

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**NANOCOMPÓSITOS CON AUTO-RECUPERACIÓN MECÁNICA DE  
POLIÉSTER-URETANO/ MOS<sub>2</sub>-MODIFICADO**

**POR**

**ING. JOSÉ LUIS ACEVAL DÁVILA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:**

**MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.**

**JULIO 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**NANOCOMPÓSITOS CON AUTO-RECUPERACIÓN MECÁNICA DE  
POLIÉSTER-URETANO/ MOS<sub>2</sub>-MODIFICADO**

**POR**

**ING. JOSÉ LUIS ACEVAL DÁVILA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:**

**MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

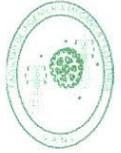
**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.**

**JULIO 2020**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Nanocompuestos con auto-recuperación mecánica de poliéster-uretano/ MoS2-modificado", realizada por el alumno José Luis Aceval Dávila, con número de matrícula 1566083, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

[Signature]

Dra. Sofia Vázquez Rodríguez
Director

[Signature]

Dra. Erika Flores Loyola
Co-Director

[Signature]

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

[Signature]

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Revisor

Vo. Bo.

[Signature]

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



033

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Julio del 2020



## INDICE

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
<b>1.1 Polímeros con autorrecuperación</b> .....	2
<b>1.2 Biopolímeros</b> .....	3
1.2.1 Poli ε-caprolactona.....	3
1.2.2 Poliuretano .....	4
<b>1.3 Materiales nanocompuestos</b> .....	7
1.3.1 Preparación de nanocompuestos poliméricos con morfología 2D .....	8
• Intercalación en fundido .....	8
• Mezclado en polímero líquido.....	8
• Polimerización por emulsión.....	9
• Polimerización in situ .....	9
• Intercalación por solución .....	9
<b>1.4 Propiedades y características del disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>)</b> .....	9
<b>1.5 Nanocompuestos poliméricos con autorrecuperación</b> .....	11
<b>1.6 Hipótesis</b> .....	14
<b>1.7 Objetivo general</b> .....	15
<b>1.8 Objetivo específico</b> .....	15
<b>Capítulo 2. Metodología experimental</b> .....	16
<b>2.1 Materiales</b> .....	16
<b>2.2 Funcionalización de MoS<sub>2</sub></b> .....	16
<b>2.3 Síntesis de poliol basado en aceite de canola</b> .....	17
<b>2.4 Síntesis de copolímeros basados en poli-ε-caprolactona y poliol de aceite de canola (PCL-POH)</b> .....	18
<b>2.5 Obtención del nanocompuesto de MoS<sub>2</sub> con poli(éster)uretano (PU) basados en copolímeros de PCL-POH</b> .....	18
<b>2.6 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)</b> .....	19
<b>2.7 Difracción de Rayos X (DRX)</b> .....	19
<b>2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b> .....	20
<b>2.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)</b> .....	21

2.11	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	21
2.12	Propiedades mecánicas.....	21
2.13	Eficiencia de autorrecuperación .....	22
<b>Capítulo 3. Discusión de Resultados.....</b>		<b>23</b>
3.1	Caracterización de MoS <sub>2</sub> modificado con silano .....	23
3.2	Caracterización del nanocompuesto PU/MoS <sub>2</sub> .....	29
3.3	Evaluación de la auto-recuperación de las películas PU/MoS <sub>2</sub> .....	35
<b>Conclusiones .....</b>		<b>40</b>
<b>Referencias.....</b>		<b>41</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Identificación del MoS <sub>2</sub> en las diferentes etapas de tratamiento. ....	17
Tabla 2. Identificación de materiales.....	19
Tabla 3. Temperatura de transición (T <sub>t</sub> ) de películas de PU, PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. ....	34
Tabla 4. Propiedades mecánicas de PU, PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f. ....	39

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas de autorrecuperación (a) capsular, (b) vascular y (c) intrínseco [2].	2
Figura 2. Monómero de caprolactona y polímero poli(caprolactona) [11].	4
Figura 3. Estructura química de poliuretano. [11]	5
Figura 4. Materiales en escala nanométrica.	8
Figura 5. (a) Representación tridimensional de estructura MoS <sub>2</sub> . (b) Representación estructural de monocapa de MoS <sub>2</sub> .	10
Figura 6. Espectro FTIR-ATR de MoS <sub>2</sub> -c MTS y MoS <sub>2</sub> -f.	24
Figura 7. Análisis termogravimétrico de MoS <sub>2</sub> -c y MoS <sub>2</sub> -f.	25
Figura 8. Espectro XPS de barrido amplio de MoS <sub>2</sub> -c y MoS <sub>2</sub> -f.	26
Figura 9. XPS de alta resolución de los picos de Mo3d y S2p.	27
Figura 10. Espectros de difracción de rayos X de las partículas de MoS <sub>2</sub> -c y MoS <sub>2</sub> -f.	28
Figura 11. Imágenes TEM de (a) MoS <sub>2</sub> -c y (b) MoS <sub>2</sub> -f.	29
Figura 12. Espectro FTIR-ATR de aceite de canola, poliol de aceite de canola (POH), ε-caprolactona-diol y poliuretano (PU).	31
Figura 13. Espectros FTIR-ATR de películas de PU, PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	32
Figura 14. XRD de películas de PU, PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	33
Figura 15. DSC de películas de PU, PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	34
Figura 16. Grafica esfuerzo-deformación de PU y PU/MoS <sub>2</sub> -c a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	35
Figura 17. Grafica esfuerzo-deformación de PU/MoS <sub>2</sub> -30f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	36
Figura 18. Comparación de las propiedades de % de deformación y esfuerzo máximo entre y PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f.	37
Figura 19. Eficiencia de autorrecuperación de PU/MoS <sub>2</sub> -c y PU/MoS <sub>2</sub> -f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.	38

## Resumen

La presente tesis reporta la preparación de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub> modificado con el silano (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) en poliéster-uretano (PU) obtenido a partir de un polioli de aceite de canola, poli ε-caprolactona (PCL) y diisocianato de tolueno (TDI). En la primera etapa del proyecto se obtuvieron nanopartículas de MoS<sub>2</sub> mediante criomolienda, exfoliación y funcionalización con MTS. La funcionalización del MoS<sub>2</sub> con MTS se estudió por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Termogravimetría (TGA), mientras que los cambios estructurales y tamaño de cristal promovidos por los procesos de criomolienda, sonicado y funcionalización fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los nanocompuestos de PU con MoS<sub>2</sub> criomolido y funcionalizado (PU/MoS<sub>2</sub>) se prepararon mediante mezclado en solución, con porcentajes de MoS<sub>2</sub> de 0.1, 0.3, y 0.5 % en peso. Las propiedades fisicoquímicas del PU/MoS<sub>2</sub> fueron analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mientras que la eficiencia de autorrecuperación fue evaluada a partir del esfuerzo máximo y la deformación de las películas de PU/MoS<sub>2</sub> las cuales fueron fracturadas en el ensayo de tensión y reconstruidas al estar en contacto. Los materiales obtenidos presentaron recuperación mecánica, la cual fue mejorada al incorporar como carga reforzante en el polímero las partículas de MoS<sub>2</sub> modificadas con el silano.

## Capítulo 1. Introducción

Los polímeros inteligentes son materiales capaces de obtener cambios en sus propiedades físicas y/o químicas como respuesta ante uno o múltiples estímulos. Algunos de estos estímulos son temperatura, pH, campos eléctricos y/o magnéticos, luz, moléculas biológicas, etc. Como respuesta ante estos estímulos se puede observar el hinchamiento, colapso y transiciones sol-gel de estos materiales, entre otros [1]. Algunos tipos de polímeros inteligentes son:

- Polímeros sensibles al pH: Son polímeros en los que parte de su estructura molecular sufren protonación o desprotonación por cambios del pH. Algunas de sus aplicaciones son los sistemas de administración de medicamentos y los sensores de glucosa.
- Polímeros fotosensibles: Son polímeros que pueden experimentar un cambio reversible ya sea conformacional, de polaridad, anfifilicidad, carga eléctrica, quiralidad óptica, conjugación, etc. en respuesta a un estímulo por luz.
- Polímeros con memoria de forma: Son polímeros que tienden a regresar a su forma permanente y recuperar sus propiedades mecánicas como respuesta ante un estímulo, siendo los polímeros inteligentes sensibles a la temperatura los materiales más comunes en aplicaciones de memoria de forma. Los polímeros con memoria de forma se pueden fabricar por medio de síntesis o mezcla de polímeros.
- Polímeros con autorrecuperación: Los polímeros autorreparables son materiales que pueden repararse y/o recuperar algunas de sus propiedades o funciones ante un estímulo, utilizando recursos inherentes a ellos. El proceso de autorrecuperación de estos polímeros puede ser autónomo o de asistencia externa.

## 1.1 Polímeros con autorrecuperación

Existen distintos sistemas de autorrecuperación, cuya diferencia se basa en el mecanismo que se utiliza para aislar los agentes de reparación. El tipo de aislamiento de los agentes de reparación determinaran la cantidad de daño que se puede recuperar, la repetibilidad del proceso de autorrecuperación y la tasa de recuperación de cada sistema [2]. Los principales sistemas de autorrecuperación se representan en la Figura 1.

- El sistema capsular consta de un agente de reparación está aislado en capsulas. Cuando las capsulas son quebradas por algún daño en el polímero el agente de reparación es liberado y reacciona en la región dañada.
- El sistema vascular consta de un agente de reparación está aislado en una red de canales que pueden ser conectados de manera unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D) que al ser quebradas por algún daño en el polímero estas liberan el agente de reparación para que reaccione en la región dañada. Este sistema puede rellenarse del agente de reparación para futuros daños.
- El sistema intrínseco no tiene agente de recuperación, estos sistemas se basan en la movilidad y entrecruzamiento de cadenas poliméricas, reacciones térmicas reversibles, fusión de fases termoplásticas, formación de puentes de hidrogeno, interacciones iónicas, etc. ofreciendo mayores ciclos de autorrecuperación.

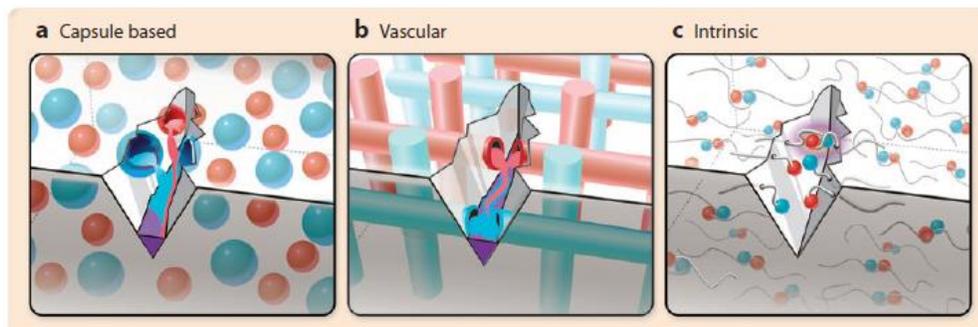


Figura 1. Sistemas de autorrecuperación (a) capsular, (b) vascular y (c) intrínseco [2].

## 1.2 Biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas fabricadas a partir de distintos monómeros biológicos como aminoácidos, azúcares, y ácidos orgánicos [3]. Algunos beneficios de utilizar biopolímeros es la compatibilidad ambiental debido a que se limita el uso de suministros petroquímicos no renovables, además de que hay una mayor facilidad de descomposición, ya que cualquier polímero sintetizado por un sistema biológico es inherentemente biodegradable. Las limitaciones de estos polímeros es que para prevenir su degradación prematura estos tienen que estar en ambientes controlados, ya sea a través de control de humedad, nutrientes, microorganismos, etc. La estabilidad térmica es otra limitante, por lo que usualmente estos polímeros no son diseñados para altas temperaturas. La familia de biopolímeros más común, desde el nivel comercial, son los poliésteres que se forman a partir de una reacción de condensación entre un dialcohol y un diácido, presentando en su estructura química teniendo como base el grupo éster (R-CO-O-R) [4].

### 1.2.1 Poli $\epsilon$ -caprolactona

La poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) es un poliéster alifático semicristalino biodegradable y biocompatible, que posee una baja degradación *in vivo*, una alta permeabilidad de fármacos, buena solubilidad, bajo punto de fusión (55-60°C) y una T<sub>g</sub> de -60 °C [5]. La PCL es uno de los polímeros más utilizados para los segmentos suaves de poliuretanos degradables permitiendo cristalinidad y propiedades mecánicas elastoméricas [6, 7].

La forma más usual de síntesis de polímeros y copolímeros de  $\epsilon$ -caprolactona es por polimerización de apertura de anillo de la lactona (ROP) catalizado por compuestos organometálicos, como derivados de aluminio, zinc o estaño, sin embargo, algunos de estos catalizadores pueden inducir toxicidad [8]. La PCL también puede ser producido por polimerización por organocatálisis de derivados de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) o de esferas de 1,5,7-triazabicyclodec-5-eno (TBD) sobre estireno. Sin embargo, este tipo de catalizadores también presentan

toxicidad. La catálisis enzimática muestra un buen potencial para la sustitución de la catálisis basada en metales o compuestos organometálicos. La catálisis enzimática permite realizar reacciones a condiciones moderadas con un adecuado control de la reacción, así como adecuaciones en la arquitectura del polímero la lipasa es la enzima más eficiente para ROP, ésta se encuentra en la mayoría de los organismos, son hidrolasas que catalizan la ruptura de enlaces ésteres en un medio acuoso y también son capaces de catalizar formaciones de enlaces éster en medios orgánicos. La eficiencia catalítica depende de la estructura 3D de la lipasa. La literatura sugiere que las lipasas con enlazamientos tipo túnel como la lipasa B son las más apropiadas para la polimerización de la lactona ( $\epsilon$ ROP) [9]. La  $\epsilon$ -caprolactona es un material que puede ser una excelente materia prima para realizar otro tipo de reacciones químicas, ya que presenta reactividad con compuestos que contiene grupos hidroxilo terminales, como por ejemplo la formación de poliuretano a través de la reacción entre los grupos hidroxilo terminales con isocianatos [10].

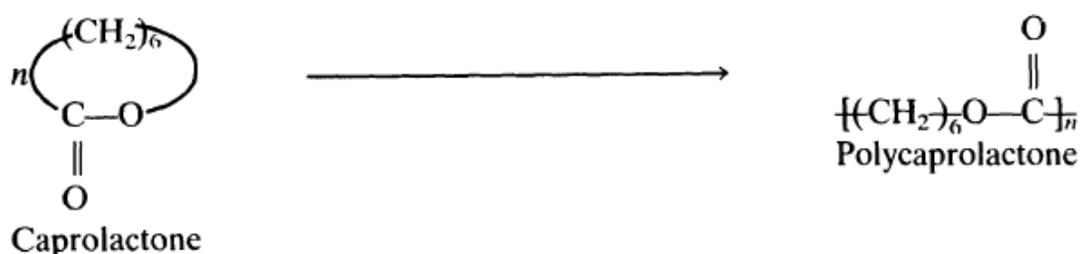


Figura 2. Monómero de caprolactona y polímero poli(caprolactona) [11].

### 1.2.2 Poliuretano

El poliuretano (PU) es un polímero en bloques alternados hecho a partir de la reacción de diisocianatos con dioles. Los segmentos suaves consisten en polioles, los cuales son responsables de mantener la forma temporal del polímero y los segmentos duros se componen de grupos uretano, residuos de diisocianatos y extensores de cadena, y son responsables de mantener la forma original del

polímero, es uno de los polímeros más versátiles y es ampliamente utilizado como un elastómero termoplástico, adhesivo, recubrimiento, etc [11, 12].

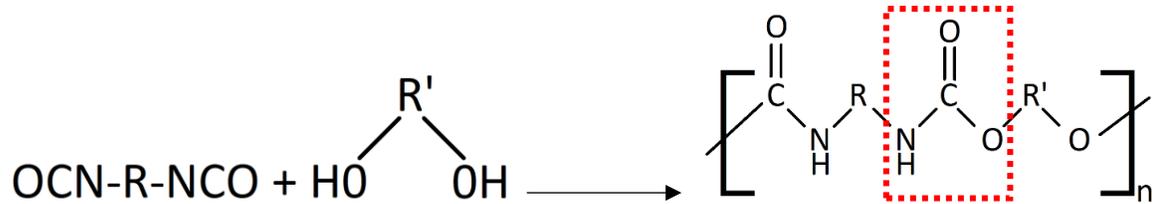


Figura 3. Estructura química de poliuretano. [11]

Una de las aplicaciones de PU obtenido a partir de PCL como la parte polioliol es la de recubrimiento. El PCL ha sido sintetizado por ROP de  $\epsilon$ -caprolactona iniciada por distintas moléculas de polioliol como: etilenglicol (EG), 1,4-butanediol (BDO), dietilenglicol (DEG), neopentilglicol (NPG), 2,4-dietil-1,5-pentanediol (PD-9), 1,4-ciclohexadimetanol (CHDM), trimetilolpropano (TMP), di-trimetilolpropano (di-TMP) y maltitol. El recubrimiento de PU se obtiene a través de la reacción entre el PCL y poliisocianatos [10].

Se ha reportado la síntesis de un poliuretano basado en un polioliol de aceite de canola. El poliéter éster polioliol se sintetizó en tres etapas previamente reportadas: transesterificación del aceite de canola, epoxidación del aceite de canola transesterificado, y preparación del polioliol por apertura de anillo. La transesterificación del aceite de canola se sintetizó en una relación molar aceite de canola:glicerol de 1:3 con 0.5% en peso de NaOH durante 6 h a 160 °C, transcurrido el tiempo se dispersó en n-hexano para separar el glicerol que no reaccionó. La epoxidación del aceite de canola transesterificado se realizó al mezclar en relación molar aceite de canola transesterificado:ácido fórmico de 1:3, posteriormente se agregó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para la síntesis del polioliol el aceite epoxidado fue mezclado con 1,3-propanediol en una relación molar de 1:10 con 10 mol% de ácido sulfúrico a 60 °C durante 48 h. El PU se sintetizó en una relación molar NCO:OH de 1.1:1 [13].

Se obtuvo un material mediante espumado de PU a base a aceite de ricino y PCL-diol con 0.2 % en peso de nanocelulosa como agente de refuerzo, y diisocianato de difenilmetano (MDI) como agente entrecruzante. Ya que el aceite de ricino contiene grupos hidroxilo (-OH) no se requirió someterlo a un proceso de hidroxilación. La dispersión de la nanocelulosa se realizó por sonicación una vez que fue agregada al copolímero PCL-diol/aceite de ricino [14].

Se reporta la síntesis de PU a base de aceite de ricino y PCL-diol como segmento suave y diisocianato de hexametileno (HDI) como agente rígido. Mencionan que la mejor relación molar de PCL-diol, aceite de ricino, HDI y BDO fue de 0.5/0.5/5/4. El proceso constó en mezclar 0.0005 mol de PCL-diol y 0.0005 mol de aceite de ricino en un matraz a 80 °C durante 30 min. Después se agregó 0.005 mol de HDI durante 30 min. Una vez agregado el HDI la reacción continuó durante 1 h a 80 °C. Se agregó 0.004 mol de BDO como extensor de cadena y la reacción continuó durante 10 min. Pasado el tiempo de reacción la mezcla se vertió en un molde recubierto de teflón y se colocó dentro de un horno a 80 °C durante 12 h [15].

Se obtuvieron películas de TPU a base de un copolímero de PCL y polioliol de aceite de algodón (PCL-POH), utilizando diisocianato de 1,6 hexametileno (HDI) y diisocianato de tolueno (TDI) como agentes entrecruzantes. En este proyecto el aceite de algodón se sometió a una epoxidación e hidrólisis ácido para obtener un polioliol a partir de sus ácidos grasos. Para la obtención del copolímero PCL-POH se realizó una transesterificación entre la PCL y el polioliol de aceite de algodón utilizando ácido tolueno p-sulfónico como catalizador. Para la síntesis de TPU se disolvió el PCL-POH en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente y se adicionó el diisocianato utilizando un índice de isocianato de 1. La mezcla se vertió en un portaobjetos, donde se dejó evaporar el 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente. Una vez evaporado el solvente la película se colocó en una estufa a 60 °C para completar el proceso de curado [16].

### 1.3 Materiales nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos poliméricos son materiales en el que alguna de las dimensiones del material disperso (carga/refuerzo) en la matriz está en escala nanométrica (<100 nm). Este tipo de nanomateriales presentan altas áreas interfaciales por volumen, permitiendo que las distancias entre la matriz y el material disperso sean extremadamente cortas. El tamaño, superficie e interacciones entre partículas determinarán el desempeño y propiedades del nanocompuesto [17]. Estos materiales presentan mejores propiedades de resistencia térmica y a la humedad, así como disminución de permeabilidad, disipación de carga eléctrica y resistencia química. Algunas veces es necesario modificar la superficie del material nanoestructurado para que este tenga una mejor dispersión e interacción con la matriz polimérica.

En la Figura 3 se presenta las diferentes morfologías que presenta la fase dispersa en los nanocompuestos. Las nanoestructuras 0-D son aquellas que poseen todas sus dimensiones en escala nanométrica, en esta clasificación entran las nanopartículas y los clústeres. Las nanoestructuras 1-D son aquellas que poseen dos de sus dimensiones en escala nanométrica, en esta clasificación entran los nanotubos y los nanoalambres. Las nanoestructuras 2-D son aquellas que poseen una de sus dimensiones en escala nanométrica, en esta clasificación están las nanoláminas. Las nanoestructuras 3-D son aquellas que están constituido por unidades nanométricas que forman algún tipo de microestructura o interfaz [18].

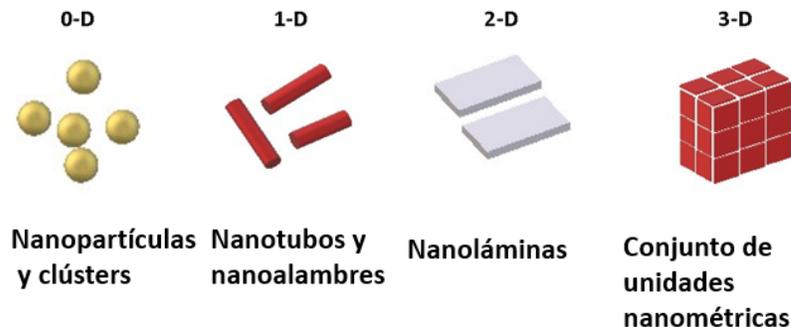


Figura 4. Materiales en escala nanométrica.

### 1.3.1 Preparación de nanocompuestos poliméricos con morfología 2D

La preparación de los nanocompuestos se puede realizar utilizando los métodos convencionales síntesis y procesamiento de polímeros, entre los que destacan:

- Intercalación en fundido

La intercalación en fundido consta de mezclar las partículas con la matriz polimérica en estado fundido. Si las partículas son compatibles con el polímero, el polímero puede introducirse entre el espacio interplanar de las partículas y formar un nanocompuesto exfoliado y/o intercalado.

- Mezclado en polímero líquido

El mezclado en polímero líquido puede ser por molienda por rodillos, que es un mezclado a bajos esfuerzos de corte, mezclado a altos esfuerzos de corte. La técnica consta de introducir las partículas en una matriz de polímero líquido dentro de un equipo que producirá un determinado esfuerzo de corte. Si las partículas son compatibles con la matriz polimérica las partículas se dispersarán en la matriz polimérica, dando como resultado un nanocompuesto intercalada y/o exfoliado.

- Polimerización por emulsión

La polimerización por emulsión consta de dispersar las partículas en la fase acuosa y que los nanocompuestos poliméricos se formen durante el proceso de polimerización.

- Polimerización in situ

La polimerización se lleva a cabo en presencia de las partículas, para lo cual se dispersan y exfolian en una solución monomérica para que la polimerización pueda ocurrir entre las partículas.

- Intercalación por solución

Uno de los métodos utilizados para la exfoliación de materiales 2D es la intercalación por solución, en este método las láminas de los materiales se exfolian a laminas simples o tactoides utilizando un solvente en el que el polímero o prepolímero es soluble, de esta manera al incorporar el polímero en la dispersión este se absorberá en las láminas del material 2D y cuando el solvente se evapore el polímero o prepolímero estará entre las láminas formando una estructura multilaminar ordenada.

#### **1.4 Propiedades y características del disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>)**

El MoS<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina de tipo hexagonal que consiste láminas de S-Mo-S, donde una capa de Mo está entre dos capas de átomos de S, en estas láminas cada átomo de Mo está coordinado a seis átomos de S. Los cristales de MoS<sub>2</sub> están unidos verticalmente por fuerzas de van der Waals. El enlace Mo-S tiene 0.242 nm de longitud y una constante de red de 0.318 nm. Posee un band gap de tipo directo (1.8 eV) cuando se presenta en forma de pocas monocapas y de tipo indirecto (1.2 eV) cuando se presenta en bulto, de tal manera que se puede utilizar en aplicaciones como catalizadores, baterías y lubricantes [19].

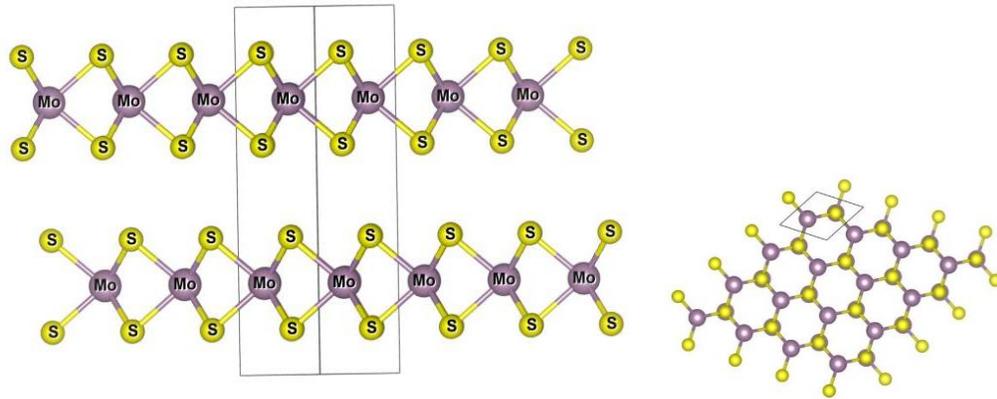


Figura 5. (a) Representación tridimensional de estructura MoS<sub>2</sub>. (b) Representación estructural de monocapa de MoS<sub>2</sub>.

Algunos métodos utilizados en la obtención de nanoestructuras 2D de MoS<sub>2</sub> son la exfoliación micromecánica, exfoliación asistida por intercalación, exfoliación líquida, depósito físico de vapor, síntesis hidrotérmica, reacción micro dominio y termólisis de un precursor simple que contienen Mo y S. La técnica de CVD se ha utilizado para sintetizar nanoláminas de MoS<sub>2</sub> en sustratos de Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Au, Au/Cr bicapa y zafiro, por medio de la sulfuración de MoO<sub>3</sub>, MoCl<sub>6</sub>, MoF<sub>6</sub> o algún precursor organometálico como Mo(S-t-Bu)<sub>4</sub> y Mo(CO)<sub>6</sub>. La fabricación de nanoláminas de MoS<sub>2</sub> depende de variables del CVD como; posición de depósito, temperatura de depósito y flujo del gas portador [19].

El uso del MoS<sub>2</sub> funcionalizado con silanos se ha reportado en la preparación de nanocompuestos con alcohol polivinílico (PVA) mediante la técnica de sol-gel. La funcionalización de MoS<sub>2</sub> con (3-Mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) se realizó por conjugación de las láminas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas y grupos tioles del MTS. Por medio de enlaces covalentes entre el MTS en la superficie del MoS<sub>2</sub> y el PVA se mejoró la compatibilidad e interacciones interfaciales entre la matriz y el MoS<sub>2</sub>. El análisis FTIR demostró la funcionalización del MoS<sub>2</sub> con MTS al observar bandas en 2920 y 2850 cm<sup>-1</sup> atribuidas a vibraciones simétricas y asimétricas de grupos -

CH<sub>2</sub>-, correspondientes a las cadenas alquilo de los restos de silano en la superficie de MoS<sub>2</sub> y la banda a 1080 cm<sup>-1</sup>, típica de Si-O. Por medio de SEM se observó que no hubo aglomeraciones de MoS<sub>2</sub>, indicando una buena dispersión y fuerte interacción interfacial de las láminas de MoS<sub>2</sub> y el PVA. La incorporación de MoS<sub>2</sub>-MTS a 1 wt% aumentó la Tg de las películas de 63 a 75 °C y la temperatura de degradación a una 50% de pérdida de masa de 298 a 416 °C. El esfuerzo tensil de las películas de PVA /MoS<sub>2</sub>-MTS aumenta con el incremento wt% de MoS<sub>2</sub>-MTS [20].

También se ha reportado la preparación de nanoláminas de MoS<sub>2</sub> con quitosano, para aplicaciones de liberación de fármacos. El MoS<sub>2</sub> se trató con oleo y se añadió al quitosano, posteriormente se retiró el óleo de las partículas y se sonicaron. Las partículas de MoS<sub>2</sub>-quitosano se dispersaron de manera eficiente en agua, exhibiendo alta estabilidad y biocompatibilidad. Las nanoláminas de MoS<sub>2</sub>-Cs lograron obtener una alta absorción NIR (808 nm). Se demostró que a mayores concentraciones de MoS<sub>2</sub>-Cs la temperatura de la solución era mayor. En una concentración de 100 µg/ml con irradiación de 808 nm durante 600 s la eficiencia de conversión fototérmica fue de 24.37% [21].

## **1.5 Nanocompuestos poliméricos con autorrecuperación**

Se reporta la obtención de un PU con propiedades de autorrecuperación por medio de enlaces disulfuro, fabricado a partir de PCL-diol, diisocianato de hexametileno (HDI) y disulfuro de 2-hidroxietilo (HEDS). Se obtuvieron 3 muestras diferentes de PU, en el que se variaba el PCL-diol con peso molecular de 1000, 2000 y 3000. La síntesis para PCL:HDI:HED se realizó con una relación molar de 1:2.1:1. Para la evaluación de eficiencia de recuperación un 50 % del espesor de las muestras fue cortado, posteriormente las muestras pasaron por un tratamiento térmico de autorrecuperación durante 1, 2 y 4 h a 80 °C. El PU sintetizado a partir

de PCL-diol con peso molecular de 3,000 logró tener una eficiencia de autorrecuperación de 97% en 1 h a 80 °C. El PU sintetizado a partir de PCL-diol con peso molecular de 1000 obtuvo una eficiencia de autorrecuperación de 8% durante el mismo tiempo. Al tener un PCL-diol de mayor peso molecular la eficiencia de autorrecuperación aumentó [22].

Se reporta la obtención de nanocompuesto des TPU con grafeno (TPU/FG) por medio de mezclado en fundido presentando características de autorrecuperación. EL TPU/FG fue estimulado con distintos métodos como luz IR, electricidad y ondas electromagnéticas. La eficiencia de autorrecuperación por medio de luz IR con 1 - 8 % en peso de nanoláminas de grafeno fue del 99%. El desempeño de autorrecuperación se puede deber a que el grafeno tiene una buena capacidad de absorción de luz IR y a que posee una buena conductividad térmica permitiendo que la energía Joule de la luz IR se transfiriera eficientemente a través de la matriz de TPU. La eficiencia de autorrecuperación por medio de corriente eléctrica con 5 - 8 % en peso de nanoláminas de grafeno fue del 98%, mientras que la autorrecuperación por medio de ondas magnéticas fue del 98% [23].

La preparación de nanocompuestos de PCL con grafeno reducido recubierto con polidopamina (PDG) por solución y reorientación mecánica fue a través de la dispersión de PDG en PCL. La PCL injertada con PDG se realizó mediante la polimerización de apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona. El recocido mecánico del PCL/PDG-PCL se realizó a 80 °C a 10 MPa por 20 s, 15 MPa por 10 s, seguido de una compresión a temperatura ambiente de 15 MPa por 2 min. Por medio de FTIR se observó la desaparición de las bandas del GO 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) y 1175  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) al funcionalizarlo con polidopamina. Al funcionalizar PDG con PCL la banda 3214  $\text{cm}^{-1}$  (-OH) disminuye y tres nuevas bandas aparecen, 2927 y 2854  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a estiramientos asimétricos y simétricos de -CH<sub>2</sub>-, y 1730  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a estiramientos de C=O del PCL. Las películas de PCL/PDG-PCL obtuvieron un mayor esfuerzo tensil, esfuerzo de cedencia, elongación de ruptura y módulo de almacenamiento que las películas de PCL. Los ciclos de recocido

mecánico permitieron que el PDG-PCL tuviera una orientación preferencial en la matriz formando una estructura apilada de láminas de alto aspecto, actuando como inhibidor de propagación de grietas y mejorando las propiedades mecánicas del nanocompuesto. La autorrecuperación se obtuvo de la conversión fototérmica de la polidopamina que se genera de la absorción de luz IR de región cercana (NIR) así como la combinación con el mecanismo de fusión-recristalización de la PCL. Ambos efectos promovieron una pérdida mínima en las propiedades mecánicas de la película que sufrió autorrecuperación en comparación a la película sin daño. La disminución de la pendiente del módulo dinámico de almacenamiento y el incremento en su valor sugiere que el crecimiento, formación y fuerza de las interacciones moleculares en la película PCL/PDG-PCL son mayores que en la PCL, ya que aparentemente el PDG-PCL actúa como sitios de entrecruzamiento físicos [24].

Se reporta la fabricación de nanocompuestos de TPU/PCL como matriz y nanotubos de carbono (MWCNTs) como fase dispersa por medio de mezclado por fusión. Este nanocompuesto puede autorrecuperarse por medio de radiación IR (808 nm, 0.5 W). Se realizaron distintas mezclas de TPU/PCL con relaciones de peso de TPU a 25, 50, 67, 75%, posteriormente se realizó un concentrado de dichas relaciones con nanotubos de carbono a 10% en peso. Utilizando el concentrado se realizaron nanocompuestos con nanotubos de carbono a 1, 3 y 5% en peso. El análisis TGA reveló que los nanotubos de carbono mejoran la transferencia térmica, lo cual es beneficioso para el estímulo de radiación IR en la autorrecuperación. El nanocompuesto fabricado con 50% de TPU, 50% de PCL y 3% de MWCNTs con un espesor en la muestra de 0.1 mm presentó un 96% de eficiencia de recuperación al ser expuesto a IR (808 nm, 0.5 W) durante 3 min [25].

Se reporta la síntesis de PU a partir de politetrametilene eter glicol (PTMEG) con peso molecular de 2000 g·mol<sup>-1</sup> como segmento suave, diisocianato de isofoforona (IPDI) como segmento rígido y disulfuro de 2-hidroxietilo (HEDS) como

extensor de cadena. La síntesis se realizó a una relación molar NCO:OH de 1:1.05. El PU logra eficiencia de autorrecuperación de 100% al someter las muestras a un tratamiento térmico de 60 °C durante 6 h. Se menciona que los enlaces disulfuro del HEDS son el principal mecanismo de autorrecuperación debido a la metátesis de disulfuro. Los enlaces de hidrogeno además de favorecer la autorrecuperación del material ayuda a mantener las propiedades mecánicas del PU. Se realizó una prueba de autorrecuperación donde el PU se sintetizó sin HEDS. El material tuvo un tratamiento térmico de 60 °C por 24 h y se comprobó que por medio de enlaces de hidrogeno entre el grupo carbonilo del PTMEG y N-H del uretano se puede obtener una autorrecuperación de 46 % [26].

En este trabajo se plantea la síntesis de nanocompuestos de poli-(éster)-uretano con MoS<sub>2</sub> con propiedades de autorrecuperación obtenido a partir de aceite de canola y PCL. Para tal fin, el aceite de canola se sometió a una epoxidación e hidrólisis ácida para obtener un poliol a partir de sus ácidos grasos. La obtención de un copoliéster precursor del poliuretano se llevó mediante una transesterificación entre el poliol de aceite de canola y la PCL utilizando ácido *p*-toluenosulfónico como catalizador. Una vez obtenido el copoliéster, este se utilizará para la síntesis de poli-(éster)-uretano, en presencia de diisocianato de tolueno (TDI). El MoS<sub>2</sub> se modificó con 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano para lograr una mejor dispersión e interacción con la matriz polimérica.

## 1.6 Hipótesis

La modificación de MoS<sub>2</sub> con 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) promoverá una mejor interacción entre la partícula y el poliéster-uretano mejorando las propiedades mecánicas y la autorrecuperación después de una fractura por tensión.

## 1.7 Objetivo general

Elaborar materiales nanocompuestos de poli-(éster)-uretano con MoS<sub>2</sub> modificado con el 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) el cual tendrá mejores propiedades de autorrecuperación mecánica.

## 1.8 Objetivo específico

- Modificar y caracterizar nanoláminas de MoS<sub>2</sub> con el 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano.
- Sintetizar el copolímero  $\epsilon$ -policaprolactona-diol a partir de poliol de aceite de canola como agente transesterificador., y obtener el poliéster-uretano utilizando un isocianato como agente reticulante.
- Elaborar materiales compuestos con MoS<sub>2</sub> a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso.
- Evaluar los cambios fisicoquímicos del nanocompuesto de PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso, al igual que sus propiedades mecánicas y eficiencia de autorrecuperación.

## Capítulo 2. Metodología experimental

### 2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron MoS<sub>2</sub> (< 2µm 99% Mw: 160.07), 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano (95% Mw: 196.34 g/mol), poli-ε-caprolactona (Mn:70 000 – 90 000), octanoato de estaño (92.5-100% Mw: 405.12 g/mol), diisocianato de tolueno (95% Mw: 174.16 g/mol), 1,2-dicloroetano (≥99.0% Mw: 98.96 g/mol), ácido *p*-toluenosulfónico (≥98.5% Mw: 190.22 g/mol), ε-caprolactona (97% Mw: 114.14 g/mol) obtenidos de Sigma Aldrich®; ácido acético glacial (99.93%), peróxido de hidrogeno (30.58%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98.08%), tolueno (99.80%) de la marca CTR ®; Tetrahidrofurano (99.0% estabilizado con 0.02-0.03% BHT) de la marca Tedia ® y aceite de canola.

### 2.2 Funcionalización de MoS<sub>2</sub>

La funcionalización del MoS<sub>2</sub> se realizó en un proceso de 3 etapas: 1. reducción del tamaño de partícula (criomolienda), 2. exfoliación (sonicación) y 3. la funcionalización de las partículas con el silano 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) en solución. En la primera etapa previo a la funcionalización de las partículas, se llevó a cabo un proceso de reducción del tamaño del MoS<sub>2</sub> por criomolienda utilizando un molino criogénico SPEX 6770. Se colocó la cantidad de 1.5 g de MoS<sub>2</sub> dentro de un vial de policarbonato con una barra impactadora de acero inoxidable en un ambiente de nitrógeno líquido. El proceso de la criomolienda constó en un pre-enfriamiento de 10 min, posteriormente se aplicaron 10 ciclos de criomolienda en donde cada ciclo consta de 3 min de molienda con pausas de 2 min entre cada ciclo. La velocidad de impacto de la barra dentro del vial fue de 15 cps lo cual significa que se realizaron 30 impactos. Posteriormente se realizó la exfoliación de las partículas de MoS<sub>2</sub> criomolido utilizando un equipo sonicador FB-705 de la

marca Fisher Scientific®. El proceso se realizó en 100 mL de tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 0.3 mg/mL dentro de un reactor enchaquetado con recirculación de agua a una temperatura de 16 °C. El tiempo de sonicación fue de 1 h, en ciclos de 30 s de sonicado con pausas de 30 segundos a una amplitud de 25%. La sonda sólida 4219 se sumergió a ¾” de la superficie de la suspensión. Finalmente, se realizó la funcionalización de MoS<sub>2</sub> con el silano MTS al agregarlo a la suspensión de MoS<sub>2</sub>/THF durante 24 h a temperatura ambiente con agitación constante. Posteriormente se realizaron lavados con THF, para lo cual se separaba el solvente de las partículas mediante ultracentrifugación durante 20 min y se decantaba, dicho proceso se realizó tres veces para eliminar el silano residual. En la siguiente tabla se presenta los códigos utilizados para cada tipo de MoS<sub>2</sub> obtenido.

Tabla 1. Identificación del MoS<sub>2</sub> en las diferentes etapas de tratamiento.

<b>Muestra</b>	<b>Código de Identificación</b>
MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>
MoS <sub>2</sub> criomolido	MoS <sub>2</sub> -c
MoS <sub>2</sub> criomolido-sonicado y funcionalizado con MTS	MoS <sub>2</sub> -f

### 2.3 Síntesis de polioliol basado en aceite de canola

La síntesis del polioliol (POH) se realizó siguiendo el procedimiento previamente reportado por De Leon-Flores Loyola [16] mediante la hidrólisis de los grupos C=C de los ácidos grasos insaturados. Se colocaron 100 g de aceite de canola, 35 g de ácido acético, 110 g peróxido de hidrogeno al 30.58% y 0.5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un matraz bola de 250 mL a una temperatura de 80°C controlado por una parrilla de calentamiento, al cual se acopló un condensador Allienh dejando reaccionar durante

24 h. Por medio de un embudo de separación se extrajo el polioliol, y se neutralizó lavando con agua desionizada a 60°C. Por último, el polioliol se liofilizó durante 72 h y se secó a 60°C a vacío para la eliminación de residuos de ácido y agua.

#### **2.4 Síntesis de copolímeros basados en poli- $\epsilon$ -caprolactona y polioliol de aceite de canola (PCL-POH)**

La poli- $\epsilon$ -caprolactona diol, se obtuvo mediante la copolimerización de poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) con polioliol (POH) de aceite de canola se llevó a cabo por transesterificación utilizando ácido *p*-toluenosulfónico como catalizador. En un matraz bola se colocaron 12.3 g de PCL y 5.3 g de polioliol de aceite de canola con 50 mL de tolueno, dejando en agitación a 50 °C hasta disolver la PCL. Posteriormente se adicionó 2.2 g de ácido *p*-toluenosulfónico, la reacción se mantuvo en agitación durante 20 h a 50 °C. Una vez obtenida el producto, se evaporó el tolueno a 70 °C en una estufa con aire recirculado. El copolímero obtenido tuvo una coloración marrón después de haber sido secado.

#### **2.5 Obtención del nanocompuesto de MoS<sub>2</sub> con poli(éster)uretano (PU) basados en copolímeros de PCL-POH**

La síntesis del nanocompuesto de PU/MoS<sub>2</sub> se incorporó el MoS<sub>2</sub> a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 de % en peso del PCL-POH en una disolución de 1 g de PCL-POH y 3.5 mL de 1,2-dicloroetano, se dejó en agitación durante 24 h y al terminar la agitación se sonicó durante 30 min. Posteriormente se agregó 150  $\mu$ l de isocianato TDI como agente entrecruzante y se dejó reaccionar durante 40 min a vacío. La mezcla de la reacción se vertió en una caja de teflón de 20 cm<sup>2</sup>, y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente por al menos 24 h. Posteriormente la película de PU se colocó en una estufa a 80°C para completar el proceso de curado y obtener la película.

## 2.6 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

El análisis de Infrarrojo en ATR (Reflectancia Total Atenuada) se realizó en el equipo Prestige-21 de Shimadzu. El análisis se realizó en un rango de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  realizando 30 barridos por muestra, utilizando el accesorio de cristal de diamante. Las muestras fueron colocadas directamente en el cristal del equipo. Todos los espectros fueron corregidos en el pico correspondiente al  $\text{CO}_2$ . Se caracterizaron las partículas de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2\text{-c}$  y  $\text{MoS}_2\text{-f}$ , así como el seguimiento a la síntesis del polioli, PCL-POH, PU y los nanocompuestos de PU/ $\text{MoS}_2\text{-c}$  y PU/  $\text{MoS}_2\text{-f}$ .

Tabla 2. Identificación de materiales.

<b>Muestra</b>	<b>Código de Identificación</b>
Poliol de aceite de canola	POH
PCL-Diol	PCL-POH
Poliuretano basado en PCL-POH	PU
Poliuretano con $\text{MoS}_2$ criomolido	PU/ $\text{MoS}_2\text{-c}$
Poliuretano con $\text{MoS}_2$ criomolido y modificado	PU/ $\text{MoS}_2\text{-f}$

## 2.7 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X se realizó en el difractómetro Bruker D2 Phaser con un filamento  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) en un rango  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , con un paso de  $0.05^\circ$ . Se caracterizaron las partículas de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2\text{-c}$  y  $\text{MoS}_2\text{-f}$  a

concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. Con base a la ecuación de Scherrer se obtuvo el tamaño de cristalito promedio [27].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde;

D = Tamaño de cristalito (nm)

K = 0.9 (constante de Scherrer)

$\lambda$  = 0.154184 nm (longitud de onda de rayos X)

$\beta$  = FWHM (radianes)

$\theta$  = Posición del pico (radianes)

## **2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La morfología de las partículas de MoS<sub>2</sub> se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión Titan (HRTEM) a un voltaje de 300 kV. Se prepararon dispersiones de MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f en etanol, utilizando rejillas de Cu.

## **2.9 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

El análisis por espectroscopia de Rayos X (XPS) se realizó en un equipo Thermo Scientific K-Alpha con una radiación monocromática de Al-K $\alpha$  E=1486.6 eV. Se adquirieron los espectros de baja resolución a un paso de energía de 200 eV y los espectros de alta resolución de los picos Mo y S con un paso de energía de 50 eV. El efecto de carga se ajustó utilizando el pico de carbono de C1s adventicio a 284.6 eV. La línea base se ajustó con la función de Shirley y los espectros fueron deconvolucionados en una función Gauss-Lorentz utilizando el software PeakFit a

un FWHM constante en cada deconvolución. Las muestras en polvo fueron colocadas sobre cinta de carbono.

## **2.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGA-50 Shimadzu. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta 650 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de aire.

## **2.11 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en el equipo DSC Diamond Perkin Elmer para obtener la temperatura de transición. Se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra en el portamuestras de aluminio, para realizar el análisis a un barrido de temperatura de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno. Se realizó un enfriamiento de 50 a -50 °C, para la eliminación de la historia térmica del polímero. Posteriormente se realizó un primer calentamiento de -50 a 150 °C manteniendo la temperatura a 150 °C por 1 min. después se realizó un enfriamiento desde 150 °C a -50 °C y se mantuvo por 1 min a -50 °C. Finalmente, se realizó un segundo calentamiento de -50 a 250 °C para la evaluación de la temperatura de transición del polímero (T<sub>t</sub>).

## **2.12 Propiedades mecánicas**

Las pruebas de resistencia a tensión se realizaron en una máquina universal de pruebas mecánicas textuómetro modelo TA. XT Plus de la marca Stable Micro Systems con una celda de carga máxima de 50 Kgf calibrada a 500 g. Se utilizó una

velocidad de deformación de 50 mm/min. Las dimensiones de las películas fueron de 5 cm de largo, 1 cm de ancho y un espesor promedio de entre 0.4 mm. Para cada muestra se realizaron 3 réplicas a las mismas condiciones.

### **2.13 Eficiencia de autorrecuperación**

Una vez que la muestra se fracturó en el primer ensayo de tensión, ambas partes de las muestras se unieron y se sometieron a un tratamiento térmico de 80 °C durante 48 h para estimular el proceso de autorrecuperación. Concluido el tiempo de autorrecuperación las muestras se sometieron al segundo ensayo de tensión.

La eficiencia de recuperación del material se calculó a partir de la resistencia a la tensión de ruptura máxima de la muestra recuperada y la resistencia a la tensión de ruptura máxima de la muestra original, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de recuperación (\%)} = \frac{\text{propiedad de la muestra autorrecuperada}}{\text{propiedad de la muestra original}} \times 100\%$$

También se calculó el % de deformación máximo de la muestra recuperada y % de deformación máximo de la muestra original utilizando la ecuación anterior.

## Capítulo 3. Discusión de Resultados

### 3.1 Caracterización de MoS<sub>2</sub> modificado con silano

En la Figura 6 muestra los espectros FTIR-ATR correspondientes al MoS<sub>2</sub>-c, y MoS<sub>2</sub>-f. En el espectro FTIR de las partículas de MoS<sub>2</sub>-c se observan dos bandas características a la estructura química del MoS<sub>2</sub>, una banda centra a 1040 cm<sup>-1</sup> que podría asociarse al enlace S=O y una segunda banda a 687 cm<sup>-1</sup> asociada al enlace Mo-O. También se observan hombros relacionados a los enlaces O-H que pueden deberse al agua presente en el material [28]. En el espectro FTIR del MTS, se observan las bandas de absorción en 2920 y 2850 cm<sup>-1</sup> atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo metileno (CH<sub>2</sub>) de la cadena alquilo del MTS y en 1080 cm<sup>-1</sup> se presenta la banda de absorción típica del Si-O [20]. Mientras que en el espectro FTIR de las partículas de MoS<sub>2</sub>-f se observan tanto las bandas características del MoS<sub>2</sub> como las del silano (MTS), aun después de varios lavados posteriores al proceso de funcionalización. Este resultado sugiere que se ha realizado la funcionalización del MoS<sub>2</sub> con el MTS. Lo anterior también ha sido observado por Zhou y col. [20] quien estudió el mismo sistema, sugiriendo una funcionalización del grupo siloxano con el MoS<sub>2</sub> exfoliado por vía química.

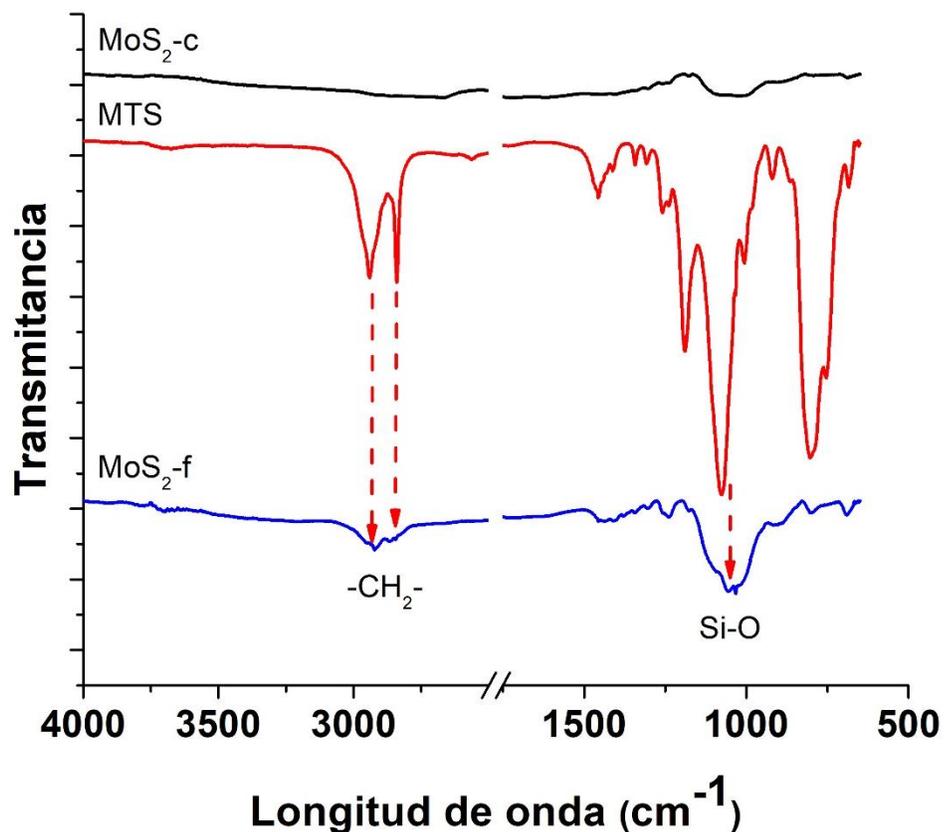


Figura 6. Espectro FTIR-ATR de MoS<sub>2</sub>-c MTS y MoS<sub>2</sub>-f.

En la Figura 7 se muestran las curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA de las partículas de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f. A la temperatura de 386 °C se tiene un 5% de pérdida de masa en el MoS<sub>2</sub>-c, mientras que en el MoS<sub>2</sub>-f esta misma pérdida se obtiene a 310 °C. Se observa que a 600 °C las partículas de MoS<sub>2</sub>-c tienen una pérdida de masa del 15%, la cual se asocia a la evaporación de agua física y química, así como también a la oxidación del MoS<sub>2</sub> a óxido de molibdeno y dióxido de sulfuro [29]. Por otra parte, las partículas de MoS<sub>2</sub>-f tienen una pérdida de masa del 18%, este aumento en la pérdida de masa puede deberse a la descomposición térmica del silano [20]. La diferencia de pérdida de masa entre MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f, así como el desplazamiento a menor temperatura cuando se pierde 5% de la masa, nos confirma la presencia de MTS en la superficie de las partículas de MoS<sub>2</sub>-f.

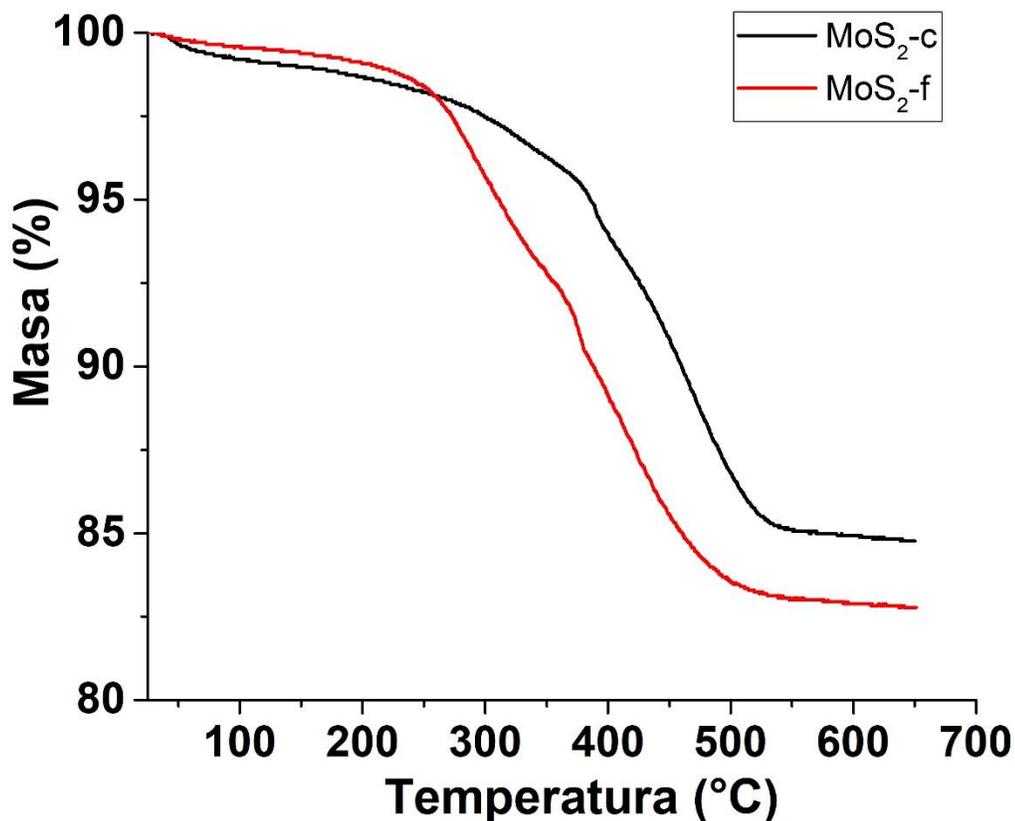


Figura 7. Análisis termogravimétrico de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f.

<

En la Figura 8 se muestran los espectros de barrido amplio del análisis por XPS de las partículas de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f. En ambos espectros se observan picos asociados al C1s a 284.9 eV, y el de O 1s a 532.2 eV, además de los picos asociados al Mo3d a 229.7 eV, y el de S 2p a 163.2 eV que corresponden al MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, en el espectro MoS<sub>2</sub>-f el pico asociado al C1s y O1s tienen mayor intensidad y además se observa un pico relacionado a la energía de enlace Si2p, lo que nos indica la presencia del MTS en MoS<sub>2</sub>-f [20].

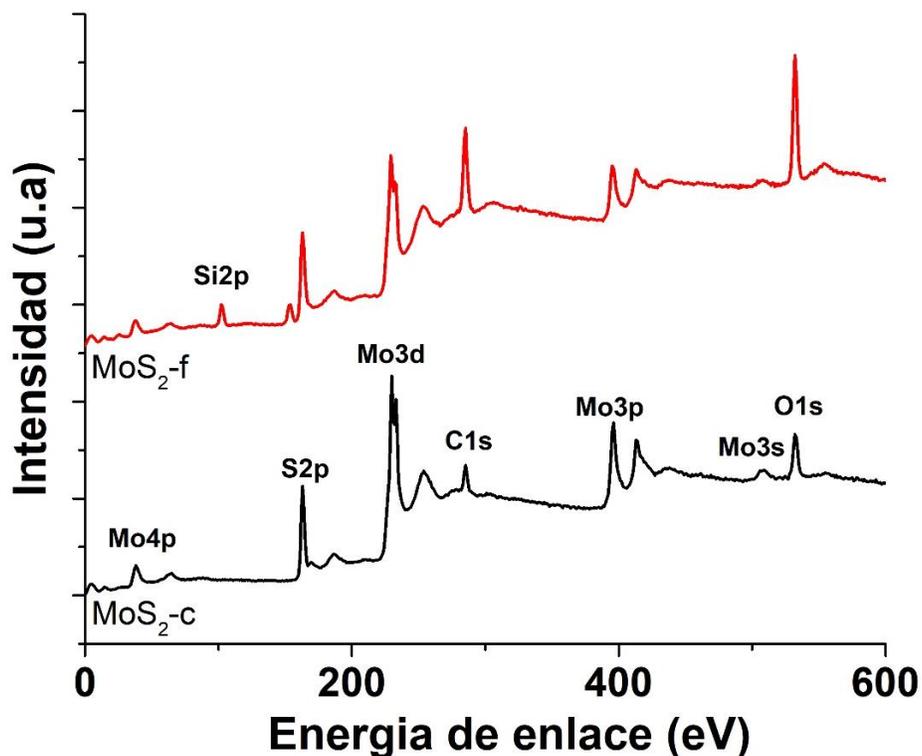


Figura 8. Espectro XPS de barrido amplio de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f.

En la deconvolución del espectro XPS de alta resolución del Mo 3d de MoS<sub>2</sub>-c Figura 9a se observan dos picos a 229.8 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>) y a 232.9 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub>) asociados al estado de oxidación Mo<sup>4+</sup> del MoS<sub>2</sub>. En el espectro de S 2p Figura 9b los picos 162.6 eV (S 2p<sub>3/2</sub>) y 163.8 (S 2p<sub>1/2</sub>) se asocian al S divalente en el MoS<sub>2</sub>. También se observa un hombro en los espectros de Mo y S (235.9 eV y 169.2 eV), los cuales son asociados a una oxidación en la superficie [30]. Los mismos picos fueron observados para el MoS<sub>2</sub>-f Figura 9c y Figura 9d, sin embargo, aparece un pico 165.8 eV asociado al enlace C-S, que podría deberse a una interacción entre el MTS con el MoS<sub>2</sub> [20, 31, 32]. En resumen, los resultados obtenidos muestran que los defectos generados en el MoS<sub>2</sub>-c favorece una mejor interacción con el MTS.

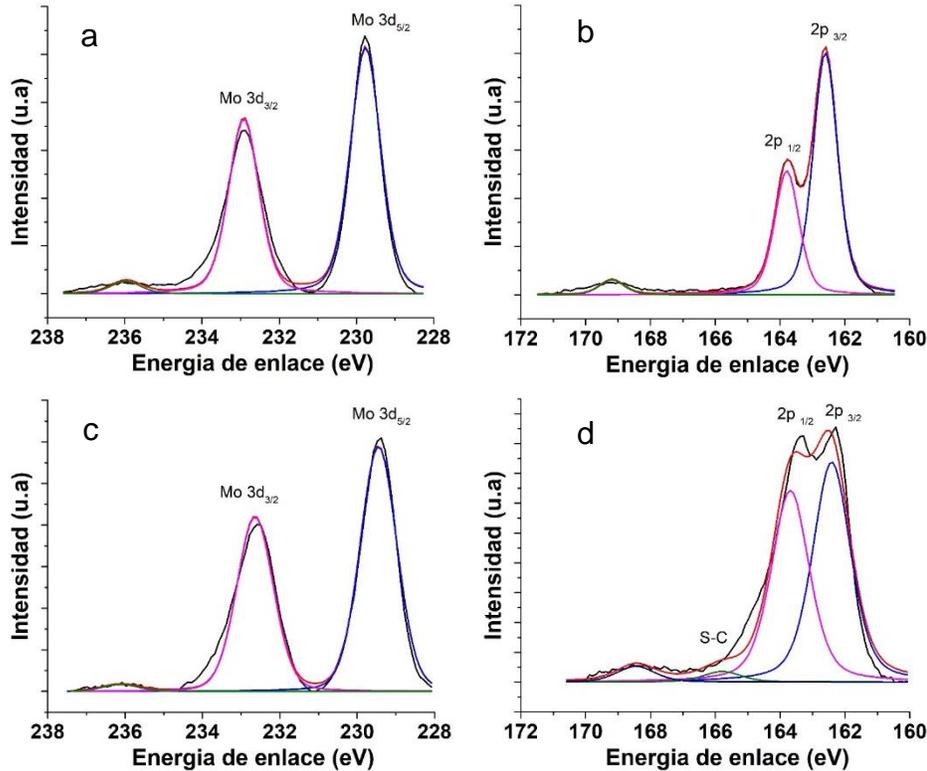


Figura 9. XPS de alta resolución de los picos de Mo3d y S2p.

En la Figura 10 se muestran el patrón de difracción de los picos DRX de las partículas de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f. Se identifican picos de los ángulos 2θ asociados a la difracción de los siguientes planos: 14.3° (002), 29.0° (004), 32.6° (100), 33.5° (101), 35.8° (012), 39.5° (013), 44.1° (006), 49.8° (014), 56.0° (015), 58.3° (016) y 60.2° (110) correspondientes a una estructura hexagonal según la carta JCPDS 37-1492 [30]. Con la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de partícula, siendo para MoS<sub>2</sub>-c 24.02 nm y MoS<sub>2</sub>-f 25.18 nm. Los resultados sugieren que no ocurre un apilamiento de las laminas del MoS<sub>2</sub> al funcionalizar con MTS, ya que no hay desplazamientos del pico asociado al plano (002) a ángulos 2θ más altos.

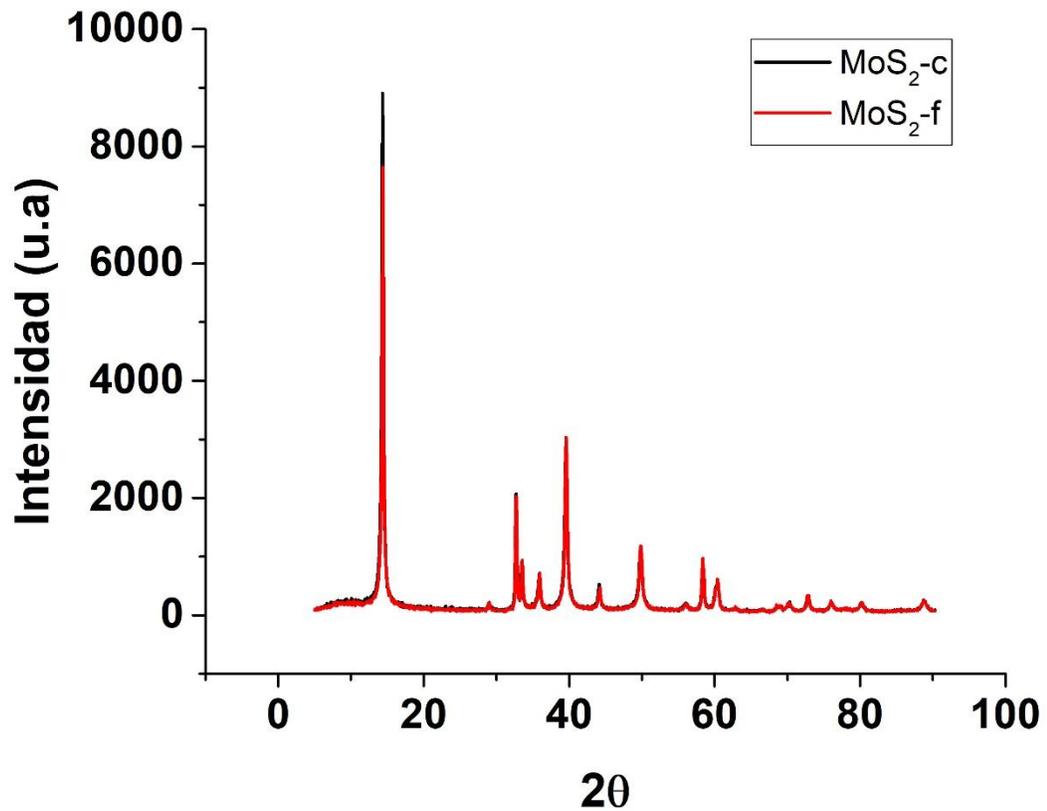


Figura 10. Espectros de difracción de rayos X de las partículas de MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f.

En la Figura 11a y Figura 11b se muestran las imágenes TEM de las partículas de MoS<sub>2</sub>, en las cuales se observan partículas con geometría irregular y bordes no definidos, lo cual es característico de partículas de MoS<sub>2</sub> que han sido sometidas a molienda mecánica [30], sin embargo aún se mantiene un alineamiento de los planos cristalinos en donde la distancia interlaminar es de 0.601 nm.

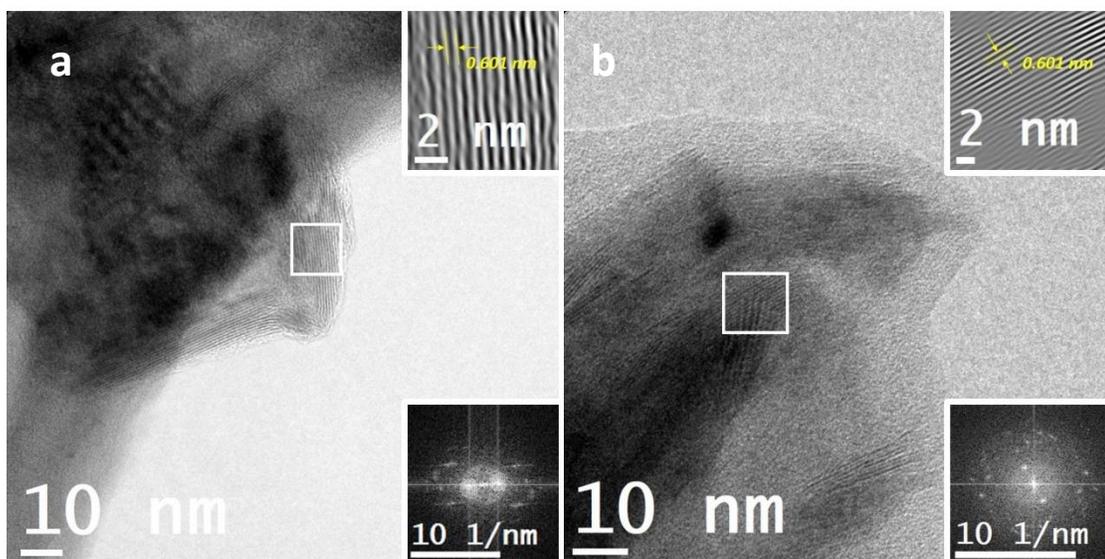


Figura 11. Imágenes TEM de (a) MoS<sub>2</sub>-c y (b) MoS<sub>2</sub>-f.

### 3.2 Caracterización del nanocompuesto PU/MoS<sub>2</sub>

En la Figura 12 se muestra los espectros FTIR del aceite de canola, poliol (POH), POH-PCL y PU. Las bandas de absorción características del aceite de canola se encuentran alrededor de: 3000 y 1657 cm<sup>-1</sup> (C=C), en 2922 y 2852 cm<sup>-1</sup> estiramiento simétrico y asimétrico correspondiente al enlace -CH<sub>2</sub>-, en 1744 cm<sup>-1</sup> la banda de tensión del enlace C=O y 1160 cm<sup>-1</sup> se muestran las bandas de vibración de estiramiento del enlace (C-O) y/o flexión de -CH<sub>2</sub>- [33]. En el FTIR del poliol (POH) se puede observar la desaparición de las bandas características del aceite de canola en 3000 y 1657 cm<sup>-1</sup> asociadas a (C=C) y la aparición de una nueva banda alrededor de 3475 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace (O-H), lo que nos indica que se llevó a cabo la hidrólisis de los grupos C=C de los ácidos grasos insaturados del aceite de canola [13, 34]. Nuevamente en 2923 y 2854 cm<sup>-1</sup> se asocia al estiramiento simétrico y asimétrico correspondiente al enlace (CH<sub>2</sub>), en 1740 cm<sup>-1</sup> la banda de estiramiento del enlace (C=O) y 1160 cm<sup>-1</sup> se muestran las bandas de vibración de estiramiento del enlace (C-O-C) y/o flexión de (CH<sub>2</sub>). El espectro FTIR

del PCL-POH se presenta en  $3475\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace (O-H), en  $2936$  y  $2863\text{ cm}^{-1}$  vibración de tensión correspondiente al enlace ( $\text{CH}_2$ ), en  $1720\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento del enlace ( $\text{C}=\text{O}$ ), en  $1466$  y  $1106$  las bandas de estiramiento del enlace C-O-H y  $1165\text{ cm}^{-1}$  se muestran las bandas de vibración de estiramiento del enlace (C-O) y/o flexión de ( $\text{CH}_2$ ) [35]. En el espectro FTIR del PU sintetizado se puede observar la desaparición de la banda de absorción en  $3475\text{ cm}^{-1}$  (O-H) debido a la reacción entre los grupos (O-H) del PCL-POH con el TDI [15], además de que no se presenta la banda de absorción del NCO a  $2270\text{ cm}^{-1}$  indicando que todos los grupos NCO reaccionaron [36]. Por otra parte también se presenta la banda en  $3335\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del enlace de (N-H),  $1537$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a flexión de enlaces (N-H), en  $2922$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  estiramiento simétrico y asimétrico correspondiente al enlace ( $\text{CH}_2$ ), y  $1728\text{ cm}^{-1}$  se localiza la banda de estiramiento de ( $\text{C}=\text{O}$ ), en  $1457\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de flexión del enlace ( $\text{CH}_3$ ), en  $1360\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de tensión correspondiente al enlace (C-N),  $1220\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda del enlace (C-N-H) y  $1160\text{ cm}^{-1}$  se muestran las bandas de vibración de estiramiento del enlace (C-O) y/o flexión de ( $\text{CH}_2$ ) .

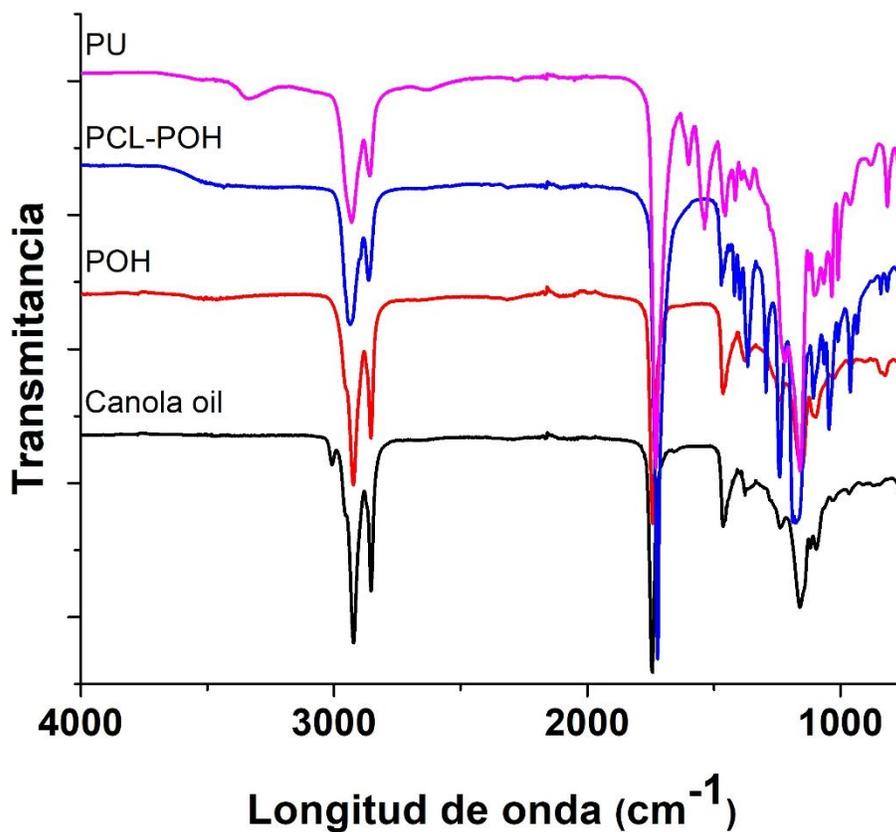


Figura 12. Espectro FTIR-ATR de aceite de canola, poliol de aceite de canola (POH),  $\epsilon$ -caprolactona-diol y poliuretano (PU).

La Figura 13 se muestran muestra los espectros FTIR de las películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. Se puede observar que la incorporación de MoS<sub>2</sub> no altera el posicionamiento de las bandas características del PU, como la banda en 3335 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de tensión del enlace de (N-H), 1537 y 1600 cm<sup>-1</sup> correspondiente a flexión de enlaces (N-H).

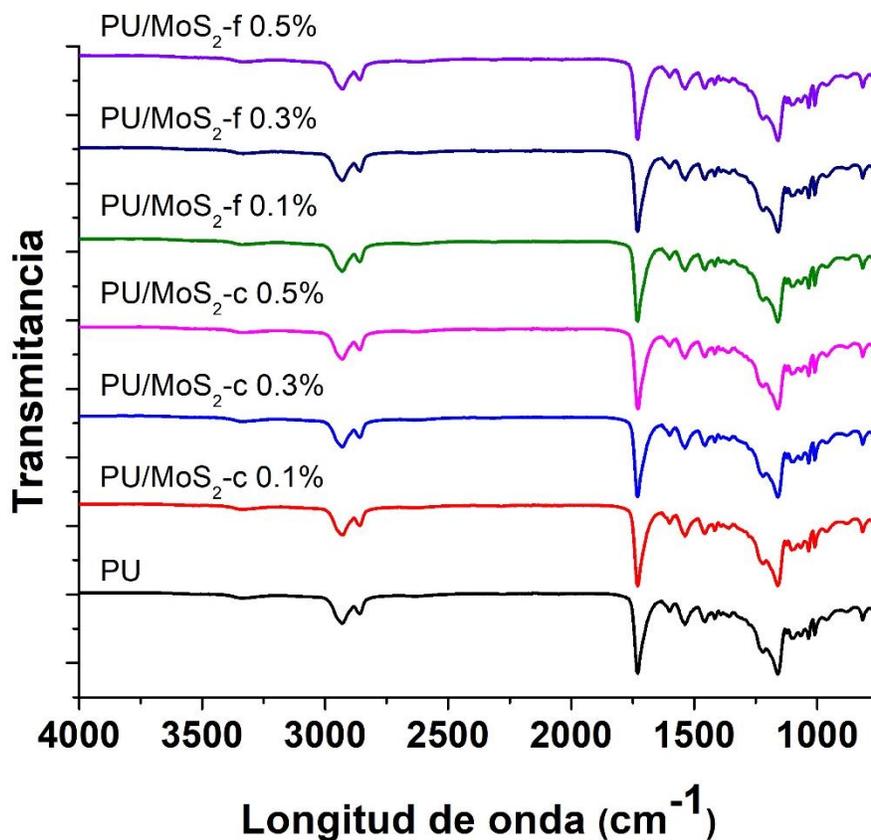


Figura 13. Espectros FTIR-ATR de películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

En la Figura 14 se muestran los picos XRD de las películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. Se observa un pico de difracción que va de 8° a 33°, que corresponde a una mezcla de estructuras ordenadas de fases duras y estructuras desordenadas de fases amorfas, como se presenta en el PU termoplástico [25]. También se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha del pico del plano (002) del de MoS<sub>2</sub> en los nanocompuestos de 14.38° a 14.58°, debido a una posible aglomeración de partículas como sucede en compuestos de poliuretano con MoS<sub>2</sub> modificado con melamina [37].

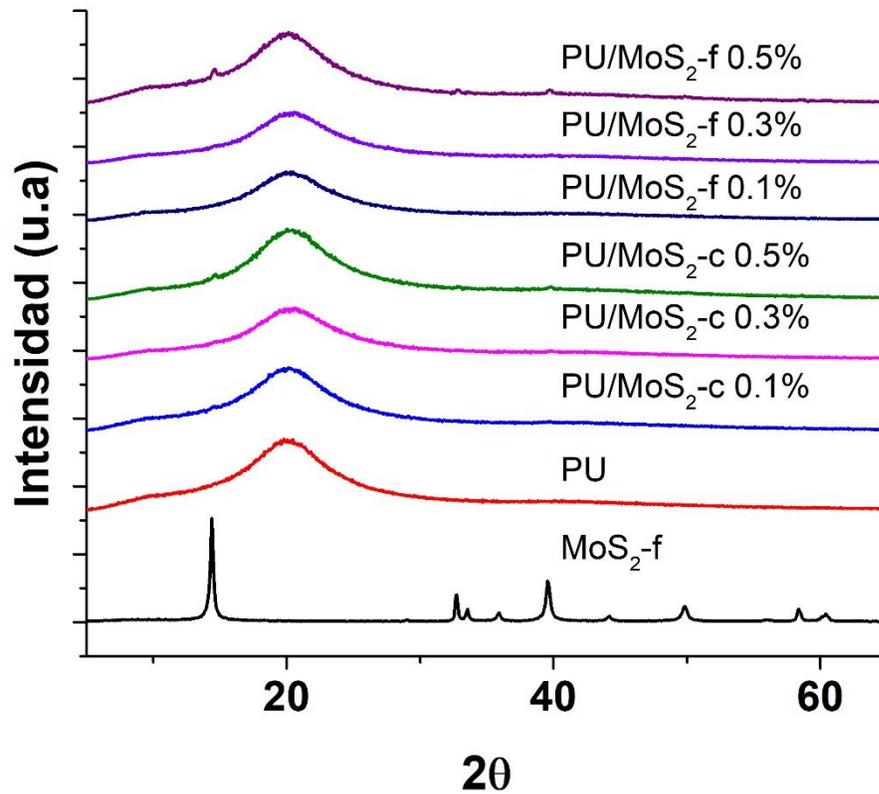


Figura 14. XRD de películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

En la Figura 15 se muestran las curvas DSC de las películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. El PU tiene una temperatura de transición ( $T_t$ ) de 13.2 °C y al adicionar las partículas de MoS<sub>2</sub> hay un desplazamiento hacia valores más altos en el rango de 15 a 16 °C. La aparición de estas transiciones de temperatura puede deberse a que el PU tiene una estructura semicristalina debido a la presencia de los grupos ester del PCL-POH [15]. El aumento de temperatura de transición para los compuestos de PU/MoS<sub>2</sub> puede deberse a que el MoS<sub>2</sub> actúa como un agente de nucleación facilitando la cristalización del PU, teniendo estructuras más ordenadas que el PU sin MoS<sub>2</sub> [38].

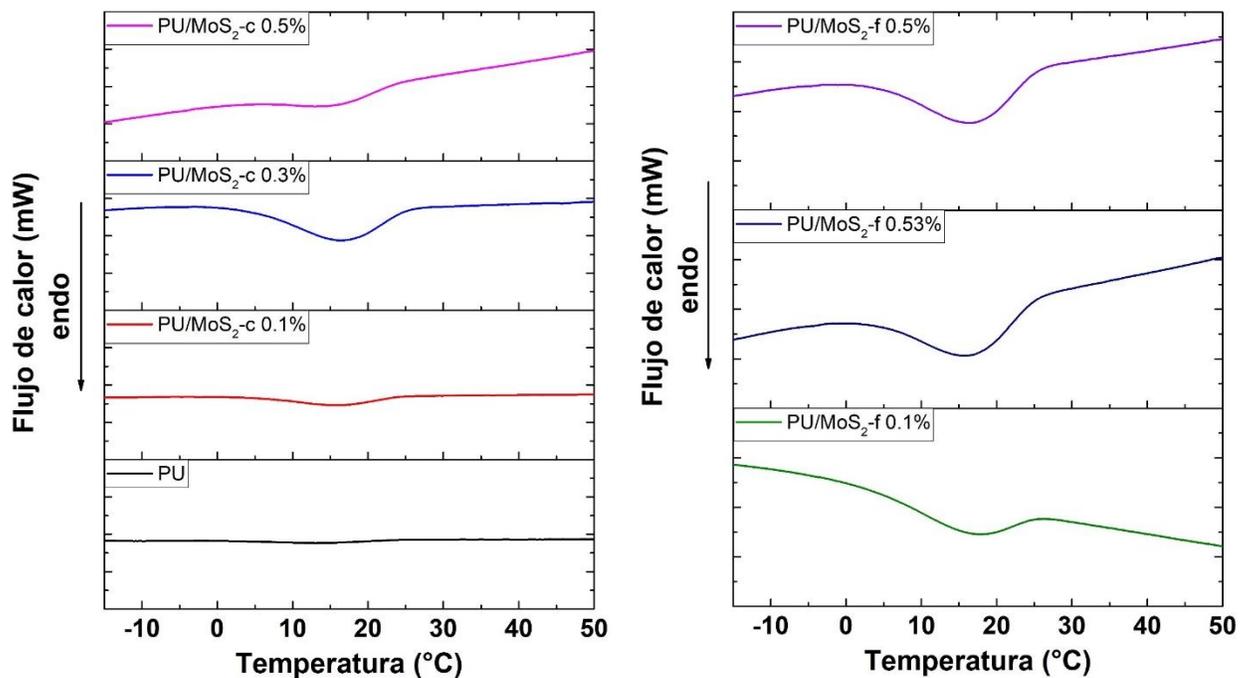


Figura 15. DSC de películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

Tabla 3. Temperatura de transición (T<sub>t</sub>) de películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

	T <sub>t</sub> (°C)	ΔH (J/g)
PU	13.26	-0.7476
PU/MoS <sub>2</sub> -c 0.1%	15.545	-1.2389
PU/MoS <sub>2</sub> -c 0.3%	15.555	-3.3279
PU/MoS <sub>2</sub> -c 0.5%	14.875	-2.2723
PU/MoS <sub>2</sub> -f 0.1%	16.03	-4.9485
PU/MoS <sub>2</sub> -f 0.3%	15.87	-4.15115
PU/MoS <sub>2</sub> -f 0.5%	16.275	-4.5979

### 3.3 Evaluación de la auto-recuperación de las películas PU/MoS<sub>2</sub>

Las propiedades mecánicas de las películas de PU/MoS<sub>2</sub> se muestran en la Figura 16 y Figura 17. La película de PU presenta un valor de esfuerzo máximo antes de la fractura de 2.5 MPa, y al adicionar el MoS<sub>2</sub> se observa una disminución en el esfuerzo máximo al incrementar el contenido de MoS<sub>2</sub>. El esfuerzo máximo para PU/MoS<sub>2</sub>-c a concentraciones de 0.1 0.3 y 0.5 % en peso es de 1.9, 1.4 y 1.2 MPa. También se observa una disminución del esfuerzo máximo de las películas con las partículas modificadas con silano MoS<sub>2</sub>-f comparada con el PU, siendo de 2.0, 1.8 y 1.6 MPa para PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1 0.3 y 0.5 % en peso.

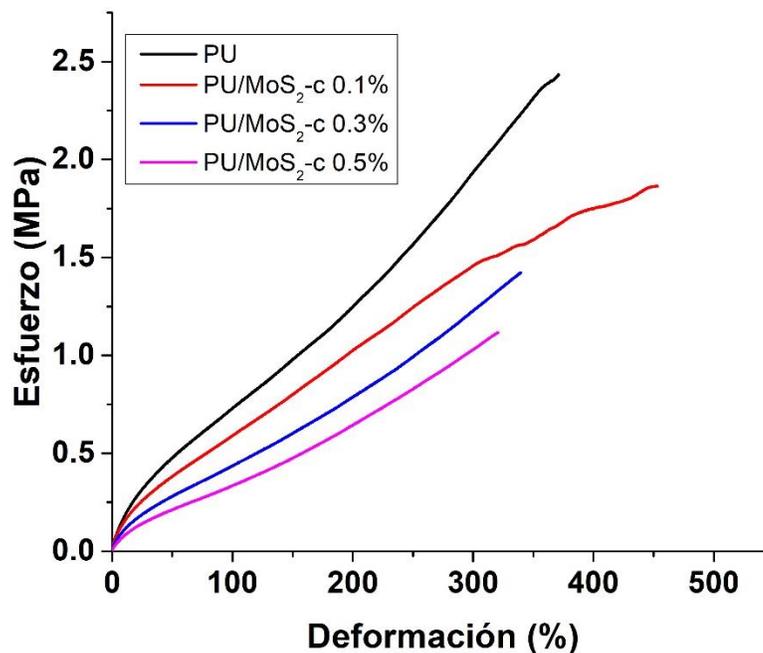


Figura 16. Grafica esfuerzo-deformación de PU y PU/MoS<sub>2</sub>-c a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

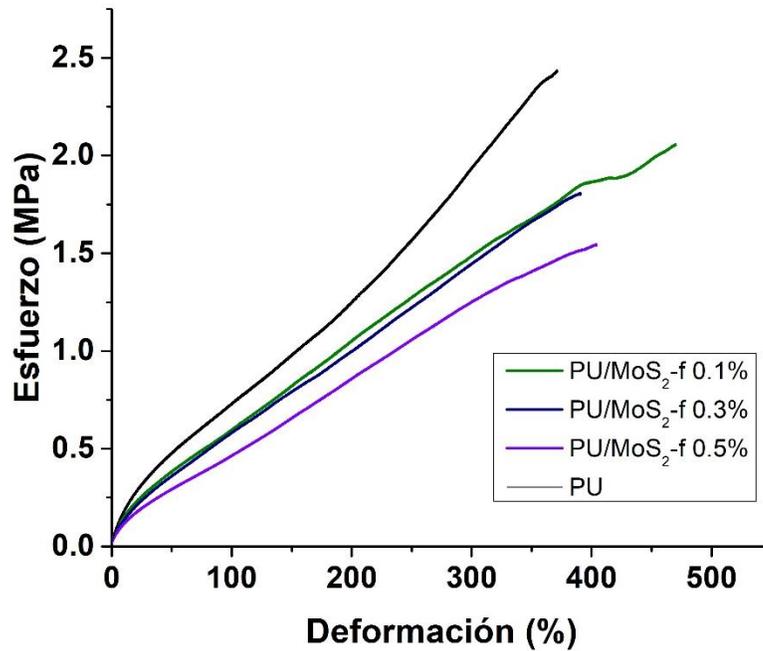


Figura 17. Grafica esfuerzo-deformación de PU/MoS<sub>2</sub>-30f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

Al comparar los valores promedio obtenidos del esfuerzo máximo y % de deformación Figura 18 de las películas antes del proceso de auto-recuperación, se observa que las propiedades mecánicas del PU/MoS<sub>2</sub>-f son mejores que PU/MoS<sub>2</sub>-c, lo cual coincide con lo observado por otros autores [39], ya que es posible que exista una mejor interacción interfacial entre las partículas de MoS<sub>2</sub>-f y PU que con las partículas de MoS<sub>2</sub>-c .

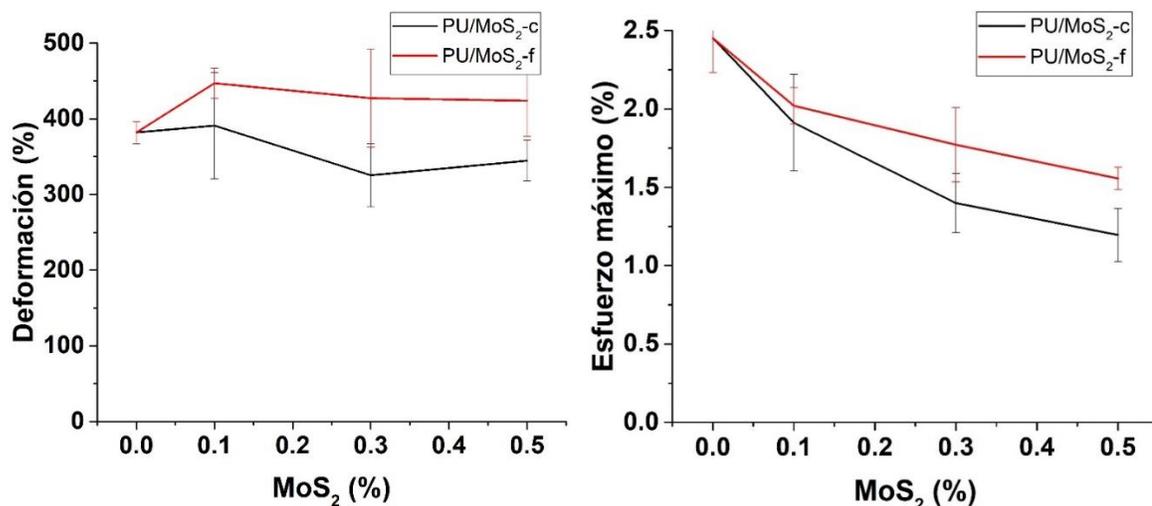


Figura 18. Comparación de las propiedades de % de deformación y esfuerzo máximo entre y PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f.

En la Figura 19 se muestra la eficiencia de autorrecuperación de las películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%. Se observa que el PU/MoS<sub>2</sub>-c 0.5% obtuvo la mejor eficiencia de recuperación para las películas de PU/MoS<sub>2</sub>-c con 35.1% para el esfuerzo máximo tensil y 29.9% para la deformación. El PU/MoS<sub>2</sub>-f 0.1% obtuvo la mejor eficiencia de recuperación para las películas de PU/MoS<sub>2</sub>-f con 37.2% para el esfuerzo máximo tensil y 17.9% para la deformación.

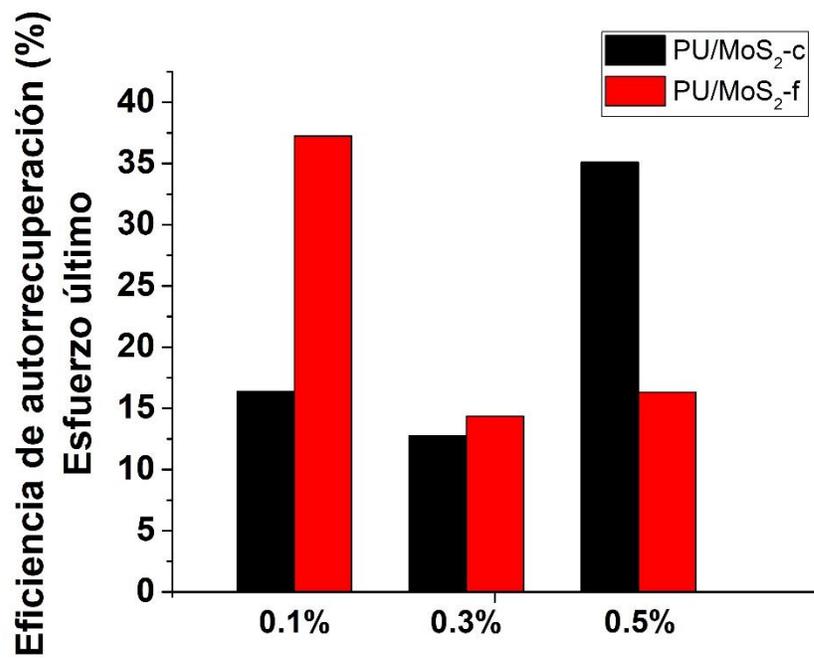
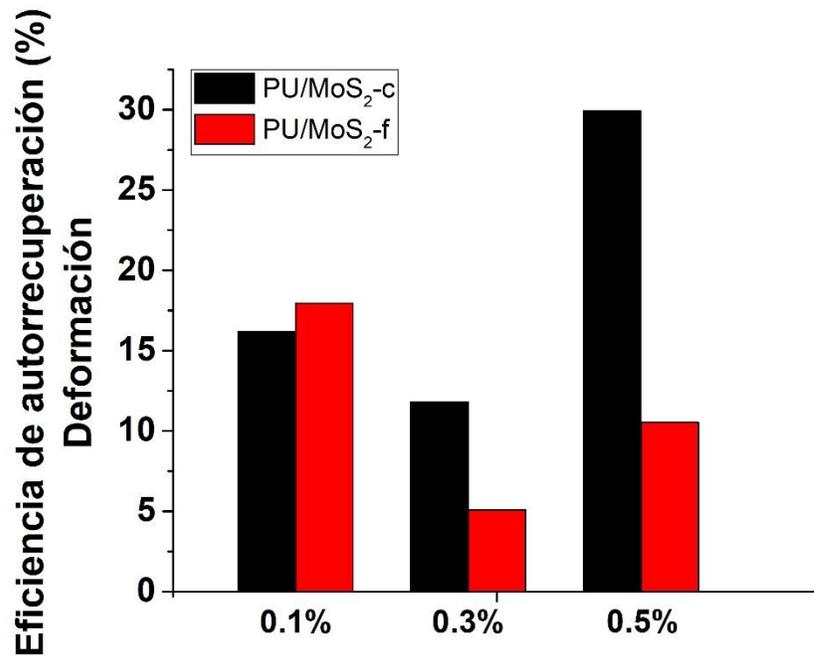


Figura 19. Eficiencia de autorrecuperación de PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f.

	$\sigma$ (MPa)	$\sigma$ auto-recuperada (Mpa)	$\epsilon$ (%)	$\epsilon$ auto-recuperada (%)	Eficiencia de auto-recuperacion $\sigma$ (%)	Eficiencia de auto-recuperacion $\epsilon$ (%)
<b>PU</b>	2.5	0.31	381.9	45.3	12.3	11.9
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-c 0.1%</b>	1.9	0.34	391.20	64.1	16.4	16.2
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-c 0.3%</b>	1.4	0.18	325.5	41.5	12.8	11.8
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-c 0.5%</b>	1.2	0.28	344.9	95.7	35.1	29.9
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-f 0.1%</b>	2.0	0.35	447.2	166.6	37.2	17.9
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-f 0.3%</b>	1.8	0.17	427.3	91.4	14.3	5.1
<b>PU/MoS<sub>2</sub>-f 0.5%</b>	1.6	0.13	423.9	44.9	16.3	10.5

## Conclusiones

- Se logró la funcionalización de MoS<sub>2</sub> con MTS.
- No ocurre un apilamiento de las láminas del MoS<sub>2</sub> al funcionalizar con MTS.
- Se logró sintetizar PU a partir de PCL y poliol de aceite de canola.
- La incorporación de partículas MoS<sub>2</sub>-c y MoS<sub>2</sub>-f en PU no altera el posicionamiento de las bandas FTIR del PU.
- El desplazamiento hacia la derecha del pico del plano (002) de MoS<sub>2</sub> indica una posible aglomeración de partículas.
- El aumento de temperatura de transición para los compuestos de PU/MoS<sub>2</sub> puede deberse a que el MoS<sub>2</sub> actúa como un agente de nucleación facilitando la cristalización del PU, teniendo estructuras más ordenadas que el PU sin MoS<sub>2</sub>.
- Todos los nanocompuestos PU/MoS<sub>2</sub> logran tener un porcentaje de deformación mayor al PU, sin embargo, el esfuerzo máximo es menor.
- Se logra obtener la autorrecuperación en películas de PU, PU/MoS<sub>2</sub>-c y PU/MoS<sub>2</sub>-f. El PU/MoS<sub>2</sub>-c 0.5% obtuvo la mejor eficiencia de recuperación para las películas de PU/MoS<sub>2</sub>-c con 35.1% para el esfuerzo máximo tensil y 29.9% para la deformación. El PU/MoS<sub>2</sub>-f 0.1% obtuvo la mejor eficiencia de recuperación para las películas de PU/MoS<sub>2</sub>-f con 37.2% esfuerzo máximo tensil y 17.9% para la deformación.

## Referencias

- [1] Aguilar, M. R., & Román, J. S., «Introduction to Smart Polymers and Their Applications,» *Smart Polymers and Their Applications*, pp. 1-11, 2019.
- [2] White, S., Blaiszik, B., Kramer, S., Olugebefola, S., Moore, J., & Sottos, N., «Self-healing Polymers and Composites,» *American Scientist*, vol. 99, nº 5, pp. 179-211, 2011.
- [3] C. Brigham, «Biopolymers,» *Green Chemistry*, pp. 753-770, 2018.
- [4] L. W. Mckeen, «Polyesters,» *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, pp. 125-165, 2019.
- [5] Arrieta, M., & Peponi, L., «Polyurethane based on PLA and PCL incorporated with catechin: Structural, thermal and mechanical characterization,» *European Polymer Journal*, vol. 89, pp. 174-184, 2017.
- [6] Valério, A., Conti, D. S., Araújo, P. H., Sayer, C., & Rocha, S. R., «Synthesis of PEG-PCL-based polyurethane nanoparticles by miniemulsion polymerization,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 135, pp. 35-41, 2015.
- [7] Wang, K., Strandman, S., & Zhu, X. X. , «A mini review: Shape memory polymers for biomedical applications.,» *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 11, nº 2, pp. 143-153, 2017.
- [8] Schneiderman, D. K., Hill, E. M., Martello, M. T., & Hillmyer, M. A., «Poly(lactide)-block-poly( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\epsilon$ -decalactone)-block-poly(lactide) copolymer elastomers,» *Polymer Chemistry*, vol. 6, nº 19, pp. 3641-3651, 2015.
- [9] Duchiron, S. W., Pollet, E., Givry, S., & Avérous, L., «Enzymatic synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\epsilon$ -thiocaprolactone),» *European Polymer Journal*, vol. 87, pp. 147-158, 2017.
- [10] Huang, S., Xiao, J., Zhu, Y., & Qu, J., «Synthesis and properties of spray-applied high solid content two component polyurethane coatings based on polycaprolactone polyols,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 106, pp. 60-68, 2017.
- [11] Young, R. J., & Lovell, P. A., Introduction. Introduction to Polymers, Springer-Science+Business Media, B.V., 1991.
- [12] Babaie, A., Rezaei, M., & Sofla, R. L., «Investigation of the effects of polycaprolactone molecular weight and graphene content on crystallinity, mechanical properties and shape memory behavior of polyurethane/graphene nanocomposites,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 96, pp. 53-68, 2019.

- [13] Malik, M., & Kaur, R., Influence of aliphatic and aromatic isocyanates on the properties of poly(ether ester) polyol based PU adhesive system., vol. 58, *Polymer Engineering & Science*, 2017, pp. 112-117.
- [14] Lee, Y. J., Park, C. K., & Kim, S. H., Fabrication of castor-oil/polycaprolactone based biopolyurethane foam reinforced with nanocellulose., vol. 39, *Polymer Composites*, 2016, p. 2004–2011.
- [15] Abbasi, A., Sadeghi, G. M. M., & Ghasemi, I., «Synthesis and characterization of novel environmentally friendly shape memory polyurethanes based on poly(epsilon-caprolactone) diol/castor oil mixtures.,» *Polymer Science, Series B*, vol. 29, nº 5, p. 526–536, 2017.
- [16] I. C. N. D. LEÓN, SINTESIS QUÍMICA Y QUIMIO-ENZIMÁTICA DE NUEVOS POLIÉSTERES Y POLI-(ÉSTER)-URETANOS BASADOS EN  $\epsilon$ -CAPROLACTONA Y POLIOL DE ACEITE DE ALGODÓN, Torreón, Coah., 2015.
- [17] KOO, J. H., POLYMER NANOCOMPOSITES: Processing, characterization, and applications., S.I.: MCGRAW-HILL EDUCATION., 2019.
- [18] Pokropivny, V., Introduction to nanomaterials and nanotechnology, Tartu: Tartu University Press. , 2007.
- [19] He, Z., & Que, W., «Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction,» *Applied Materials Today*, vol. 3, pp. 23-56, 2016.
- [20] Zhou, K., Gao, R., Gui, Z., & Hu, Y., «The effective reinforcements of functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets in polymer hybrid composites by sol-gel technique,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, pp. 1-9, 2017.
- [21] Yin, W., Yan, L., Yu, J., Tian, G., Zhou, L., Zheng, X., . . . Zhao, Y., «High-Throughput Synthesis of Single-Layer MoS<sub>2</sub> Nanosheets as a Near-Infrared Photothermal-Triggered Drug Delivery for Effective Cancer Therapy,» *ACS Nano*, vol. 8, nº 7, pp. 6922-6933, 2014.
- [22] Xu, Y., & Chen, D., Shape memory-assisted self-healing polyurethane inspired by a suture technique., vol. 53, *Journal of Materials Science*, 2018, pp. 10852-10592.
- [23] Huang, L., Yi, N., Wu, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Huang, Y., . . . Chen, Y., «Multichannel and Repeatable Self-Healing of Mechanical Enhanced Graphene-Thermoplastic Polyurethane Composites,» *Advanced Materials*, vol. 25, nº 15, pp. 2224-2228, 2013.
- [24] Wang, Y., Li, T., Ma, P., Zhang, S., Du, M., Dong, W., . . . Chen, M., «Graphene-assisted fabrication of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based nanocomposites with high mechanical properties and self-healing functionality,» *New Journal of Chemistr*, vol. 42, nº 14, pp. 10348-10356, 2018.

- [25] Xu, X., Fan, P., Ren, J., Cheng, Y., Ren, J., Zhao, J., & Song, R., Self-healing thermoplastic polyurethane (TPU)/polycaprolactone (PCL)/multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) blend as shape-memory composites., vol. 168, *Composites Science and Technology*, 2018, pp. 255-262.
- [26] Jian, X., Hu, Y., Zhou, W., & Xiao, L., Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond., vol. 29, *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, pp. 463-469.
- [27] Holzwarth, U., & Gibson, N., «The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation,» *Nature Nanotechnology*, vol. 6, n° 9, p. 534–534, 2011.
- [28] Fosso-Kankeu, Elvis, et al., «Hydrothermal Synthesis, Characterisation and Adsorption Testing of MoS<sub>2</sub>-Zeolite for the Removal of Lead in an Aqueous Solution,» de *ASETH-18, ACABES-18 & EBHSSS-18 Nov. 19-20 2018*, Cape Town (South Africa), 2018.
- [29] Wang, Dong, et al., «Surface Modification of Graphene with Layered Molybdenum Disulfide and Their Synergistic Reinforcement on Reducing Fire Hazards of Epoxy Resins.,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 50, pp. 17882-17890, 2013.
- [30] Cantarella, M., Gorrasi, G., Mauro, A. D., Scuderi, M., Nicotra, G., Fiorenza, R., . . . Impellizzeri, G., «Mechanical milling: A sustainable route to induce structural transformations in MoS<sub>2</sub> for applications in the treatment of contaminated water.,» *Scientific Reports*, vol. 9, n° 1, pp. 1-14, 2019.
- [31] Yang, Linjing, et al., «Hierarchical Spheres Constructed by Defect-Rich MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanosheets for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution,» *Nano Energy*, vol. 22, pp. 490-498, 2016.
- [32] Wu, P., Li, W., Liu, Z., & Cheng, Z., «Preparation and tribological properties of oleic acid-decorated MoS<sub>2</sub> nanosheets with good oil dispersion,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 39, n° 12, pp. 1742-1751, 2018.
- [33] Zhang, Han, et al., «Analysis of Carbonyl Value of Frying Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy,» *Journal of Oleo Science*, vol. 64, n° 4, pp. 375-380, 2015.
- [34] Kong, X., Liu, G., & Curtis, J. M., «Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties.,» *European Polymer Journal*, vol. 48, n° 12, pp. 2097-2106, 2012.
- [35] Koupaei, Narjes, et al., «Preparation and Characterization of (PCL-Crosslinked-PEG)/Hydroxyapatite as Bone Tissue Engineering Scaffolds,» *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 103, n° 12, pp. 3919-3926, 2015.
- [36] Kong, X., Liu, G., & Curtis, J. M., «Characterization of canola oil based polyurethane wood adhesives.,» *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 31, n° 6, pp. 559-564, 2011.

- [37] Malkappa, Kuruma, et al., «Enhanced Thermo-Mechanical Stiffness, Thermal Stability, and Fire Retardant Performance of Surface-Modified 2D MoS<sub>2</sub> Nanosheet-Reinforced Polyurethane Composites,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 304, n° 1, pp. 1-13, 2019.
- [38] Wu, Haohao, et al., «NIR Induced Self-Healing Polyurethane/Polypyrrole Nanocomposites,» *Polymer*, vol. 189, 2020.
- [39] Liang, Y. R., et al, «Mechanical and Tribological Properties of Nitrile Rubber Filled with Modified Molybdenum Disulphide,» *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 45, n° 6, pp. 247-252, 2016.
- [40] Ansari, M., Golzar, M., Baghani, M., & Soleimani, M, «Shape memory characterization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)/polyurethane (PU) in combined torsion-tension loading with potential applications in cardiovascular stent,» *Polymer Testing*, vol. 68, pp. 424-432, 2018.
- [41] Jing, Q., Law, J. Y., Tan, L. P., Silberschmidt, V. V., Li, L., & Dong, Z., «Preparation, characterization and properties of polycaprolactone diol-functionalized multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 70, pp. 8-15, 2015.
- [42] Arrieta, M., Sessini, V., & Peponi, L., «Biodegradable poly(ester-urethane) incorporated with catechin with shape memory and antioxidant activity for food packaging,» *European Polymer Journal*, vol. 94, pp. 111-124, 2017.
- [43] Jing, X., Mi, H., Huang, H., & Turng, L., «Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) blends as self-knotting sutures,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 64, pp. 94-103, 2016.
- [44] Zhang, Xianghua, et al., «Facile Synthesis and Characterization of Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets,» *Materials Letters*, vol. 130, pp. 83-86, 2014.