

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



**Estudio del efecto de nanopartículas de oro en las
propiedades mecánicas del poliuretano.**

Daniela del Carmen Acuña Conejeros

Profesores Guías:

Dr. Enrique Cerda Villablanca

Dra. Laura Tamayo Villaroel

Trabajo de tesis para optar al Título

Profesional de Ingeniero Físico

Santiago - Chile
2017

©Daniela del Carmen Acuña Conejeros, 2017.

Licencia Creative Commons atribución-NoComercial Chile 3.0

"ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL POLIURETANO."

Daniela del Carmen Acuña Conejeros

Este trabajo de Graduación fue elaborado bajo la supervisión de los profesores guías Dr. Enrique Cerda del Departamento de Física y la Dra. Laura Tamayo, del Departamento de Química de los materiales de la facultad de Química y Biología, y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora del candidato, Dr. Sebastián Allende, y la Dra. Maritza Páez.

.....
Dr. Sebastián Allende P.

.....
Dra. Maritza Páez C.

.....
Profesor Guía: Dr. Enrique Cerda V.

.....
Profesor Guía: Dra. Laura Tamayo V.

.....
DIRECTOR(A)

Resumen

En los últimos años ha habido un particular interés en el estudio de la incorporación de nanopartículas en matrices poliméricas, a fin de mejorar las propiedades mecánicas del material resultante. Algunos trabajos han demostrado que pequeñas adiciones de nanopartículas producen grandes cambios en la resistencia y rigidez de un compósito, la cual no puede ser entendida mediante una ley de mezclas. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y caracterizar un material compósito elaborado a partir de poliuretano (PU) y nanopartículas de oro, con el propósito de evaluar el efecto de la adición de nanopartículas en el valor de rigidez de este, graduando la rigidez por medio de la porosidad (que disminuye la rigidez) y a través de las nanopartículas (que aumentan la rigidez), estos materiales son propicios para fabricar biomateriales ya que al añadirles porosidad y nanopartículas permiten que las células vivas puedan interactuar con él y hacerlos parte de un sistema vivo, esto con fines ortopédicos por la biocompatibilidad y la capacidad antibacteriana que este nanocompósito adquiere. En este trabajo, se estudió la morfología, las propiedades térmicas y mecánicas de PU y PU poroso tipo andamio con y sin nanopartículas, con la finalidad de conseguir mejorar las propiedades mecánicas del material, y se encontró un modelo que permite describir la transición de fase que ocurre en el compósito a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas en él.

Palabras clave: nanopartículas de oro, matrices poliméricas, propiedades mecánicas, material compósito, ley de mezclas, poliuretano, biomateriales, estructura porosa tipo andamio.

*Dedico este trabajo a mi Padre Jaime y a mi novio Ce sar, quienes han estado
junto a mi, demostrándome amor incondicional.*

Agradecimientos

Quisiera agradecer a quienes conocí en el camino, amigos, compañeros y profesores. A mis profesores guías Laura y Enrique por tenerme paciencia y por entregarme las herramientas necesarias para llevar a cabo este trabajo. Llegué a la universidad buscando conocimientos, y a lo largo de los años encontré amistad, amor y vivencias enriquecedoras. Estoy muy agradecida de todas las personas que me ayudaron de distintas formas a concluir esta etapa, la ayuda que me han brindado ha sido sumamente importante, no fue sencillo culminar con éxito este proyecto, la colaboración, apoyo y compañía que encontré en el recorrido, quedará plasmada en mi mente y corazón.

Tabla de Contenido

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Poliuretano | 1 |
| 1.2. Propiedades Mecánicas | 3 |
| 1.2.1. Elasticidad Lineal | 3 |
| 1.2.2. Esfuerzo-Deformación | 4 |
| 1.2.3. Módulo de Young | 5 |
| 1.2.4. Esfuerzo de Fluencia | 5 |
| 1.2.5. Densidad Relativa | 5 |
| 1.2.6. Ley de Mezclas | 7 |
| 1.2.7. Teoría de la Percolación | 11 |
| 1.3. Hipótesis | 14 |
| 1.3.1. Hipótesis 1 | 14 |
| 1.3.2. Hipótesis 2 | 14 |
| 1.4. Objetivos de la tesis | 14 |
| 1.4.1. Objetivo general | 14 |
| 1.4.2. Objetivos específicos | 15 |
| 2. Desarrollo Experimental | 16 |
| 2.1. Materiales para la fabricación de las muestras | 16 |
| 2.2. Síntesis del polímero | 17 |
| 2.3. Preparación del PU tipo andamio | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4. Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con gelatina | 18 |
| 2.5. Preparación del nanocompósito tipo andamio con 85 % de porosidad | 19 |
| 2.6. Densidad y Porosidad de las muestras | 20 |
| 2.7. Caracterización Morfológica | 21 |
| 2.8. Caracterización Térmica | 22 |
| 2.9. Test Mecánico de compresión | 22 |
| 2.9.1. Resistencia de un material | 22 |
| 3. Resultados y Discusión | 27 |
| 3.1. Porosidad y densidad de PU tipo andamio | 27 |
| 3.2. Morfología | 29 |
| 3.2.1. Cálculo de distancia entre nanopartículas | 31 |
| 3.3. Análisis térmico | 32 |
| 3.4. Microcristales del PU | 34 |
| 3.5. Validación del método de compresión | 35 |
| 3.6. Ensayos de compresión de poliuretano | 38 |
| 3.7. Ensayos de compresión de poliuretano poroso | 40 |
| 3.8. Densidad relativa para celdas abiertas de PU | 41 |
| 3.9. Clasificación del PU | 43 |
| 3.10. Ensayos de compresión para nanocompuestos con porosidad al 85 % | 43 |
| 3.11. Estimación con Ley de mezclas | 46 |
| 3.11.1. Estimación alineando las Np del nanocompuesto | 46 |
| 3.12. Módulo de Young de nanocompuestos con baja concentración de nanopartículas de porosidad 85 % | 50 |
| Conclusiones | 53 |
| Referencia bibliográfica | 54 |

Indice de Ilustraciones

| | |
|--|----|
| 1.1. Deformación de un cilindro en compresión, la linea punteada muestra su nueva forma tras aplicarse la fuerza. | 4 |
| 1.2. Determinación del esfuerzo de fluencia | 6 |
| 1.3. Esquema de material compuesto de sección blanda (b) y dura (d), donde el esfuerzo σ es aplicado en la dirección x. | 9 |
| 1.4. Esquema de material compuesto de sección blanda (b) y dura (d), donde el esfuerzo σ es aplicado en la dirección x. | 9 |
| 1.5. a) Esquema de los segmentos duros y blandos desordenados en el polímero, b) Esquema de segmentos duros alineados formando dominios. | 12 |
| 2.1. Esquema del montaje utilizado para la polimerización. | 17 |
| 2.2. Preparación de nanocompósito a porosidad 85 % y 0.64 % de nanopartículas. Se mezcló 0.93 g de PU con 5.91×10^{-3} g de nanopartículas de oro en 1.5 ml de solución, 100 μ l de H ₂ O y 5.8 g de NaCl. | 19 |
| 2.3. Muestras de Nanocompósito recién desmoldados con distinto porcentaje de nanopartículas, de izquierda a derecha del 0.015, 0.045, 0.055, 0.065 y 0.32 %. Luego de que se evapora el solvente se forma la muestra. | 20 |
| 2.4. Método de Arquímedes para obtener la porosidad de las muestras . | 21 |

| | |
|--|----|
| 2.5. Esquema de la curva de esfuerzo-deformación de dos materiales a y b que describen comportamientos distintos. | 23 |
| 2.6. Maquina de compresión Instron modelo 3365, con celda de carga de 5KN. | 25 |
| 2.7. Diagrama de Ashby, dónde a la izquierda de la linea vertical roja se muestran los materiales posibles a comprimir, para muestras de geometría cilíndrica con dimensiones $L = 25.4 \text{ mm}$ y $D = 12.7 \text{ mm}$, y a la izquierda de la linea vertical azul los materiales posibles a comprimir para muestras de $L = 10 \text{ mm}$ y $D = 5 \text{ mm}$ | 26 |
| 3.1. Valores de porosidad de PU poroso, mediante método de Arquímedes y densidad efectiva. | 28 |
| 3.2. a) Sección transversal de una muestra de dimensiones $10\text{mm} \times 20\text{mm}$ de diámetro y largo, de PU poroso sin nanopartículas , b) Microporos interconectados de PU. | 29 |
| 3.3. a) Imagen TEM de nanopartículas de oro estabilizadas con gelatina, b) Histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de oro. | 30 |
| 3.4. a) Imagen SEM de nanocompósito a base de poliuretano, de una muestra de dimensiones $10\text{mm} \times 20\text{mm}$ de diámetro y largo, con 85 % de porosidad y nanopartículas de oro al 0.64 %, b) cluster de nanopartículas en el nanocompósito. | 31 |
| 3.5. Termogramas DSC de PU; PU-Au 0,08; PU-Au 0,16; PU-Au 0,32; PU-Au 0,64. | 33 |
| 3.6. Imágenes AFM en modo topográfico (fila superior) y modo fase (fila inferior), (a,f) PU; (b,g) PU-Au 0,08; (c,h) PU-Au 0,16; (d,i) PU-Au 0,32; (e,j) PU-Au 0,64. En una escala de $2\mu\text{m}$ | 35 |
| 3.7. Cilindros de PTFE comprimidos al 30 % de su largo. | 36 |

| | |
|--|----|
| 3.8. Módulo de Young para muestras de geometría cilíndricas de PTFE de 10mm de diámetro por 20mm de largo. | 37 |
| 3.9. Obtención del esfuerzo de fluencia de una de las curvas del PTFE, mediante una recta de color verde desplazada en un 0.2 % de la zona lineal que se intersecta con la curva esfuerzo-deformación. . . | 37 |
| 3.10. Módulo de Young para dos muestras de geometría cilíndrica de PU puro de dimensiones 12.7mm×25.4mm y una de 10mm×20mm de diámetro y largo. | 38 |
| 3.11. Obtención del esfuerzo de fluencia de una muestra de PU puro de dimensiones 12.7mm×25.4mm de diámetro y largo, mediante una recta de color verde desplazada en un 0.2 % de la zona lineal que se intersecta con la curva esfuerzo-deformación. | 39 |
| 3.12. Módulo de Young del PU poroso al 85, 78.2, 70.3, 60.7, 41.3, 24.3, 21.3, 16, y 6.4 %. | 40 |
| 3.13. Módulo de Young versus densidad relativa para el PU poroso. | 41 |
| 3.14. Módulo de Young versus densidad relativa para el PU poroso, fijando el exponente cuadrático. | 42 |
| 3.15. Diagrama de Ashby con los valores de módulo y densidad del PU poroso (puntos turquesa) y con el valor de módulo del PU puro (punto magenta). | 44 |
| 3.16. Módulo de Young obtenido para muestras de porosidad fija al 85 %, con nanocompósito de oro al 0; 0.08; 0.16; 0.32 y 0.64 %. | 45 |
| 3.17. Modelización de la percolación de nanopartículas, formando un filamento o línea de N_p contenidas en una muestra de 1cm de diámetro × 2 cm de largo. | 46 |
| 3.18. Modulo de Young de nanocompósitos al 0.010; 0.015; 0.020; 0.025; 0.030; 0.035; 0.040; 0.045; 0.050; 0.055; 0.060; 0.065 y 0.070 % . . | 50 |

| | |
|--|----|
| 3.19. Módulo de Young normalizado versus concentración de nanopartículas. | 51 |
| 3.20. Ajuste de la curva módulo de Young normalizado versus concentración de nanopartículas. | 52 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Poliuretano

Los polímeros son macromoléculas constituidas por varias unidades químicas llamadas monómeros. La unión de los monómeros puede dar lugar a cadenas lineales y/o cadenas ramificadas. Las distintas formas de asociación de los monómeros participan en la determinación de las propiedades del polímero y por lo tanto en su utilidad para diversas aplicaciones. [VJ] [CP] [AD]

En este trabajo el polímero en estudio es el poliuretano, la química del poliuretano se basa en la reacción de isocianatos con polioles que dan lugar a regiones segmentadas o dominios, clasificados en segmentos duros y blandos, los segmentos blandos proporcionan flexibilidad, mientras que los segmentos duros incrementan el valor del módulo de Young, actuando como un relleno de refuerzo para el polímero. La distribución de estos segmentos influye en

la morfología y en las propiedades mecánicas y térmicas que adquiere el poliuretano.[GV]

El poliuretano ha sido ampliamente utilizado como biomaterial.[DG] Los poliuretanos (PU) son uno de los grupos más populares de biomateriales para aplicaciones biomédicas debido a sus excelentes propiedades biocompatibles y mecánicas.[LN] Los poliuretanos utilizados en implantes de meniscos, huesos y ligamentos, deben presentar una estructura porosa que promueva la regeneración celular. Sin embargo, la necesidad de desarrollar un material de soporte poroso para promover la regeneración ósea reduce sus propiedades mecánicas debido a la debilidad inherente de los materiales con baja compactación. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del armazón deben ser mejoradas para que coincidan con las propiedades del material del tejido reemplazado. Dado que los polímeros sintéticos disminuyen su rigidez con el aumento de la porosidad[HL] [GL], una estrategia utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales porosos es la incorporación de nanopartículas inorgánicas, tales como fosfato de calcio, hidroxiapatita y Bioglass®, entre otros.[AA] [RJ] Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del poliuretano, algunos trabajos han incorporado algunas nanoestructuras en su composición, tales como; nanosilica [ZS], hidroxiapatita [AA], TiO₂ y nanofibras de carbono (CNFs).[SM] La mayor parte de estos trabajos establecen que la mejora de las propiedades mecánicas está relacionada con el aumento de la superficie interfacial de la nanoestructura y la fuerte interacción entre ellos.

1.2. Propiedades Mecánicas

1.2.1. Elasticidad Lineal

Los materiales al ser sometidos a una fuerza externa sufren cambios geométricos. Para una misma deformación en distintos materiales éstas fuerzas pueden ser muy diferentes. La relación que describe la deformación que sufre un material respecto a la fuerza aplicada puede ser explicada por la teoría de Robert Hooke. Esta teoría sostiene que cuando un material vuelve a su forma original luego de cesar la fuerza externa, este se encuentra en su zona elástica, pero si al cesar la fuerza el material describe una forma diferente a la original, se dice que el material sufrió una deformación plástica. [GJ]

Hooke cuantificó el efecto de la deformación sobre un material como:

$$F = kx \quad (1.1)$$

En donde x indica cuánto cambió el largo del sistema, por lo que para una muestra de largo L se tiene que $x = \Delta L$. Luego 1.1 queda:

$$F = k\Delta L \quad (1.2)$$

En donde k depende de la geometría y el tipo de material.

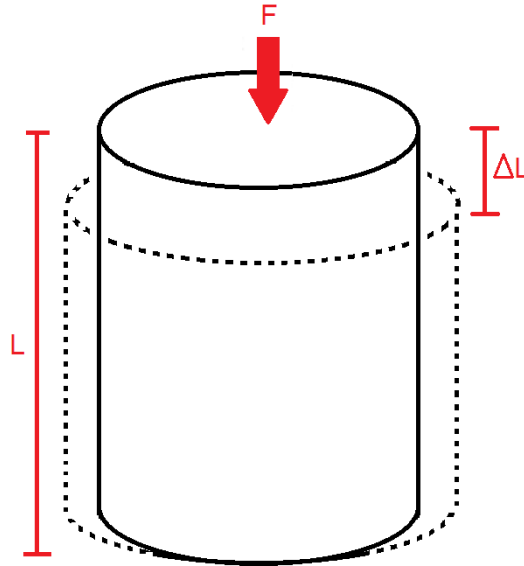


Figura 1.1: Deformación de un cilindro en compresión, la línea punteada muestra su nueva forma tras aplicarse la fuerza.

1.2.2. Esfuerzo-Deformación

El esfuerzo σ en un punto dado, es la fuerza perpendicular F que actúa en una superficie de área A de la sección transversal de la muestra.[GJ]

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.3)$$

Para un cilindro sólido de largo inicial L (figura 1.1) que se desplazó (acortó) una cantidad ΔL debido a una fuerza compresora que actúa sobre él, la deformación ϵ producida será:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (1.4)$$

Donde deformaciones pequeñas ($\leq 0.2\%$) pueden ser consideradas como lineales y reversibles.[AM]

1.2.3. Módulo de Young

De la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación, se puede extraer el módulo de Young, este entrega información sobre la rigidez del material. La representación gráfica del esfuerzo-deformación, permite obtener el valor de la pendiente en su zona lineal, la cual representa el módulo de elasticidad de Young que será constante para un mismo material.[GJ]

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta L}{L} \quad (1.5)$$

$$E = \frac{F/A}{\Delta L/L} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.6)$$

1.2.4. Esfuerzo de Fluencia

El esfuerzo de fluencia o yield strength σ_y , es el punto en que el material pasa de su zona elástica a una plástica y se calcula intersectando una recta paralela a la región lineal comenzando en un 0.2 % de deformación (figura 1.2).

1.2.5. Densidad Relativa

El PU poroso corresponde a una espuma o material polimérico, que se compone de estructuras de dos fases, en donde una fase gaseosa proveniente de un agente espumante, ya sea físico o químico, se ha dispersado a través de una matriz polimérica sólida. Los materiales poliméricos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de estructura porosa, donde se encuentran estructuras de celda

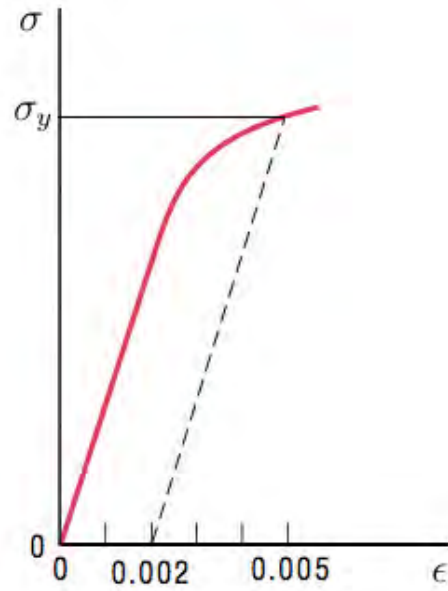


Figura 1.2: Determinación del esfuerzo de fluencia

abierta, donde las celdas o poros se encuentran interconectados y el gas puede circular libremente y estructuras de celda cerrada, donde los poros se encuentran aislados u obstruidos. Una característica importante para clasificar los materiales es su densidad, ya que ésta determinará sus propiedades y aplicaciones, para el caso de un material polimérico poroso la densidad relativa ρ_r , será la relación entre la densidad del material poroso ρ_f y el correspondiente material sólido ρ_s . [GL]

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (1.7)$$

Una de las propiedades importantes de las espumas es el módulo de Young, de acuerdo con Gibson y Ashby [GL] [OM], la variación del módulo de Young relativo con la densidad relativa para celdas abiertas esta descrita por:

$$\frac{E_f}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad (1.8)$$

Donde E_f y E_s corresponden a los módulos de Young del material poroso y del sólido respectivamente, y C_1 incluye todas las constantes geométricas de proporcionalidad.

1.2.6. Ley de Mezclas

Los materiales compuestos se obtienen a partir de dos o más componentes cuyas propiedades finales son superiores frente a las propiedades de los componentes por separado. En general, se logran combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento frente a altas temperaturas y conductividad, entre otras.

La ley de mezclas puede predecir con exactitud las propiedades de estos materiales, por ejemplo la densidad de un compuesto con secciones duras (d) y blandas (b) es:

$$\rho_c = \sum f_i \times \rho_i = f_d \times \rho_d + f_b \times \rho_b \quad (1.9)$$

Donde ρ_c es la densidad del compuesto; ρ_d es la densidad del segmento duro, ρ_b es la densidad del segmento blando y f_d, f_b son las fracciones volumétricas de cada constituyente de segmento duro y blando.

En una conformación como la de la figura 1.3 de sección dura y blanda, en donde se aplica un esfuerzo σ , en la dirección x, de acuerdo a la ecuación 1.3,

se tiene:

$$\sigma \times A = \sigma_d \times A_d + \sigma_b \times A_b \quad (1.10)$$

Si se tracciona este tipo de distribución (figura 1.3), todas las secciones duras y blandas se deforman igual, $\epsilon_d = \epsilon_b = \epsilon$, con $\sigma_d = E_d \times \epsilon$, $\sigma_b = E_b \times \epsilon$.

$$\sigma \times A = E_d \times A_d \times \epsilon + E_b \times A_b \times \epsilon \quad (1.11)$$

$$\sigma = E_d \times \frac{A_d}{A} \times \epsilon + E_b \times \frac{A_b}{A} \times \epsilon \quad (1.12)$$

Si la sección tiene área transversal uniforme A , la fracción de área será igual a la correspondiente a cada segmento f_d , f_b .

$$\sigma = (E_d \times f_d + E_b \times f_b) \times \epsilon \quad (1.13)$$

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = E_d \times f_d + E_b \times f_b \quad (1.14)$$

Luego el módulo efectivo E_e :

$$E_e = E_d \times f_d + E_b \times f_b \quad (1.15)$$

El módulo de Young para esta distribución $f_d + f_b = 1$, obedece a la ecuación:

$$E_e = \frac{(E_d + E_b)}{2} \quad (1.16)$$

En la conformación de la figura 1.3 se tiene que la sección blanda no contribuye a la rigidez del compuesto, luego se tiene un módulo efectivo máximo E_{max} :

$$E_{max} = E_d/2 \quad (1.17)$$

Si se aplica un esfuerzo σ , en la dirección x para el compuesto de la figura 1.4 este esfuerzo será el mismo en las secciones de segmento duro y blando, pero la deformación es distinta:

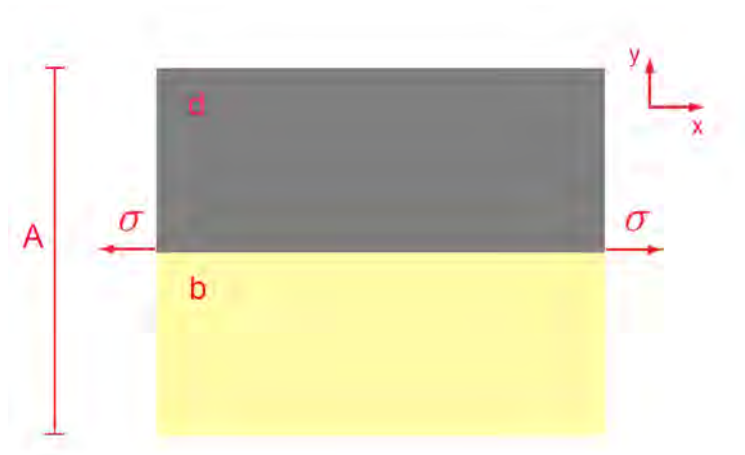


Figura 1.3: Esquema de material compuesto de sección blanda (b) y dura (d), donde el esfuerzo σ es aplicado en la dirección x.

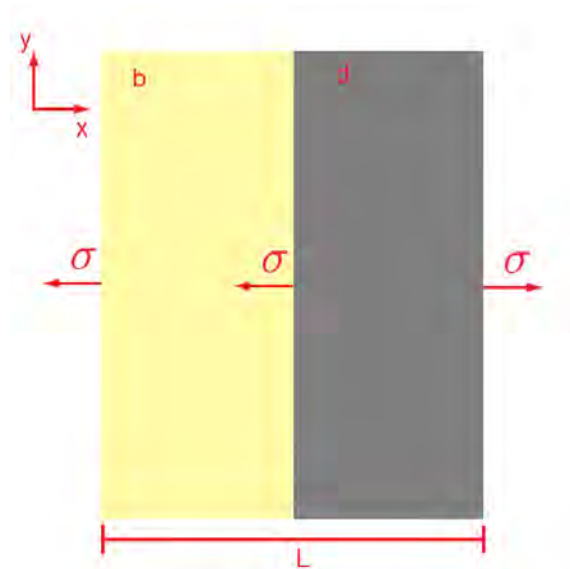


Figura 1.4: Esquema de material compuesto de sección blanda (b) y dura (d), donde el esfuerzo σ es aplicado en la dirección x.

$$L \times \epsilon = \Delta L \quad (1.18)$$

$$L \times \epsilon = \Delta L_b + \Delta L_d \quad (1.19)$$

$$L \times \epsilon = \epsilon_b \times L_b + \epsilon_d \times L_d \quad (1.20)$$

Si se considera que el compuesto tiene una mitad de sección dura y otra blanda, a diferencia de la conformación anterior (donde se promedia el esfuerzo), en este caso se promedia la deformación:

$$L \times \epsilon = \epsilon_b \times \frac{L}{2} + \epsilon_d \times \frac{L}{2} \quad (1.21)$$

$$\epsilon = \frac{\epsilon_b + \epsilon_d}{2} \quad (1.22)$$

$$\frac{\sigma}{E_e} = \left(\frac{\sigma}{E_b} + \frac{\sigma}{E_d} \right) \times \frac{1}{2} \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{E_e} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{E_b} + \frac{1}{E_d} \right) \quad (1.24)$$

En la conformación de la figura 1.4, donde domina la sección blanda, el módulo de Young está dado por esa sección. Luego el módulo de Young efectivo mínimo E_{min} es:

$$E_{min} = 2E_b \quad (1.25)$$

Luego el módulo efectivo E_e estaría acotado por:

$$E_B < \frac{2E_B}{(1 + \frac{E_B}{E_D})} < E_e < \frac{E_B + E_D}{2} < E_D \quad (1.26)$$

Cuando la ley de mezclas no logra explicar el comportamiento de un material compuesto, al cual se le añade una baja concentración de elementos duros, este proceso podría ser descrito mediante la teoría de la percolación.

1.2.7. Teoría de la Percolación

La teoría de la percolación fue descrita en el año 1956 por Broadbent y Hammersley. Los autores consideraron el proceso percolativo como un fluido hipotético que se esparce a través de un medio desordenado, formando un camino percolante.

Esta teoría puede ser utilizada para describir cambios de fase geométricos en una matriz polimérica, la figura 1.5 a) representa los segmentos duros y blandos en un polímero, la figura 1.5 b) representa la misma cantidad de segmentos duros que en a), interconectados y ordenados formando microdominios producto de un proceso percolativo.

En una mezcla homogénea de dos componentes, de segmentos duros y blandos, el límite de percolación es la cantidad mínima de segmento duro que se debe agregar para formar un camino que conecte los lados opuestos de un dominio. Cuando un sistema compuesto está cerca del límite de percolación, las propiedades mecánicas pueden verse incrementadas siguiendo la ley de potencia:

$$(p - p_c)^t \quad (1.27)$$

Donde p es la concentración de la componente de segmentos duros, p_c es la concentración en el límite de percolación y el exponente t es positivo y depende de las dimensiones espaciales. Para probar cuantitativamente la predicción de la teoría de la percolación, se pueden restar el módulo de Young E medido por compresión del nanocompósito de PU y el módulo extrapolado E_b de los tres primeros puntos de datos previamente normalizados. Dando como resultado el módulo corregido $E_c = E - E_b$, que se ajusta a la siguiente ley de potencia.[HW]

$$E_c = E_0(f - f_0)^\tau \quad (1.28)$$

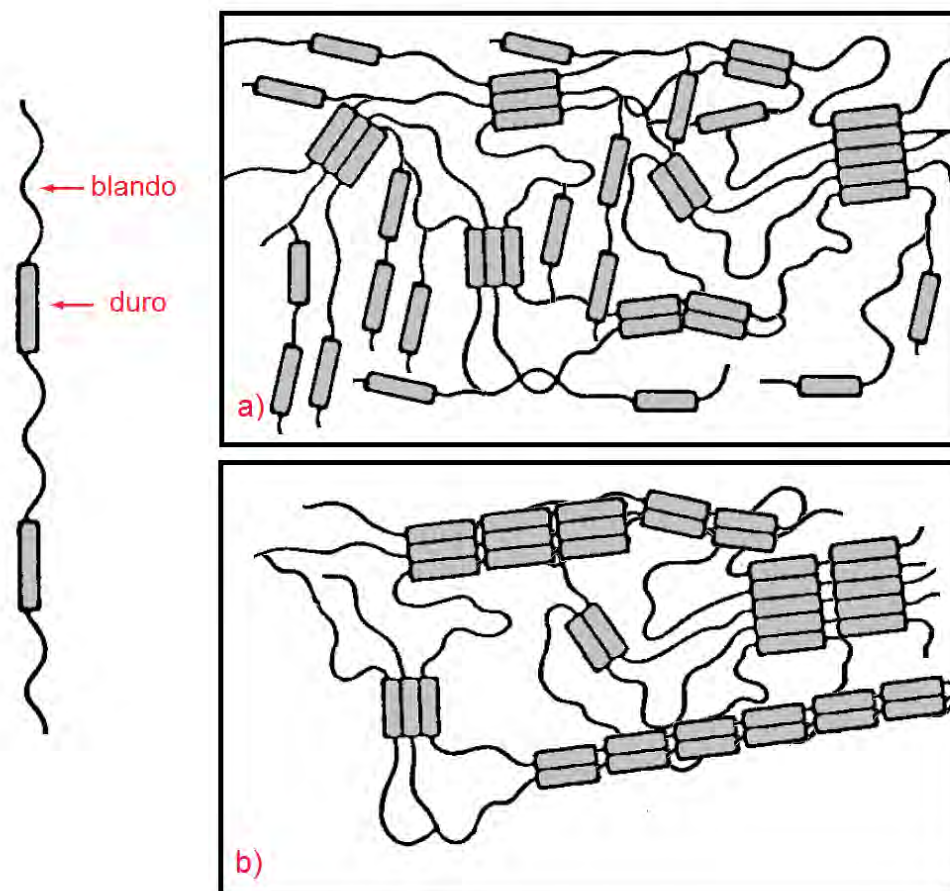


Figura 1.5: a) Esquema de los segmentos duros y blandos desordenados en el polímero, b) Esquema de segmentos duros alineados formando dominios.

Donde E_0 es una constante prefactora, f la fracción de nanopartículas, f_0 el umbral de percolación y τ el exponente elástico de percolación.[BS]

1.3. Hipótesis

1.3.1. Hipótesis 1

La presencia de nanopartículas de oro en matrices de poliuretano inducirá un aumento en el valor de rigidez, asociado a un reordenamiento de los segmentos duros del polímero (transición de fase, percolación de segmentos duros).

1.3.2. Hipótesis 2

La adición de nanopartículas de oro a la matriz de poliuretano colaborará en el aumento de rigidez del material compuesto (Ley de mezclas, percolación de nanopartículas).

1.4. Objetivos de la tesis

1.4.1. Objetivo general

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia de las nanopartículas de oro en la rigidez del poliuretano poroso.

1.4.2. Objetivos específicos

- Elaborar muestras de PU sólido y PU poroso.
- Sintetizar nanopartículas de oro e incorporarlas en matrices porosas de PU.
- Caracterizar morfológicamente las muestras de PU poroso y PU con nanopartículas.
- Evaluar las propiedades térmicas de PU poroso y PU con nanopartículas.
- Graduar la porosidad de PU y estudiar la interconexión de poros dentro de la matriz polimérica.
- Estudiar las propiedades mecánicas del PU y PU con nanopartículas.
- Encontrar un modelo que permita describir la transición de fase influenciado por la presencia de nanopartículas.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1. Materiales para la fabricación de las muestras

Los materiales utilizados en la fabricación de muestras fueron policaprolactona diol (PCL) con peso molecular de 530 Da, 1,4 butanodiol y 1,6 hexametil diisocianato con peso molecular de 168,9 g/mol, dimetil sulfoxido (DMSO), nitrato de plata, citrato de sodio, adenina, ácido ascórbico, y carbonato de potasio, tetracloroaurato de hidrógeno(III) trihidrato (HAuCl_4), tetrahidrobórato sódico, y gelatina, todos obtenidos desde Sigma-Aldrich.

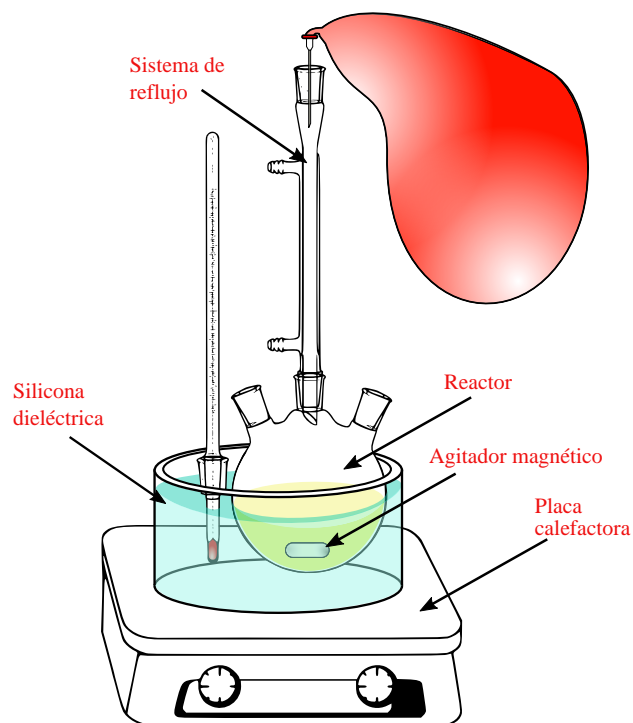


Figura 2.1: Esquema del montaje utilizado para la polimerización.

2.2. Síntesis del polímero

La síntesis del polímero se llevó a cabo en un reactor con sistema de reflujo a 80°C , en ambiente de nitrógeno (figura 2.1). Se utilizaron tres monómeros; 11,5 g de policaprolactona (PCL) se mezclaron con 25 g de hexametil diisocianato (HMDI) durante cuatro horas bajo atmósfera de nitrógeno, obteniendo un pre polímero. Posteriormente bajo agitación se agrega 1g de butanodiol (BDO), para obtener el polímero final después de 72 horas de reacción.

2.3. Preparación del PU tipo andamio

Para preparar las muestras porosas se utilizó la técnica de lixiviación salina, para ello se mezcló 0,93 g del polímero con 1,5 ml de dimetilsulfoxido (DMSO) a 70°C, luego se añadió 100 μ l de agua destilada bajo agitación, finalmente se adicionaron distintas cantidades de NaCl tamizado (20-300 μ m) a fin de obtener distintas porosidades. La mezcla se vertió en un molde de teflón (PTFE) de geometría cilíndrica y se refrigeró a -18°C por 24 horas, luego de desmoldar se iniciaron sucesivos lavados en una solución de agua-etanol al 30 % hasta disolver los cristales de sal presentes en las muestras, finalmente se dejó secar a temperatura ambiente.

2.4. Síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con gelatina

Para fabricar las nanopartículas de oro (NpAu), se realizó una síntesis previa de nanopartículas de plata mediante la reducción de AgNO_3 con NaBH_4 , obteniendo nanopartículas pequeñas con tamaño promedio de 4 nm las cuales actúan como semillas o centro de nucleación, de esta forma la reducción química de una sal de oro hará que cada átomo de oro se deposite alrededor de la nanopartícula de plata hasta formar una nanopartícula de oro. Paralelamente se preparó una solución precursora de $\text{HAuCl}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$, agregando sobre esta 50 ml de DMSO, 8 ml de gelatina, 2 ml de suspensión de nanopartículas de plata y 8 ml de solución de ácido ascórbico como agente reductor.

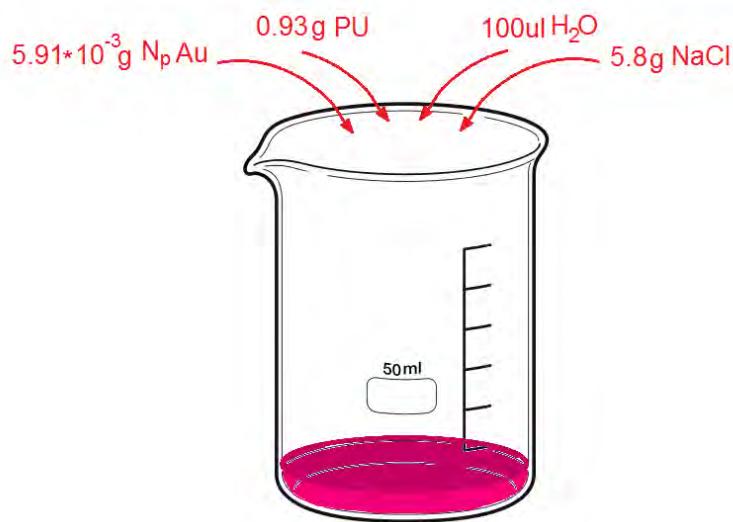


Figura 2.2: Preparación de nanocompuesto a porosidad 85 % y 0.64 % de nanopartículas. Se mezcló 0.93 g de PU con 5.91×10^{-3} g de nanopartículas de oro en 1.5 ml de solución, 100 μ l de H₂O y 5.8 g de NaCl.

2.5. Preparación del nanocompuesto tipo andamio con 85 % de porosidad

Los nanocompuestos fueron elaborados disolviendo 0,93 g de polímero a 70°C en 1,5 ml de nanopartículas de oro en solvente, luego se añadió 100 μ l de agua destilada bajo agitación, finalmente se adicionó 5,8 g de NaCl, la mezcla fue calentada y agitada hasta la completa disolución del polímero, en la figura 2.2 se observan las proporciones para el nanocompuesto PU-Au0.64. Se elaboraron nanocompuestos con 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,16; 0,32 y 0,64 % en peso de NpAu por cada 100 g de polímero.

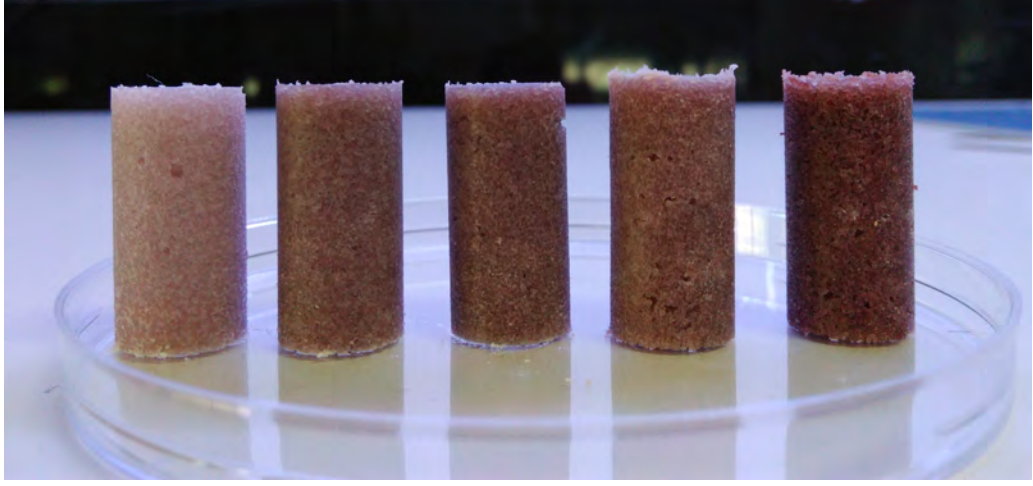


Figura 2.3: Muestras de Nanocompósito recién desmoldados con distinto porcentaje de nanopartículas, de izquierda a derecha del 0.015, 0.045, 0.055, 0.065 y 0.32 %. Luego de que se evapora el solvente se forma la muestra.

2.6. Densidad y Porosidad de las muestras

Con el objetivo de asegurar la completa remoción de los cristales de sal en las muestras (luego de lavados sucesivos), se midió la porosidad efectiva y la porosidad por el método de Arquímedes a fin de comparar los valores obtenidos. La densidad de PU poroso ρ_f es:

$$\rho_f = \frac{P}{V} \quad (2.1)$$

Donde P es el peso y V el volumen de la muestra. La porosidad efectiva ε_{ef} está representada por la ecuación 2.2, donde ρ_s es la densidad del PU puro, cuyo valor es 1g/cm³.

$$\varepsilon_{ef} = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.2)$$

Un método sensible para saber si los poros están abiertos o cerrados, es el método de Arquímedes ε_{arq} , este consiste en sumergir en etanol cada muestra, se utilizó este solvente ya que penetra fácilmente en los poros y no disuelve el



Figura 2.4: Método de Arquímedes para obtener la porosidad de las muestras

polímero, en dónde V_1 es el volumen inicial de etanol, V_2 es el volumen con el cilindro incorporado y V_3 es el volumen residual final luego de remover el cilindro impregnado de etanol, como se observa en el diagrama de la figura 2.4.[ZR]

$$\varepsilon_{arq} = \frac{(V_1 - V_3)}{(V_2 - V_3)} \quad (2.3)$$

Estos dos métodos ε_{efec} y ε_{arq} para medir porosidad deben ser equivalentes, salvo que los poros estén cerrados. Más adelante en la sección 3.1 se hace la comparación entre ambos métodos.

2.7. Caracterización Morfológica

Las nanopartículas de oro fueron caracterizadas por un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips Tecnai 12, mientras que los nanocompuestos de PU fueron caracterizados por (SEM) VEGA3 TESCAN, previamente recubiertos

por una película delgada de Pt/Pd.

2.8. Caracterización Térmica

La evaluación de las propiedades térmicas de las muestras se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido, con un calorímetro modelo Q20 (DSC) marca TA Instruments fue utilizado para la evaluación de las características térmicas de las muestras. Las mediciones se llevaron a cabo bajo flujo de nitrógeno a una velocidad de calentamiento constante de 10°C / min en un rango de temperatura de -50 a 700°C.

2.9. Test Mecánico de compresión

2.9.1. Resistencia de un material

La resistencia σ_M corresponde al máximo esfuerzo que soporta un material, este permitirá diferenciar un material fuerte de uno débil. En el esquema de la figura 2.5 se ilustra la curva esfuerzo-deformación para dos materiales diferentes a y b , la resistencia máxima en el material a , ocurre cuándo este se fractura, no así en el material b , el cual falla después de alcanzar su máxima resistencia.

Cuándo se realiza un test de compresión muchas veces se produce una falla por pandeo a una fuerza crítica F_C , esta fuerza crítica de pandeo está

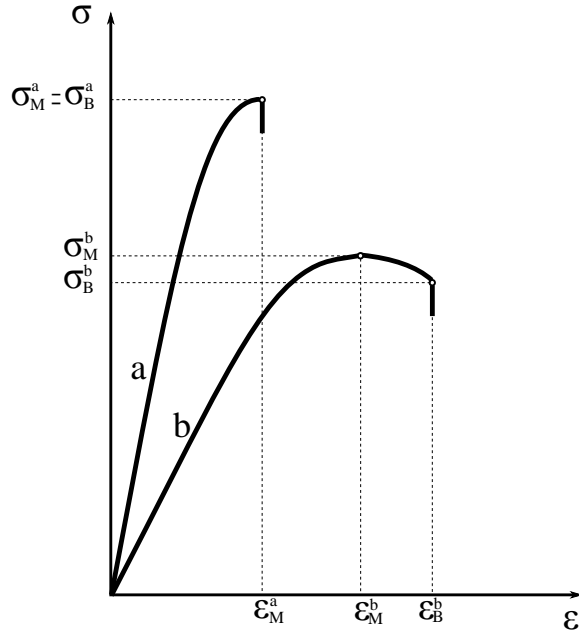


Figura 2.5: Esquema de la curva de esfuerzo-deformación de dos materiales a y b que describen comportamientos distintos.

representada por:

$$F_C = \pi^2 \frac{EI}{L^2} \quad (2.4)$$

En dónde $I = \pi R^4/4$ es el momento de inercia para una sección circular de un cilindro. La fuerza crítica de falla de la muestra viene dada por:

$$F_M = \sigma_M A \quad (2.5)$$

Dónde es necesario que $F_C > F_M$ para que se pueda observar el comportamiento completo de la curva esfuerzo-deformación y la muestra no sufra una deformación de pandeo durante el ensayo de compresión, por lo que de las ecuaciones 2.4 y 2.5 se tiene:

$$\frac{E}{\sigma_M} > \frac{AL^2}{\pi^2 I} = \frac{4L^2}{\pi^2 R^2} \quad (2.6)$$

Antes de comprimir las muestras, estas fueron rectificadas, para asegurar que estuvieran niveladas y que la medición se realizara de forma correcta. Los test

mecánicos fueron llevados a cabo con una Instron modelo 3365 (figura 2.6), la que tiene una celda de carga de 5 kN, a esta se le adaptaron unos platos compresores de acero inoxidable de 56 mm de diámetro con anillos concéntricos para asegurar que las muestras estuvieran bien posicionadas entre los platos. Los test se realizaron guiándose por el ASTM D695-10 el cual indica que los ensayos deben realizarse a una velocidad de 1.3 ± 0.3 mm/s, e indica que el largo L de las muestras es dos veces el diámetro D. Específicamente $L=25.4$ mm y $D=12.7$ mm. Esta proporción puede ser restrictiva para algunos materiales en caso de que la muestra se pandee antes de llegar al esfuerzo de fluencia σ_M del material, para ver esto se debe tener en cuenta la fuerza crítica de pandeo y la fuerza crítica de falla, reemplazando el largo y el radio de la muestra en la ecuación 2.6 se tiene:

$$\frac{E}{\sigma_M} > 1.6 \quad (2.7)$$

Para la mayor parte de los polímeros $E \gg \sigma_M$ por tanto la ecuación 2.7 se satisface.

Se debe tener en cuenta que la Instron tiene una celda de carga de 5kN o 500kgf, por lo que para muestras con las dimensiones que sugiere el ASTM D695-10, se puede ejercer un esfuerzo máximo de:

$$\frac{F}{A} = \frac{5 \times 10^3 \text{N}}{\pi(12.7 \times 10^{-3} \text{m})^2/4} = 3.9 \times 10^7 \text{Pa} = 39 \text{MPa} \quad (2.8)$$

Luego para estos materiales se puede medir hasta $\sigma_M < 39 \text{MPa}$.

Si se disminuye el tamaño de la muestra a comprimir, manteniendo la razón de aspecto $D/L=1/2$ se puede reducir la carga necesaria para llegar a los valores de esfuerzo de fluencia del material. La comunidad de biomecánica recomienda utilizar muestras de geometría cilíndrica con valores $L=10$ mm y $D=5$ mm.[AY] Lo

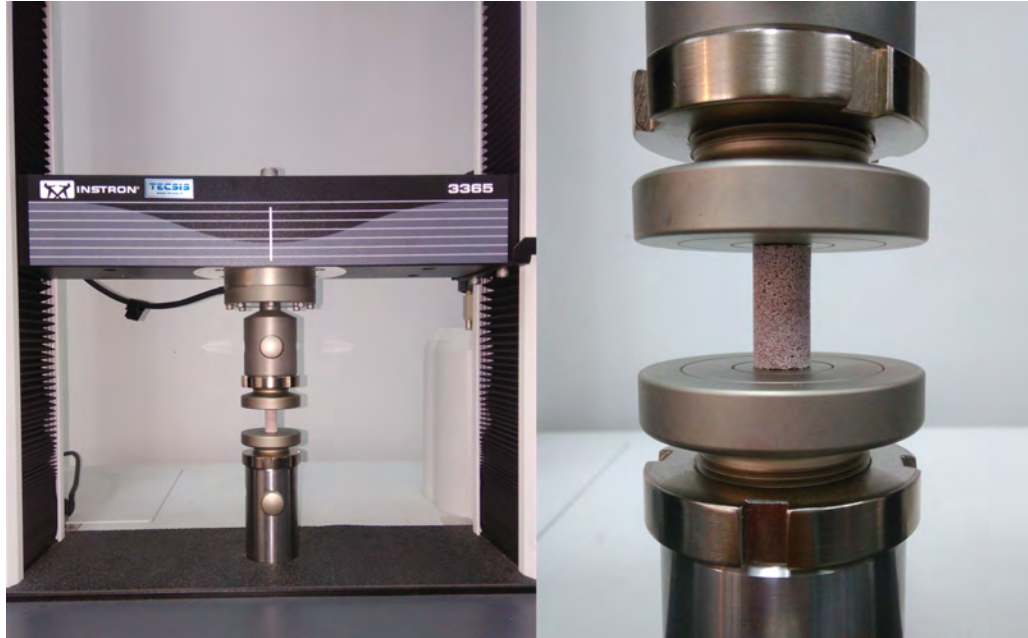


Figura 2.6: Máquina de compresión Instron modelo 3365, con celda de carga de 5KN.

que permite a la máquina llegar a un esfuerzo máximo de:

$$\frac{F}{A} = \frac{5 \times 10^3 N}{\pi(5 \times 10^{-3} m)^2 / 4} = 250 \times 10^6 Pa = 250 MPa \quad (2.9)$$

Un diagrama de Ashby permite relacionar propiedades como el esfuerzo y la rigidez de un material, permitiendo dar una representación visual de una aproximación a una familia de materiales. Como se obtuvo que el esfuerzo máximo para muestras de geometría cilíndricas descritas anteriormente será inferior a 39 MPa, para una celda de carga de 5kN o 500kgf, se puede observar en el diagrama Ashby de la figura 2.7, que los materiales que pueden ser comprimidos son justamente poliuretanos y espumas, por lo que se podrán comprimir sin inconveniente las muestras de PU.

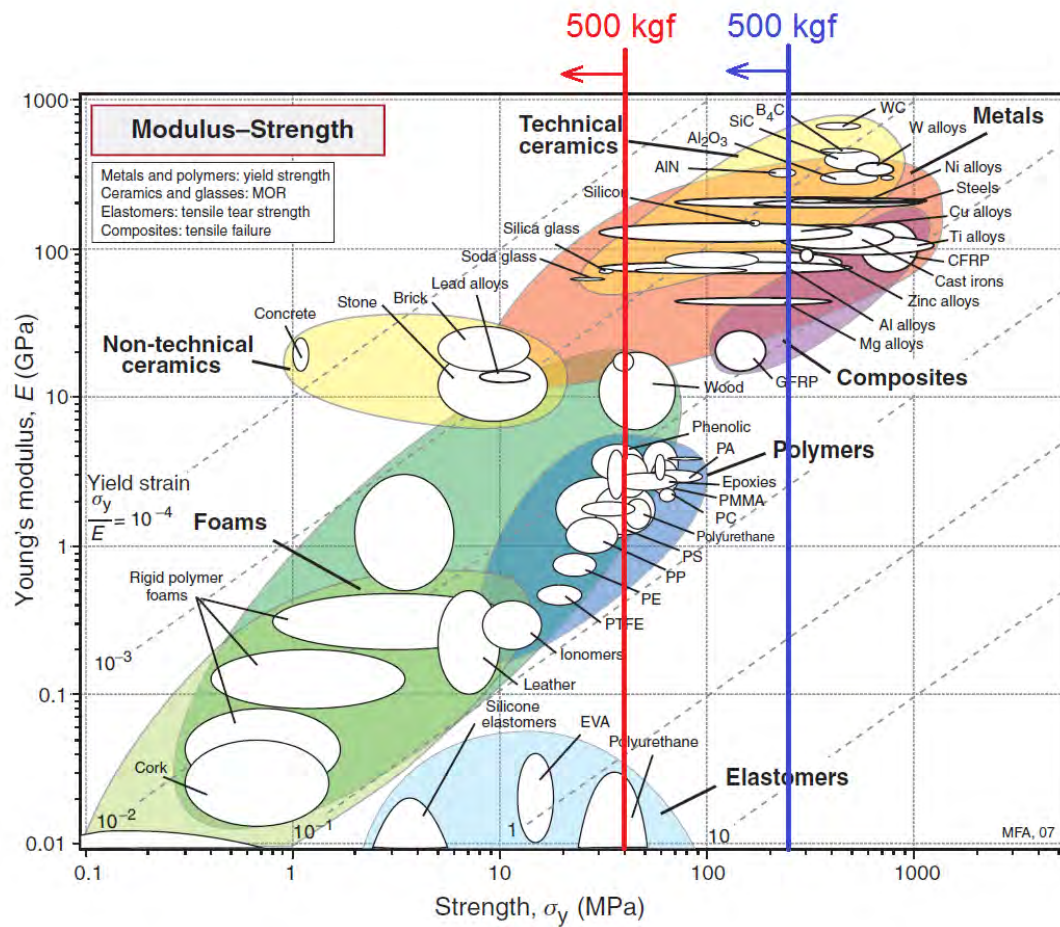


Figura 2.7: Diagrama de Ashby, dónde a la izquierda de la línea vertical roja se muestran los materiales posibles a comprimir, para muestras de geometría cilíndrica con dimensiones $L = 25.4$ mm y $D = 12.7$ mm, y a la izquierda de la línea vertical azul los materiales posibles a comprimir para muestras de $L = 10$ mm y $D = 5$ mm.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Porosidad y densidad de PU tipo andamio

Con el objetivo de conocer la morfología porosa de las muestras, se midió la porosidad de estas, de acuerdo a las ecuaciones 2.3 y 2.2, obteniendo el gráfico de la figura 3.1, se observan los valores de porosidad ε , obtenidas mediante Arquímedes y porosidad efectiva, se tiene que a menor cantidad de poros, los valores de porosidad difieren más entre ambos métodos, aún cuando se realizó un mayor número de lavados respecto al resto de las muestras. Es probable que algunos cristales de sal hayan quedado atrapados en el interior de poros cerrados (sin interconexión). Es por esto que las muestras de nanocompósito se fabricaron con porosidad fija de 85 %.

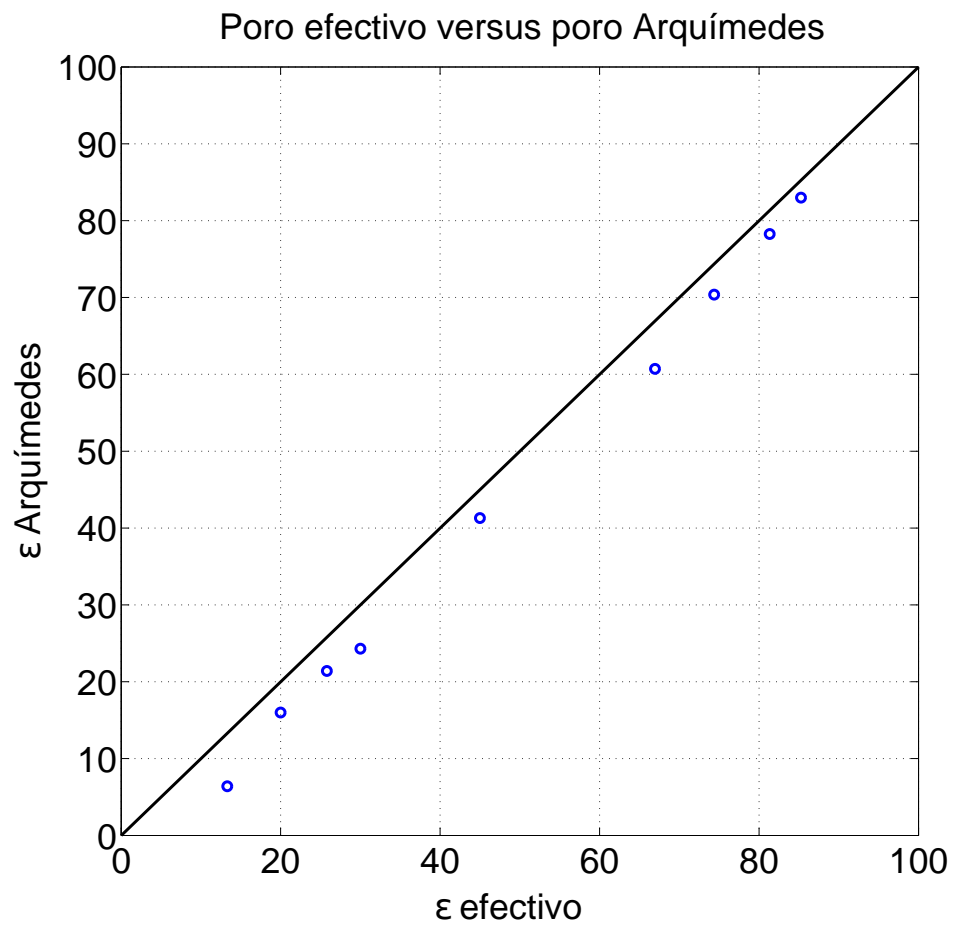


Figura 3.1: Valores de porosidad de PU poroso, mediante método de Arquímedes y densidad efectiva.

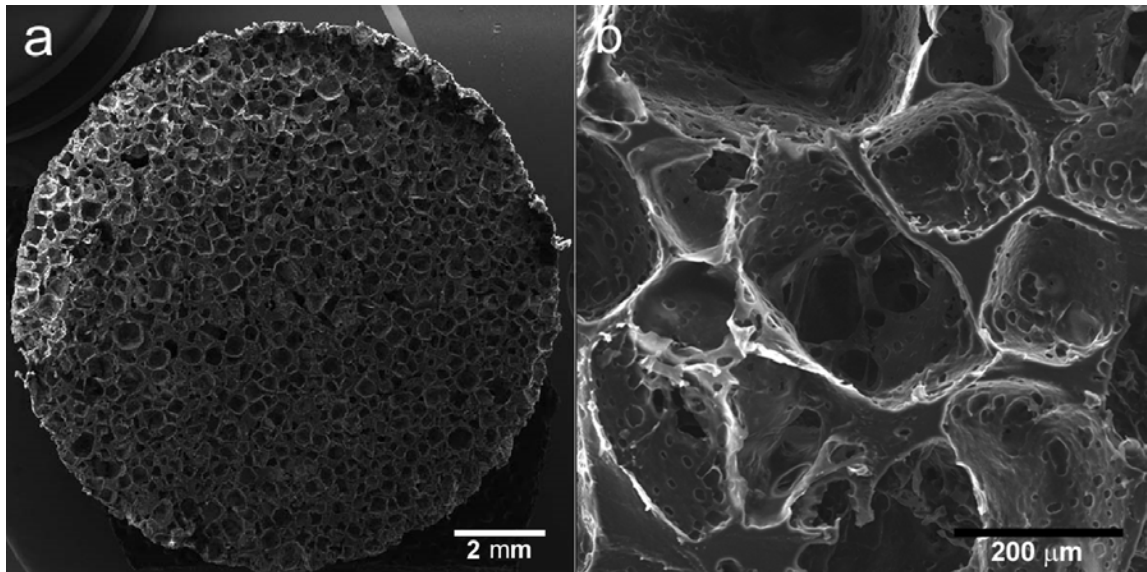


Figura 3.2: a) Sección transversal de una muestra de dimensiones 10mm×20mm de diámetro y largo, de PU poroso sin nanopartículas , b) Microporos interconectados de PU.

3.2. Morfología

Se prepararon muestras con un 85 % de porosidad tanto de poliuretano (PU) y poliuretano con nanopartículas de oro (nanocompósito), con porcentajes en peso de 0.08, 0.16, 0.32 y 0.64 %, correspondientes a PU-Au0.08, PU-Au0.16, PU-Au0.32, PU-Au0.64, respectivamente.

La caracterización morfológica de las muestras, asociada a la porosidad y tamaño de poro, se realizó mediante microscopia de barrido electrónico (SEM). La Figura 3.2.a) muestra una imagen SEM de la sección transversal de PU, mientras que en la Figura 3.2.b) se observa en detalle la presencia de microporos interconectados de diámetro 20-300 μm .

La suspensión de nanopartículas de oro, previo a su incorporación en el

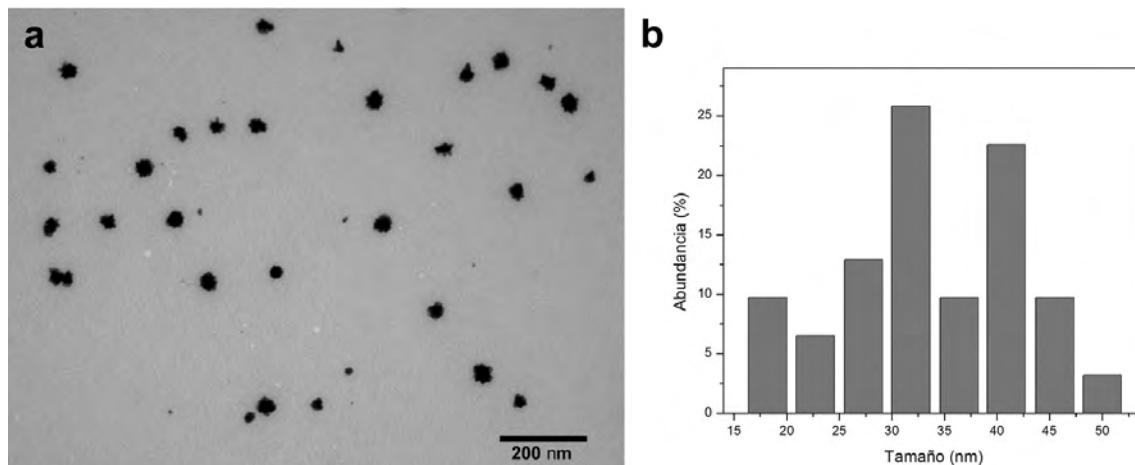


Figura 3.3: a) Imagen TEM de nanopartículas de oro estabilizadas con gelatina, b) Histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de oro.

polímero fue caracterizada mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM). La Figura 3.3.a) muestra nanopartículas de oro altamente monodispersas con morfología tipo erizo, con una estrecha distribución de tamaños entre 17 a 50 nm, y una media de 33 nm.

Con el fin de observar y confirmar la presencia de nanopartículas de oro en el polímero, se obtuvieron imágenes SEM del nanocompuesto. La Figura 3.4.a) muestra la estructura porosa de un nanocompuesto. La presencia de nanopartículas se observa en detalle en la Figura 3.4.b), donde el tamaño de estas es mayor respecto al observado en la figura 3.3.a) asociado a un fenómeno de aglomeración de nanopartículas en la matriz polimérica.

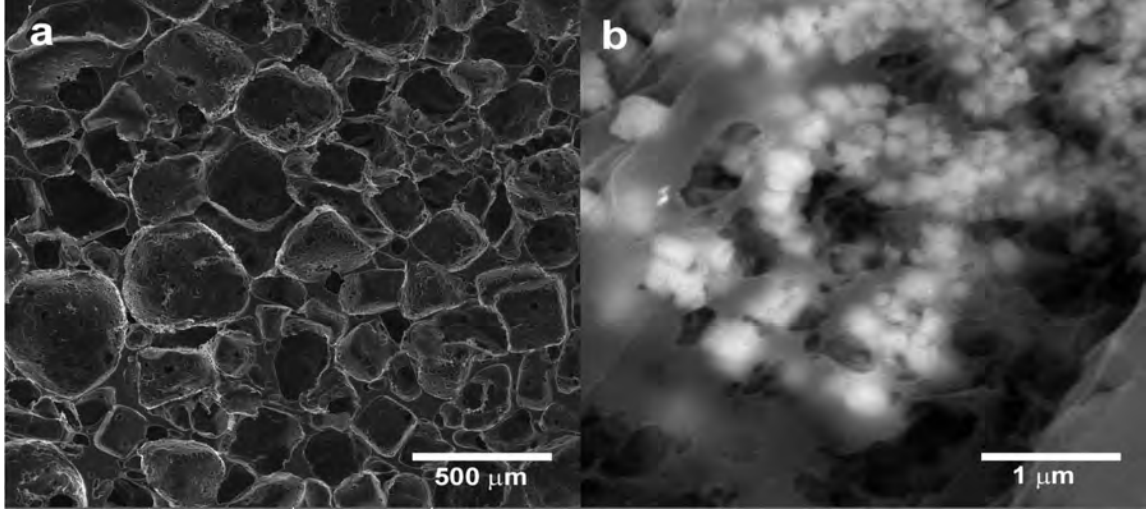


Figura 3.4: a) Imagen SEM de nanocompósito a base de poliuretano, de una muestra de dimensiones 10mm×20mm de diámetro y largo, con 85 % de porosidad y nanopartículas de oro al 0.64 %, b) cluster de nanopartículas en el nanocompósito.

3.2.1. Cálculo de distancia entre nanopartículas

Se calculó la distancia d entre nanopartículas suponiendo que estaban homogéneamente distribuidas en el polímero, utilizando la media 33 nm como diámetro de las Np obtenida del histograma de las imágenes TEM de la figura 3.3. La distancia entre nanopartículas está representada por la ecuación:

$$d = \left(\frac{M_T \times \rho_{Np} \times V_{Np}}{\rho_{PU} \times M_{Np}} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Dónde $M_T = 0.93\text{g}$ es la masa total en una muestra, $M_{Np} = 5.91 \times 10^{-3}\text{g}$ es la masa de nanopartículas contenidas en una muestra de compuesto PU-Au0.64, V_{Np} es el volumen de una nanopartícula, $\rho_{Np} = 19.3\text{g/cm}^3$ es la densidad del oro

y $\rho_{PU} = 1\text{g/cm}^3$ es la densidad del PU.

$$d = \left(\frac{0.93\text{g} \times 19.3\text{g/cm}^3 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (16.5 \times 10^{-7}\text{cm})^3}{1\text{g/cm}^3 \times 5.91 \times 10^{-3}\text{g}} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

$$d = 3.85 \times 10^{-5}\text{cm} = 385\text{nm} \quad (3.3)$$

Si la distribución de nanopartículas fuera homogénea debería tener una distancia de 385nm, sin embargo las imágenes SEM de la figura 3.4 muestran clusters, entonces demuestra que no están homogéneamente distribuidas.

3.3. Análisis térmico

Se evaluaron las propiedades térmicas de las muestras de PU y PU con distintas cantidades de nanopartículas. Estas fueron analizadas a través de termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Figura 3.5 se muestran los termogramas obtenidos para PU y nanocompósito con 0,08; 0,16; 0,32; 0,64 % en peso de nanopartículas de oro, mostrando tres endotermas asociadas a los segmentos duros del polímero, en el rango de 60-80°C, 120-190°C y sobre 200°C. La primera endoterma corresponde a segmentos duros de corto rango, la segunda a segmentos duros de largo rango y la tercera a los dominios microcristalinos. [HT]

Se observa que los nanocompósitos al 0.16, 0.32 y 0.64 % presentan dos endotermas bien definidas entre 30-130°C y 230-280°C, en ausencia de endotermas asociadas a segmentos duros de largo rango. Además se observa un ligero aumento del área bajo la curva para la endoterma en 230-280°C

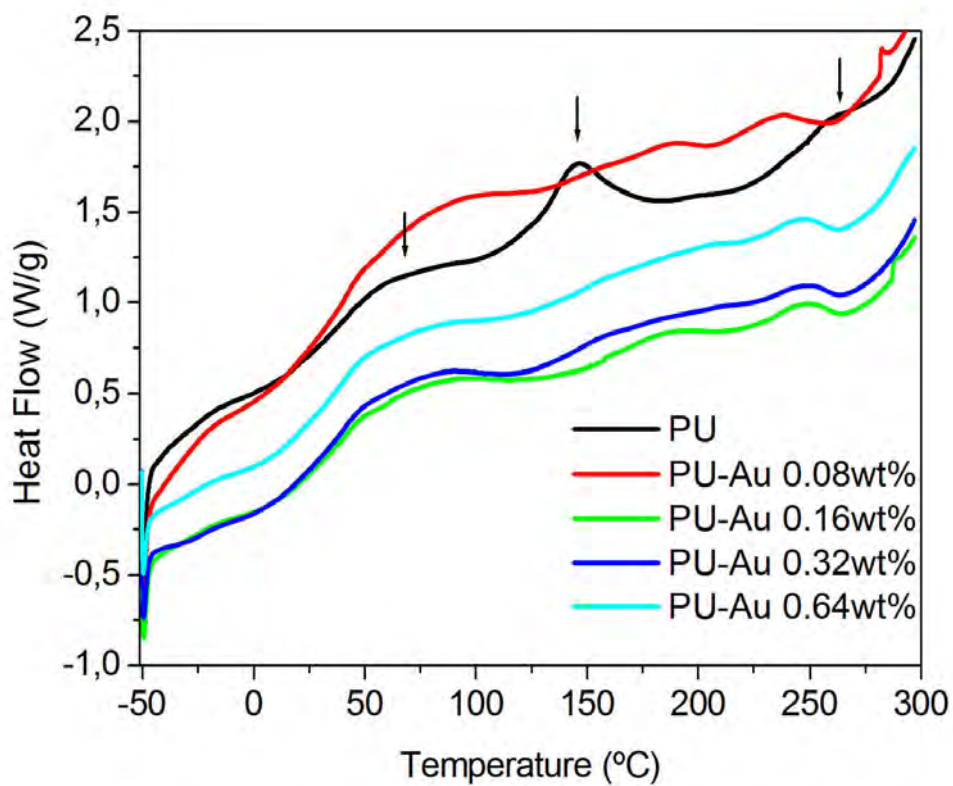


Figura 3.5: Termogramas DSC de PU; PU-Au 0,08; PU-Au 0,16; PU-Au 0,32; PU-Au 0,64.

para PU-Au0.64, respecto a PU, lo cual indicaría un aumento de los dominios microcristalinos del polímero. Este resultado sugeriría un cambio de transición de fase por efecto de la adición de nanopartículas.

3.4. Microcristales del PU

Mediante microscopía de fuerza atómica se realizó un seguimiento en el ordenamiento de los segmentos duros influenciados por la presencia de las nanopartículas en el poliuretano. En la Figura 3.6 se observan imágenes en modo topográfico (figura 3.6.a-e) y en modo fase (figura 3.6.f-j). La primera fila muestra información acerca de las características superficiales de la muestra, mientras que las imágenes en modo fase permiten observar la presencia de segmentos duros (zonas claras) y segmentos blandos (zonas oscuras) [HS]. En las imágenes en fase para PU (figura 3.6.f) se observa la presencia de grandes zonas oscuras de segmento blando, las cuales se reordenan en presencia de las nanopartículas, provocando una transición de fase entre los distintos segmentos. Se debe tener en cuenta que si bien la cantidad de segmentos duros y blandos en el poliuretano es el mismo para todas las muestras, y por lo tanto no existe un aumento o disminución de estos, entonces el efecto de reordenamiento provocaría un aumento de la región interfacial entre segmentos duros y blandos, lo que se traduce en la formación de islas de segmento duro asociado a los dominios microcristalinos, tal como se observa en las imágenes de PU-Au 0,32 y PU-Au 0,64.

Por lo tanto lo anterior sugiere que las nanopartículas de oro, actuarían como centros de nucleación en la formación de un mayor número de dominios microcristalinos de segmento duro, es sabido que la fuerza motora para la formación de dominios duros es la fuerte interacción intermolecular entre los grupos uretanos, los cuales son capaces de formar puente de hidrógeno inter-uretano. Considerando que las nanopartículas de oro son estabilizadas con gelatina, es probable que los grupos amidas presentes en la gelatina formen puentes de hidrógeno con los grupos uretanos del polímero. Esta interacción

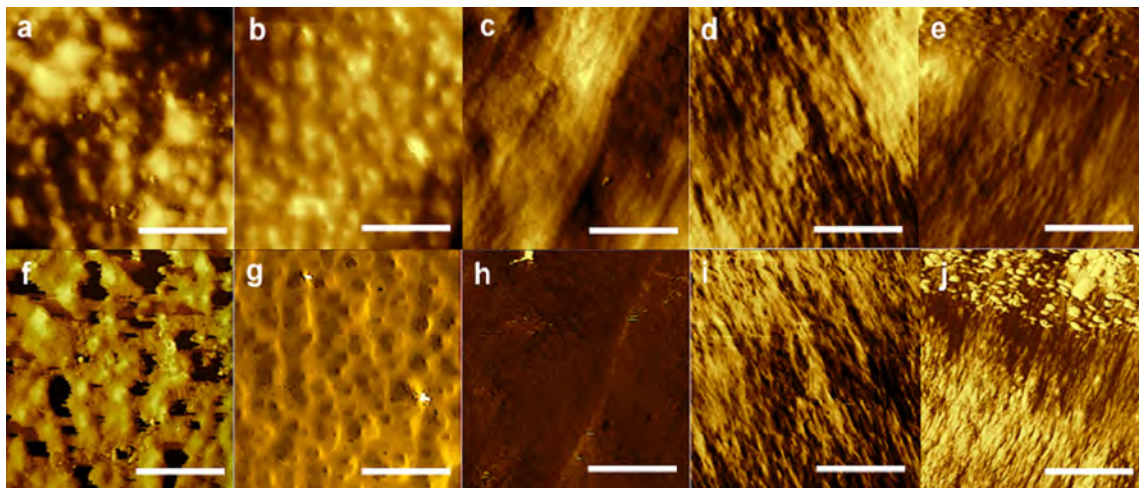


Figura 3.6: Imágenes AFM en modo topográfico (fila superior) y modo fase (fila inferior), (a,f) PU; (b,g) PU-Au 0,08; (c,h) PU-Au 0,16; (d,i) PU-Au 0,32; (e,j) PU-Au 0,64. En una escala de $2\mu\text{m}$.

facilita que los segmentos duros se plieguen y orienten alrededor de la nanopartículas, promoviendo así la formación de dominios microcristalinos.

3.5. Validación del método de compresión

Previo a la evaluación mecánica de las muestras de PU, se realizaron ensayos de compresión de teflón (PTFE), ya que es un material conocido y se encuentra tabulado, esto a modo de rectificar que las mediciones con la INSTRON fueran confiables, las muestras utilizadas fueron cilindros de teflón de 20mm de largo por 10mm de diámetro, los test se llevaron a cabo comprimiendo con un criterio del 30% del largo de la muestra, para no sobrepasar el máximo de la celda de carga de la máquina, estos ensayos permitieron medir la fuerza y extensión aplicados a las muestras y mediante el software Matlab®, se pudo obtener el

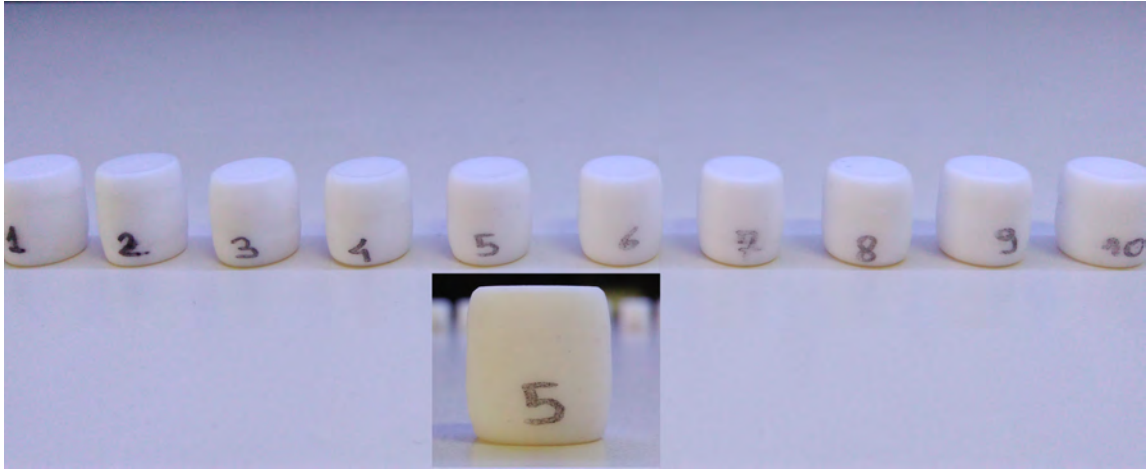


Figura 3.7: Cilindros de PTFE comprimidos al 30 % de su largo.

gráfico esfuerzo-deformación para extraer el módulo de Young de la zona lineal y el esfuerzo de fluencia.

El módulo de Young del teflón tabulado se encuentra entre los 0.392 - 2.25 GPa, y el esfuerzo de fluencia entre 0.862 - 41.4 MPa.[PTFE] En la figura 3.8 se muestran los gráficos esfuerzo-deformación del PTFE, los puntos rojos indican la zona lineal considerada en la obtención del módulo de Young, esta fue entre el 0.2 % y 0.4 % de deformación, los valores fueron $E = 445.088, 430.274, 430.259(\pm 0.003) \text{ MPa}, 442.370, 431.885, 435.001(\pm 0.005) \text{ MPa}, 434.947, 428.256, 425.328(\pm 0.002) \text{ MPa}, 433.358 \pm 0.004 \text{ MPa}$, el valor promedio de este fue $E = 433 \pm 6 \text{ MPa}$, y el esfuerzo de fluencia se calculó intersectando una recta paralela a la región lineal comenzando en $\epsilon = 0.2\%$, como se indica en la figura 3.9 para cada curva, obteniendo $\sigma_y = 5.52, 5.87, 5.54, 5.40, 5.37, 5.48, 5.34, 5.45, 5.54, 5.38 \text{ MPa}$, con valor promedio $\sigma_y = 5.49(\pm 0.15) \text{ MPa}$, valores que son consistentes entre si.

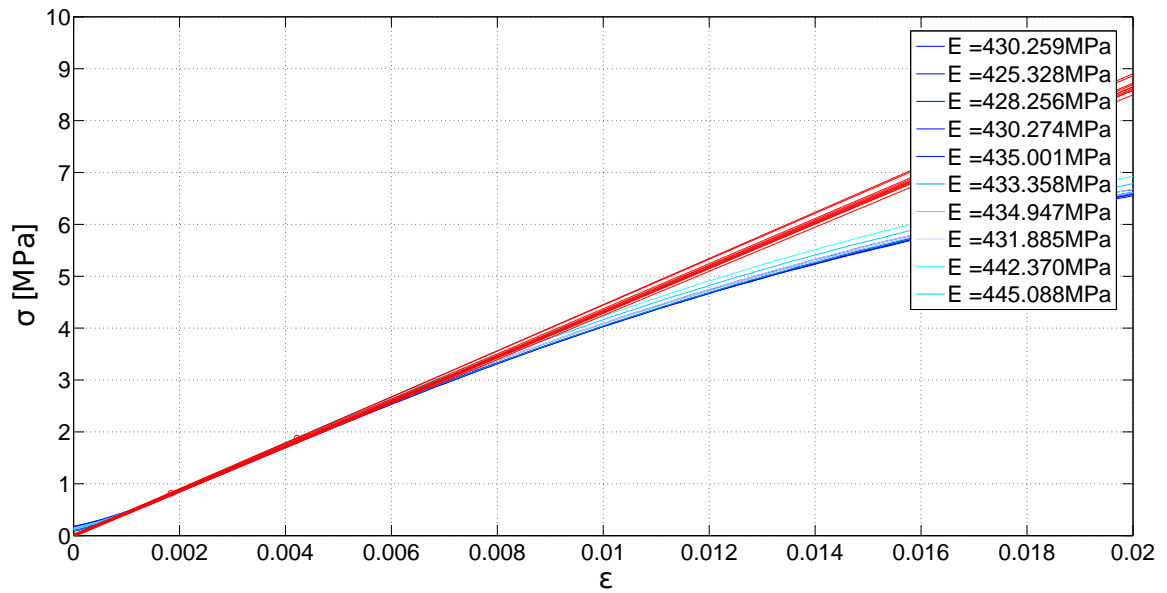


Figura 3.8: Módulo de Young para muestras de geometría cilíndricas de PTFE de 10mm de diámetro por 20mm de largo.

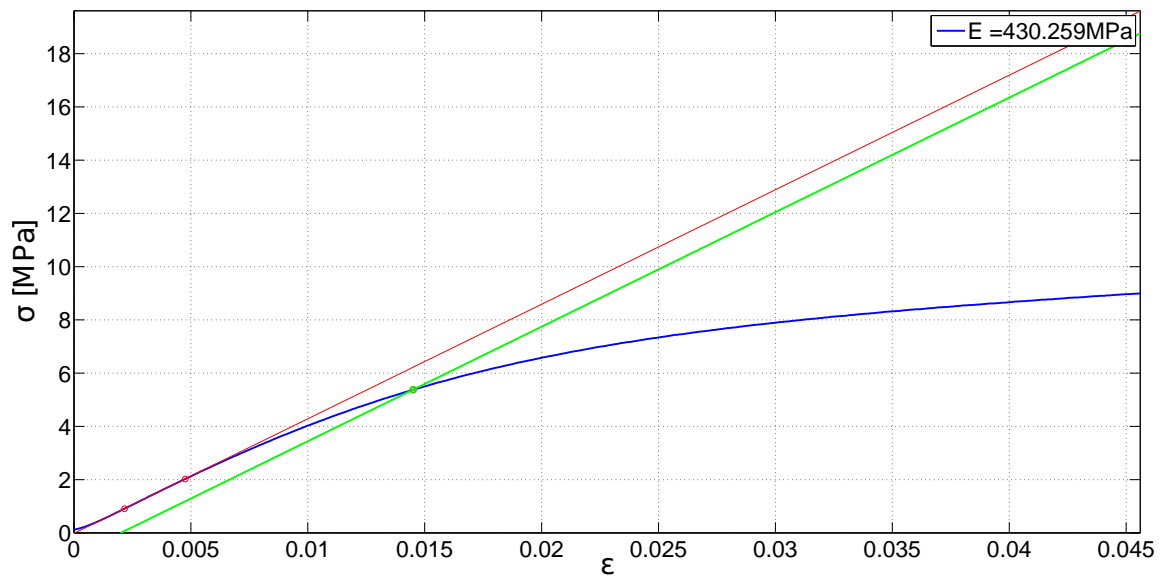


Figura 3.9: Obtención del esfuerzo de fluencia de una de las curvas del PTFE, mediante una recta de color verde desplazada en un 0.2 % de la zona lineal que se intersecta con la curva esfuerzo-deformación.

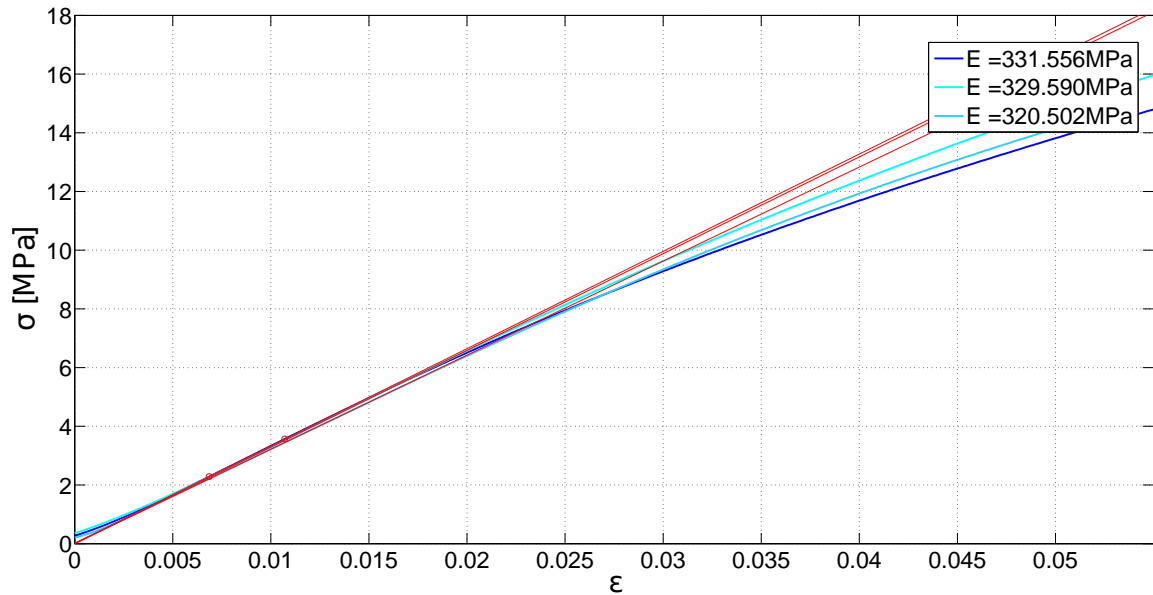


Figura 3.10: Módulo de Young para dos muestras de geometría cilíndrica de PU puro de dimensiones 12.7mm×25.4mm y una de 10mm×20mm de diámetro y largo.

3.6. Ensayos de compresión de poliuretano

Los resultados de los ensayos de compresión del PU puro se presentan a continuación en la figura 3.10.

Los puntos en la línea recta roja ubicada entre 0.6% y 1.1% dan los respectivos módulos de Young y al intersectar una recta paralela a la región lineal comenzando en $\varepsilon = 0.2\%$ dan el esfuerzo de fluencia o Yield strength para cada curva, como se indica en la figura 3.11, estos valores fueron $E = 320.502 \pm 0.002$, 329.590, 331.556(± 0.003) MPa con valor promedio $E = 327.2 \pm 5.9$ MPa y esfuerzo de fluencia $\sigma_y = 11.1$, 11.8, 9.3 MPa respectivamente, con valor promedio $\sigma_y = 10.7(\pm 1.3)$ MPa.

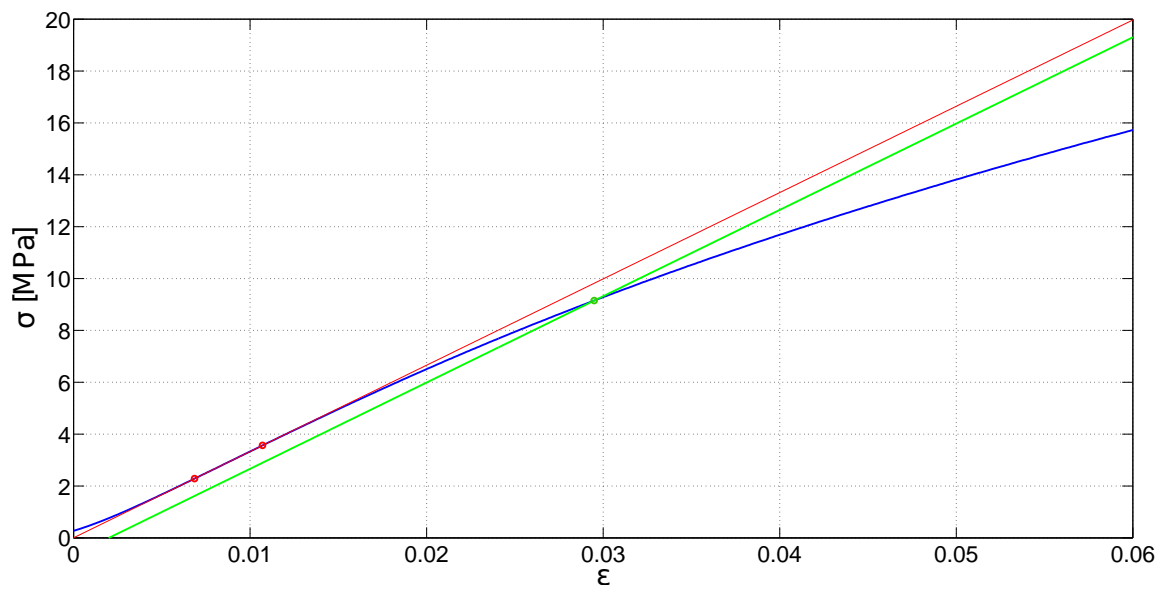


Figura 3.11: Obtención del esfuerzo de fluencia de una muestra de PU puro de dimensiones 12.7mm×25.4mm de diámetro y largo, mediante una recta de color verde desplazada en un 0.2% de la zona lineal que se intersecta con la curva esfuerzo-deformación.

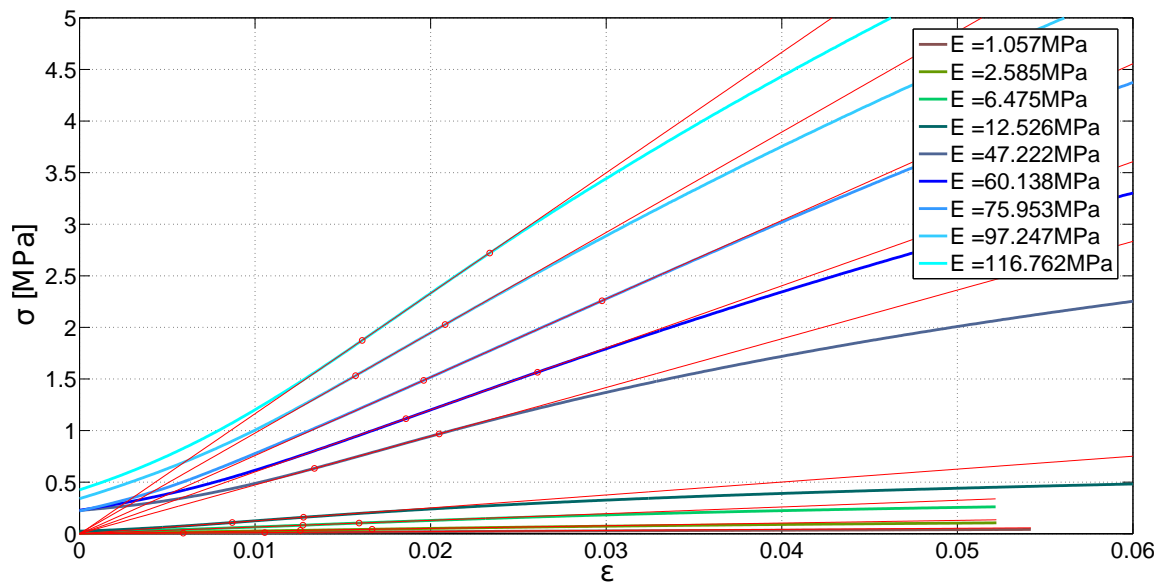


Figura 3.12: Módulo de Young del PU poroso al 85, 78.2, 70.3, 60.7, 41.3, 24.3, 21.3, 16, y 6.4 %.

3.7. Ensayos de compresión de poliuretano poroso

Luego de medir la porosidad por arquímedes a las muestras de PU poroso (85, 78.2, 70.3, 60.7, 41.3, 24.3, 21.3, 16, y 6.4 %), una vez que estas se secaron, se procedió a comprimirlas para obtener el módulo de Young y el esfuerzo de fluencia.

Los resultados de módulo de Young y esfuerzo de fluencia para el PU variando el porcentaje de porosidad (figura 3.12), fueron $E_{85\%} = 1.057$, $E_{78.2\%} = 2.585$, $E_{70.3\%} = 6.475$, $E_{60.7\%} = 12.526$, $E_{41.3\%} = 47.222$, $E_{24.3\%} = 60.138$, $E_{21.4\%} = 75.953$, $E_{16\%} = 97.247$, $E_{6.4\%} = 116.762(\pm 0.001)$ MPa, $\sigma_y = 2.3 \times 10^{-2}$, 7.4×10^{-2} , 18.5×10^{-2} , 28.1×10^{-2} , 1.540 , 2.670 , 4.225 , 4062 , 4.418 MPa respectivamente.

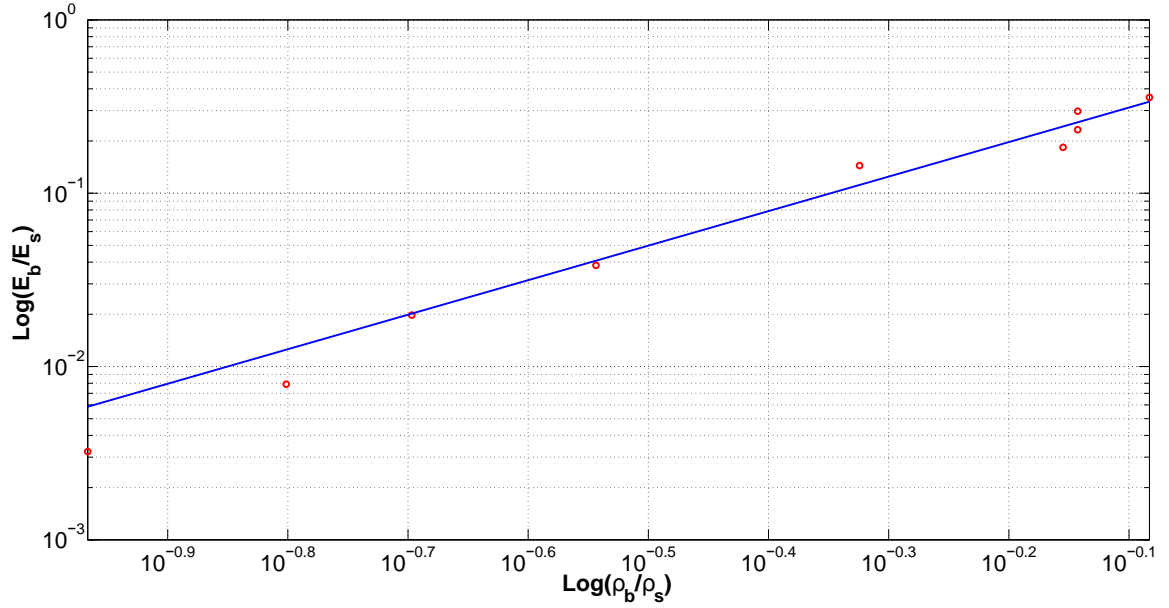


Figura 3.13: Módulo de Young versus densidad relativa para el PU poroso.

De los resultados obtenidos se observa que el valor de la rigidez aumenta a medida que disminuye la cantidad de poros, lo cual se condice con lo planteado por Gibson y Ashby [GL].

3.8. Densidad relativa para celdas abiertas de PU

Mediante la obtención del módulo de Young del PU puro y de PU con distinta porosidad, se graficó la normalización, del módulo y de la densidad de acuerdo al modelo de Gibson y Ashby, obteniendo el gráfico de la figura 3.13.

Del gráfico de la figura 3.13, se tiene que la función que representa a esta curva es:

$$f(x) = 0.493 \cdot x^{1.992} \quad (3.4)$$

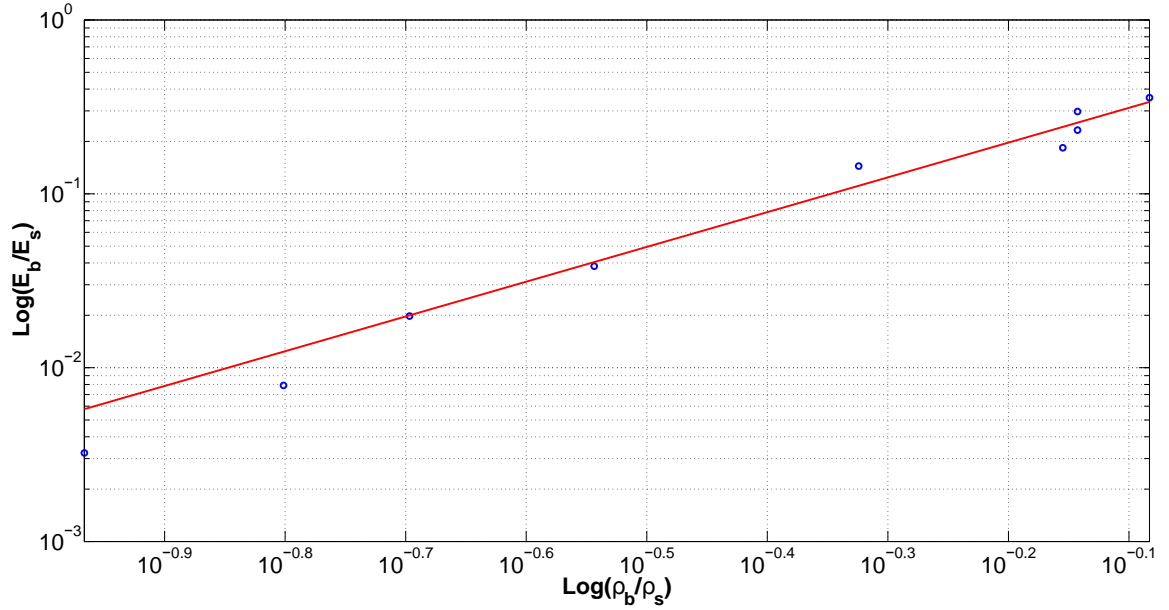


Figura 3.14: Módulo de Young versus densidad relativa para el PU poroso, fijando el exponente cuadrático.

Luego si se fija el exponente cuadrático de acuerdo a la función que describe Gibson y Ashby para poros abiertos (ecuación 1.8), se obtiene la curva de la figura 3.14, cuya función es:

$$f(x) = 0.495 \cdot x^2 \quad (3.5)$$

Se obtuvo un valor de la constante pre factora $C_1 = 0.495$ que de acuerdo a [OM], para compósitos de PU es aproximadamente 0.45-0.88, lo cual sugiere que los resultados se ajustan al modelo de Gibson y Ashby para celdas abiertas.

3.9. Clasificación del PU

Mediante un Diagrama de Ashby se obtuvo una representación visual que posiciona al poliuretano dentro de una familia de materiales conocidos. A continuación en la figura 3.15 se muestran los resultados de módulo de Young con respecto a la densidades del Pu, se superpusieron en el diagrama de Ashby los valores de módulo y densidad obtenidos experimentalmente (puntos de color turquesa y magenta), en dónde se observa que para los PU de mayor porosidad (83 %, 78.2 %, 70.3 % y 60.7 %) existe una aproximación a la región de las espumas, luego a medida que disminuye la porosidad, el material se acerca a la región de materiales naturales, y finalmente el PU puro (punto magenta) se ubica en la región del cuero, el cual corresponde a un material biológico.

3.10. Ensayos de compresión para nanocompósitos con porosidad al 85 %

Para fabricar los nanocompósitos de PU se utilizó una porosidad fija del 85 %. En el gráfico de la figura 3.16 se observan las curvas de esfuerzo-deformación de los nanocompósitos al 0, 0.08, 0.16, 0.32 y 0.64 % en peso de nanopartículas de oro por cada 100 g de polímero. Los puntos rojos indican la zona considerada como lineal en la obtención del módulo de Young, y el esfuerzo de fluencia se obtuvo al intersectar una recta paralela a la región lineal comenzando en $\varepsilon = 0.2 \%$.

La zona lineal para PU-Au0 % fue ubicada entre el 0.6 y 1 % de deformación,

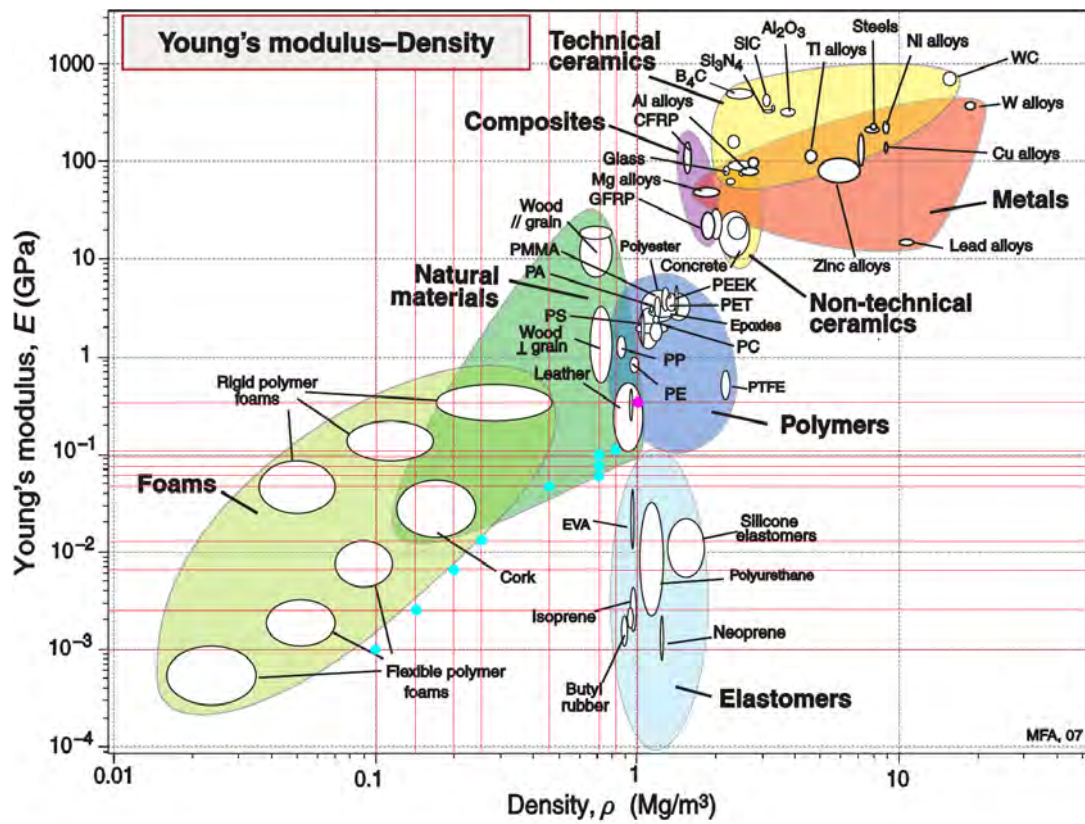


Figura 3.15: Diagrama de Ashby con los valores de módulo y densidad del PU poroso (puntos turquesa) y con el valor de módulo del PU puro (punto magenta).

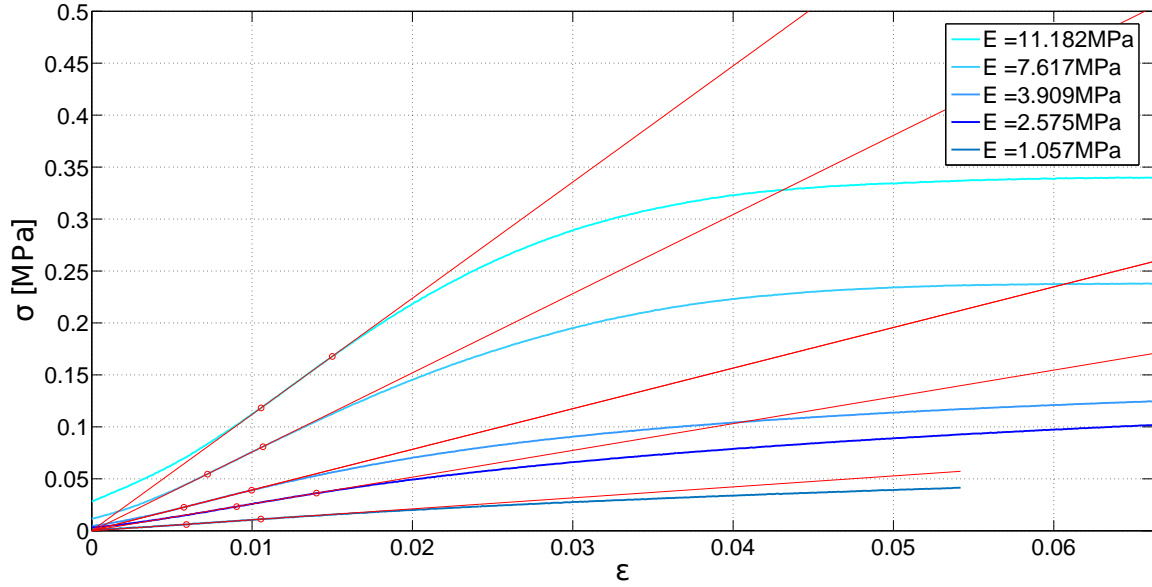


Figura 3.16: Módulo de Young obtenido para muestras de porosidad fija al 85 %, con nanocompósito de oro al 0; 0.08; 0.16; 0.32 y 0.64 %.

el módulo fue $E_{0\%} = 1.057 \pm 0.001$ MPa, para PU-Au0.08 % entre 0.9 y 1.4 % de deformación, fue $E_{0.08\%} = 2.575 \pm 0.001$ MPa, para PU-Au0.16 % entre 0.6 y 1 % de deformación, fue $E_{0.16\%} = 3.909$ MPa, para PU-Au0.32 % entre 0.7 y 1 % de deformación, fue $E_{0.32\%} = 7.617$ MPa, para PU-Au0.64 % entre 1 y 1.5 % de deformación, fue $E_{0.64\%} = 11.182(\pm 0.001)$ MPa y los esfuerzos de fluencia respectivos $\sigma_{y(0\%)} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ MPa, $\sigma_{y(0.08\%)} = (5.6 \pm 0.2) \times 10^{-2}$, $\sigma_{y(0.16\%)} = (7.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ MPa, $\sigma_{y(0.32\%)} = (7.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ MPa, $\sigma_{y(0.64\%)} = (26 \pm 1) \times 10^{-2}$ MPa.

Se observa en el gráfico de la figura 3.16 que el módulo de Young y el esfuerzo de fluencia aumentan con la concentración de nanopartículas de oro y se observa que la rigidez del material aumenta significativamente a una concentración de 0.64 % de nanopartículas de oro ($E_{0.64\%} = 11.182(\pm 0.001)$ MPa) en 11 veces el valor de rigidez en comparación con el PU poroso sin nanopartículas ($E_{0\%} = 1.057(\pm 0.001)$ MPa).

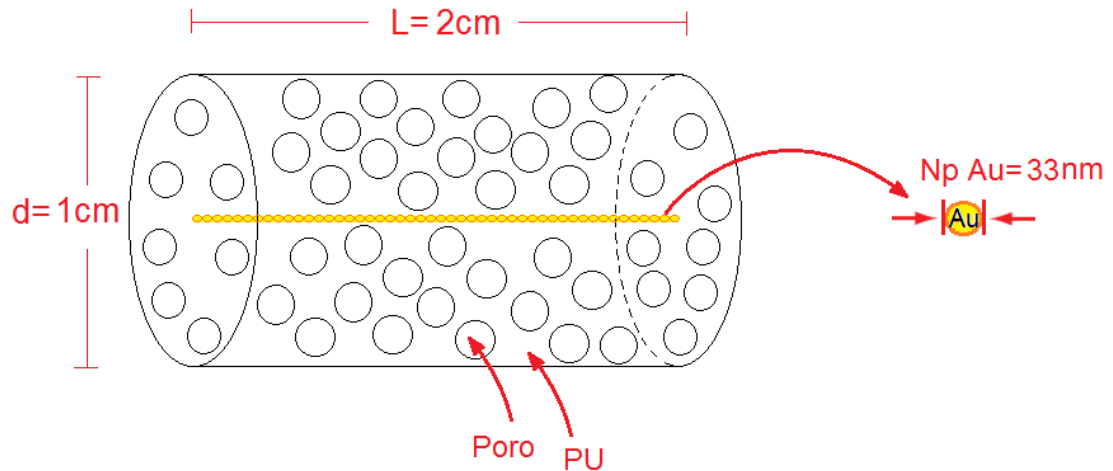


Figura 3.17: Modelización de la percolación de nanopartículas, formando un filamento o línea de Np contenidas en una muestra de 1cm de diámetro \times 2 cm de largo.

3.11. Estimación con Ley de mezclas

3.11.1. Estimación alineando las Np del nanocompósito

Con la finalidad de conocer si el aumento en la rigidez del compuesto puede ser explicado por una redistribución de las nanopartículas de oro de forma que alineadas aumenten la rigidez del material, utilizamos la ley de mezclas (ecuación 1.15). Esta estimación corresponde a una cota superior para el módulo de rigidez y ocurre en una situación altamente improbable dibujada en figura 3.17 donde las nanopartículas de oro (Np) interactúan, percolan y se alinean. De esta forma podemos estimar si la violación de la ley de Gibson y Ashby es producto de la contribución de las Np o se puede descartar.

El volumen total V_T , de una muestra de nanocompósito es:

$$V_T = \frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_{PU}}{\rho_{PU}} + \frac{m_{Au}}{\rho_{Au}} \quad (3.6)$$

Donde m_s es la masa de sal, ρ_s la densidad de la sal, m_{PU} es la masa de PU, ρ_{PU} densidad de PU, m_{Au} la masa de las Np de oro y ρ_{Au} la densidad del oro.

El volumen de oro V_{Au} contenido en la muestra:

$$V_{Au} = \frac{m_{Au}}{\rho_{Au}} = A_{Au} \times L \quad (3.7)$$

Donde A_{Au} es el área de la sección transversal de todas las Np de oro juntas y alineadas dentro una muestra de largo L.

El volumen de la espuma V_f corresponde al volumen ocupado por el PU V_{PU} y la sal V_s :

$$V_f = V_s + V_{PU} = \frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_{PU}}{\rho_{PU}} = A_f \times L \quad (3.8)$$

Con A_f el área transversal de la espuma. El área total transversal de la muestra A_T es:

$$A_T = A_{Au} + A_f \quad (3.9)$$

De acuerdo a la sección 1.2.6 la conformación de la figura 3.17 tiene un módulo efectivo E_e :

$$E_e = E_{Au} \times \frac{A_{Au}}{A_T} + E_f \times \frac{A_f}{A_T} \quad (3.10)$$

La sección de área transversal puede ser expresada en términos de fracción volumétrica, de la siguiente forma:

$$\frac{A_{Au}}{A_T} = \frac{V_{Au}/L}{(V_s + V_{PU} + V_{Au})/L} \quad (3.11)$$

Como el volumen de $NpAu \ll 1$, su efecto no es significativo en el cálculo y queda:

$$\frac{A_{Au}}{A_T} = \frac{V_{Au}}{V_{PU} + V_s} \quad (3.12)$$

La densidad relativa vista en la sección 1.2.5 se compone de la densidad de espuma ρ_f y del sólido ρ_s , como el nanocompósito tiene 85 % de porosidad está representada por:

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{m_{PU}/(V_{PU} + V_s)}{m_{PU}/V_{PU}} = \frac{V_{PU}}{V_{PU} + V_s} = 0.15 \quad (3.13)$$

Luego de quitar la sal y volverse espuma:

$$\frac{A_{Au}}{A_T} = \frac{V_{Au}}{V_{PU}} \times \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \quad (3.14)$$

$$\frac{A_{Au}}{A_T} = \frac{V_{Au}}{V_{PU}} \times 0.15 \quad (3.15)$$

El área transversal de la espuma corresponde al área transversal de la muestra $A_f/A_T = 1$ y reemplazando 3.15 en la ecuación 3.10:

$$E_e = E_{Au} \times \frac{V_{Au}}{V_{PU}} \times 0.15 + E_f \quad (3.16)$$

Alineando las Np de una muestra de PU-Au0.64, que contiene masa de PU $m_{PU} = 0.93\text{g}$, de densidad $\rho_{PU} = 1\text{g/cm}^3$, masa de oro $m_{Au} = 5.91 \times 10^{-3}\text{g}$, de densidad $\rho_{Au} = 19.3\text{g/cm}^3$, y masa de sal $m_s = 5.8\text{g}$, se obtienen los volúmenes correspondientes de oro y PU:

$$V_{Au} = \frac{5.91 \times 10^{-3}\text{g}}{19.3\text{g/cm}^3} = 3.05 \times 10^{-4}\text{cm}^3 \quad (3.17)$$

$$V_{PU} = \frac{0.93\text{g}}{1\text{g/cm}^3} = 0.93\text{cm}^3 \quad (3.18)$$

Donde $E_{Au} = 79 \text{ GPa}$ es el módulo de Young del oro, $E_f = 1 \text{ MPa}$ es el módulo de Young de PU poroso al 85 % medido en la sección 3.7.

Finalmente reemplazando en la ecuación 3.16 queda:

$$E_e = 79 \times 10^3\text{MPa} \times \frac{3.05 \times 10^{-4}\text{cm}^3}{0.93\text{cm}^3} \times 0.15 + 1\text{MPa} = 4.9\text{MPa} \quad (3.19)$$

El módulo del nanocompósito estimado en el cálculo fue 4.9 MPa y el medido para PU-Au0.64 en la sección 3.10 fue 11 MPa. Es por esto que la ley de mezclas

puede ser descartada ya que la estimación da un resultado menor a la mitad del módulo obtenido experimentalmente.

Si en vez de suponer una percolación de las nanopartículas, se supone que percolaron los segmentos duros del polímero alineándose, no se puede aplicar la ley de mezclas como en el cálculo anterior, ya que la composición de estos segmentos dentro del polímero es 67 %, por lo que la sección será más grande y no se puede suponer un camino expedito de segmentos duros dentro de una sistema lleno de poros, esto es altamente improbable. Si se estima A_D/A_T , en el caso de nanopartículas esto es $A_{Au}/A_T = 0.03\%$ y en el caso de elementos duros $A_D/A_T = 0.67\%$ lo cual obliga a usar Gibson-Ashby.

Si aceptamos que este cambio en la rigidez se debe a la percolación de segmentos duros promovida por la presencia de nanopartículas, ¿cual sería el módulo del material sin poros (nanocompósito)?. De acuerdo a los resultados obtenidos y a Ashby sección 1.2.5, y teniendo en cuenta que los poros no van a cambiar la geometría, se puede inferir que el módulo E_s del nanocompósito es:

$$E_s = 11\text{MPa} \times 327 \approx 3.6\text{GPa} \quad (3.20)$$

Lo que supone un aumento en diez veces el módulo de Young medido para PU puro. De acuerdo a algunos artículos como [GV] donde el valor del módulo de Young para polímeros hechos solo con segmentos duros es del orden de los 5 GPa.

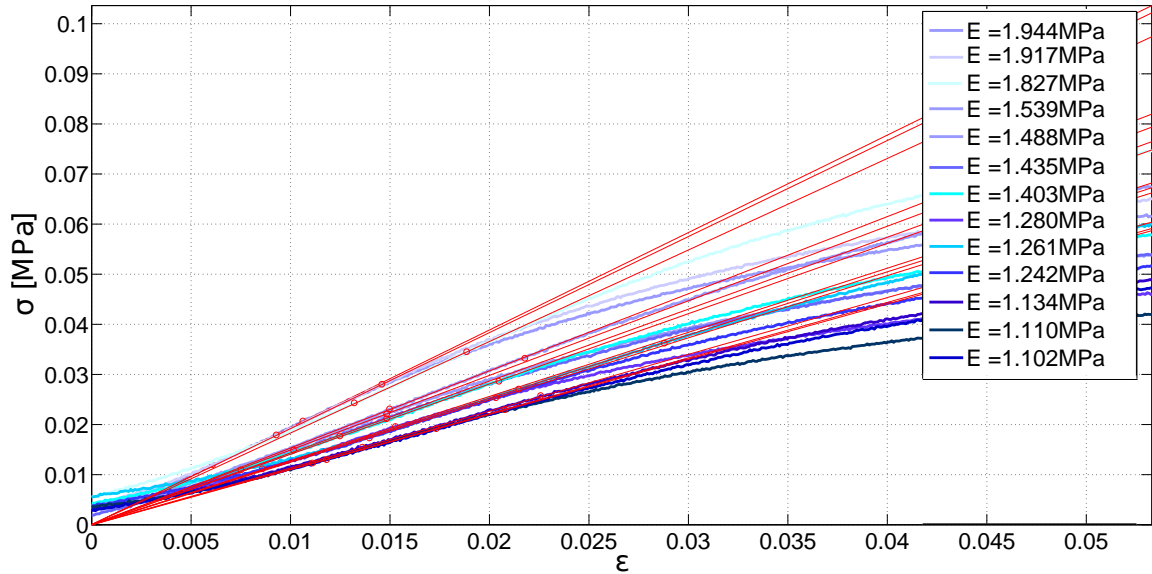


Figura 3.18: Módulo de Young de nanocompuestos al 0.010; 0.015; 0.020; 0.025; 0.030; 0.035; 0.040; 0.045; 0.050; 0.055; 0.060; 0.065 y 0.070 %

3.12. Módulo de Young de nanocompuestos con baja concentración de nanopartículas de porosidad 85 %

Una vez que se obtuvieron los resultados de módulo de Young para las muestras de nanocompuesto de la figura 3.16, lo que se hizo fue variar la concentración de nanopartículas entre 0.01 y 0.07 % con la finalidad de observar cual es la mínima concentración de nanopartículas para que se produzca la percolación.

De las curvas de la figura 3.18 se extrajeron los valores de módulo de Young, estos son: $E_{0.01\%} = 1.102$, $E_{0.015\%} = 1.110$, $E_{0.02\%} = 1.134$, $E_{0.025\%} = 1.242$, $E_{0.03\%} = 1.261$, $E_{0.035\%} = 1.280$, $E_{0.040\%} = 1.403$, $E_{0.045\%} = 1.435$, $E_{0.05\%} =$

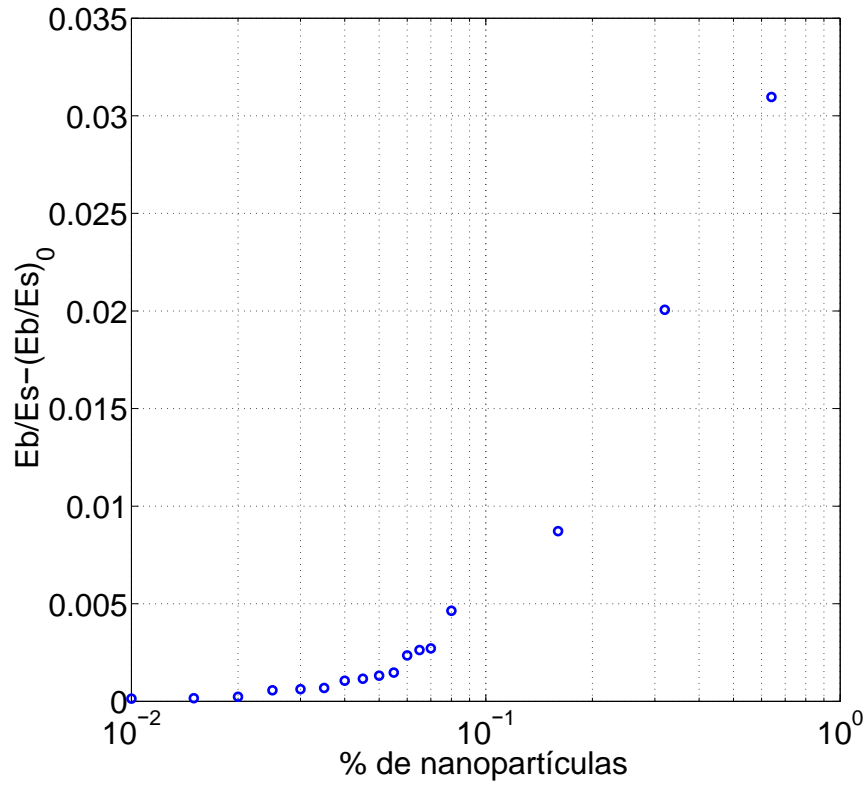


Figura 3.19: Módulo de Young normalizado versus concentración de nanopartículas.

1.488, $E_{0.055\%} = 1.539$, $E_{0.06\%} = 1.1827$, $E_{0.065\%} = 1.917$, $E_{0.07\%} = 1.944 \pm (0.001)$ MPa.

De acuerdo a la sección 1.2.7, restando los módulos de Young relativos y extrapolado respectivamente normalizados en función de la concentración de nanopartículas se obtiene el gráfico de la figura 3.19, donde se observa un cambio de fase.

Finalmente el gráfico de la figura 3.20 corresponde al ajuste de la curva 3.19, considerando valores que corresponden al empeine de la curva hasta el 0.055 %

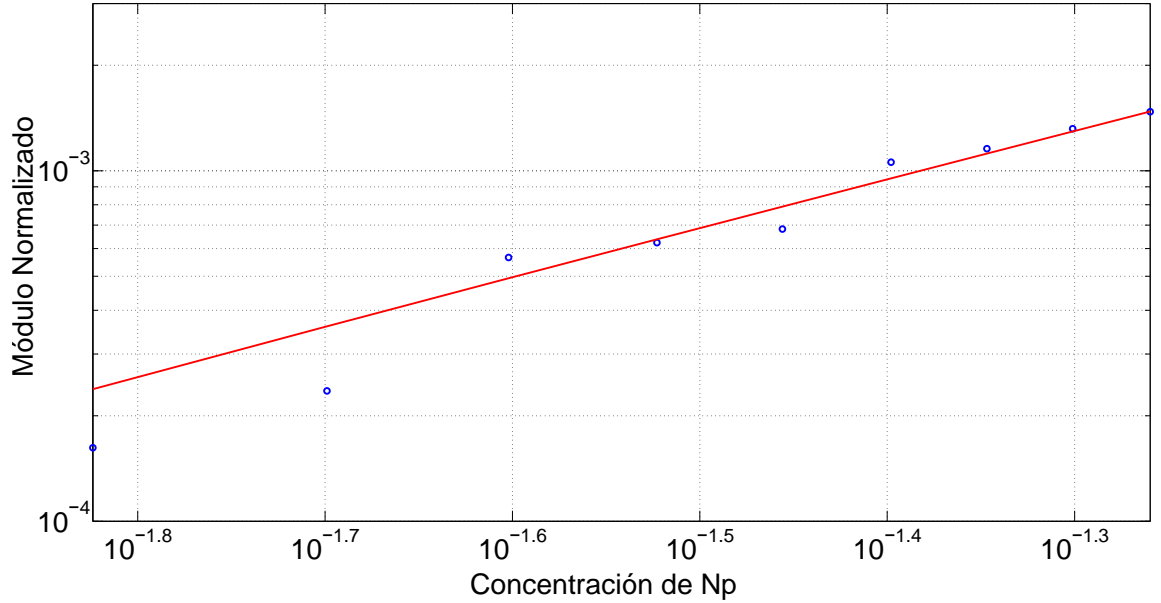


Figura 3.20: Ajuste de la curva módulo de Young normalizado versus concentración de nanopartículas.

de concentración de nanopartículas, con la finalidad de observar el cambio de rigidez en el material a bajas concentraciones de Np, se pudo encontrar experimentalmente el valor del exponente de percolación elástico $\tau = 1.351$, la constante pre factora $E_0 = 0.076$, y el umbral de percolación $f_0 = 0.001$.

Luego de acuerdo a la ecuación 1.28 el módulo corregido queda:

$$E_c = 0.076(f - 0.001)^{1.351} \quad (3.21)$$

Esta teoría se ajusta al problema planteado y da a entender que la adición en bajas cantidades de nanopartículas de oro podría promover la interconexión de elementos duros formando caminos, produciendo una cambio en la distribución y geometría interna del compuesto, que se traduce en un aumento de la rigidez del material.

Conclusiones

Se evaluó el efecto de adición de nanopartículas de oro en las propiedades mecánicas del poliuretano (módulo de Young y esfuerzo de fluencia). Se observó que la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas (0,01-0,64 % en peso) aumentó la rigidez del polímero, asociado a un mecanismo de transición de fase explicado por la teoría de percolación. Además, de acuerdo al modelo de ley de mezclas (sección 3.11), se demostró que el aumento en el valor de rigidez del polímero no es dependiente de la rigidez propia de las nanopartículas.

El mecanismo de transición de fase, se confirmó a partir de los termogramas de DSC de PU y PU con nanopartículas, donde este último muestra una endoterma en 250°C indicando la formación de microdominios de segmento duros, los cuales no son observados para PU.

Si bien, se confirmó que el aumento en la rigidez del poliuretano se debe a un mecanismo de transición de fase de segmentos duros, se propone en trabajos posteriores evaluar el efecto de adición de nanopartículas en poliuretanos con baja y alta cantidad de segmentos duros, a fin de determinar con certeza la concentración crítica de nanopartículas que promueve el fenómeno de percolación.

Referencias bibliográficas

- [AA] Asefnejad A., A. Behnamghader, M. T. Khorasani, B. Farsadzadeh, Polyurethane/fluor-hydroxyapatite nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. Part I: Morphological, physical, and mechanical characterization, Int. J. Nanomed., 2011.
- [AD] Askeland Donald R., Ciencia e ingeniería de los materiales, tercera edición 1998.
- [AM] Ashby Michael F., David R. H. Jones. Materiales para ingeniería, segunda edición 2009.
- [AY] An Yuehwei H. , Robert A. Draughn. Mechanical Testing of Bone and Bone-Implant Interface, segunda edición, capítulo 11, 1999.
- [BS] Broadbent S. R. and J. M. Hammersley, Percolation processes, 1956.
- [CP] Caracciolo, Pablo C.; Abraham, Gustavo A. Poliuretanos biomédicos: síntesis, propiedades, procesamiento y aplicaciones, 2015.
- [DG] Duffo Gustavo, Materiales y materias primas, Biomateriales capítulo 8, 2011.
- [GJ] Gordon J. E. Estructuras o por qué las cosas no se caen. 2004

- [GL] Gibson L.J. , M.F. Ashby. Cellular solids: Structure and properties. 2nd Eition, Cambridge University Press. 1999.
- [GV] GINZBURG VALERIY V., JOZEF BICERANO, CHRISTOPHER P. CHRISTENSON, ALAN K. SCHROCK, ALEXANDER Z. PATASHINSKI. Theoretical Modeling of the Relationship between Youngs Modulus and Formulation Variables for Segmented Polyurethanes, 2007.
- [HL] Hidalgo-Bastida L. A., J. J. A. Barry, N. M. Everitt, F. R. A. J. Rose, L. D. Buttery, I. P. Hall, W. C. Claycomb, K. M. Shakesheff, Cell adhesion and mechanical properties of a exible scaffold for cardiac tissue engineering, *Acta Biomater*, 2007.
- [HS] Hsu S. H., C. M. Tang, H. J. Tseng, Gold nanoparticles induce surface morphological transformation in polyurethane and affect the cellular response, *Biomacromolecules*, 2008, 9, 241-248.
- [HT] Hesketh T. R., J. W. C. Van Bogart, and S. L. Cooper, Differential Scanning Calorimetry Analysis of Morphological Changes in Segmented Elastomers, 1980.
- [HW] Hsu William Y. and Souheng Wu, Percolation behavior in morphology and modulus of polymer blends, 1990.
- [LN] Lamba N., K. Woodhouse, S. L. Cooper, Polyurethanes in Biomedical Applications. Boca Raton FL. New York: CRC Press; 1998.
- [OM] Oana M. Istrate and Biqiong Cheng, Relative modulus-relative density relationships in low density polymer-clay nanocomposite foams. 2011.
- [PTFE] PROPERTIES FOR MOLDED PTFE: <http://www.treborintl.com/content/properties-molded-ptfe>, 2017.

- [RJ] Ryzskowska J. L., M. Auguscik, A. Sheikh, A. R. Boccaccini, Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass R for bone tissue engineering, Compos. Sci. Technol., 2010.
- [SM] Saha M.C., Md.E. Kabir, S. Jeelani, Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles, 2008.
- [VJ] Vega-Baudrit J., M. Sibaja-Ballester, J.M. Martín Martínez, M. Porras. Perspectivas y uso de materiales nanoestructurados en el mejoramiento de materiales reforzados poliméricos, 2010.
- [ZR] Zhang Ruiyun, Peter X. Ma. Poly(α -hydroxyl acids)/hydroxyapatite porous composites for bone-tissue engineering. I. Preparation and morphology, 1998.
- [ZS] Zhou S., L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, Prog. Inorg. Coat., 2002.