si las celdas son cerradas o abiertas y de su densidad. Las espumas de celdas abiertas se deforman principalmente por la flexión de las fronteras y su propia deformación axial. En las espumas de celdas cerradas, el comportamiento elástico se encuentra relacionado con la flexión de las fronteras, la extensión y contracción de las caras y por la presión del gas encerrado. Este comportamiento de espumas cerradas también es aplicable a espumas abiertas, debido a que, como sucede con frecuencia, las caras de las celdas son de mucho menor espesor que las fronteras [1]. El fin de la zona elástica se debe al pandeo producido en las fronteras de la celda; el límite de cedencia elástica se produce por la formación de grietas en la celda; la fragilidad a compresión del material se encuentra relacionado con la fractura de las paredes de las celdas y la fractura a tensión está relacionada con la tenacidad a la fractura de las paredes de las celdas [6]. A tensión, la fractura de las paredes celulares y los defectos

estructurales originan concentraciones de esfuerzos, lo que ocasiona un fallo prematuro en comparación con la carga a compresión. Debido a esto, algunas espumas poliméricas presentan comportamiento plástico a compresión y se comportan frágiles a tensión [1].

Las propiedades de una espuma dependen de su microestructura y del material sólido del cual están hechas [1]. Las espumas de poliuretano poseen una conductividad térmica baja, lo que las hace buena opción para aislamiento térmico. El flujo de calor se ve limitado por la baja fracción volumen de la fase sólida. La transferencia de calor por convección es prácticamente despreciable y la conductividad térmica del gas encerrado es muy baja. Debido a esto, el 90 % del calor se transfiere por conducción a través del sólido que conforma a las celdas. Por ejemplo, una espuma de poliuretano con una ρ_{rel} de 0.02 tiene una conductividad térmica típica de 0.025 W/mK [1], mientras que el cobre presenta una conductividad térmica de entre 272 y 385 W/mK.

Las espumas de poliuretano son inflamables por naturaleza, lo que representa un peligro debido a que son frecuentemente empleadas en la construcción y fabricación de mobiliario, aislamiento térmico de tuberías y edificios. Para poder retardar la respuesta a la flama se debe retardar el ciclo de combustión. Esto puede lograrse típicamente añadiendo agentes capaces de producir la carbonización de la espuma, añadiendo compuestos clorados o bromados que interrumpan el proceso de combustión reemplazando los hidrógenos libres y radicales hidroxilo con haluros (bromuros o cloruros), y/o introduciendo uniones isocianurato para reducir la descomposición térmica [12]. Otra opción es añadir rellenos que promueven la disminución del poder calorífico [12].

Las espumas poliméricas son generalmente buenos aislantes eléctricos. Sin embargo, polímeros con grupos polares como parte de su estructura molecular pueden absorber humedad hasta en un 10 % en algunos casos, con cierto efecto en la conductividad eléctrica [1].

Las espumas de poliuretano son relativamente más económicas que otras espumas poliméricas (por ejemplo, PVC y polietileno) ofreciendo buen aislamiento térmico pero con propiedades mecánicas modestas, como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Densidad (ρ), resistencia a la compresión (σ^r), conductividad térmica (k_t) y costo aproximado de espumas poliméricas comerciales [13-15].

Espuma	ρ (kg/m ³)	σ^r (kPa)	k_t (W/mK)	\$USD/kg
Polietileno	80	426	0.063	44
PVC	80	1500	0.035	42
Poliuretano	80	650	0.025	12

1.1.4. Aplicaciones de las espumas de poliuretano

Las espumas de poliuretano pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones como aislamiento térmico, embalaje, construcción de flotadores marinos, fabricación de mobiliario y como elementos estructurales en barcos, aviones y turbinas eólicas, entre otras (Fig. 1.7).

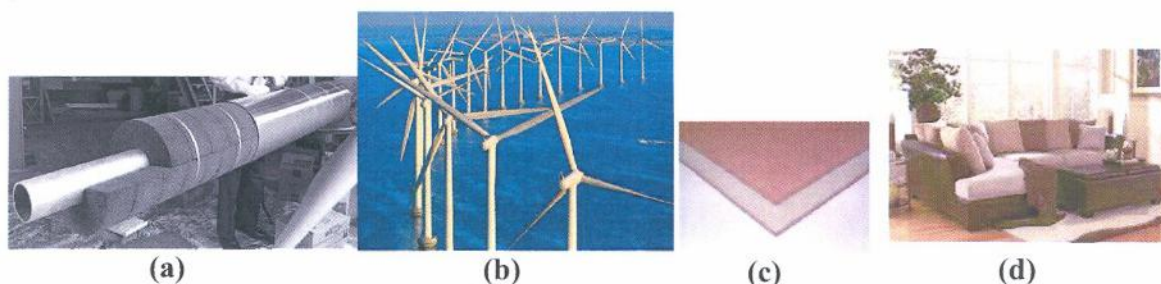


Fig. 1.7. Aplicaciones típicas de las espumas de poliuretano. a) Aislamiento térmico en tuberías, b) componentes estructurales en turbinas eólicas, c) núcleos de materiales compuestos en geometría sándwich, d) mobiliario.

La principal aplicación de las espumas de poliuretano es probablemente la de aislamiento térmico, que puede ir desde aislar tazas de café hasta las más avanzadas aplicaciones en vehículos espaciales. En la industria de la refrigeración, la baja conductividad térmica de estas espumas incrementa la eficiencia energética. El embalaje es una aplicación típica de las espumas, debido a que son capaces de absorber la energía de impacto sin dañar el contenido del interior, y su baja densidad hace que el peso del producto no incremente significativamente. En las aplicaciones marinas se emplean en estructuras flotantes por su baja densidad y porque pueden estar largos períodos de tiempo sin corroerse o deteriorarse. Los materiales compuestos en geometría de sándwich se

componen de dos caras rígidas y un núcleo en medio de éstas [2]. Como núcleos se emplean comúnmente espumas poliméricas, siendo éste el componente más débil y tanto su rigidez como su resistencia incrementan con la densidad [1]. Los materiales compuestos en geometría de sándwich también son empleados como componentes estructurales en las industrias aeronáutica, naval, automotriz y eólica, entre otras.

1.2. Anisotropía en materiales espumados

Las espumas que durante su fabricación crecen libremente, típicamente presentan celdas que se encuentran elongadas en la dirección de crecimiento, lo cual ocasiona propiedades diferentes en las direcciones ortogonales. Por este motivo, las espumas de poliuretano que crecen libremente se consideran en general anisotrópicas. Como consecuencia de la simetría de las celdas en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento, el tipo de simetría que estas espumas presentan es típicamente transversalmente isotrópica [6].

Las celdas de una espuma de poliuretano se han sido modeladas por medio de geometrías axisimétricas que las describen con el objetivo de relacionar las propiedades macroscópicas de la espuma con su microestructura. Existen dos modelos comunes de celdas que se emplean en la literatura para este fin, el modelo del prisma rectangular propuesto por Gibson y Huber [6], Fig. 1.8a, y el modelo del tetracaidecaedro de Kelvin [16] modificado por Sullivan *et al.* [17], Fig. 1.8b. Los dos modelos consideran que el material del cual están formadas las paredes de las celdas es isotrópico, de manera que la anisotropía únicamente está determinada por la geometría de la celda. Otra consideración importante es que ambos modelos se describen para celdas abiertas. Sin embargo, las espumas de celdas cerradas tienden a comportarse como de celdas abiertas, sí, como sucede con frecuencia, las membranas de las paredes de la celda son mucho más delgadas que los bordes [6].

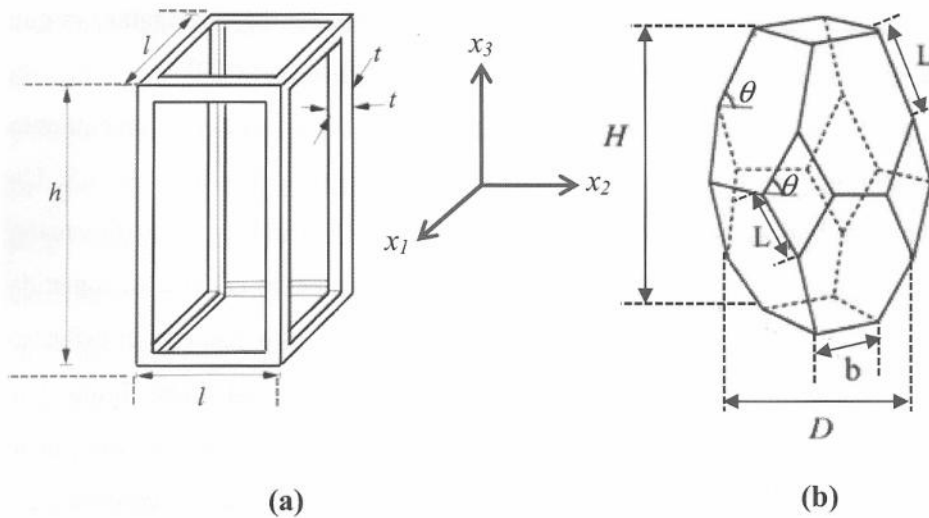


Fig. 1.8. Modelos geométricos propuestos para las celdas de espumas poliméricas. a) Prisma rectangular de Gibson y Huber [6], b) tetracaidecaedro de Kelvin [17]. La dirección de crecimiento es x_3 .

1.2.1. Modelo de celda de prisma rectangular

El modelo propuesto por Gibson y Huber [6] consiste en una celda transversalmente isotrópica simulada por un prisma rectangular hueco con idénticas dimensiones l_1 y l_2 en el plano transversal a la dirección de crecimiento (x_3), dos variables independientes l_1 y l_3 (donde l_1 es un lado del cuadrado de la base y l_3 es la altura), además del espesor de las fronteras t , Fig. 1.8a.

La anisotropía morfológica (R_{ij}) en este modelo de celda puede ser caracterizada por la razón de la longitud promedio de las celdas en la dirección i (l_i), entre la longitud promedio de las celdas en la dirección j (l_j), es decir,

$$R_{ij} = \frac{l_i}{l_j} \quad (1.3)$$

en donde i y j pueden ser cualquiera de los tres ejes de simetría mostrados en la Fig. 1.8. La dirección x_3 se refiere a la dirección de crecimiento de la espuma, mientras que x_1 y x_2 representan dos direcciones ortogonales entre sí y perpendiculares a x_3 , las cuales definen el plano de isotropía (x_1 - x_2).

El módulo de elasticidad se denota por E_i y de modo similar se denotan otros parámetros direccionales. En el modelo axisimétrico de Gibson y Huber, las razones de

anisotropía son $R_{31} = R_{32} = l_3/l_1$, y $R_{21} = l_2/l_1 = 1$. Este modelo axisimétrico es muy comúnmente usado en la literatura para espumas de poliuretano flexibles y rígidas, ya que describe la esencia de la respuesta a compresión de dichas espumas [6,18,19].

Cuando las espumas se someten a carga de compresión en la dirección de crecimiento (x_3), cada unidad celular soporta la carga en sus paredes superior e inferior, Fig. 1.9. Un análisis sencillo puede hacerse considerando un modelo estructural en una dimensión conformado por 4 vigas de longitud l_1 que se someten a flexión cuando la celda es sometida a una carga de magnitud F , como se observa en la Fig. 1.9a. De esta manera, el esfuerzo generado en la celda σ_3 puede aproximarse a F/l_1^2 , como se observa en dicha figura. Las vigas de longitud l_1 son sometidas a flexión, y por lo tanto su deflexión máxima puede estimarse como $Fl_1^3/3E_s I$ [20]. E_s es el módulo de elasticidad del sólido que la conforma e I es el segundo momento de inercia. En este modelo, la deformación por carga axial de las columnas es despreciable respecto a la deformación por flexión. De esta manera, la deflexión de la viga δ_3 es proporcional a $Fl_1^3/E_s I$ y la deformación unitaria está dada por $\varepsilon_3 = \delta_3/l_3$. Empleando las relaciones anteriores junto con la ley de elasticidad de Hooke, se puede expresar el módulo de elasticidad en términos de E_s , I , l_3 y l_1 como [6],

$$E_3 = C_1 \frac{E_s I l_3}{l_1^5} \quad (1.4)$$

donde C_1 es una constante de proporcionalidad. Nótese que el caso particular donde una espuma es isotrópica se puede representar cuando $l_3 = l_1$.

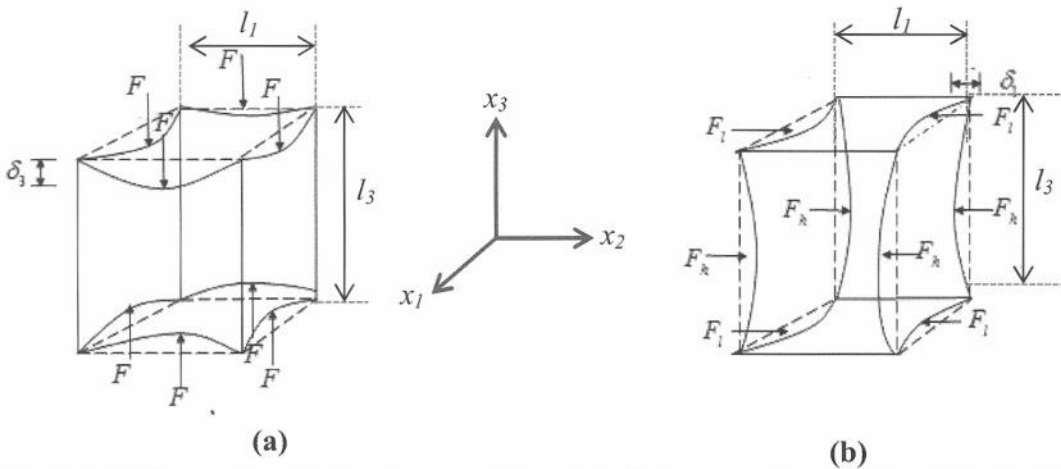


Fig. 1.9. Deformación elástica de una celda axisimétrica asumida por el modelo de Gibson y Huber [6]. a) Carga en la dirección x_3 , b) carga en la dirección x_1 .

De forma análoga a la dirección de crecimiento se puede hallar el módulo en la dirección transversal, considerando una celda sometida a carga de compresión en esta dirección transversal (Fig. 1.9b) y cuyas fronteras de longitud l_3 se someten a una carga F_h y las fronteras de longitud l_1 a una carga F_l , deflexionándose una cantidad igual δ_l . De aquí, la carga F_l es proporcional a $E_s I / l_1^3$ para las vigas de longitud l_1 y la carga F_h es proporcional a $E_s I / l_3^3$ para las vigas de longitud l_3 . La carga total $F = 2F_h + 2F_l$, puede expresarse como $\sigma_l l_3 l_1$. Considerando la ley de elasticidad de Hooke, que la deflexión $\delta_l = \delta_h$ y las relaciones anteriores, el módulo elástico para las barras de longitud l_1 puede expresarse como [6],

$$E_1^{l_1} = \frac{E_s I}{l_3 l_1^3} \quad (1.5)$$

mientras que para las fronteras de longitud l_3 ,

$$E_1^{l_3} = \frac{E_s I}{l_3^4} \quad (1.6)$$

En tanto que, el módulo elástico E_l puede ser expresado como,

$$E_l = C_2 \frac{E_s I}{l_3} \left(\frac{1}{l_1^3} + \frac{1}{l_3^3} \right) \quad (1.7)$$

donde $C_2 = 2/C_1$ (Ec. (1.4)) es una constante de proporcionalidad.

Empleando las Ecs. (1.4) y (1.7) es posible expresar la razón de módulos $R_{31}^E = E_3/E_l$ en términos de la anisotropía $R_{31} = l_3/l_1$ como [6],

$$R_{31}^E = \frac{2R_{31}^2}{1 + \frac{1}{R_{31}^3}} \quad (1.8)$$

De manera similar, es posible estimar la razón de resistencias R_{31}^σ como [6],

$$R_{31}^\sigma = \frac{2R_{31}}{1 + \frac{1}{R_{31}}} \quad (1.9)$$

Las Ecs. (1.8) y (1.9) permiten relacionar las propiedades mecánicas de las espumas en las dos direcciones principales (x_3 y x_1) con la microestructura celular y su carácter axisimétrico. La importancia de este modelo radica en la sencillez para caracterizar la celda y obtener las relaciones estructura-propiedad aquí resumidas.

El modelo de prisma rectangular de Gibson y Huber se puede emplear para explicar la respuesta mecánica de las celdas ante carga de compresión basándose en la morfología, Fig.

1.10. La región elástica de la curva de compresión de una espuma está típicamente controlada por la flexión de las fronteras (Fig. 1.10a) y si las celdas son cerradas también puede influir la extensión de las caras (aunque este efecto es comúnmente despreciable, debido a que el espesor de las caras es mucho menor que el de las fronteras) [1]. Cuando la espuma está sometida a compresión, la región plástica se encuentra asociada con el colapso de las celdas y esto puede suceder de diversas maneras, por pandeo elástico (Fig. 1.10b), por fluencia plástica (Fig. 1.10c) o por aplastamiento de las celdas con su consecuente fractura de las fronteras (Fig. 1.10d).

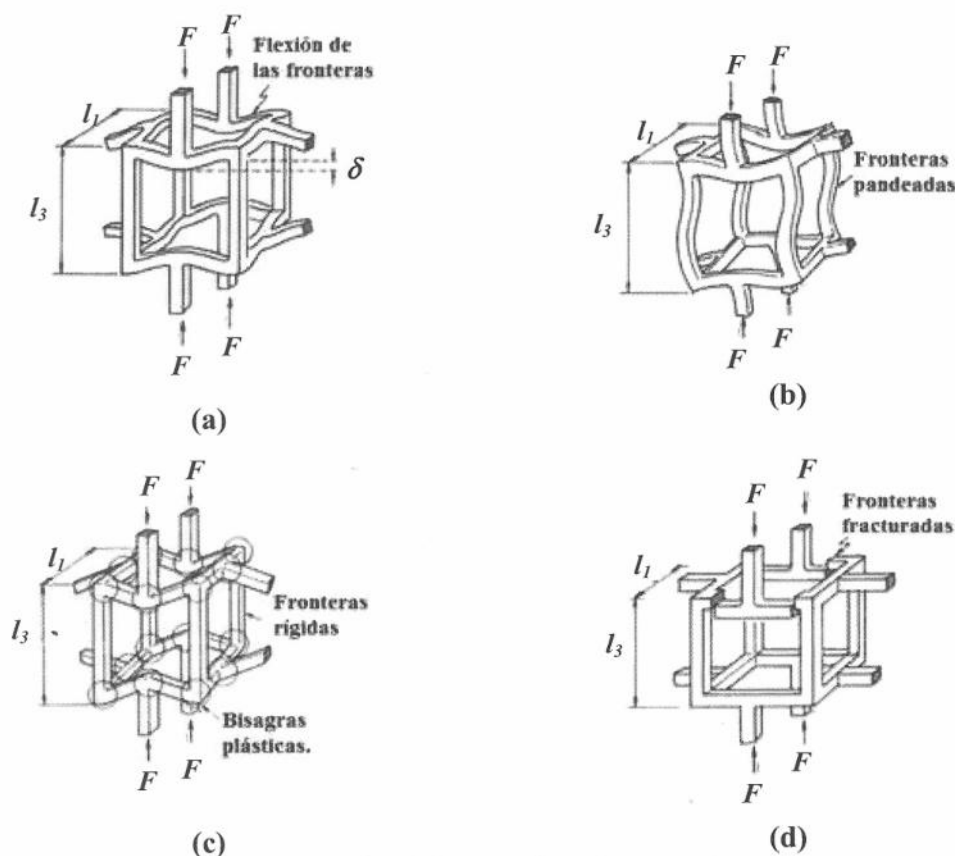


Fig. 1.10. Respuesta mecánica de celdas ante la aplicación de carga de compresión. a) Flexión de las fronteras, b) pandeo elástico, c) fluencia plástica, d) fractura por aplastamiento [1].

Dependiendo del polímero utilizado, las celdas de una espuma pueden presentar más de un tipo de falla y para que las celdas fallen por alguna de las maneras establecidas es necesario que se exceda cierto esfuerzo crítico. Para el pandeo elástico (σ_{el}), fluencia

plástica (σ_{pl}) y la fractura por aplastamiento (σ_{bc}), los esfuerzos pueden escribirse como [1],

$$\sigma_{el} = 0.05 \rho_{rel}^2 E_s \quad (1.10a)$$

$$\sigma_{pl} = 0.3 \rho_{rel}^{1.5} \sigma_{ys} \quad (1.10b)$$

$$\sigma_{bc} = 0.2 \rho_{rel}^{1.5} \sigma_{fs} \quad (1.10c)$$

donde E_s es el módulo de elasticidad del sólido que conforma a la espuma, σ_{ys} es su esfuerzo de cedencia y σ_{fs} es su esfuerzo a la fractura. En el caso del poliuretano sólido, $E_s = 1.6$ GPa, $\sigma_{ys} = 127$ MPa y $\sigma_{fs} = 130$ MPa [1].

1.2.2. Modelo de celda de tetracaidecaedro

Un modelo más complejo (y probablemente más realista) para la obtención de las razones de anisotropía de módulos de elasticidad y resistencia es el modelo de celda de Kelvin [16], que considera una celda con geometría de tetracaidecaedro, es decir, un poliedro de 14 caras que consta de 8 hexágonos, 4 rombos y 2 cuadrados, Fig. 1.8b. Esta geometría fue identificada por primera vez por Thomson [16] quien la identificó como el único poliedro que puede llenar un espacio vacío minimizando el área de ese espacio por unidad de volumen [1,16,17]. Las espumas anisotrópicas llevaron a autores como Dement'ev y Tarakanov [21], Gong *et al.* [22], Ridha *et al.* [23], entre otros autores, a adoptar la geometría de un tetracaidecaedro elongado para predecir las propiedades mecánicas como función de dicha geometría. Sin embargo, de acuerdo al esquema de la Fig. 1.8b, estos autores consideran una restricción geométrica expresada por $b/L \cos \theta = 2^{1/2}$. Recientemente, Sullivan *et al.* [17] sugirieron que L , b y θ son independientes, definiendo un nuevo parámetro geométrico $Q = b/L \cos \theta$. Se espera que este modelo represente de forma más fiel la geometría de una celda de material polimérico espumado, pero a su vez el número de parámetros independientes necesario para describir la geometría de la celda incrementa a tres. La razón de anisotropía en el modelo de tetracaidecaedro de Sullivan *et al.* es $R_{31} = H/D$, que, en términos de sus parámetros independientes está dada por [17],

$$R_{31} = \frac{4L \sin \theta}{2L \cos \theta + \sqrt{2}b} \quad (1.11)$$

A su vez, la razón de anisotropía de módulos de elasticidad (R_{31}^E) puede escribirse como [17],

$$R_{31}^E = \frac{R^2}{4} \left[\frac{\left(2\tilde{Q}^2 R^2 + \frac{64\tilde{Q}^3}{\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2}} \right) C_3 + \frac{8RC_4 \tilde{Q}^3 (32 + 4Q\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2})}{(4Q + 2\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2})(16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2)} \rho_{rel}}{16C_3 + \frac{8R^3 C_4 \tilde{Q}^5}{(4Q + 2\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2})(16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2)} \rho_{rel}} \right] \quad (1.12a)$$

donde,

$$\tilde{Q} = 2 + \sqrt{2}Q \quad (1.12b)$$

y

$$Q = \frac{b}{L \cos \theta} \quad (1.12c)$$

C_3 y C_4 dependen de la sección transversal de las fronteras, y para una sección hipocicloide (asumida aquí) son,

$$C_3 = \sqrt{3} - \pi/2 \quad (1.12d)$$

$$C_4 = \frac{20\sqrt{3} - 11\pi}{2\sqrt{3} - \pi} \quad (1.12e)$$

La razón de anisotropía de resistencias (R_{31}^σ) puede escribirse como [17],

$$R_{31}^\sigma = R_{31} \left[\frac{\sqrt{C_3} \tilde{Q} R_{31} + \frac{16\sqrt{2} C_5 \tilde{Q}^{1.5} R_{31}^{0.5} \rho_{rel}^{0.5}}{\left((4Q + 2\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2})^{0.5} (16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2)^{0.5} \right)}}{4C_3 + \frac{4\sqrt{2} C_5 \tilde{Q}^{2.5} R_{31}^{1.5} \rho_{rel}^{0.5}}{\left((4Q + 2\sqrt{16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2})^{0.5} (16 + \tilde{Q}^2 R_{31}^2)^{0.5} \right)}}} \right] \quad (1.13)$$

C_5 también depende de la sección transversal de las fronteras, y para una sección hipocicloide es,

$$C_5 = \frac{20\sqrt{3} - 11\pi}{2\sqrt{3} - \pi} \quad (1.13a)$$

Como se observa, las Ecs. (1.12a) y (1.13) son solamente funciones de R_{31} , Q y ρ_{rel} . De esta manera, midiendo tres parámetros independientes R_{31} , L y b (ver Fig. 1.8b) y empleando la Ec. (1.11) puede determinarse el valor de θ y luego la Ec. (1.12c) para determinar el valor de Q .

1.3. Nanotubos de carbono

El carbono es uno de los elementos químicos más versátiles de la naturaleza. En su fase sólida puede existir como carbón amorfo, grafito, diamante o fullereno, además de otras formas alotrópicas como el grafeno y los nanotubos de carbono [24]. La primera descripción formal de los nanotubos de carbono en la literatura científica fue hecha en 1991 por Iijima [25] como microtúbulos de carbón grafitico enrollados helicoidalmente, estructuras que hoy se conocen como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés), Fig. 1.11. Posteriormente, Bethune *et al.* [26] e Iijima e Ichihashi [27] publicaron la existencia de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés).

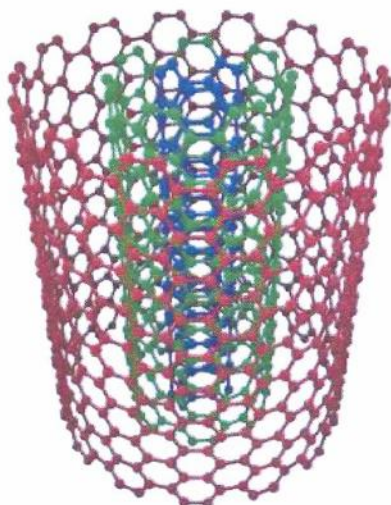


Fig. 1.11. Representación esquemática de un MWCNT.

El espacio entre las capas en la dirección radial de los MWCNTs es de ~ 0.34 nm [25] y típicamente poseen entre 2 y 50 capas que pueden tener diferentes helicidades [28]. Sus longitudes son típicamente del orden de los micrómetros [29] y su módulo de elasticidad se sitúa entre los 0.6 y 1.3 TPa [30]. Con respecto a las propiedades eléctricas, la conductividad eléctrica de los MWCNTs se encuentra típicamente en el orden de los 10^2 a 10^5 S/m [27]. Con respecto a las propiedades térmicas, la conductividad térmica teórica de los MWCNTs varía como función de la temperatura y típicamente se encuentra alrededor de 3000 W/mK en el vacío [24,29,31]. Sin embargo, los procesos de síntesis y purificación comúnmente empleados para la producción en masa de MWCNTs producen defectos en su microestructura que puede reducir su conductividad térmica a ~ 20 W/mK [32]. La Tabla

1.3 presenta un resumen de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanotubo de carbono de pared múltiple en comparación de los de pared simple (SWCNTs).

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas típicas de los SWCNTs y MWCNTs [24-35].

Propiedad	SWCNTs	MWCNTs	Valor de referencia
Módulo de elasticidad (TPa)	1-3	1-1.3	Acero 0.2
Conductividad eléctrica (S/m)	10^5 - 10^6	10^2 - 10^5	Cobre 1.5×10^{-6}
Conductividad térmica (W/mK)	1500-3000	3000	Aluminio 205

Estas propiedades de los nanotubos de carbono los hace excelentes candidatos para ser empleados como refuerzos en matrices poliméricas. Sin embargo, en aplicaciones de materiales compuestos se suele emplear con mayor frecuencia los de pared múltiple con respecto a los de pared simple debido a que se sintetizan en mayores cantidades, tienden a formar menos aglomerados y tienen un menor costo.

1.4. Modelos de conductividad térmica para nanocompuestos compuestos poliméricos

1.4.1. Regla de mezclas

El modelo en serie de la regla de mezclas es un modelo simplificado que se desarrolló para materiales compuestos fibro-reforzados, el cual asume alineación de las fibras a lo largo de la matriz y una interfase perfecta [36]. Este modelo trata de predecir la conductividad térmica de un material compuesto (k_c) como función de la conductividad térmica del relleno (k_r) presente en una fracción volumen f y conductividad térmica de la matriz (k_m).

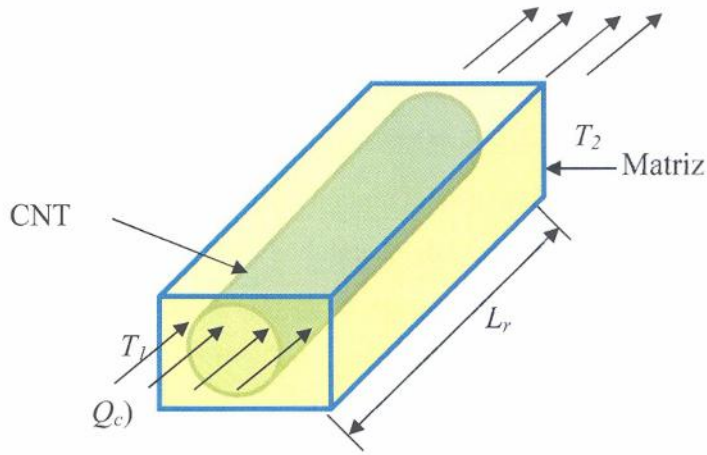


Fig. 1.12. Volumen representativo para el modelo de regla de mezclas.

El flujo de calor suministrado al material compuesto (Q'_c) puede ser expresado como,

$$Q'_c = Q'_r + Q'_m \quad (1.14)$$

donde los subíndices c , r y m corresponden al material compuesto, relleno (CNT en este caso) y matriz, respectivamente. La ley de calor de Fourier unidireccional en estado estacionario está dada por [37],

$$Q' = k_t \frac{S \Delta T}{L_r} \quad (1.15)$$

donde k_t representa la conductividad térmica, S el área de contacto con el flujo de calor y $\Delta T = T_1 - T_2$ el diferencial de temperatura a través del espesor L_r , Fig. 1.12. Se puede sustituir el flujo de calor de la Ec. (1.15) en la Ec. (1.14) para el material compuesto, relleno y la matriz como,

$$k_c \frac{S_c \Delta T_c}{L_c} = k_r \frac{S_r \Delta T_r}{L_r} + k_m \frac{S_m \Delta T_m}{L_m} \quad (1.16)$$

Asumiendo que el diferencial de temperatura a través del espesor del material compuesto es el mismo que a través del espesor del relleno y de la matriz, es decir, $\Delta T_c = \Delta T_r = \Delta T_m$, que el espesor es el mismo para el compuesto, el relleno y la matriz, es decir, $L_c = L_r = L_m$ (Fig.1.12), y recordando que $L_r S_r / L_c S_c$ es la fracción volumen del relleno (f) y $L_m S_m / L_c S_c$ la fracción volumen de la matriz ($1-f$), la Ec. (1.16) puede escribirse como [36],

$$k_c = k_r f + k_m (1 - f) \quad (1.17)$$

1.4.2. Modelo para materiales compuestos de nanotubos de carbono con interfase perfecta

Un modelo sencillo que fue diseñado específicamente para compuestos de nanotubos de carbono en una matriz polimérica es el modelo de Nan *et al.* [38]. Este modelo considera la dispersión homogénea y aleatoria de nanotubos de carbono en la matriz y una interfaz perfecta. También asume nanotubos cuyo largo (L_r) es mucho mayor que su diámetro (d_r), es decir, con relaciones de aspecto grandes ($L_r/d_r > 100$), que la conductividad térmica del relleno (CNT) es mucho mayor que la de la matriz y que la fracción volumen de los nanotubos de carbono es pequeña ($f < 0.02$). Con estas suposiciones, la conductividad térmica del nanocompuesto (k_c), de acuerdo al modelo propuesto por Nan *et al.*, puede escribirse como [38],

$$k_c = 1 + \frac{fk_r}{3k_m} \quad (1.18)$$

1.4.3. Modelo para materiales compuestos de nanotubos de carbono considerando resistencia térmica interfacial

Recientemente, Xue [39] propuso un modelo para determinar la conductividad térmica en un material compuesto a base de nanotubos de carbono en el cual, además de considerar la longitud (L_r) y el diámetro (d_r) de los nanotubos de carbono distribuidos homogénea y aleatoriamente en una matriz polimérica, considera la resistencia térmica interfacial entre el nanotubo y la matriz (R_k). Los compuestos pueden ser vistos como un sistema en el cual los nanotubos de carbono se encuentran distribuidos aleatoriamente y embebidos en una de matriz polimérica, la distribución de temperaturas se considera homogénea y aleatoria. Este modelo también considera relaciones de aspecto grandes ($L_r/d_r > 100$), que la conductividad térmica del relleno es mucho mayor que la de la matriz y que la fracción volumen de los nanotubos es pequeña ($f < 0.02$). Con estas suposiciones, la conductividad térmica del nanocompuesto (k_c), de acuerdo al modelo propuesto por Xue, puede escribirse como [39],

$$9(1-f) \frac{k_c - k_m}{2k_c + k_m} + f \left[\frac{k_c - k_{33}}{k_c + 0.14 \frac{d_r}{L_r} (k_{33} - k_c)} + 4 \frac{k_c - k_{11}}{2k_c + \frac{1}{2} (k_{11} - k_c)} \right] = 0 \quad (1.19a)$$

donde k_{11} y k_{33} son expresiones que dependen de la geometría del nanotubo, su conductividad térmica y la resistencia térmica interfacial y pueden escribirse como,

$$k_{11} = \frac{k_r}{1 + \frac{2R_k k_r}{d_r}} \quad (1.19b)$$

y

$$k_{33} = \frac{k_r}{1 + \frac{2R_k k_r}{L_r}} \quad (1.19c)$$

Sin embargo, R_k es complicado de medir y a la fecha no se encuentra reportado un valor para los compuestos de nanotubos y espumas.

Así, k_c se obtiene numéricamente de la Ec. (1.19) asignando un valor a R_k y resolviendo la ecuación polinomial resultante.

1.5. Propiedades multifuncionales de espumas modificadas con nanotubos de carbono

En la literatura se pueden encontrar varios trabajos relacionados con la adición de nanoestructuras a espumas poliméricas. Sin embargo, la influencia de los nanotubos de carbono en la morfología y anisotropía de las espumas, así como la relación existente entre dicha morfología y sus propiedades físicas han sido poco discutidas.

Algunos trabajos se han dedicado a la incorporación de MWCNTs en EPUs con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Zhang *et al.* [40] reportan que el tratamiento con ácido sulfúrico y nítrico en MWCNTs es despreciable en las propiedades mecánicas de las EPU, respecto a los MWCNTs sin tratamiento. Ellos también reportan que la adición de MWCNTs en concentraciones de 0.2 a 1 % p/p a EPU afecta su microestructura y mejora sus propiedades mecánicas, incrementando su módulo de elasticidad y su esfuerzo último a compresión. Madaleno *et al.* [41] reportan que la adición de MWCNTs y montmorillonita en concentraciones de 0.25 a 1 % p/p a EPU modifica su microestructura reduciendo el tamaño de celda e incrementando el módulo de elasticidad a compresión. Dolomanova *et al.* [42] hallaron que el uso de MWCNTs provee de mejores propiedades mecánicas a EPU con respecto al uso de nanotubos de carbono de pared simple, probablemente debido a su mejor dispersión. Yan *et al.* [43,44] encontraron que las propiedades mecánicas de las EPU mejoran con la adición de MWCNTs a concentraciones por debajo del 0.25 % p/p. Con respecto a la anisotropía, se sabe que las espumas que durante su síntesis crecen libremente son con frecuencia transversalmente isotrópicas [1,6,18,19]. Gibson y Huber [6] encontraron que espumas de diferentes densidades que crecieron libremente durante su síntesis presentaron celdas axisimétricas elongadas en la dirección de crecimiento. Como

consecuencia, las propiedades mecánicas en ésta dirección fueron mayores que en las otras direcciones ortogonales que forman el plano transversal. También, las propiedades en estas dos direcciones transversales fueron similares, revelando que las espumas producidas fueron transversalmente isotrópicas. Probablemente el único trabajo reportado a la fecha sobre la anisotropía en EPU's reforzadas con nanopartículas es el recientemente publicado por Hamilton *et al.* [19]. Ellos estudiaron la anisotropía de EPU's reforzadas con fibra de vidrio, montmorillonita y MWCNTs y hallaron que el módulo de elasticidad en la dirección de crecimiento incrementó un 26 % y en el plano transversal disminuyó un 40 %, lo cual explicaron con la morfología de la celda empleando el modelo del tetracaidecaedro [17].

La reducción de la inflamabilidad de las EPU's, comúnmente se basa en el empleo aditivos basados en fosfatos [45,46] y compuestos halogenados [47,48]. Sin embargo, regulaciones ambientales han restringido su uso. Las nanopartículas son atractivos candidatos para este fin debido a que pueden modificar simultáneamente otras propiedades [49]; se espera que la alta inflamabilidad de las EPU's disminuya con la adición de partículas inorgánicas y/o nanoestructuras, tales como minerales, arcillas y/o partículas de carbono. Zammarano *et al.* [50], por ejemplo, añadieron talco, TiO_2 y nanofibras de carbono (CNFs) para evaluar el efecto en la tasa de generación de calor de la EPU cuando se quema. Ellos encontraron que esta tasa se reduce únicamente con las CNFs. Ohlemiller *et al.* [51] encontraron que el grafito expandido reduce la inflamabilidad de las EPU's modificando la velocidad inicial de propagación inicial de la flama. Saha *et al.* [52] investigaron el efecto de TiO_2 , nanoarcillas y CNFs en las propiedades térmicas de EPU's, encontrando la máxima temperatura de descomposición en las EPU con CNFs. Kim *et al.* [53] fabricaron EPU's con capas de CNFs, reduciendo la inflamabilidad. Beyer [54] encontró que la montmorillonita y los MWCNTs en concentraciones de 2.5 y 5 % p/p redujeron la inflamabilidad de un copolímero etileno-vinil-acetato, aunque los MWCNTs produjeron una mayor reducción con respecto a la montmorillonita. Kashiwagui *et al.* [49] reportan que la reducción de la inflamabilidad en nanocompuestos de una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) requiere de un umbral de 0.5 % p/p para SWCNTs, 1 % p/p para MWCNTs y 4 % p/p para CNFs. En otros trabajos [55,56] el mismo grupo reporta que los MWCNTs homogéneamente dispersos a una concentración de 0.5 % p/p producen una mayor reducción en la inflamabilidad cuando se comparan con SWCNTs, los cuales se

encontraron menos dispersos en una matriz de PMMA. Con respecto a la conductividad térmica, ésta se ha reportado en el orden de 0.025 W/mK para espumas de 24 kg/m^3 [1] que es mucho menor que la de los MWCNTs ($\sim 20 \text{ W/mK}$) [32]. Se sabe que los MWCNTs dispersos en matrices poliméricas pueden incrementar la conductividad térmica de los compuestos MWCNT/polímero [44,57,58]. Yan *et al.* [43] hallaron que bajas concentraciones de MWCNTs (0.3 % p/p) ocasionan un ligero incremento en la conductividad térmica de las EPU de orden del 0.1 %. Sin embargo, Min *et al.* [58] reportan incrementos prácticamente despreciables en conductividad térmica de compuestos MWCNT/EPU en concentraciones de 0.05 a 0.5 % p/p. Estos antecedentes sugieren que la adición de nanoestructuras derivadas del carbón son buenos candidatos para modificar las propiedades térmicas de EPU, y que en algunos casos, los resultados de la literatura no son concluyentes.

Las propiedades eléctricas de las EPU han sido también estudiadas, algunos trabajos han tratado de producir espumas conductoras incorporando MWCNTs. Sin embargo, generalmente requieren de espumas de altas densidades para este fin. Yan *et al.* [44] fabricaron materiales compuestos MWCNT/EPU de $\sim 200 \text{ kg/m}^3$ y encontraron el umbral percolativo a 1.2 % p/p. Athanasopoulos *et al.* [59] estudiaron el efecto de la densidad de las EPU y la concentración de MWCNTs en la conductividad eléctrica y hallaron que a mayores densidades se requieren menor concentración de MWCNT para alcanzar el umbral percolativo. Sin embargo, la densidad de la EPU y concentración de MWCNTs más baja que emplearon fue de $\sim 120 \text{ kg/m}^3$ y 2 % p/p. Xiang-Bing *et al.* [60] variaron la densidad de EPU de $\sim 50 \text{ kg/m}^3$ a $\sim 200 \text{ kg/m}^3$ a 2 % p/p de MWCNTs para estudiar el efecto de la densidad en la conductividad eléctrica de dichas EPU. Ellos concluyeron que se requieren altas densidades ($> 200 \text{ kg/m}^3$) para poder formar redes percolativas conductoras en EPU a 2 % p/p.

Existe información limitada acerca del efecto de la anisotropía en la microestructura y en las propiedades mecánicas de materiales compuestos MWCNT/EPU y la influencia del contenido de MWCNTs en dichas propiedades, así como limitada información acerca de la conductividad térmica, conductividad eléctrica y la inflamabilidad de compuestos MWCNT/EPU de baja densidad.

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1. Materiales

La espuma de poliuretano fue preparada con reactivos comerciales VORACOR de la marca DOW [61], proporcionados por la empresa local INCO [5]. El Polioli CD 974 de acuerdo al fabricante contiene 330 mg KOH/g y el toluendiisocianato CE-101 contiene 31 % de grupos isocianato (NCO). El polioli se encuentra formulado con surfactante, agente espumante (HCFC-141b) y catalizador.

Los nanotubos de carbono comerciales empleados son de pared múltiple (MWCNTs) producidos por deposición química de vapor de la marca “Cheaptubes Inc.” [62]. Estos MWCNTs tienen una distribución de longitudes centrada en 1-5 μm y de acuerdo al fabricante tienen un diámetro externo de 30-50 nm, un diámetro interno de 5-10 nm y una pureza mayor al 95 % [62]. La Fig. 2.1 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido, Fig. 2.1a, y de transmisión, Fig. 2.1b, de estos MWCNTs.

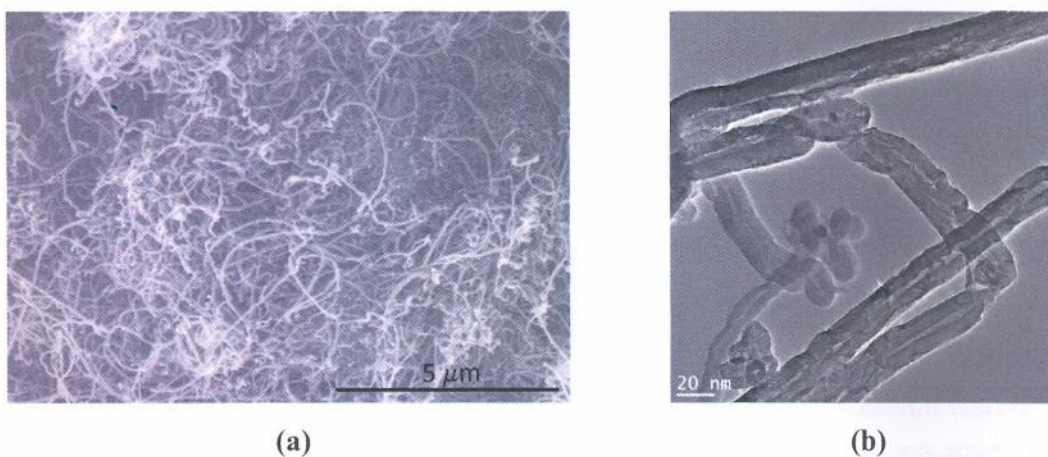


Fig. 2.1. Microscopías electrónicas de los nanotubos de carbono empleados. a) De barrido, b) de transmisión.

2.2. Método para la preparación de las espumas de poliuretano

La espuma de poliuretano fue preparada agregando el isocianato al polioliol en una razón de peso polioliol:isocianato de 1:1.16. Posteriormente, la mezcla se agitó manualmente durante 10 s, se vertió en un molde abierto y se dejó espumar libremente. La secuencia de pasos de este proceso se encuentra representada en la Fig. 2.2a.

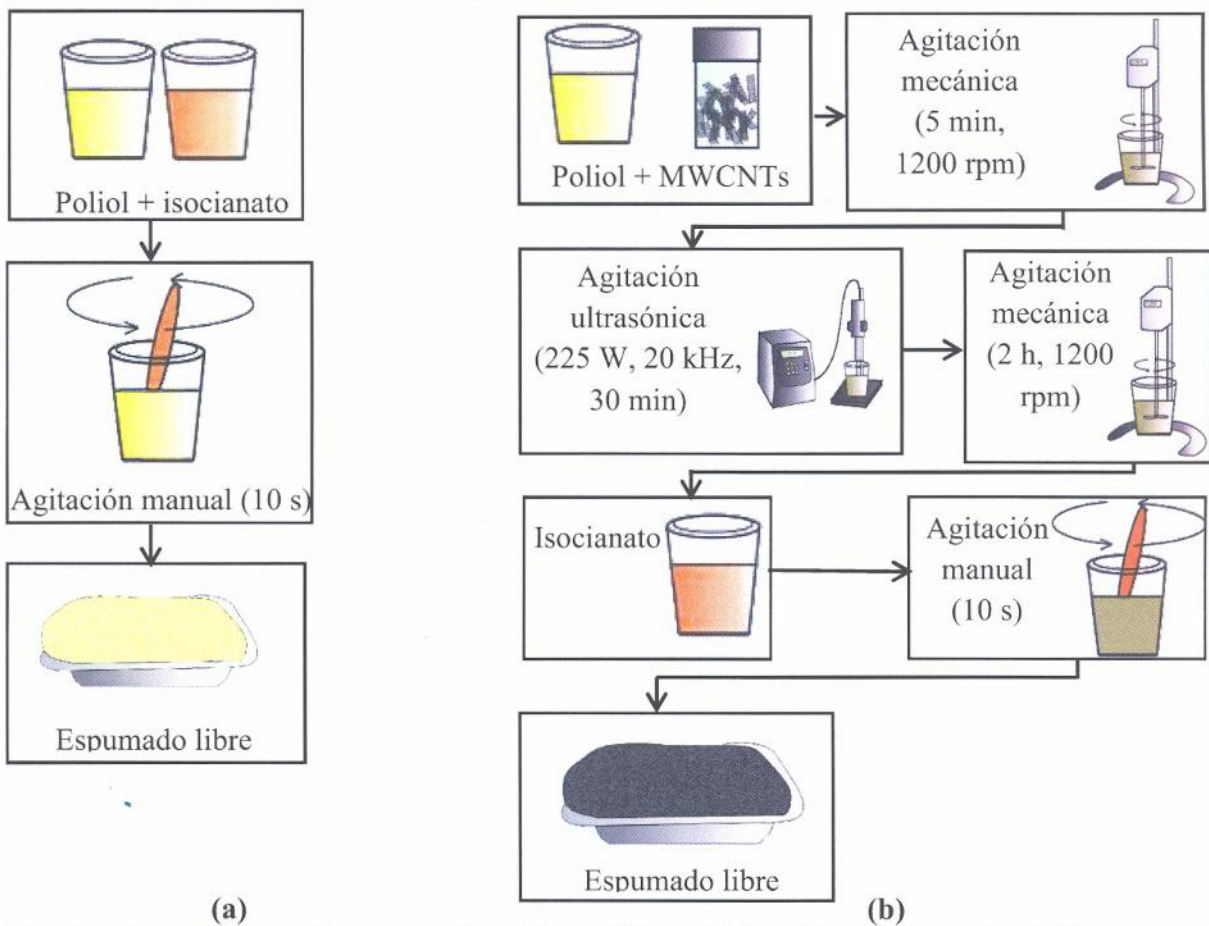


Fig. 2.2. Secuencia para la preparación de las EPU. a) Sin MWCNTs, b) con MWCNTs.

Los MWCNTs empleados para la preparación de las EPU modificadas se secaron a 100°C durante 24 h. Después, fueron vertidos en el polioliol y homogeneizados en el mismo con un agitador mecánico durante 5 min a 1200 rpm, Fig. 2.2b. Seguidamente, los MWCNTs fueron dispersados en la mezcla MWCNT/polioliol, agitando esta última en la punta ultrasónica durante 30 min a 225 W y 20 kHz, para después ser agitada nuevamente a 1200 rpm empleando un agitador mecánico durante 2 h. Después de esto, el isocianato fue agregado a la mezcla MWCNT/polioliol y se agitó manualmente durante 10 s. Finalmente, esta mezcla MWCNT/polioliol/isocianato se vertió en un molde abierto y se dejó espumar

libremente. La concentración en peso de los MWCNTs se calculó con respecto al total de los componentes, empleando 0.1, 1 y 2 % p/p. Para 2 % p/p al agitar mecánicamente la mezcla MWCNT/polioil a 1200 rpm durante 2 h, el calor generado tiende a evaporar parte del agente espumante presente en el poliol, lo cual originaba que la densidad de la espuma nanocompuesta aumente. Debido a ello, y con la finalidad de mantener la densidad de la espuma constante, la mezcla MWCNT/polioil a 2% p/p se agitó mecánicamente a 1200 rpm únicamente 15 min.

2.3. Medición densidad

Las densidades de la EPU y de los compuestos MWCNT/EPU se calculó midiendo las dimensiones y el peso de muestras cúbicas de 2.5 cm de lado, de acuerdo al estándar ASTM D1622 [63]. Para la medición del peso se empleó una balanza digital con resolución de 0.1 mg.

2.4. Caracterización morfológica

2.4.1. Microscopía óptica

La morfología de la celda de las EPUs se examinó empleando microscopía óptica. La longitud promedio de celda l_i (donde $i=1,2,3$, se refiere a las direcciones x_1 , x_2 y x_3) fue medida en la dirección de crecimiento de la espuma (x_3) y en las otras dos direcciones ortogonales que forman el plano transversal (x_1 y x_2) se muestran en la Fig. 2.3.

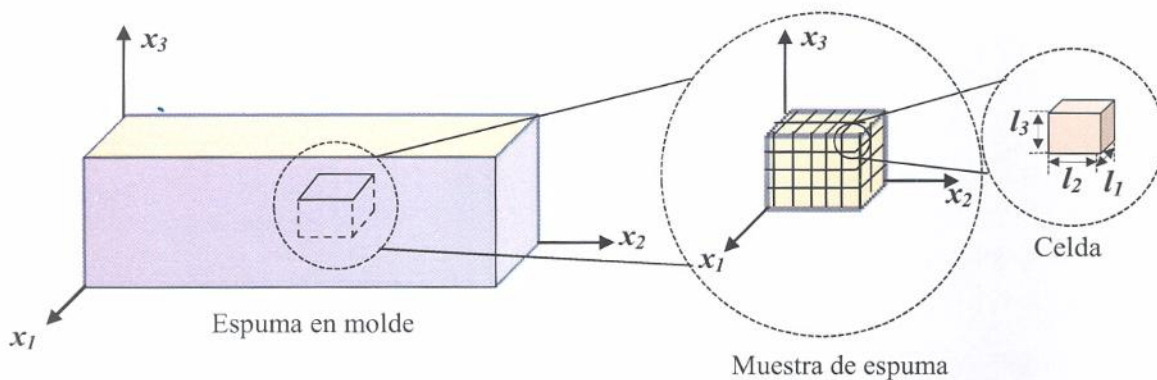


Fig. 2.3. Esquema de una muestra de EPU y sus celdas, indicando las direcciones x_1 , x_2 y x_3 .

Para estimar el tamaño de celda en cada una de las direcciones de simetría (l_1 , l_2 , l_3), fue medido de probetas cuyas dimensiones eran 2.5 cm de ancho, 2.5 cm de alto y 0.5 cm de espesor. De acuerdo al estándar ASTM D3576 [64], se trazó una línea de 10 mm para

contar el número de celdas que pasan por dicha línea, lo cual se llevó a cabo utilizando un estereoscopio con amplificación de 10X hasta contar 200 celdas en cada dirección. Con esta medición, la longitud promedio de celda fue estimada como [64],

$$l_i = (1.623)z \quad (2.1)$$

donde z es la razón entre la longitud medida (10 mm) y el número de celdas y 1.623 es un factor geométrico utilizado por el estándar, que asume celdas esféricas.

Una vez estimadas las longitudes de celda en las direcciones principales se calcularon las razones de anisotropía de acuerdo a la Ec. (1.3). La incertidumbre para las razones de anisotropía, así como para todas las propiedades que involucren cocientes de dos mediciones se calcularon basándose en la teoría de propagación del error para cocientes [65],

$$\frac{dc}{c} = \sqrt{\left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2} \quad (2.2)$$

donde $c=a/b$, y da , db y dc son las desviaciones estándar de variables cuyos valores promedios son a , b y c , respectivamente.

La razón de anisotropía fue utilizada para predecir las razones de módulos y de resistencias con las Ecs. (1.8) y (1.9), respectivamente, de acuerdo al modelo de celda del prisma rectangular de Gibson y Huber [6], y las Ecs. (1.12a) y (1.13), de acuerdo al modelo de celda del tetracaidecaedro de Sullivan *et al.* [17].

La densidad celular (N) se estimó usando un modelo comúnmente empleado en la literatura para celdas isotrópicas [66] pero adaptándolo para celdas axisimétricas, ver apéndice A. De acuerdo a este análisis, el número de celdas por unidad de volumen para celdas transversalmente isotrópicas (N) puede ser expresado como,

$$N = \frac{n_{21}}{A_{21}R_{31}l_1} \quad (2.3)$$

donde n_{21} es el número de celdas contadas en un área plana A_{21} (el subíndice 21 se refiere al plano x_1 - x_2 , ver Fig. 2.3), R_{31} es la razón de anisotropía de acuerdo a la Ec. (1.3) y l_1 es la longitud de celda en la dirección x_1 , Fig. 2.3. Cabe señalar que las mediciones de n_{21} fueron realizadas de manera independiente a las de la longitud promedio de celda.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

El análisis de los detalles microscópicos de la morfología de las celdas se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360-LV, recubriendo las muestras con partículas metálicas. Además de observar la microestructura de las celdas, con el microscopio se midieron las longitudes mayor y menor de fronteras (L y b , respectivamente) correspondientes al modelo de Sullivan *et al.*, Fig. 1.8b [17].

2.5. Caracterización mecánica

2.5.1. Ensayo de compresión

El ensayo de compresión, esquematizado en la Fig. 2.4, se llevó a cabo usando probetas cúbicas de 2.5 cm por lado de espumas después de 72 h de producidas. Estas probetas se cargaron a compresión uniaxial empleando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGI-100 con una velocidad de desplazamiento de cabezal de 2.5 mm/min propuesta por el estándar ASTM D1621 [67], empleando 8 réplicas por cada grupo de materiales investigados. El ensayo de compresión se detuvo a un 30 % de deformación unitaria debido a que se observó la región plástica desde ~ 10 % de deformación. Para investigar la anisotropía, las probetas fueron cargadas en la dirección de crecimiento (x_3) y en una dirección transversal (x_1).

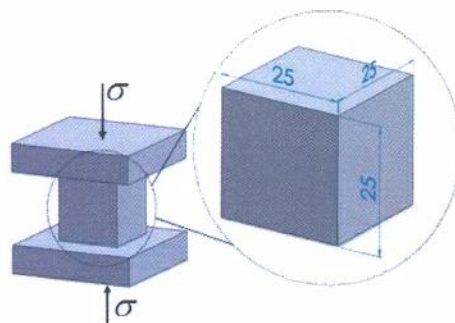


Fig. 2.4. Esquema del ensayo de compresión de espumas. Acotación en mm.

Debido a que la medición de deformación se realizó con el desplazamiento del cabezal, el cálculo del módulo de elasticidad fue corregido considerando la rigidez de la fijación (k_f) en serie con la rigidez del material medido y despejando el módulo del material (E) como [68],

$$E = \frac{E_{ap}}{1 - (E_{ap}A_p / L_p k_f)} \quad (2.4)$$

donde E_{ap} es el módulo aparente medido directamente del ensayo, A_p es el área de sección transversal de la probeta y L_p su longitud. La rigidez de la fijación (k_f) se midió poniendo en contacto los platos de la máquina de pruebas universales (sin muestra) y aplicando carga a compresión para obtener una curva carga-desplazamiento cuya pendiente representa la rigidez de la fijación, la cual fue descontada del módulo de elasticidad del material medido.

Los parámetros obtenidos de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas a compresión uniaxial se presentan en la Fig. 2.5. El subíndice $i=3,1$ en los parámetros obtenidos corresponde a las direcciones de crecimiento (x_3) y transversal (x_1), respectivamente. El módulo de elasticidad a compresión (E_i^c) se calculó en la zona elástico-lineal a deformaciones de entre 1 y 2 %. El esfuerzo de fluencia (σ_i^y) fue calculado a partir de la intersección de una recta paralela a la zona lineal de la curva σ - ϵ desplazada 2 % y la curva σ - ϵ , ver Fig. 2.5. El esfuerzo máximo alcanzado antes de observar un descenso por primera vez en la curva σ - ϵ se definió como el esfuerzo crítico (σ_i^{cr}), con su respectiva deformación (ϵ_i^{cr}). Este esfuerzo crítico, que se encuentra relacionado con el colapso de las celdas [1], fue el que se empleó para determinar las razones de resistencias a compresión de acuerdo a las Ecs. (1.9) y (1.13). Finalmente, se capturó el esfuerzo alcanzado a un 30 % de deformación ($\sigma_{i,30}$).

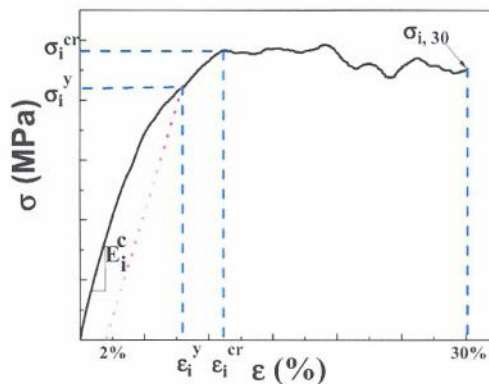


Fig. 2.5. Parámetros obtenidos de la curva esfuerzo-deformación unitaria a compresión.

2.5.2. Ensayo de tensión

El ensayo de tensión se llevó a cabo empleando probetas con una geometría de hueso similar a la propuesta por Taher *et al.* [69], Fig. 2.6 de espumas después de 72 h de producidas. Se verificó mediante análisis de elemento finito (no reportado) que el radio de curvatura empleado en la geometría de la probeta (6.25 mm) transfiere a la sección reducida de ésta la carga aplicada de modo eficiente, minimizando concentraciones de esfuerzos. Para cortar las probetas se construyó una guía de acero empleando control numérico computarizado. Las probetas se cargaron en tensión uniaxial empleando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGI-100 con una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1.3 mm/min propuesta por el estándar ASTM D1623 [70] y se emplearon 8 probetas por cada grupo de materiales investigados. Para investigar la anisotropía, las probetas fueron cortadas en la dirección de crecimiento (x_3) y en la dirección transversal (x_1), Fig. 2.3. La fijación empleada (de diseño propio) incluye una junta universal con el fin de minimizar la carga cortante transversal y eliminar el posible momento flector remanente por efecto de excentricidad de la carga y el eje de la probeta, ver Fig. 2.6.

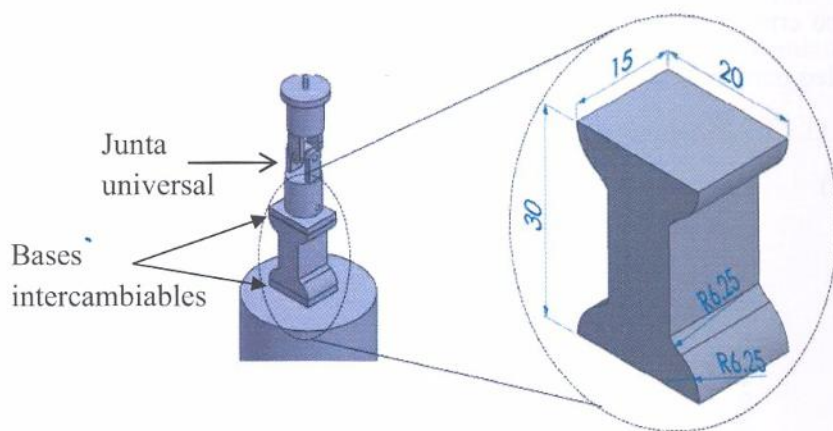


Fig. 2.6. Esquema del ensayo de tensión de espumas. Acotación en mm.

Las probetas fueron adheridas a unas bases de acero intercambiables empleando adhesivo epóxico Araldite [71], y estas bases fueron unidas al resto de la fijación empleando pasadores. El cálculo del módulo de elasticidad fue corregido considerando la rigidez de la fijación (k_f) de acuerdo a la Ec. (2.4). La rigidez de la fijación en tensión se midió adhiriendo directamente las bases intercambiables entre sí (sin muestra), y aplicando

carga a tensión para obtener una curva carga-desplazamiento cuya pendiente representa la rigidez de la fijación, la cual fue descontada del módulo de elasticidad del material medido.

Los parámetros que se obtuvieron en las curvas esfuerzo-deformación obtenidas a tensión uniaxial se presentan en la Fig. 2.7. El subíndice $i=1,3$ en los parámetros obtenidos corresponde a las direcciones de crecimiento (x_3) y transversal (x_1). El módulo de elasticidad a tensión (E_i^T) se calculó en la zona elástico-lineal deformaciones de entre 1 y 2 %. El esfuerzo máximo alcanzado se denominó σ_i^{max} con su deformación ϵ_i^{max} .

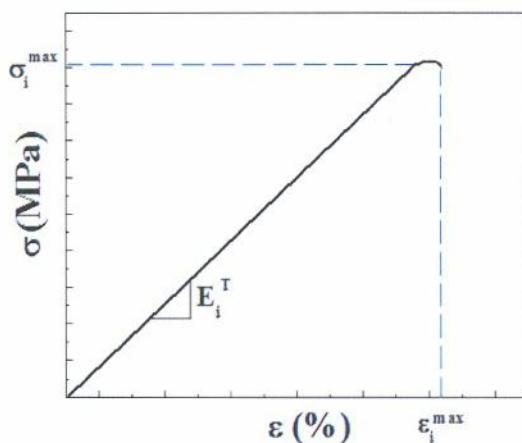


Fig. 2.7. Parámetros obtenidos de la curva esfuerzo-deformación unitaria a tensión.

2.6. Caracterización térmica

2.6.1. Ensayo de resistencia a la flama

La velocidad de propagación de la flama (v_f) se midió basándose en el estándar ASTM D4986 [72]. Las probetas empleadas fueron de 150 mm de largo, 50 mm de ancho y 13 mm de espesor, de espumas después de 72 h de producidas, las cuales fueron acondicionadas a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante 24 h previas al ensayo. El esquema del montaje empleado se muestra en la Fig. 2.8. Para medir v_f , el estándar ASTM D4986 sugiere utilizar únicamente dos marcas sobre la probeta, a 2.5 cm y a 12.5 cm del extremo de ésta. Según este estándar, se aplica una flama de 38 mm de altura a 13 mm por debajo del extremo de la probeta durante un minuto y después esta flama se detiene. La velocidad se calcula dividiendo la distancia recorrida por el avance del fuego entre el tiempo transcurrido. En nuestro caso, con el objetivo de obtener más datos experimentales, se agregaron marcas adicionales a cada centímetro de L_f y las pruebas se grabaron con una video-cámara.

Debido a que la relación entre distancia y tiempo no fue lineal para toda la probeta, fue necesario dividir la curva distancia-tiempo en dos partes y calcular dos velocidades.

También se midió el tiempo que se mantuvo encendida la flama después de retirar la fuente de ignición (t_f) y el porcentaje de masa perdida después de concluido el experimento (p_m). Este porcentaje (p_m) se obtuvo dividiendo la diferencia de la masa inicial y la masa residual entre la masa inicial de la probeta. Se reportan un total de 5 réplicas por cada grupo de materiales investigados.

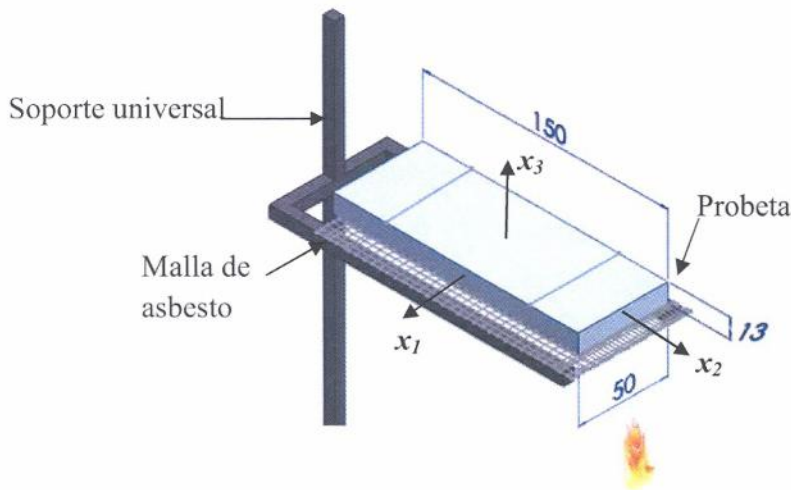


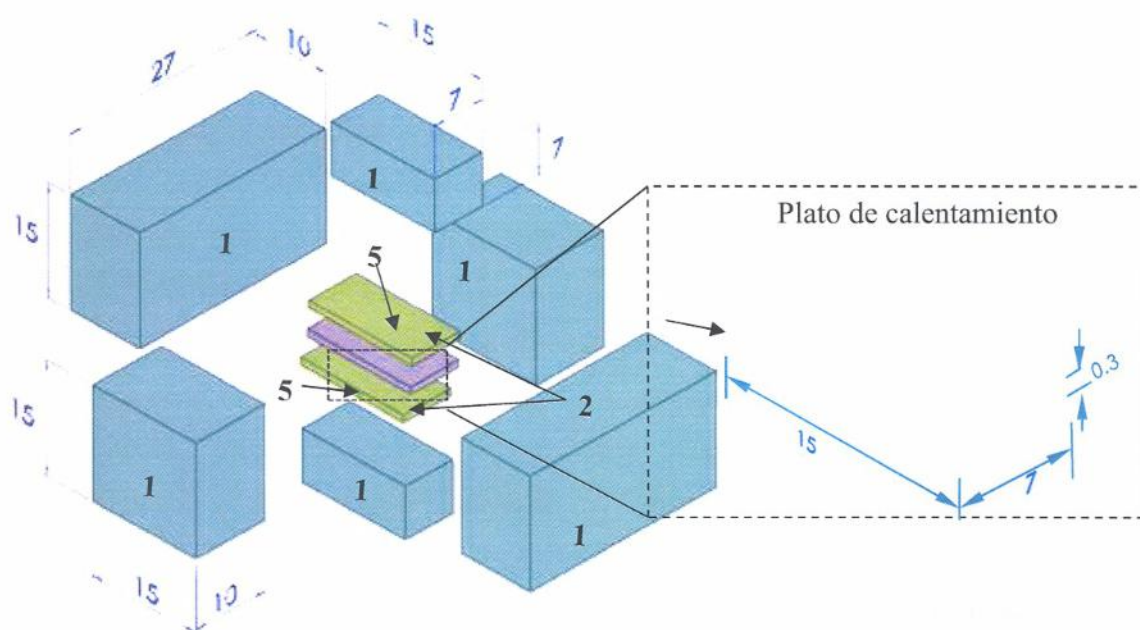
Fig. 2.8. Esquema del ensayo para la medición de la velocidad de propagación de la flama en espumas. Acotación en mm.

2.6.2. Medición de la conductividad térmica

La medición de la conductividad térmica se llevó a cabo mediante un ensayo que emplea la configuración de los platos calientes aislados térmicamente descrita en el estándar ASTM C177 [73], el cual fue necesario implementar en el CICY para los motivos de esta tesis. Este ensayo se esquematiza en la Fig. 2.9. Dicho ensayo consiste en poner en contacto ambas caras de un plato de calentamiento con probetas del material a estudiar; el conjunto se sitúa en un espacio térmicamente aislado con paredes adiabáticas y entonces el plato se calienta a una potencia conocida. En este caso, el plato de calentamiento a su vez consistió en dos placas de aluminio de 15 cm de largo, 7 cm de ancho y 0.3 cm de espesor, ver inserto en la Fig. 2.9. Dentro de estas placas se conectó un arreglo en paralelo de 21

resistencias de potencia que proporcionan una resistencia efectiva de 3.8Ω . Para generar calor por efecto Joule se aplicó una tensión fija de 1.7 V a las resistencias y la potencia generada se calculó empleando la ley de Ohm, multiplicando dicha tensión por la corriente que pasa por ellas (0.44 A). Esto dió como resultado una potencia suministrada de $\sim 0.7 \text{ W}$. Como paredes adiabáticas se emplearon bloques de poliestireno expandido (PES) de 15 kg/m^3 de 10 cm de espesor, asumiendo una conductividad térmica del mismo de 0.037 W/mK [73,74].

Las pérdidas de calor se calcularon de acuerdo a la ecuación de calor unidimensional en estado estacionario (ley de Fourier), Ec. (1.15), donde Q' es la potencia generada, k_t es la conductividad térmica del PES (0.037 W/mK), S el área de contacto entre la fuente de calor y las paredes adiabáticas (dos áreas de 7 cm de ancho y 1 cm de alto, y dos de 15 cm de ancho y 1 cm de alto) y ΔT la diferencia de temperatura a través del espesor (10 cm) de las paredes adiabáticas, la cual fue de aproximadamente 17°C . Esta diferencia de temperatura se midió una vez que se alcanzó el estado estacionario ($\sim 5 \text{ h}$) empleando dos termopares tipo K, uno en contacto entre la muestra y la placa de calentamiento y otro en contacto entre la muestra y la pared. Monitoreos iniciales en distintos puntos de la muestra mostraron que esta temperatura es razonablemente uniforme en la superficie de la muestra una vez alcanzado el estado estacionario. Las mediciones de temperatura se realizaron empleando un sistema de adquisición de datos para registrar las mediciones cada segundo. La transferencia de calor por conducción en las espumas poliméricas es dominante respecto a la contribución de transferencia de calor por convección y la radiación [1], por lo cual estas dos últimas no se consideraron en los cálculos de las pérdidas. La pérdida de calor a través de las cuatro paredes adiabáticas (consideradas en el cálculo de k_t) resultó ser del orden de $\sim 5\%$ de la potencia entregada a las muestras a medir, lo cual es muy razonable para este tipo de ensayos.



#	Descripción	Material
1	Paredes adiabáticas	PES (15 Kg/m ³)
2	Muestras a medir	EPU, MWCNT/EPU
3	Plato de calentamiento	Aluminio
4	Resistencias eléctricas de potencia	Cerámica
5	Termopares tipo K	Cromel-alumel

Fig. 2.9. Configuración de platos calientes aislados térmicamente construida para la medición de conductividad térmica.

La validación del dispositivo se hizo primero estimando la conductividad térmica conocida del PES para comparar dicho resultado con lo reportado en la literatura. Posteriormente, una vez validado el dispositivo, se procedió a medir la conductividad térmica de las EPU y los compuestos MWCNT/EPU. Todas las mediciones de conductividad térmica de estas espumas fueron realizadas a través de la dirección de crecimiento. Se utilizaron 6 probetas por cada grupo de materiales investigados, cuyas dimensiones fueron de 15 cm de largo, 7 cm de ancho y 1 cm de espesor, de espumas después de 72 h de producidas y se acondicionaron a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante 24 h previas al ensayo.

Para nuestro caso, la potencia entregada a las probetas considerando las pérdidas es de 0.665 W en un área de contacto $S = 7 \times 15 \text{ cm}^2$. Además, debido a que son dos probetas idénticas empleadas en cada ensayo, se asume que el flujo de calor entregado a través de cada probeta es el mismo, por lo que $Q' = 0.332 \text{ W}$. Despejando k_t de la Ec. (1.17) y utilizando $Q' = 0.332 \text{ W}$, $t_h = 1 \text{ cm}$, $S = 105 \text{ cm}^2$ y la ΔT medida por los termopares en estado estacionario, se calculó la conductividad térmica de las espumas.

2.7. Medición de conductividad eléctrica

La medición de conductividad eléctrica volumétrica, Fig. 2.10, se llevó a cabo usando probetas de 6 cm de largo (x_1), 6 cm de ancho (x_2) y 0.3 cm de espesor (x_3), de espumas después de 72 h de producidas y se emplearon un total de 5 réplicas por cada grupo de materiales investigados. Debido a su alta resistencia eléctrica, las probetas fueron colocadas en una guarda marca Keithley 8009 con el objetivo de aislar dicha probeta de campos electromagnéticos externos y corrientes parásitas que pudiesen afectar la medición de la resistencia eléctrica. Esta guarda a su vez se empleó en conjunto con un electrómetro marca Keithley 6517B que tiene la capacidad de medir resistencias eléctricas del orden de aislantes ($>T\Omega$).



Fig. 2.10. Esquema de la medición de conductividad eléctrica de las espumas.

Acotación en cm.

La conductividad eléctrica (χ) de un material se relaciona con su resistencia eléctrica (R_e) a través de su espesor (t_e) y su área entre los electrodos de medición (A_e) como [75],

$$\chi = \frac{1}{R_e} \frac{t_e}{A_e} \quad (2.5)$$

Para este caso en particular, el área de contacto (A_e) de los electrodos en cada probeta fue de $2.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Midiendo el espesor (t_e) y la resistencia eléctrica (R_e) de cada probeta, se calculó la conductividad eléctrica de acuerdo a la Ec. (2.5).

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Caracterización morfológica

Las micrografías ópticas de la EPU sin MWCNTs y los compuestos MWCNT/EPU a una magnificación de 10X son mostradas en la Fig. 3.1. Como se observa, las celdas de la EPU sin MWCNTs presentan celdas elongadas en la dirección de crecimiento (x_3), con una distribución de tamaños. Como puede observarse, la inclusión de tan sólo 0.1 % p/p de MWCNTs ocasiona una abrupta disminución en el tamaño de celda, pero a mayores concentraciones de MWCNTs (1 y 2 % p/p) sólo son apreciables ligeros cambios en el tamaño de celda son apreciables. Las micrografías a 1 y 2 % p/p se aprecian más oscuras debido a las altas concentraciones de MWCNTs, y a estas concentraciones (en especial a 2 % p/p) también puede apreciarse una distribución de tamaños de celda heterogénea, con celdas más irregulares, e incluso con mayores imperfecciones que para las EPU sin MWCNTs y al 0.1 % p/p. Todas las EPU presentaron celdas elongadas en la dirección de crecimiento (x_3) como la forma esférica de las celdas en el plano transversal (x_1 - x_2), se mantiene, lo cual sugiere que las celdas de las EPU son axisimétricas con respecto a la dirección de crecimiento y que esta axisimetría se mantiene con la adición de MWCNTs. La disminución del tamaño de celda se debe probablemente a que los MWCNTs pueden estar sirviendo de puntos de formación de celdas (nucleación celular) [76-79], mientras que la elongación de las celdas en la dirección de crecimiento se encuentra relacionada con la dirección de expansión de la espuma durante su síntesis [1,6,19]. Para observar con más detalle las celdas, se obtuvieron micrografías con el MEB, las cuales se muestran en la Fig. 3.2. En esa figura se aprecian mejor los detalles morfológicos como por ejemplo la forma de las celdas, las cuales se asemejan (en el plano de observación) a poliedros irregulares de 6 lados, en su mayoría. Se observa también claramente la disminución abrupta en el tamaño de celda de la EPU al añadir MWCNTs y un ligero incremento en el tamaño de algunas

celdas a 2 % p/p. También puede apreciarse que a 1 y 2 % p/p, se generan defectos estructurales, indicados en círculos rojos, que se presentan mayormente en el plano x_1 - x_2 .

La Fig. 3.3 presenta los resultados de la densidad (ρ , Fig. 3.3a), densidad celular (N , Fig. 3.3b), tamaño de celda (l_i , Fig. 3.3c) y razones de anisotropía (R_{ij} , Fig. 3.3d). Las incertidumbres de N y de R_{ij} se calcularon con el formalismo estadístico de la teoría de

propagación del error para cocientes, Ec. (2.2), por lo que las barras de incertidumbre se magnifican respecto a las de las variables directamente medidas. En la Fig. 3.3a se observa que la densidad de la espuma sin MWCNTs es de aproximadamente 45 kg/m^3 , y dicho valor no incrementó significativamente con el contenido de MWCNTs. La mayor densidad la presentaron las espumas con 2 % p/p de MWCNTs, con un valor promedio de 48.3 kg/m^3 . Esto se puede deberse muy probablemente a que la fracción de aire de la espuma se mantuvo constante pero se redistribuyó en el volumen de la celda, incrementando la densidad celular de las espumas como se muestra en la Fig. 3.3b. En esta figura, se observa que la densidad celular de la EPU sin MWCNTs incrementa abruptamente con la adición de MWCNTs a 0.1 % p/p y que subsecuentemente disminuye ligeramente con la adición de MWCNTs a 1 y 2 % p/p. Debido a que la densidad y la microestructura de las espumas son factores determinantes en sus propiedades macroscópicas, tener densidades similares fue un objetivo de este trabajo que nos permite compararlas sin considerar a la densidad de la espuma. El aumento significativo en la densidad celular con la inclusión de MWCNTs se explica con la disminución en el tamaño de celda en las tres direcciones (x_1 , x_2 , x_3), como se muestra en la Fig. 3.3c. El tamaño de celda de la EPU sin MWCNTs disminuyó con la adición de MWCNTs a 0.1 % p/p y dicho tamaño se mantuvo a 1 % p/p e incrementó ligeramente a 2 % p/p, lo cual confirma que los MWCNTs actuaron como sitios de nucleación de burbujas para la formación de celdas. Estos resultados son congruentes con lo observado en las micrografías de las Figs. 3.1 y 3.2. Se sabe que a altas concentraciones de MWCNTs se producen aglomeraciones, lo que provoca que las interacciones nanotubo-nanotubo sean predominantes respecto a las nanotubo-polímero [42]. Esto puede explicar este ligero incremento en el tamaño de celda a 2 % p/p, ya que las interacciones nanotubo-polímero a 0.1 % p/p pueden dominar respecto a las concentraciones de 1 y 2 % p/p. A bajas concentraciones de MWCNTs puede lograrse mejor dispersión de estos en la espuma, y así potenciar su efecto de nucleación celular. Además, para cada concentración, se observa que las longitudes de celda medidas en la dirección x_1 son similares a las longitudes de la dirección x_2 , lo cual coincide con la geometría circular observada en el plano x_1 - x_2 de las Figs. 3.1 y 3.2. En la Fig. 3.3d se presentan las razones de anisotropía calculadas de acuerdo a los datos de la Fig. 3.3c. Se observa en primera instancia que en todas las concentraciones las razones de anisotropía R_{31} y R_{32} son similares, mientras que

$R_{21} \approx 1$. Esto es consecuencia de las dimensiones similares en las direcciones del plano transversal (x_1 y x_2), Fig. 3.3c, lo cual reafirma que las celdas de todas las EPU's estudiadas son transversalmente isotrópicas. R_{31} y R_{32} aumentan con la adición de 0.1 % p/p de MWCNTs, pero mayor adición de MWCNTs no producen un cambio significativo en la anisotropía de las celdas. Los valores numéricos de las mediciones obtenidas para la caracterización morfológica de la EPU y los compuestos MWCNTs pueden ser consultados en el apéndice B.

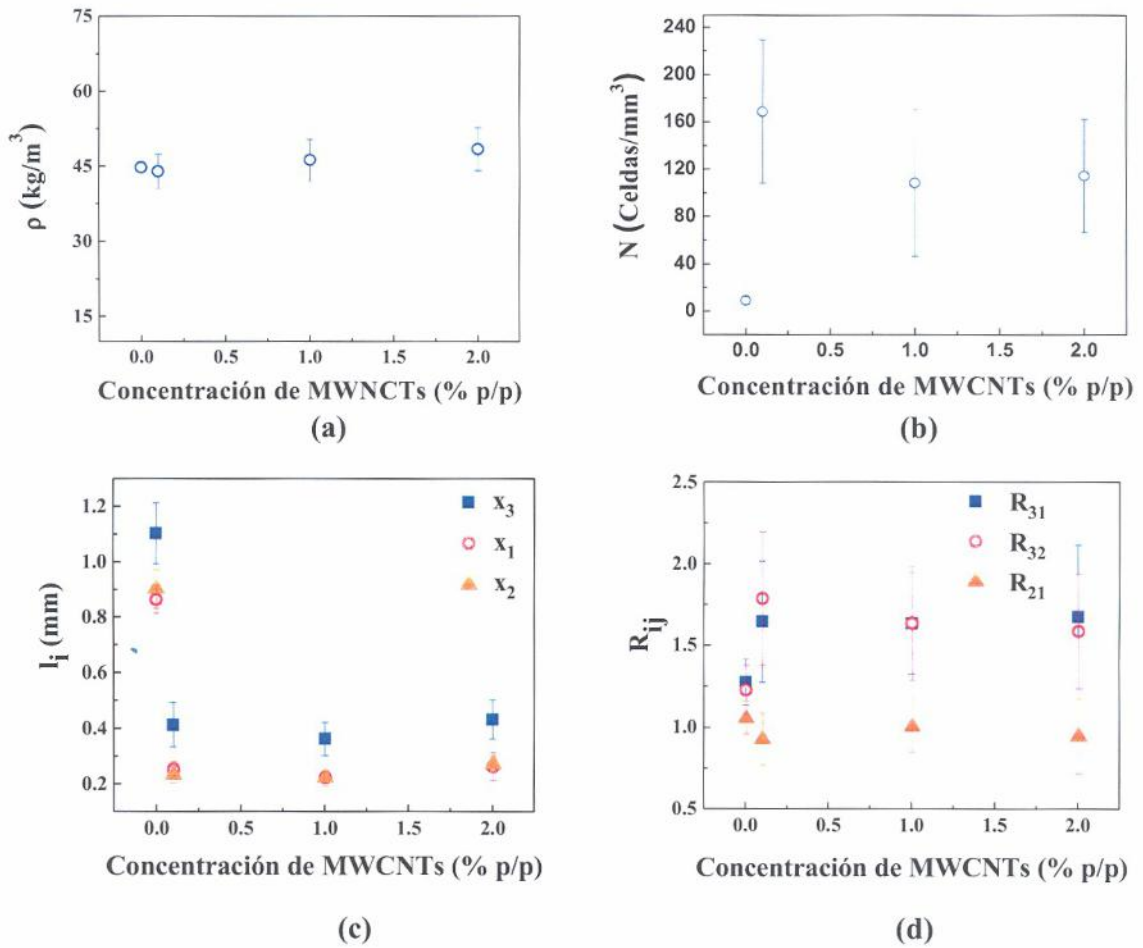


Fig. 3.3. Caracterización morfológica de las EPU's como función de la concentración de MWCNTs. a) Densidad, b) densidad celular, c) tamaño de celda, d) razón de anisotropía.

Los parámetros morfológicos L (longitud mayor de frontera) y b (longitud menor de frontera) de acuerdo al modelo de celda de tetracaidecaedro de Sullivan *et al.* (Fig. 1.8b) medidos con el MEB son presentados en la Fig. 3.4. Como se observa, el comportamiento es similar al del tamaño de celda, ya que los valores de L y b de la EPU sin MWCNTs decrecen con la adición de estos. A 0.1 % p/p se tienen los valores menores e incrementan ligeramente a concentraciones de 1 y 2 % p/p.

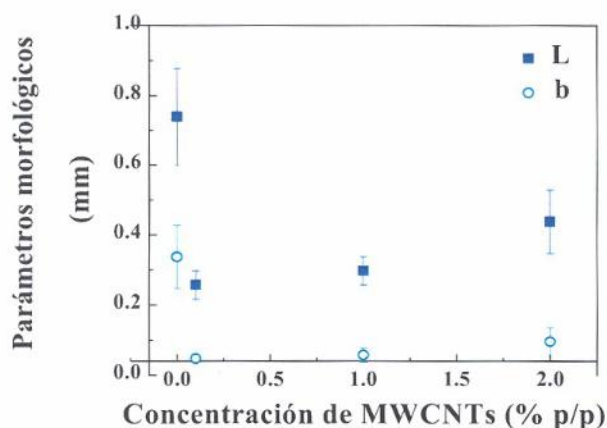


Fig. 3.4. Parámetros L y b medidos en las EPU de acuerdo al modelo de Sullivan *et al.* [17] como función de la concentración de MWCNTs.

La Fig. 3.5 muestra la geometría de las secciones transversales de las fronteras de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU. Como se indica en la zona marcada por un círculo, la sección transversal de la frontera de la EPU se asemeja a un hipocicloide, geometría que se mantiene con la adición de MWCNTs. También se observa que los MWCNTs se alojaron preferencialmente en la zona del hipocicloide que divide a las celdas. La importancia de identificar esta geometría en la sección transversal de las fronteras es que permite asignar valores numéricos a las constantes del modelo de celda de forma de tetracaidecaedro de Sullivan *et al.* (C_3 , C_4 y C_5 Ecs. 1.12d, 1.12e y 1.13a).

Los valores medidos de R_{31} , L y b (ver sección 1.2.2) fueron empleadas en la Ec. (1.11) para calcular el valor de θ de acuerdo al modelo de celda de tetracaidecaedro de Sullivan *et al.* [17], y en base a estas mediciones se recreó dicho modelo de celda para la EPU y los compuestos MWCNT/EPU como se muestra en la Fig. 3.6. De acuerdo a este modelo alimentado por la medición de los parámetros experimentales, la celda de la EPU sin MWCNTs tiene la geometría de tetracaidecaedro mostrada en la Fig. 3.6a. La inclusión de tan solo 0.1 % p/p de MWCNTs (Fig. 3.6b) ocasiona una elongación significativa de la celda en la dirección de crecimiento, y esta elongación se mantiene para mayores contenidos de MWCNTs. Esta predicción teórica sobre la morfología de la celda es consistente con las observaciones microscópicas previamente discutidas, y permite generar una percepción tridimensional de la celda de la espuma, la cual sería muy complicado reconstruir por medios puramente experimentales.

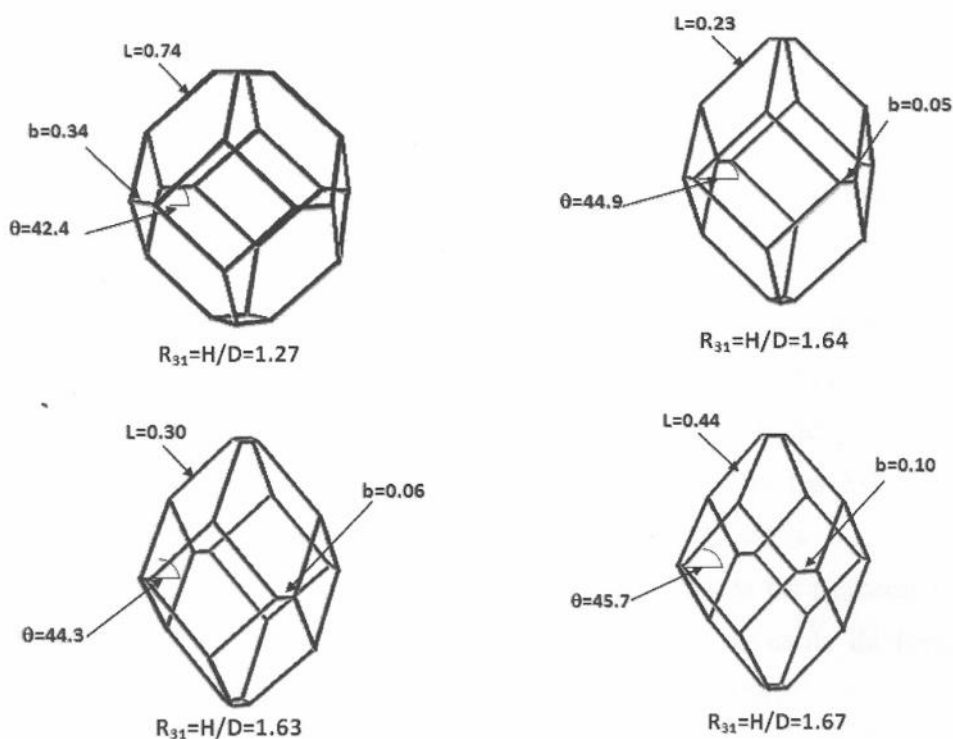


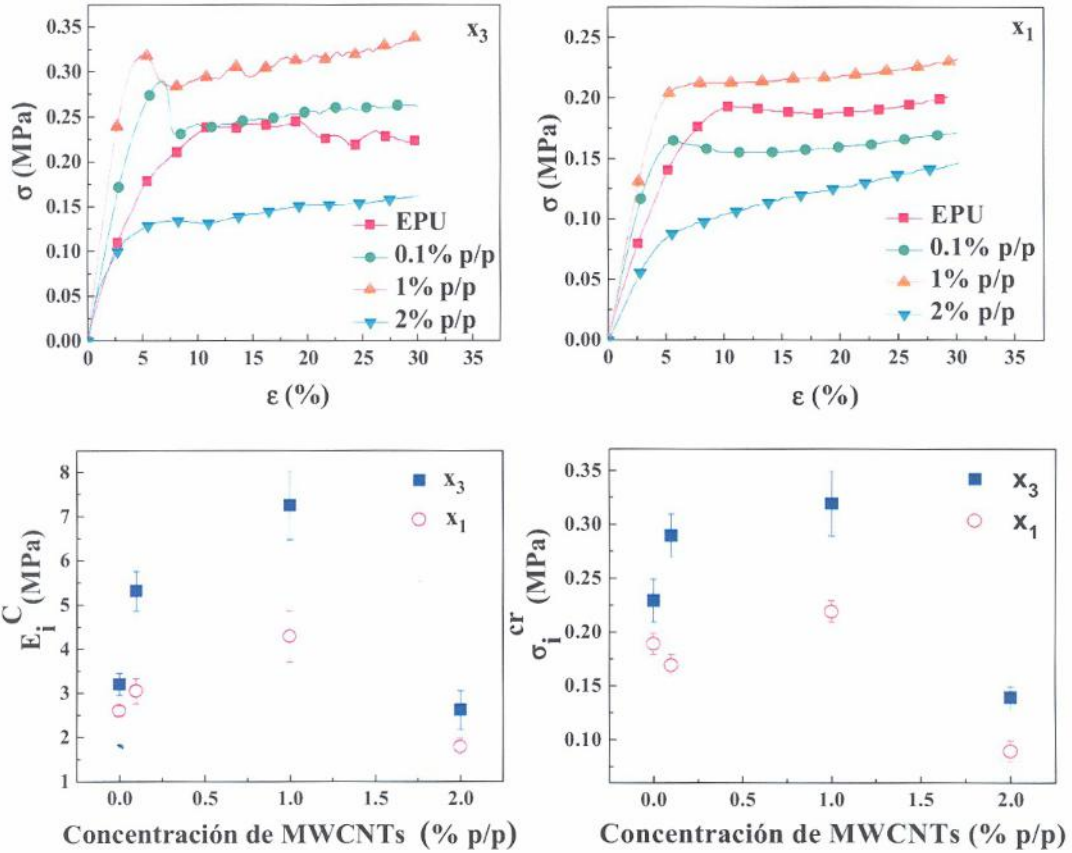
Fig. 3.6. Reproducción tridimensional teórica de las celdas de EPU y sus compuestos de acuerdo al modelo de Sullivan *et al.* [17] utilizando los parámetros medidos. a) EPU, b) MWCNT/EPU a 0.1 % p/p, c) MWCNT/EPU a 1 % p/p, d) MWCNT/EPU a 2 % p/p.

3.2. Caracterización mecánica a compresión

3.2.1. Respuesta a compresión

Las curvas representativas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) obtenidas a compresión uniaxial para la EPU sin MWCNTs y los compuestos MWCNT/EPU en la dirección de crecimiento de la espuma (x_3) y transversal (x_1) son mostradas en las Figs. 3.7a y 3.7b, respectivamente. El módulo de elasticidad (E^C) y el esfuerzo crítico (σ^{cr}) como función de la concentración de MWCNTs se presentan en las Figs. 3.7c y 3.7d, respectivamente. En la dirección de crecimiento (x_3), Fig. 3.7a, se observa que a deformaciones pequeñas el esfuerzo y la deformación incrementan linealmente y la pendiente de dicha región lineal representa el módulo de elasticidad de la EPU, el cual, como se sabe, se encuentra relacionado con la flexión de las fronteras de las celdas [1,6]. Conforme continúa la deformación se alcanza la fluencia, la cual se asocia con la deformación permanente de las celdas. La deformación de la espuma continúa hasta que se alcanza un valor crítico en el cual las celdas comienzan a colapsar y el esfuerzo decrece [1,6]. Al seguir deformando la EPU, se observa que el esfuerzo en la región plástica presenta oscilaciones, lo cual puede atribuirse al colapso estocástico de las celdas por aplastamiento y fractura de fronteras (ver sección 1.2.1). En dicha figura, se observa que a 0.1 y 1 % p/p la rigidez y el esfuerzo crítico de las espumas incrementan con la concentración de MWCNTs, mientras que a 2 % p/p ambas propiedades decrecen abruptamente. Este incremento en el módulo de elasticidad y esfuerzo crítico a 0.1 y 1 % p/p puede encontrarse relacionado más con la modificación de la microestructura celular (reducción del tamaño de celda), que por el efecto de reforzamiento del nanotubo mismo [1,6,19]. La disminución de las propiedades a 2 % p/p, puede atribuirse a la formación de defectos estructurales en la EPU y la formación aglomerados de MWCNTs que ocasiona concentraciones de esfuerzos y disminuye la capacidad de refuerzo en los materiales compuestos [40,80]. Al igual que en la dirección de crecimiento, en la dirección transversal (x_1), Fig. 3.7b, el módulo de elasticidad de las espumas incrementa con la concentración de MWCNTs a 0.1 y 1 % p/p y también decrece a 2 % p/p, ver Fig. 3.7c. En esta dirección, las curvas σ - ϵ son más suaves, sin las oscilaciones por aplastamiento estocástico de celda observadas en la región plástica para la dirección x_3 . Además, el incremento en el esfuerzo crítico que soporta la espuma antes del aplastamiento de celdas (σ_I^{cr}) debido a la presencia de los nanotubos, Fig. 3.7d, es mucho más moderado que para

el caso de x_3 , presentando nuevamente una reducción significativa en la capacidad de carga para 2 % p/p. Los resultados de las Figs. 3.7c y 3.7d confirman que existe anisotropía en los módulos de elasticidad y resistencias de las EPU's y que dicha anisotropía se incrementa con la adición de pequeñas cantidades de MWCNTs.



Los valores medidos de L , b y R_{3I} se emplearon para estimar las razones de módulos de elasticidad (R_{3I}^E) y razones de resistencias (R_{3I}^σ) empleando las Ecs. (1.8) y (1.9) de acuerdo de acuerdo al modelo de celda del prisma rectangular de la teoría de Gibson y Huber [6], así como las Ecs. (1.12a) y (1.13) del modelo de celda del tetracaidecaedro de la

teoría de Sullivan *et al.* [17]. La comparación entre las predicciones de R_{31}^E y R_{31}^σ y los resultados experimentales se muestran en las Figs. 3.8a y 3.8b, respectivamente. La incertidumbre de los datos experimentales se calculó en base a la teoría de propagación del error para cocientes [62], de acuerdo a la Ec. (2.2). En la Fig. 3.8a, se observa que el modelo de celda del prisma rectangular de Gibson y Huber tiende a sobrestimar los resultados experimentales, mientras que el modelo de Sullivan *et al.* a subestimarlos, lo cual ha sido observado con anterioridad [19]. Los dos modelos predicen razonablemente los resultados experimentales, sin embargo, el modelo de Sullivan *et al.* se aproxima mejor que el de Gibson y Huber. Por otro lado, el modelo de Sullivan *et al.* predice mejor las razones de resistencias (R_{31}^σ), Fig. 3.8b, que las razones de módulos de elasticidad (R_{31}^E); esto se debe a que la razón de módulos de elasticidad (R_{31}^E , Ec. 1.12a) tiene una dependencia más fuerte en Q (Ec. 1.12c) y R_{31} en comparación con la razón de resistencias (R_{31}^σ , Ec. 1.13), y por lo tanto, son más susceptibles a propagar la incertidumbre experimental.

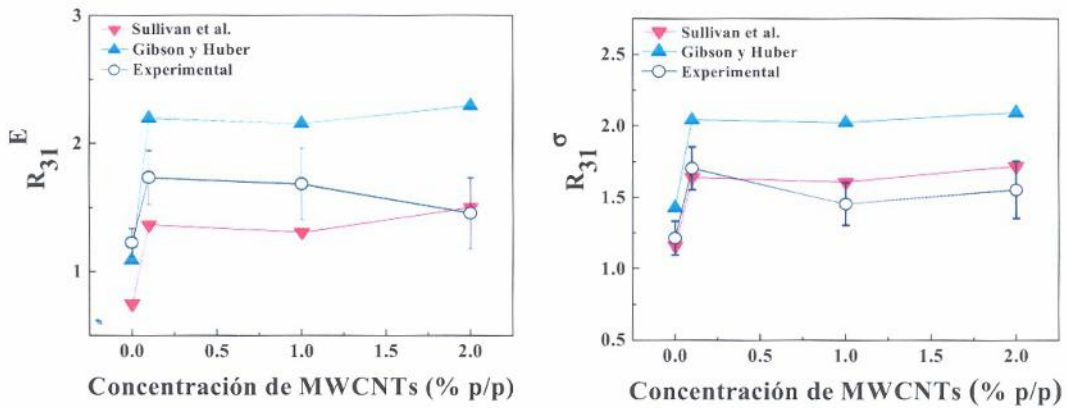


Fig. 3.8. Razones de anisotropía mecánica experimentales y teóricas obtenidas con los modelos de Gibson y Huber [6] (Ecs. 1.8 y 1.9) y Sullivan *et al.* [17] (Ecs. 1.12a y 1.13) a diferentes concentraciones de MWCNTs. a) Razón de módulos de elasticidad, b) razón de resistencias.

3.2.2. Análisis microscópico de probetas fracturadas a compresión

El análisis microscópico de las probetas ensayadas a compresión se llevó a cabo para observar el daño de las celdas y comprender mejor los mecanismos de falla en la dirección de crecimiento y transversal. Se consideraron los mecanismos de respuesta mecánica de las

celdas de acuerdo a la teoría Gibson y Huber [1] para comprender los mecanismos de falla de éstas (Ecs. 1.10a a 1.10c) al sobrepasar los esfuerzos teóricos de pandeo elástico ($\sigma_{el} = 0.11$ MPa), de aplastamiento de celdas ($\sigma_{bc} = 0.18$ MPa), y de fluencia plástica ($\sigma_{pl} = 0.27$ MPa). La Fig. 3.9 presenta estos esfuerzos críticos sobre una curva σ - ϵ representativas de la EPU en ambas direcciones de carga (x_1 y x_3), incluyendo micrografías de los cortes transversales de probetas después del ensayo de compresión. En la dirección de crecimiento (x_3), la curva σ - ϵ sobrepasa el valor de σ_{bc} , aproximándose a σ_{pl} . Por otro lado, en la dirección transversal (x_1) la curva σ - ϵ se mantiene cercana al valor crítico correspondiente al aplastamiento de celdas (σ_{bc}). Esto, junto con las micrografías que acompañan a la Fig. 3.9, sugieren el modo dominante de falla en cada caso. En la dirección de crecimiento (x_3) el modo de falla dominante es por aplastamiento de celdas, mientras que en la dirección transversal (x_1) es el pandeo elástico de las celdas.

Fig. 3.9. Curvas esfuerzo-deformación representativas de la EPU cargada a compresión en las direcciones x_3 y x_1 .

Las micrografías de los cortes transversales de las probetas de la EPU sin MWCNTs y los compuestos MWCNT/EPU que fueron cargadas en las direcciones de crecimiento (x_3) y transversal (x_1) se presentan en la Fig. 3.10. Como se observa, en la EPU las celdas de las probetas cargadas en la dirección de crecimiento (x_3) presentan mayor daño que aquellas cargadas en la dirección transversal (x_1), y que dicho patrón se repite en las espumas a todas las concentraciones de MWCNTs. Esto sugiere que en todas las espumas, las celdas de las probetas cargadas en la dirección de crecimiento (x_3) fallan predominantemente por

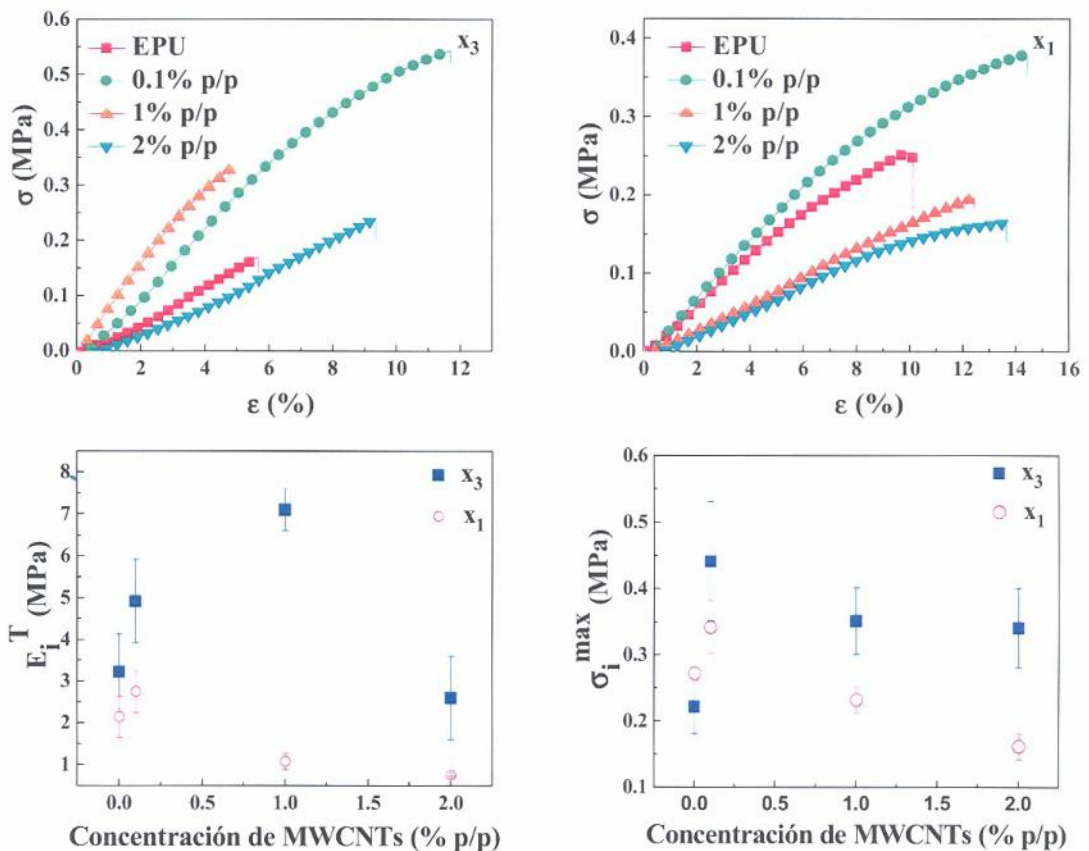
aplastamiento, mientras que las celdas de las probetas cargadas en la dirección transversal (x_l) fallan por pandeo elástico, en congruencia con los resultados anteriores.

3.3. Caracterización mecánica a tensión

3.3.1. Respuesta a tensión

Las curvas esfuerzo-deformación obtenidas a tensión uniaxial representativas para la EPU sin MWCNTs y los compuestos MWCNT/EPU en la dirección de crecimiento de la espuma (x_3) y transversal (x_1) son mostradas en las Figs. 3.11a y 3.11b, respectivamente. El módulo de elasticidad (E^T) y la resistencia a la tensión (σ^{max}) como función de la concentración de MWCNTs son mostrados en las Figs. 3.11c y 3.11d, respectivamente. En la dirección de crecimiento (x_3), Fig. 3.11a, se observa que cuando la EPU comienza a deformarse, el esfuerzo incrementa linealmente y la pendiente de dicha región lineal representa el módulo de elasticidad de la EPU. Conforme las celdas continúan deflexionándose, las fronteras de éstas se alinean en dirección a la carga aplicada hasta que se alcanza la fluencia, seguida de casi inmediatamente la fractura de la espuma. En dicha figura también se observa que el módulo de elasticidad, la resistencia a la tensión y la deformación máxima de la EPU incrementan al añadir MWCNTs a 0.1 % p/p. A la concentración de 1 % p/p el módulo de elasticidad incrementa, mientras que la resistencia a la tensión decrece respecto a 0.1 % p/p. Sin embargo, a 2 % p/p el módulo de elasticidad y la resistencia decrecen significativamente, de nuevo, muy probablemente por la heterogénea distribución de nanotubos que generan concentradores de esfuerzos que sirven como sitios de iniciación de falla a altas concentraciones de MWCNTs. Se sabe que la fractura a tensión de las espumas se encuentra gobernada por sus defectos estructurales, lo cual promueve una rápida propagación de la grieta [81,82]. A altas concentraciones de MWCNTs las aglomeraciones de éstos producen defectos en la espuma (ver Fig. 3.2) que actúan como iniciadores de grieta y provocan la fractura prematura de ésta. Respecto al incremento en la deformación última observada por la inclusión de MWCNTs, ésta puede deberse a una reacción entre los grupos funcionales presentes en el nanotubo y los grupos isocianato de la espuma, así como la posibilidad de tener una conversión incompleta. Los defectos estructurales producidos durante la síntesis y purificación de los MWCNTs incluyen grupos carbonilos y carboxilos [83] que son propensos a reaccionar con los grupos isocianato. De esta manera, al añadir MWCNTs, existe la posibilidad de tener menos grupos isocianato disponibles para reaccionar con el poliol durante el proceso de espumado

que si no hubieran MWCNTs, lo cual puede disminuir el grado de entrecruzamiento y producir un polímero más dúctil [84]. En la dirección transversal (x_1), Fig. 3.11b, el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión de la EPU sin MWCNTs incrementan con la concentración de MWCNTs a 0.1 % p/p, mientras que a 1 % y 2 % p/p estos decrecen abruptamente, ver Figs. 3.11c y 3.11d. Esta disminución a partir de 1 % p/p solamente se observó en tensión y con carga en la dirección transversal (x_1). Esto puede estar relacionado con la orientación preferencial de los defectos estructurales producidos (plano x_1 - x_2) a 1 y 2 % p/p observados en la Fig. 3.2. Esta orientación preferencial de los defectos se vuelve relevante en tensión, en especial en la dirección de carga transversal (x_1) con respecto a la carga en la dirección de crecimiento (x_3) ya que impide una transferencia de carga eficiente y promueven la pronta propagación de grietas.



Los valores numéricos de los parámetros materiales medidos durante la caracterización mecánica a compresión y tensión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU se listan en el apéndice C.

3.3.2. *Análisis microscópico de probetas fracturadas a tensión*

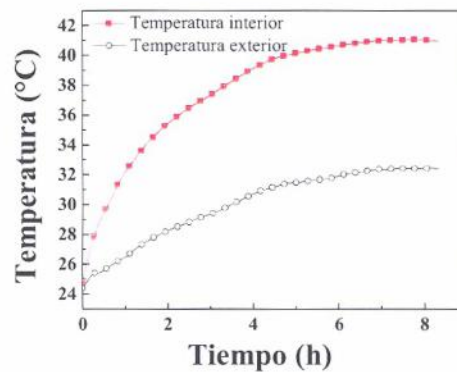
La fotografía de una probeta de tensión de EPU sin MWCNTs después de ensayada se muestra en la Fig. 3.12 a manera representativa de la localización de la falla. Como se observa, la fractura se llevó a cabo en el centro de la probeta y el mismo comportamiento tuvieron las probetas de los compuestos MWCNT/EPU a las diferentes concentraciones investigadas. Esto sugiere que la geometría empleada es adecuada para transferir la carga aplicada a la probeta. Además, con el fin de conocer las superficies de fractura de estas probetas, se realizaron micrografías posteriores de las secciones fracturadas utilizando el MEB, las cuales se muestran en la Fig. 3.13. La fractura inicia muy probablemente en zonas donde existen defectos estructurales como cavidades o gradientes pronunciados en tamaños de celda, ver [81]. Los círculos punteados en la Fig. 3.13 indican zonas en donde el tamaño de celda varía drásticamente, lo cual pudo promover el inicio de fractura [81]. La heterogeneidad en los tamaños de celdas es más evidente en las espumas con MWCNTs al 2 % p/p, en concordancia con su falla prematura, ver Fig. 3.11d.

Fig. 3.12. Probeta de EPU fracturada a tensión.

3.4. Caracterización térmica

3.4.1. Dispositivo construido y su validación

El dispositivo construido para la medición de conductividad térmica y la gráfica de los datos de temperatura como función del tiempo obtenida para el PES, a manera de validación, son mostrados en la Fig. 3.14. En la Fig. 3.14a se muestra el dispositivo fabricado y la disposición de la probeta en él, así como los termopares colocados en las dos caras de la probeta antes de ser cubierta por la pared adiabática superior. Las temperaturas obtenidas en el interior (muestra en contacto con la placa de calentamiento) y el exterior (muestra en contacto con pared adiabática superior) se graficaron como función del tiempo y son mostradas en la Fig. 3.14b. Como se observa, el estado estacionario se alcanzó a ~5 h y existe una diferencia de temperaturas significativa ($\Delta T \sim 17^\circ\text{C}$). Empleando la metodología descrita en la sección 2.2.5 y la Ec. (1.17) se obtuvo una conductividad térmica del PES a partir de 6 réplicas de $0.037 \pm 0.002 \text{ W/mK}$, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [73,74]. Con este experimento, se validó el aparato construido para posteriormente realizar las mediciones de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU cuyas conductividades térmicas se esperaban en un orden de magnitud similar.



(a)

3.4.2. Conductividad térmica de las espumas

La Fig. 3.15 muestra la conductividad térmica de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU. El valor obtenido de la EPU sin MWCNTs es de 0.026 ± 0.005 W/mK, lo cual concuerda en buena medida con lo reportado en la literatura [1]. La conductividad térmica de la EPU se debe principalmente a la fracción de polímero y el aire encerrado en sus celdas y es este último es el que controla la característica de aislamiento térmico. Como se observa en dicha figura, la conductividad térmica de la EPU incrementa monótonamente con la concentración de MWCNTs. Esto se relaciona con la elevada conductividad térmica de los nanotubos, cuyo mecanismo de conducción de calor se encuentra relacionado con la vibración de las estructuras gráficas que permite el flujo de calor a través de un mecanismo fonónico [85]. Por tanto, el incremento en la concentración de MWCNTs repercute directamente en el incremento de la amplitud y cantidad de oscilaciones fonónicas, incrementando así la conductividad térmica de los compuestos MWCNT/EPU. Sin embargo, la adhesión interfacial entre los MWCNTs y la EPU representa un papel importante en la conducción de calor, ya que puede atenuar dicha amplitud de la oscilación de los fonones y no lograr grandes cambios en la conductividad térmica de los compuestos MWCNT/EPU. Esto es, una interfase imperfecta puede ocasionar que el incremento en la conductividad térmica del compuesto por la presencia de los nanotubos no sea el esperado de acuerdo a la conductividad térmica del nanotubo.

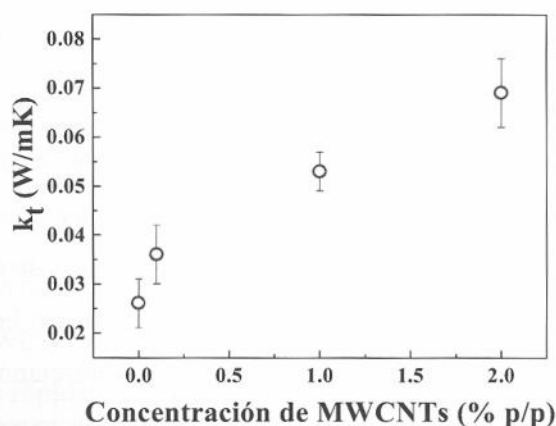
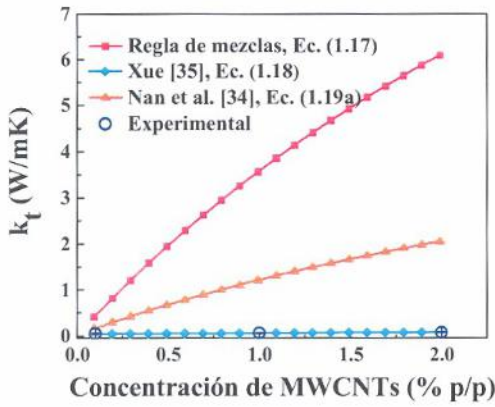
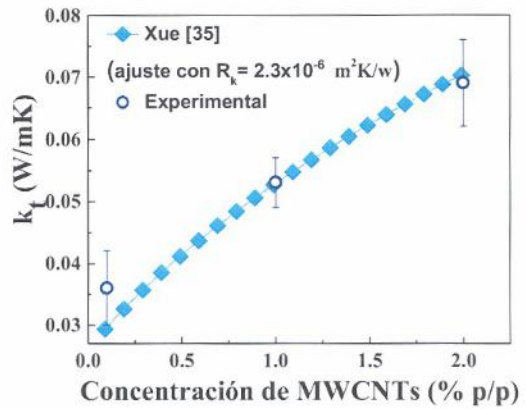


Fig. 3.15. Conductividad térmica de las EPUs como función de la concentración de MWCNTs.

La Fig. 3.16 muestra los resultados experimentales y teóricos empleando los modelos de la regla de mezclas (Ec. 1.17), el modelo térmico para compuestos de nanotubos que no considera la resistencia térmica interfacial propuesto por Nan *et al.* (Ec. 1.18) y el modelo térmico para compuestos de nanotubos que considera la resistencia térmica interfacial propuesto por Xue (Ec. 1.19a). Como se observa, la regla de mezclas sobrestima los valores de conductividad térmica del compuesto resultante en gran medida. Esto se debe al hecho de que este modelo considera que el refuerzo se encuentra perfectamente alineado en la dirección de flujo de calor y que existe una interfaz perfecta, es decir, no considera la resistencia térmica interfacial. Una interfaz MWCNT/matriz imperfecta ocasiona una imperfecta transferencia fonónica, lo cual origina que el incremento en la conductividad térmica del compuesto no sea tan drástico como lo predice una simple regla de mezclas. El modelo de Nan *et al.* (Ec. 1.18), al ser desarrollado para compuestos de nanotubos de carbono en matrices poliméricas distribuidos aleatoria y homogéneamente, mejora la predicción hecha en comparación con la regla de mezclas (originalmente desarrollado para compuestos fibro-reforzados). Sin embargo, al no considerar la resistencia térmica en la interfaz polímero-MWCNT también predice valores bastante mayores que los medidos para la conductividad térmica del compuesto. Por otra parte, el modelo de Xue [39], Ec. (1.19a), toma en cuenta la imperfecta transferencia de calor a través de la interfaz MWCNT/matriz considerando un parámetro libre asociado a la resistencia térmica interfacial (R_k). Este parámetro se encuentra relacionado con la débil interacción atómica en la interfaz nanotubo/matriz y juega un rol importante en la conductividad térmica del compuesto resultante [39]. Un valor de R_k cercano a cero representa una perfecta transferencia de calor entre el nanotubo y la matriz. Aunque no se poseen valores absolutos medidos de R_k para materiales compuestos poliméricos, se han reportado valores de resistencia térmica entre $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$ y $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$ para la interfaz de compuestos de nanotubos de carbono en diferentes matrices poliméricas [39,86]. Sin embargo, al día de hoy no existe un valor reportado para la interfaz nanotubo de carbono/ espuma de poliuretano. Debido a esto, R_k se calculó empleando un ajuste de mínimos cuadrados a los valores experimentales obtenidos, obteniendo un valor de $R_k = 2.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$, ver Fig. 3.16b. Este valor es relativamente alto en el contexto de los valores de R_k reportados para en la literatura [39,86], lo cual sugiere una pobre transferencia de calor a través de la interfaz nanotubo/polímero.



(a)

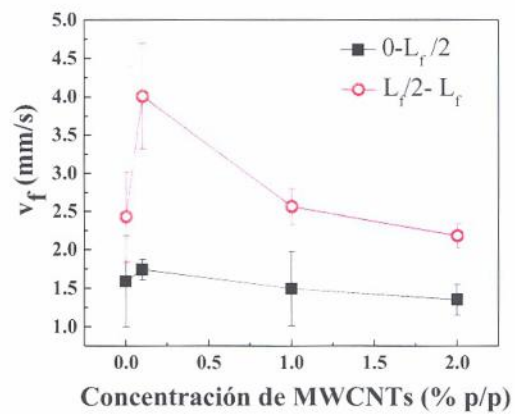
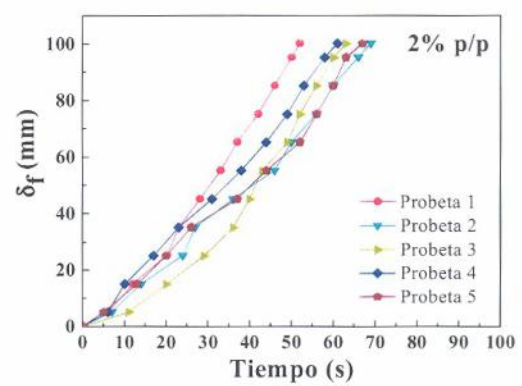
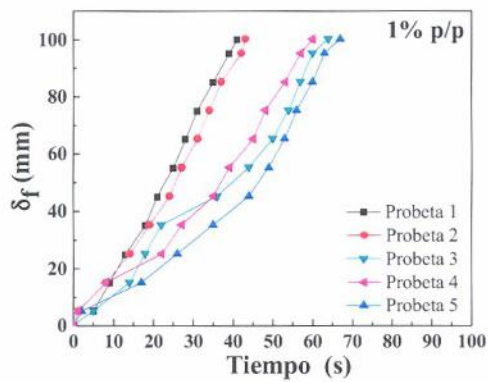
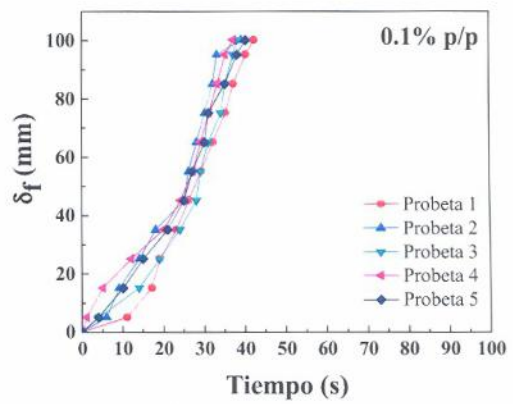
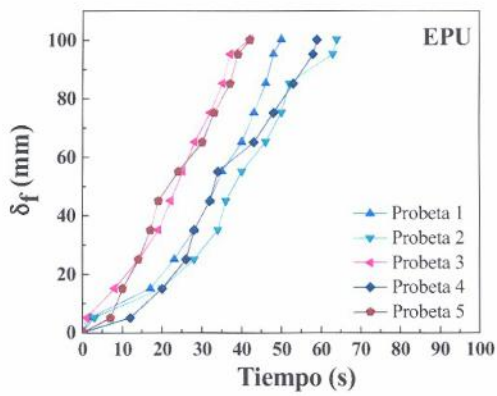


(b)

3.4.3. Resistencia a la flama

La Fig. 3.17 presenta las gráficas del recorrido de la flama (δ_f) contra tiempo para las concentraciones investigadas de MWCNTs. La derivada (pendiente) de estas curvas representa la velocidad de propagación de la flama. Debido a que el avance de la flama no es controlado, las curvas correspondientes presentan cierta variabilidad natural por la naturaleza estocástica del experimento, por lo que todas las curvas ensayadas son mostradas en las Figs.3.20 a-d. Como se observa en estas figuras, el avance de la flama no es lineal con el tiempo. Con el objetivo de obtener mayor precisión al determinar la velocidad de propagación de la flama cada curva de recorrido de la flama (δ_f) contra tiempo se dividió en dos partes, la primera de 0 a $L_f/2 = 50$ mm y la segunda de $L_f/2 = 50$ a $L_f = 100$ mm. Así, en cada zona puede calcularse una pendiente (velocidad de propagación de flama) aproximadamente constante, la cual es graficada en la Fig. 3.17e como función de la concentración de MWCNTs. Como se observa en esta figura, para todas las espumas la flama se propaga más rápidamente en la segunda zona de la muestra que en la primera, muy probablemente debido a la inercia térmica de la flama, en especial considerando que el proceso inicial de ignición requiere de cierto tiempo para propagarse. La EPU sin MWCNTs presenta una velocidad promedio de propagación de flama (v_f) de 1.59 mm/s para la primera zona de la muestra y 2.42 mm/s para la segunda. Aunque la incertidumbre

experimental es considerable, con la adición de MWCNTs a 0.1 % p/p la velocidad de propagación de la flama tiende a incrementar ligeramente respecto a la espuma sin MWCNTs, en especial en la segunda zona. Se ha reportado que la microestructura se encuentra relacionada con la velocidad de propagación de la flama [87,88], por lo cual el incremento en v_f a 0.1 % p/p puede tener relación con el valor más alto de densidad celular hallado, ver Fig. 3.3b. Con la adición de 2 % p/p de MWCNTs la velocidad de propagación disminuye, alcanzado valores promedio de 1.35 mm/s para la primera mitad y 2.17 mm/s para la segunda mitad. Estos valores son ligeramente menores que los correspondientes a la EPU sin MWCNTs, por lo que se infiere que mayores concentraciones de MWCNTs son necesarias para causar un retardo significativo de la propagación de la flama en estas espumas, lo cual ha sido también sugerido previamente [54]. Estudios previos han sugerido que durante la combustión de las espumas, la baja viscosidad de los productos de descomposición genera goteo que incrementa la propagación del fuego [89,90], por lo que los MWCNTs pueden evitar este goteo modificando la viscosidad de los fluidos generados y retardando así la propagación de la flama.



Las mediciones del tiempo que tarda en extinguirse la flama al retirar la fuente de ignición (t_f , Fig. 3.18a) y de la pérdida de masa de la muestra una vez concluido el experimento de inflamabilidad (p_m , Fig. 3.18b) se muestran en la Fig. 3.18. Como se observa, a 0.1 % p/p de MWCNTs t_f disminuye, pero vuelve a incrementar con la adición de 1 y 2 % p/p de MWCNTs obteniendo valores más altos incluso que los correspondientes a la EPU sin MWCNTs. Se sabe que la naturaleza del parámetro del tiempo de extinción t_f se encuentra relacionada con la cantidad de residuos carbonosos generados y del oxígeno disponible [88], y que mientras mayor sea la cantidad de residuos carbonosos el tiempo en el que la flama se mantiene encendida al retirar la fuente de ignición incrementa [91]. De esta forma, para 0.1 % p/p gobierna el comportamiento del tamaño y distribución celular sobre el papel carbonoso de los nanotubos, ya que al tener poca concentración de nanotubos y una densidad celular significativamente mayor que la EPU (ver Fig. 3.3b) el oxígeno disponible dentro las celdas se encuentra distribuido en mayor número de espacios (celdas) más pequeños, separados por una mayor densidad de paredes celulares, lo cual promueve el rápido consumo de la flama [92]. Sin embargo, conforme incrementa la concentración de MWCNTs (1 y 2 % p/p) el papel carbonoso del nanotubo se vuelve dominante. Por otro lado, la cantidad de material que se pierde después del proceso de combustión (p_m), Fig. 3.18b, es de aproximadamente 75 % para la EPU sin MWCNTs, y la adición de MWCNTs, incluso en pequeñas concentraciones (0.1 % p/p) disminuye la cantidad de material consumido. Sin embargo, no se observa variación significativa en p_m con la variación de la concentración de MWCNTs. Este fenómeno probablemente esté relacionado con el hecho de que los MWCNTs a las tres concentraciones promueven el incremento en la densidad celular, la cual, es mucho mayor que en las EPU con MWCNTs que en la EPU sin MWCNTs. Es probable que esto ocasione una mayor cohesión en el material, el cual es más difícil de atacar por la flama. De esta forma, la microestructura de la espuma y la presencia de los MWCNTs representan dos factores íntimamente relacionados que gobiernan el comportamiento a la flama en espumas de poliuretano.

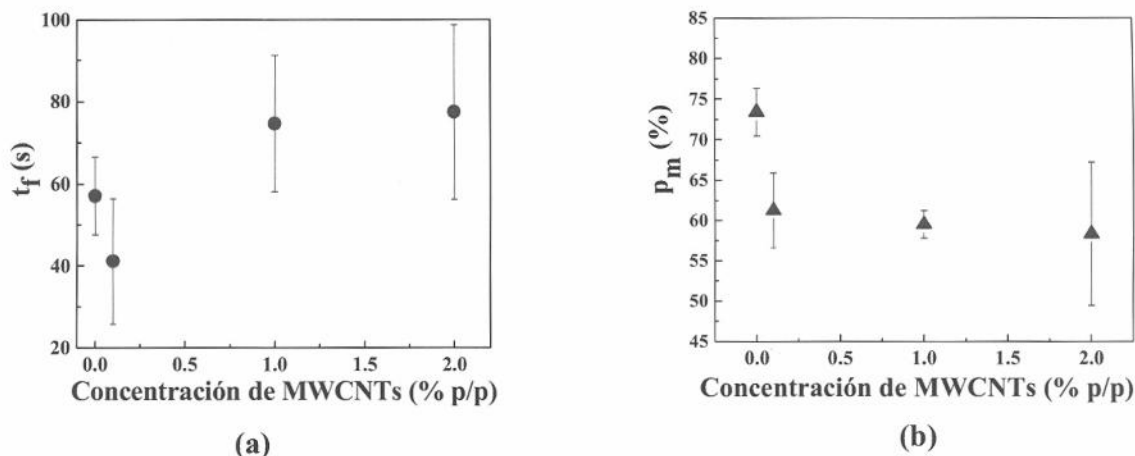


Fig. 3.18. Mediciones del ensayo de inflamabilidad de las EPU como función de la concentración de MWCNTs. a) Tiempo en que la flama se extingue al retirar la fuente de ignición, b) pérdida de masa.

3.5. Conductividad eléctrica

Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica (χ) para las espumas producidas como función de la concentración de MWCNTs son mostrados en la Fig. 3.19. Como se observa, el valor de la conductividad eléctrica de la EPU es muy bajo (promedio de 1.55×10^{-12} S/m), encontrándose dentro del orden de los aislantes eléctricos o de muy baja conductividad eléctrica, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [59]. Dicho valor no sufre cambios significativos con la adición de MWCNTs a 0.1 y 1 % p/p, indicando la ausencia de la formación de una red percolativa a esas concentraciones. Sin embargo, a 2 % p/p la conductividad eléctrica medida incrementa 4 órdenes de magnitud, indicando el inicio de la formación de una red percolativa incipiente. El valor de esta conductividad eléctrica de la EPU con 2 % p/p de MWCNTs concuerda razonablemente con resultados de investigaciones previas [60].

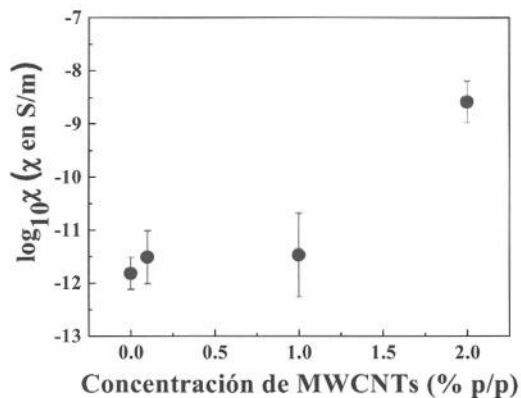


Fig. 3.19. Conductividad eléctrica de las EPUs como función de la concentración de MWCNTs.

La densidad de la espuma es un factor determinante para lograr la percolación eléctrica, debido a que a bajas densidades, la fracción de polímero es baja y la probabilidad de que los MWCNTs se ubiquen a lo largo de las fronteras es menor que a altas densidades [59,60]. Las micrografías electrónicas de los materiales compuestos muestran que los MWCNTs se ubican preferentemente las fronteras de las celdas, cerca de las paredes que unen las celdas, ver Fig. 3.20, donde se han señalado los MWCNTs. Sin embargo, nuestras observaciones indican que en el centro de las fronteras (región más delgada en la Fig. 3.20) es menos probable encontrar MWCNTs que en las más gruesas, lo cual dificulta la formación de una red percolativa.

El incremento en conductividad eléctrica requiere de la formación de una red percolativa de MWCNTs a través de los cuales pueda existir un flujo de electrones. A concentraciones relativamente altas ($> 2\%$ p/p) es más difícil dispersar los MWCNTs y evitar aglomeraciones; sin embargo, existe una mayor probabilidad de superar el umbral de percolación eléctrica. Para formar una red percolativa en este tipo de espumas se requieren altas concentraciones de MWCNTs o incrementar significativamente la densidad de la EPU [59,60]. La Fig. 3.21a representa el hecho que a una densidad fija (fracción de polímero constante) se requiere incrementar la concentración de MWCNTs para la formación de caminos percolativos, mientras que la Fig. 3.21b representa el caso en el que manteniendo una concentración fija de MWCNTs puede formarse la red percolativa si se incrementa la densidad de la espuma, con el consecuente incremento en el espesor de las fronteras. De esta forma, el incremento en la concentración de MWCNTs a una misma densidad (Fig. 3.21a) puede explicar el incremento en la conductividad eléctrica observada únicamente a 2% p/p.

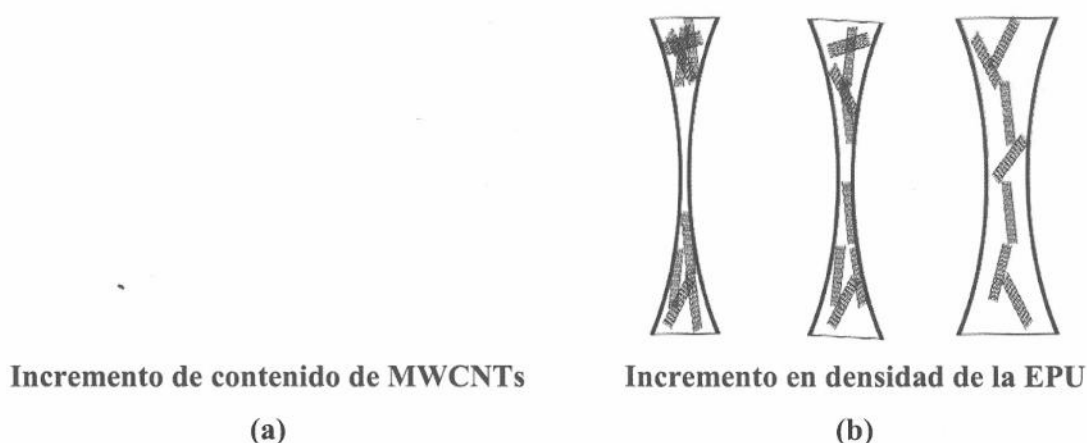


Fig. 3.21. Esquema de la formación de caminos percolativos en las fronteras de la espuma. a) Efecto del incremento de contenido de MWCNTs, b) efecto del incremento en la densidad de la EPU.

Conclusiones

Espumas de poliuretano (EPU) de $\sim 45 \text{ kg/m}^3$ fueron sintetizadas en un molde abierto y se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) para fabricar materiales compuestos MWCNT/EPU a 0.1, 1 y 2% de concentración en peso (p/p). Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las espumas investigadas se explicaron como función de su microestructura celular, la cual varió con la concentración de MWCNTs que sirvieron como puntos de nucleación celular.

Las celdas de las EPU mostraron elongación en la dirección de crecimiento durante su síntesis y dimensiones similares en ambos planos transversales, lo cual reveló que las EPU producidas presentan axisimetría celular. Esta anisotropía morfológica tiene un impacto directo en la anisotropía mecánica ya que los módulos de elasticidad y resistencias a tensión y compresión en la dirección de crecimiento fueron mayores a los del plano transversal. En general las propiedades mecánicas de las espumas incrementaron con la adición de MWCNTs en concentraciones de 0.1 % y 1 % p/p, mientras que a 2 % p/p disminuyeron.

La respuesta a compresión reveló que en la dirección de crecimiento las celdas fallan por aplastamiento de celdas con la consecuente fractura de sus fronteras, mientras que en el plano transversal estas fallan principalmente por pandeo elástico. La predicción de las razones anisotrópicas de los módulos de elasticidad y de resistencias a compresión se llevó a cabo empleando los parámetros morfológicos medidos y dos modelos de celda, el de un prisma rectangular y el de un tetracaidecaedro. El modelo del tetracaidecaedro permitió visualizar mejor la morfología teórica de la celda y su modificación (elongación) por la presencia de los nanotubos, además de que sus predicciones aproximaron mejor ambas razones de anisotropía.

La respuesta a tensión, reveló que el módulo de elasticidad de la EPU sin MWCNTs incrementó con la adición de éstos a concentraciones de 0.1 y 1 % p/p en la dirección de crecimiento; sin embargo, el esfuerzo a la ruptura disminuyó desde 1 % p/p y en el plano transversal las propiedades mecánicas disminuyeron desde 1 % p/p. Así, se concluye que los MWCNTs a bajas concentraciones incrementan las propiedades mecánicas de las EPU por la modificación de su microestructura. Sin embargo, a altas concentraciones ($> 1 \%$

p/p) las aglomeraciones de los MWCNTs causan defectos estructurales que resultan en la disminución de las propiedades mecánicas, las cuales impactan de forma más directa en tensión y en la dirección transversal a la carga.

La conductividad térmica de las EPU incrementó monótonamente con la adición de MWCNTs, desde un valor promedio de 0.026 W/mK para la EPU sin MWCNTs hasta un valor de 0.069 W/mK para espumas con 2 % p/p de MWCNTs. Se emplearon modelos micro-mecánicos para predecir la conductividad térmica de los nanocompuestos estudiados, estimando la resistencia térmica interfacial MWCNT/EPU en $R_k = 2.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$. Esto indica que existe una elevada resistencia térmica MWCNT/EPU, la cual limita la conductividad térmica del material compuesto.

La microestructura de la espuma y la presencia de MWCNTs representan dos factores íntimamente relacionados que gobiernan el comportamiento a la flama en las EPU. La velocidad de propagación de la flama de las EPU tiende a incrementar a bajas concentraciones de MWCNTs y disminuye ligeramente a la concentración de 2% p/p, por lo cual se estima que para reducir la inflamabilidad se requieren concentraciones altas de MWCNTs (> 2 % p/p). El tiempo en el que la flama se extingue al retirar la fuente de ignición disminuyó únicamente a 0.1% p/p, y el porcentaje de masa residual incrementó ~ 20 % con la adición de MWCNTs.

La conductividad eléctrica de las EPU no incrementó con la adición de 0.1 y 1 % p/p de MWCNTs debido a que es difícil que los MWCNTs formen redes eléctricas percolativas a lo largo de las fronteras de las EPU cuyo espesor es muy pequeño, debido a su densidad. Sin embargo, a 2% p/p, la conductividad eléctrica incrementó 4 órdenes de magnitud

Referencias

- [1] Gibson L, Ashby M. Cellular solids: structure and properties. Cambridge: Cambridge University Press; 1997.
- [2] Carlsson L, Kardomateas G. Structural and failure mechanics of sandwich composites. New York: Springer; 2011.
- [3] Fu C, Yi D. Size effect on stress strain relation of neat polyurethane foam. Composites Part B 2008; 39:42-49.
- [4] Beeby S, Ensell G, Kraft M, White N. Mechanical sensors. Norwood: Artech House; 2004.
- [5] Grupo INCO Peninsular, S.A. de C.V. km 26 periférico CP 97300 Mérida, México. <http://www.grupo-inco.com>, fecha de consulta 02 de abril de 2014.
- [6] Huber A, Gibson L. Anisotropy of foams. J Mater Sci 1988; 23:3031-3040.
- [7] Ashida K. Polyurethane and related foams. Boca Raton: CRC Press; 2006.
- [8] Patel M, Finnie I. Structural features and mechanical properties of rigid cellular plastics. J Mater 1970; 5: 909-932.
- [9] Phillips P, Waterman N. The mechanical properties of high-density rigid polyurethane foams in compression: I. Modulus. Polym Eng Sci 1974; 14:67-71.
- [10] National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme. Developmental Engineering Thermoplastic Polyurethane Resin. Sydney, AU, NICNAS technical report PLC/37, 1996.
- [11] Singh SN. Blowing agents for polyurethane foams. Shawbury: Rapra Technology; 2002.
- [12] Tolinski M. Additives for polyolefins. Burlington: Plastics Design Library; 2009.
- [13] DIAB Group. SE-312 22 Box 201 Laholm, Sweden. <http://www.nfgsales.com>, fecha de consulta 19 de marzo de 2014.
- [14] Zote Foams. Mitcham Road Croydon, England. <http://www.qualityfoam.com>, fecha de consulta 19 de marzo de 2014.
- [15] Neestan Holand BV. 4691 RZ Tholen, Nederland. <http://www.nestaan.be>, fecha de consulta 19 de marzo de 2014.

- [16] Thomson W (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *Phil Mag* 1887; 24: 503-514.
- [17] Sullivan R, Ghosn L, Lerch B. A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams. *Int J Solids Struct* 2008; 45:1754-1765.
- [18] Metha B, Colombo E. Mechanical properties of foamed thermoplastics. *J Cell Plast* 1976; 12:59-66.
- [19] Hamilton A, Thomsen O, Madeleno L, Rosgaard L, Rauhe J, Pyrz R. Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams. *Compos Sci Technol* 2013; 87: 210-217.
- [20] Gere J. *Mechanics of materials*. Toronto: Cengage learning; 2009.
- [21] Dement'ev A, Tarakanov O. Model analysis of the cellular structure of plastic foams of the polyurethane type. *Mech Compos Mater* 1974; 6:744–749.
- [22] Gong L, Kyriakides S, Jang W. Compressive response of open-celled foams, Part I: Morphology and elastic properties. *Int J Solids Struct* 2005; 42: 355-137.
- [23] Ridha M, Shim V, Yang L, 2006. An elongated tetrakaidecahedral cell model for fracture in rigid polyurethane foam. *Key Eng Mat* 2006; 306: 43-48.
- [24] O'connell MJ. *Carbon Nanotubes: properties and applications*. Boca Raton: CRC Press; 2006.
- [25] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 354:56-58.
- [26] Bethune D, Kiang C, De-Vries M, Gorman G, Savoy R, Vazquez J. Cobalt catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 1993; 363:605-607.
- [27] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature* 1993; 363:603-605.
- [28] Smith B, Luzzi D. Carbon nanotubes. In: *Introduction to nanoscale science and technology*. Boston: Springer; 2004 p.137-182.
- [29] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Carbon Nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Berlin: Springer; 2008.
- [30] Terrones M. Science and technology of the twenty first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annu Rev Mater Res* 2003; 33:419-501.

- [31] Hone J. Carbon nanotubes thermal properties. New York: CRC Press; 2004.
- [32] Yi W, Lu L, Pan Z. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys Rev B* 1999; 59:9015-9018.
- [33] Gogotsi Y. Carbon Nanomaterials. Boca Raton: CRC Taylor & Francis Group; 2006.
- [34] Ebbesen T, Lezec H, Hiura H, Bennett J, Ghaemi H, Thio F. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996; 382:54-56.
- [35] Inpil K, Heung Y, Won J, Ramanand G. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B* 2006; 37:382-394.
- [36] Chung D. Carbon Fiber Composites. Massachussetts: Elsevier; 1994.
- [37] Holman, Hack Phillip. Transferencia de calor. Ciudad de México: CECSA; 1986.
- [38] Nan C, Shi Z, Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Chem Phys Lett* 2003; 375:666-669.
- [39] Xue Q. Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Nanotechnology* 2006; 17:1655-1660.
- [40] Zhang L, Deniz E, Schjødt-Thomsen J, Rauhe J, Pyrz R. MWNT reinforced polyurethane foam: processing, characterization and modeling of mechanical properties. *Compos Sci Technol* 2011; 71:877-884.
- [41] Madaleno L, Pyrz R, Crosky A. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids. *Composites Part A* 2013; 44:1-7.
- [42] Dolomanova V, Rauhe J, Rosgaard L, Pyrz R, Timmons A. Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam. *J Cell Plast* 2011; 47:81-93.
- [43] Yan D, Xu L, Chen C, Thang J, Ji X, Li Z. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Polym Int* 2012; 61:1107-14.
- [44] Yan D-X, Dai K, Xiang Z-D, Li Z-M, Ji X, Zhang W-Q. Electrical conductivity and major mechanical and thermal properties of carbon nanotube-filled polyurethane foams. *J Appl Polym Sci* 2011; 120:3014–3019.
- [45] Piechota J. Some correlations between raw materials, formulation, and flame-retardant properties of rigid urethane foams. *J Cell Plast* 1965; 1:186-199.

- [46] Modesti M, Simioni F, Albertin P. Thermal and thermal-oxidative degradation of polyurethane foams filled with ammonium phosphate. *Cell Polym* 1994; 13:113-124.
- [47] Weil E, Levchik S. Commercial flame retardancy of polyurethanes. *J Fire Flammability* 2004; 22:183-210.
- [48] Levchik S, Weil E. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes. A review of the recent literature. *Polym Int* 2004; 53:1585-1610.
- [49] Kashiwagi T, Du F, Douglas J, Winey K. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nat Mater* 2005; 4:928-933.
- [50] Zammarano F. Effect of nanoparticles on flammability of flexible polyurethane foams. Extended abstracts, 19th conf. on recent advances in flame retardancy of polymeric materials. Stanford (Connecticut, USA): Proceedings of BCC, 2008; p.1-8.
- [51] Ohlemiller J, Shields J. Assessment of a medium-scale polyurethane foam flammability test. Gaithersburg, MD, NIST technical report 1495, 2008.
- [52] Saha M, Kabir M, Jeelani S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Mater Sci Eng A* 2008; 479:213-222.
- [53] Kim Y, Cain A, Grunlan J. Development of layer-by-layer assembled carbon nanofiber-filled coatings to reduce polyurethane foam flammability. *Polymer* 2011; 52:2847-2855.
- [54] Beyer G. Carbon nanotube as a flame retardants for polymers. *Fire and materials* 2002; 26:291-293.
- [55] Kashiwagi T, Du F, Winey K. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer* 2005; 46:471:481.
- [56] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* 2004; 45:4227-4239.
- [57] Wang S, Liang R, Wang B. Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Carbon* 2009; 47:53-57.
- [58] Min K, Park S, Soo C, Mun S, Pyo G, Nyon W. Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polyurethane foam composites. *J Mater Sci* 2011; 46:6850-6855.

- [59] Athanasopoulos N, Baltopoulos A, Matzakou M, Vavouliotis A. Electrical conductivity of polyurethane nanocomposite foams. *Polym Compos* 2012; 33: 1302-1312.
- [60] Xiang-Bin X, Zhong-Ming L, Lei S. Ultralight conductive carbon-nanotube polymer composite. *Small* 2007; 3:408-411.
- [61] The Dow Chemical Company. Voracor Polyol CD 974 and Isocyanate CE 101 Datasheet. 7600 Metro Boulevard Edina 55439 Minnessota, USA. <http://www.dow.com>, fecha de consulta 15 de mayo de 2014.
- [62] Cheap tubes Inc. 112 Mercury Drive Brattleboro 05301 Vermont, USA. Multi Walled Carbon Nanotubes-MWCNTs 13-18 nm Datasheet. <http://www.cheaptubesinc.com>, fecha de consulta 03 de abril de 2014.
- [63] ASTM D1622. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken (PA): ASTM International; 1998.
- [64] ASTM D3576. Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken (PA): ASTM International; 1998.
- [65] Taylor J. An introduction to error analysis. Sausalito: University Science Books; 1997.
- [66] Kumar V. A process for making microcellular thermoplastic parts. *Polym Eng Sci* 1990; 30:1323-1329.
- [67] ASTM D1621. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2000.
- [68] Viana G, Carlsson L. Mechanical properties and fracture characterization of cross-linked PVC foams. *J Sandwich Struct Mater* 2004; 4:99-113.
- [69] Taher ST, Thomsen OT, Dulieu-Barton JM, Zhang S. Determination of mechanical properties of PVC foam using a modified Arcan fixture. *Composites part A* 2012; 10:1698-1708.
- [70] ASTM D1623. Standard Test Method for Tensile And Tensile Adhesion Properties of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken (PA): ASTM International; 1995.
- [71] Multi-purpose epoxy adhesive datasheet. Huntsman. Woodloch Forest, Texas, USA. <http://www.dawex.cz>, fecha de consulta 03 de abril de 2014.

- [72] ASTM D4986. Standard Test Method for Horizontal Burning Characteristics of Cellular Polymeric Materials. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2010.
- [73] ASTM C177. Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus. West Conshohocken (PA): ASTM International; 1997.
- [74] Gnip I, Vejelis S, Vaitkus S. Thermal Conductivity of expanded polystyrene (EPS) at 10°C and its conversion to temperatures within interval from 0 to 50 °C. *Energy Buildings* 2012; 52:107-111.
- [75] Resnick R, Halliday D, Krane K. Física, vol.2. Cd. De México: CECSA; 2002.
- [76] Cao X, James Lee L, Widya T, Macosko C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer* 2005; 46:775-83.
- [77] Zeng C, Hossieny N, Zhang C, Wang B. Synthesis and processing of PMMA carbon nanotube nanocomposite foams. *Polymer* 2010; 51:655-64.
- [78] Han X, Zeng C, Lee LJ, Koelling KW, Tomasko DL. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂. *Polym Eng Sci* 2003; 43:1261-75.
- [79] Widya T, Macosko CW. Nanoclay-modified rigid polyurethane foam. *J Macromol Sci Part B* 2005; 44:897-908.
- [80] Shrokhrieh M, Saeedi A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites. *J Nanostructure Chem* 2013; 3:1-5.
- [81] Saenz E, Carlsson L, Karlsson A. In situ analysis of crack propagation in polymer foams. *J Mater Sci* 2011; 46:5487-5494.
- [82] Ridha M, Shim, V. Microstructure and tensile mechanical properties of anisotropic rigid polyurethane foam. *Exp Mech* 2008; 48:763-776.
- [83] Aviles F, Cauich-Rodriguez J, Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon* 2009; 47: 2979-2975.
- [84] Daniels C. *Polymers: structure and properties*. Lancaster: CRC Press; 1989.
- [85] Yang D, Wang S, Zhang Q. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. *Phys Lett A* 2004; 329:207-213.

- [86] Xu J, Fisher T. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays. *Int J Heat Mass Transfer* 2006; 49:1658-1666.
- [87] Vijayalakshmi R, Manujesh B. Burning behavior of polyurethane foame cored/e-glass reinforced/vinylester sandwich composites: effect of core density and fibre architecture. *Eur J Appl Eng Sci Res* 2013; 1:1-8.
- [88] Niir board of consultants and engineers. Speciality plastics, foams (urethane, flexible, rigid), pet and preform processing technology. Delhi: Asia pacific business press inc; 2005.
- [89] Zammarano M, Kramer R, Harris R. Flammability reduction of flexible polyurethane foams via carbon nanofiber network formation; *Polym Adv Tech* 2008; 19:588-595.
- [90] Kramer R, Zammarano M, Linteris G. Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam. *Polym Degrad Stab* 2010; 95:1115-1122.
- [91] Garba B, Eboatu A. Effect of flame retardant treatment on the thermal behaviour of some tropical timbers. *J Appl Sci* 1990; 39:109-118.
- [92] Onuegbu T, Umoh E, Iwuchukwu. Flame retardant effects on flexible polyurethane foam treated with potassium aluminum sulphate. *ARPN J Sci Tech* 2012; 2:1097-1102.

Apéndice A

Densidad celular para celdas axisimétricas

Este apéndice presenta la metodología empleada para el cálculo de la densidad celular (N , celdas/mm³) considerando la axisimetría de éstas. Para el cálculo se consideró una espuma de dimensiones $L_1L_2L_3$ (Fig. A.1), cuyas celdas tienen dimensiones de $l_1l_2l_3$, donde $l_1 = l_2$.



Fig. A.1. Esquema una celda tomada de la espuma.

El número de celdas por unidad de volumen puede ser calculado como el número de celdas axisimétricas n_{21} en el área $A_{21}=L_1L_2$ multiplicado por el número de celdas en la dirección normal (x_3). Para este caso el número de celdas por unidad de volumen está dado por,

$$N = \frac{n_{21} \left(\frac{L_3}{l_3} \right)}{L_1L_2L_3} \quad (\text{A.1})$$

Empleando la Ec. (A.1) y sustituyendo en términos del área A_{21} y la relación de anisotropía $R_{31}=l_3/l_1$ se obtiene,

$$N = \frac{n_{21}}{A_{21}R_{31}l_1} \quad (\text{A.2})$$

considerando que i,j,k corresponden a cada una las tres direcciones ortogonales entre sí (x_1, x_2, x_3) , A_{ij} se refiere al área medida en el plano $i-j$, $R_{ki} = l_k/l_i$, y l_k y l_i son los tamaños de celda en las direcciones k e i , respectivamente.

De manera general la Ec. (A.2) puede escribirse para celdas axisimétricas como,

$$N = \frac{n_{ij}}{A_{ij}R_{ki}l_i} \quad (\text{A.3})$$

Apéndice B

Parámetros morfológicos

Tabla B.1. Parámetros morfológicos de la celda de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU a diferentes concentraciones de MWCNTs.

Parámetro	Método	EPU y sus nanocompuestos			
		EPU	0.1% p/p	1% p/p	2% p/p
l_3 (mm)	Óptico	1.10±0.11	0.41±0.08	0.36±0.06	0.43±0.07
l_1 (mm)		0.86±0.05	0.25±0.03	0.22±0.02	0.26±0.05
l_2 (mm)		0.90±0.07	0.23±0.03	0.22±0.03	0.27±0.03
N (celdas/mm ³)		1.99±0.27	168±60.5	108±61.9	56.5±19.6
R_{31}	-	1.27±0.21	1.64±0.37	1.63±0.31	1.67±0.44
R_{32}		1.22±0.23	1.78±0.41	1.63±0.35	1.58±0.35
R_{21}		1.03± 0.14	0.92±0.16	1.00±0.16	0.94±0.23
L (mm)	MEB	0.74±0.14	0.26±0.04	0.30±0.04	0.44±0.09
b (mm)		0.34±0.09	0.05±0.01	0.06±0.02	0.10±0.04

Apéndice C

Propiedades mecánicas

Tabla C.1. Propiedades mecánicas obtenidas de la respuesta a compresión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.

Dirección	Parámetro	EPU y sus nanocompuestos			
		EPU	0.1% p/p	1% p/p	2% p/p
x_3	E_3^C (MPa)	3.22±0.25	5.33±0.45	7.26±0.77	2.64±0.44
	σ_3^{cr} (MPa)	0.23±0.02	0.29±0.02	0.32±0.03	0.14±0.01
	ϵ_3^{cr} (%)	10.7±0.67	6.46±0.43	5.80±0.60	11.0±2.33
	σ_3^y (MPa)	0.22±0.02	0.27±0.02	0.33±0.04	0.13±0.01
	ϵ_3^y (%)	0.21±0.06	0.27±0.02	0.33±0.03	0.16±0.02
	$\sigma_{3,30}$ (MPa)	8.75±0.48	7.16±0.20	6.92±1.03	7.13±0.39
x_1	E_1^C (MPa)	2.62±0.12	3.07±0.29	4.31±0.58	1.81±0.19
	σ_1^{cr} (MPa)	0.19±0.01	0.17±0.01	0.22±0.01	0.09±0.01
	ϵ_1^{cr} (%)	10.5±1.49	7.02±1.42	6.72±1.23	8.52±1.55
	σ_1^y (MPa)	0.19±0.01	0.17±0.01	0.21±0.01	0.09±0.01
	ϵ_1^y (%)	0.20±0.01	0.19±0.01	0.22±0.01	0.14±0.01
	$\sigma_{1,30}$ (MPa)	9.32±0.33	7.83±0.32	7.18±0.63	7.42±0.53

Tabla C.2. Propiedades mecánicas obtenidas de la respuesta a tensión de la EPU y los compuestos MWCNT/EPU.

Dirección	Parámetro	EPU y sus nanocompuestos			
		EPU	0.1% p/p	1% p/p	2% p/p
x_3	E_3^T (MPa)	3.21±0.90	4.90±1.00	7.08±0.50	2.58±0.50
	σ_3^{max} (MPa)	0.22±0.04	0.42±0.09	0.35±0.05	0.34±0.06
	$\epsilon_3^{max}(\%)$	6.81±1.33	10.2±2.96	8.39±1.23	10.74±2.52
x_1	E_1^T (MPa)	2.12±0.50	2.72±0.50	1.06±0.20	0.74±0.03
	σ_1^{max} (MPa)	0.27±0.01	0.34±0.04	0.23±0.02	0.16±0.02
	$\epsilon_1^{max}(\%)$	10.1±0.90	14.4±1.47	16.6±1.60	11.04±2.06

