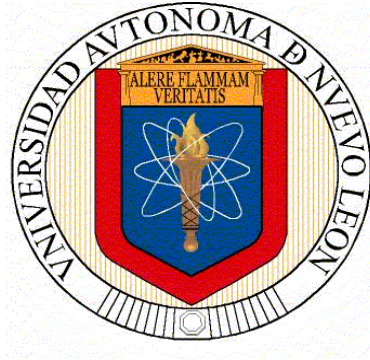


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**EFFECTO DE PARTÍCULAS DE NITRURO DE BORO  
EN LAS PROPIEDADES DE MEMORIA DE FORMA DE  
PELÍCULAS DE POLIURETANO/POLI-  $\epsilon$  -CAPROLACTONA**

**POR**

**JUAN CLEMENTE MARTINEZ VELAZQUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**2023**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFFECTO DE PARTÍCULAS DE NITRURO DE BORO EN LAS PROPIEDADES  
DE MEMORIA DE FORMA DE PELÍCULAS DE POLIURETANO/POLI-  $\epsilon$  -  
CAPROLACTONA**

**POR**

**ING. JUAN CLEMENTE MARTINEZ VELAZQUEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:**

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

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

**MAYO 2023**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Efecto de partículas de nitruro de boro en las propiedades de memoria de forma de películas de poliuretano/poli-ε-caprolactona", realizada por el estudiante Juan Clemente Martínez Velázquez, con número de matrícula 1630119, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**


Dra. Sofía Vázquez Rodríguez  
Director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán  
Revisor

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez  
Revisor

Dra. Gethzemani Mayeli Estrada Villegas  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4209

Ciudad Universitaria, a 4 de agosto del 2023.

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi familia y en especial con cariño a mi madre María Enriqueta Velázquez por su apoyo incondicional aun en momentos difíciles, animarme a seguir adelante, todos mis logros se los debo a mi madre por darme la vida y formación personal, estoy orgullo de ti mamá.

A mi novia Selene Carolina, siempre creíste en mí y me motivaste a ser mejor persona, tu cariño siempre me hizo seguir adelante, a pesar de la distancia siempre has estado a mi lado, te agradezco corazón, tu sonrisa, abrazos siempre me hicieron sentirme agradecido de haberte conocido.

A mis amigos Antonio, Edgar y Víctor, por los buenos tiempos, gracias por las risas, consejos, hicieron todo más divertido.

A mi mascota Niki por recibirme siempre muy contenta cuando llegaba a casa.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría y por el apoyo recibido a través del Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 240271.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución.

Al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica PAICYT 2022 de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el apoyo al proyecto 526-IT-2022.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental de este proyecto.

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica de la UANL, en especial a la Q. Ophélie Trussart y al Dr. Ulises M. García Pérez. por su apoyo en el análisis de Infrarrojo en ATR (Reflectancia Total Atenuada).

Al M. en C. José Luis Aceval Dávila por su apoyo en el análisis de espectroscopía Raman, su apoyo y su disposición para compartir conocimientos en el laboratorio.

A la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, el Dr. Domingo I. García Gutiérrez y la Dra. Nayeli Estrada por su participación como revisores de tesis.

A mi asesora de tesis, Dra. Sofía Vázquez Rodríguez, agradezco su disposición de enseñanza, paciencia y dedicación para mi formación personal y académica, a las traspasadas revisando la tesis, muchas gracias.

## ÍNDICE

Capítulo 1.- Introducción .....	9
1.-Introducción .....	9
1.1 Polímeros Inteligentes .....	10
1.2 Polímeros con memoria de forma (SMP).....	11
1.3 Poliuretano (PU) .....	13
1.4 Policaprolactona .....	15
1.5 Nanocompuestos poliméricos .....	16
1.6 Nitruro de Boro .....	17
1.7 Nanocompuestos con nanopartículas 2D para memoria de forma .....	19
1.8 Hipótesis .....	22
1.9 Objetivo general.....	22
1.10 Objetivos específicos.....	22
Capítulo 2.- Metodología.....	23
2.1 Materiales .....	23
2.2 Metodología Experimental .....	23
2.2.1 Exfoliación de hBN .....	23
2.2.2 Preparación de Películas de PU/PCL.....	23
2.2.3 Preparación del nanocompuesto PU/PCL-hBN .....	24
2.4 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	24
2.5 Espectroscopia UV-Vis .....	24
2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	25
2.7 Microscopia electrónica de Barrido.....	26
2.8 Espectroscopia Raman.....	26
2.8 Propiedades Mecánicas .....	26
2.9 Evaluación de la Memoria de Forma .....	27
Capítulo 3. Discusión de resultados.....	29
3.1.- Estructura química del hBN.....	29
3.2 Propiedades ópticas de películas de PU/PCL-hBN .....	31
3.3 Estructura química de películas de PU/PCL-hBN.....	36
3.4 Morfología de películas de PU/PCL-hBN.....	43

3.5 Cambios en las propiedades térmicas al adicionar hBN.....	45
3.6 Propiedades Mecánicas .....	47
3.7 Memoria de Forma .....	48
Conclusiones .....	52
Bibliografía.....	54

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Memoria de forma en polímeros activada térmicamente mediante una temperatura de transición [5]. .....	12
Figura 2.- Recuperación de forma a partir de una deformación mediante un estímulo externo. ....	13
Figura 3.- Representación esquemática de la reacción entre un diisocianato y un polioliol para la formación de un poliuretano [13]. ....	14
Figura 4.- Estructura química de la poli-ε-caprolactona [17]. ....	15
Figura 5.- Acomodo de las diferentes estructuras de nitruro de boro presentes en nanoláminas apiladas de forma a) hexagonal (h-BN) y b) romboédrica (r-hBN) [20].....	18
Figura 6.- Esquema de las dimensiones de las muestras para el estudio de la memoria de forma (mm). ....	28
Figura 7.- Mecanismo para la activación de la memoria de forma.....	28
Figura 8.- Espectro FTIR del hBN puro y criomolido durante 30 min.....	30
Figura 9.- Espectro raman de h-BN en polvo y posteriormente criomolido. ....	31
Figura 10.- Espectro UV-Vis de películas de PU, PU y PU/PCL en un rango de 200 a 600 nm.....	32
Figura 11.- Espectro UV-Vis en modo transmitancia de películas de PU, PCL y PU/PCL en un rango de 200 a 700 nm. ....	33
Figura 12.- Espectros UV-Vis en modo transmitancia para películas de PU/PCL y PU/PCL-hBN a concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.0%. ....	34
Figura 13.- Fotografías de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de h-BN, a) 0%, b) 0.25%, c) 0.50% y d) 1.0%. ....	36
Figura 14.- Representación de fases en un polímero con memoria de forma, conformado por un segmento suave y un segmento duro. ....	37
Figura 15.- Espectro FTIR-ATR en modo transmitancia de las películas de PU, PCL y PU/PCL. ....	38
Figura 16.- Espectro FTIR-ATR en modo transmitancia de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN. ....	39
Figura 17.- Bandas de absorción presentes en películas de PU/PCL relacionados a los carbonilos no enlazados ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) y enlazados ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ). ....	40

Figura 18.- Espectros FTIR-ATR de las películas de PU/PCL y PU/PCL-hBN a diferentes concentraciones, deconvolucionados en los picos de absorción de los carbonilos enlazados y no enlazados .....	41
Figura 19.- Posible Interacción de las partículas de hBN con el segmento duro (PU) de las películas de PU/PCL-hBN [48]......	42
Figura 20.- Imágenes obtenidas mediante SEM de películas de a) PU a 30 $\mu\text{m}$ , b) PU a 50 $\mu\text{m}$ , c) PU/PCL a 30 $\mu\text{m}$ , d) PU/PCL a 100 $\mu\text{m}$ .....	43
Figura 21.- Imágenes obtenidas mediante SEM del PU/PCL a diferentes concentraciones de h-BN, a-b) 0.25% hBN, c-d) 0.5%-hBN y e-f) 1.0% hBN...	44
Figura 22.- Termogramas obtenidos mediante DSC del segundo calentamiento; a) Polímeros, b) Compósitos a diferentes concentraciones de hBN. ....	45
Figura 23.- Termogramas obtenidos mediante DSC del enfriamiento a) polímeros, b) compósitos a diferentes concentraciones de hBN .....	<b>¡Error!</b>
<b>Marcador no definido.</b>	
Figura 24.- a) Módulos de elasticidad de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN y b) módulos de cedencia a distintas concentraciones. ....	48
Figura 25.- Recuperación de forma y retención de forma en películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN. ....	49
Figura 26.- Fotografías del PU/PCL presentado el efecto de memoria de forma, a) Forma permanente, b) Forma temporal, c) Forma recuperada.....	51
<i>Tabla 1.- Transparencia en películas de PU/PCL a 550 nm</i> .....	35
Tabla 2 Grado de separación de fases a diferentes concentraciones de hBN.	42
Tabla 3. Resultados obtenidos mediante calorimetría diferencia de barrido películas PU/PCL.....	47



## RESUMEN

El proyecto reporta la preparación de nanocompuestos poliméricos con memoria de forma a partir de poliuretano (PU) y poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) con partículas de nitruro de boro (hBN) previamente criomolidas a concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.0% de nitruro de boro hexagonal (hBN). Los materiales fueron preparados mediante mezclado en solución. Las partículas de hBN fueron estudiadas mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y espectroscopia Raman. Los cambios en las propiedades ópticas de los nanocompuestos fueron estudiados mediante espectroscopia UV-Vis en modo absorbancia y transmitancia. El efecto en la estructura del polímero se estudió mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y los cambios en la morfología mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Los cambios térmicos se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) obteniendo las transiciones exotérmicas y endotérmicas en los compósitos. Las propiedades mecánicas resultantes fueron obtenidas mediante ensayos de tensión y posteriormente se obtuvieron los porcentajes de recuperación de forma y retención de forma para evaluar la memoria de forma en el material. Se observó un cambio en las propiedades ópticas, mediante UV-Vis en modo transmitancia a concentraciones de 0.5% en peso de hBN y una transmitancia del 70%. Mediante calorimetría diferencial de barrido se encontró un aumento en el porcentaje de cristalinidad a concentraciones del 1% de hBN. La evaluación mecánica demostró un aumento en el módulo de elasticidad del 40% a concentraciones 0.5% en peso de hBN, favoreciendo las propiedades mecánicas. La adición de 30% de PCL demostró una recuperación de formar del 98% tras sufrir una deformación del 400% aun en presencia de partículas.

# Capítulo 1.- Introducción

## 1.-Introducción

El estudio de materiales ha permitido el desarrollo de materiales inteligentes, es decir materiales que no solo se limitan a un buen desempeño frente a los materiales tradicionales, sino que también tiene la capacidad de responder a estímulos en el ambiente, como los cambios de temperatura, aplicaciones de esfuerzos entre otros. Los materiales inteligentes junto con los materiales poliméricos permitieron el desarrollo de materiales con memoria de forma, auto-reparación y materiales que respondan frente a estímulos como campos electromagnéticos. Uno de los materiales inteligentes que se pretende desarrollar en el presente estudio son los polímeros con memoria de forma. Este tipo de material, a un estímulo externo como el cambio en la temperatura, responde con una acción mecánica activada. Los materiales tienen la capacidad de recordar una o más formas y pueden mantener una forma temporal. El primer polímero con memoria de forma fue desarrollado en 1984 en Japón por Nippon Zeon Company, quienes desarrollaron un polinorborneno con una  $T_g$  de 35-40°C. En la actualidad uno de los polímeros más prometedores para la memoria de forma es el poliuretano debido a que presenta mejor procesabilidad y propiedades mecánicas que los polímeros desarrollados anteriormente. El poliuretano tiene la capacidad de recuperarse con grandes deformaciones (400%). Aun así, presentan desventajas como su baja estabilidad y conductividad térmica, poca rigidez, degradación frente a luz UV y oxígeno, lo que limita sus aplicaciones y tiempo de vida. Esto ha llevado al reforzamiento de polímeros con memoria de forma con materiales a nanoescala [1–3].

## 1.1 Polímeros Inteligentes

Los polímeros inteligentes se definen como materiales que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades en respuesta a estímulos reordenando su estructura a nivel molecular. Estos estímulos pueden ser desde cambios en la intensidad de la luz, temperatura, pH, campos eléctricos o magnéticos, deformaciones mecánicas o cambios en la presión. De esta forma la capacidad de ser consciente de los cambios ambientales permite a los polímeros inteligentes adaptarse para tener un mejor desempeño frente determinadas aplicaciones [4]. Se clasifican en tres grupos.

- Polímeros con memoria de forma: Los polímeros con memoria de forma (SMP) es un polímero que tiene la capacidad de fijar una forma temporal deformada y volver de la forma deformada a su forma original frente a un estímulo ya sea térmico, cambios en el pH, intensidad de luz, etc. [2,5].
- Polímeros con auto-reparación: Los materiales con auto-reparación presentan la capacidad de repararse así mismos frente a un estímulo mecánico como esfuerzos y deformaciones. Este proceso puede ser autónomo o asistido de forma externa [3,6].
- Polímeros accionados frente a otros estímulos: Estos tipos de materiales responden a otro tipo de estímulos como los cambios en campos magnéticos y son diseñados para aplicaciones con altos rendimientos. Un ejemplo son los fluidos magneto reológicos, donde el esfuerzo de cedencia varía con los campos magnéticos externos [4,7].

## 1.2 Polímeros con memoria de forma (SMP)

Los materiales con memoria de forma presentan una forma permanente que puede ser deformada hasta alcanzar una forma temporal estable. Esta forma temporal es retenida hasta que el material está expuesto a un estímulo.

Dentro de los materiales con memoria de forma podemos encontrar tres tipos: Aleaciones con memoria de forma (SMA), cerámicos con memoria de forma (SMCs) y polímeros con memoria de forma (SMP). Las SMA se aplican en actuadores o transductores, sin embargo, presentan la desventaja de su alto costo de producción, así como una deformación reversible limitada (~10%). Los SMCs toleran temperaturas mayores y algunos pueden ser activados mediante campos eléctricos, no obstante, su recuperación frente a esfuerzos es muy limitada [8,9]. Los polímeros con memoria de forma (SMP) presentan una forma permanente, y al ser calentados arriba de una temperatura característica de transición (transición vítrea, cristalización, fusión) ( $T_m$ ) pueden ser sometidos a largas deformaciones hasta alcanzar una forma temporal. Esta forma temporal se mantiene si enfriamos el SMP debajo de su  $T_m$  y volviendo a calentar el material arriba de su  $T_{trans}$ , provocando que la deformación puede recuperarse, y así regresar a su forma original [10].

Los SMP consisten en puntos de red (netpoints) que determinan la forma permanente como se muestran en Figura 1. Los puntos de red pueden ser de naturaleza química (enlaces covalentes) o física (interacciones intermoleculares). Los de entrecruzamiento físico se obtienen mediante un polímero cuya morfología consiste en dos dominios: una fase amorfa y una fase cristalina. En estos polímeros multifase el dominio con la temperatura de transición más alta se conoce como segmento duro y actúa como puntos de red físicos. De esta forma el segmento de cadenas con la segunda temperatura más alta de transición  $T_{trans}$  actúa como switches moleculares. Estos puntos de red deberán ser capaces de mantener una forma temporal deformada, así como un

entrecruzamiento reversible hasta que se aplico un estímulo externo como se describe en la Figura 2.

Los entrecruzamientos físicos ocurren mediante enfriamiento de los segmentos suaves (switches) ya sea por vitrificación o cristalización, volviendo a calentar el SMP los cristales se fundirán o cristalizaran retornando al estado viscoso [11].

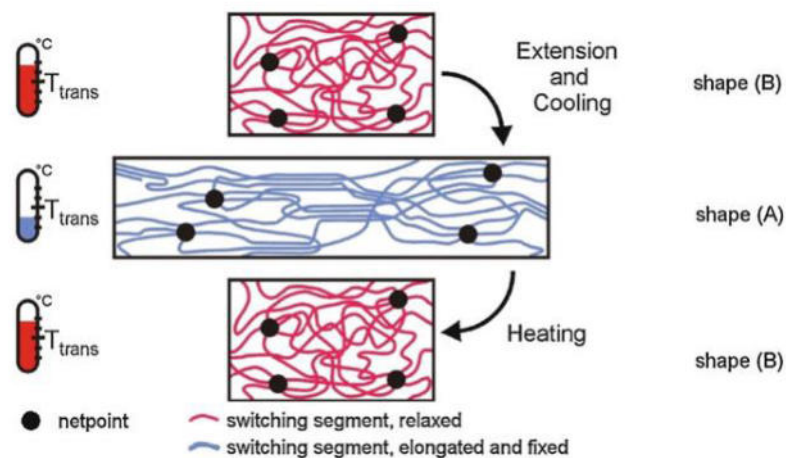


Figura 1.- Memoria de forma en polímeros activada térmicamente mediante una temperatura de transición [5].

El poliuretano ha demostrado ser una opción como SMPs debido a su versatilidad y a su fácil preparación. Es un material cuya estructura presenta segmentos duros y suaves. El segmento duro mantiene la forma permanente del polímero mientras que el segmento suave se encarga de actuar como *switch* permitiendo regresar al material a su forma original.

Diversos estudios se han basado en este principio para desarrollar poliuretanos con memoria de forma. Ansari y col (2018) reportó la preparación de un SMPU mediante mezclado en solución de poliuretano actuando como el segmento duro y poli ( $\epsilon$ -caprolactona) como segmento suave. La PCL tuvo la función de actuar como switch entre las fases debido a que la PCL presenta la

temperatura de fusión de cristales a 60°C. Esta transición actúa como switch para lograr la activación de la memoria de forma [12].

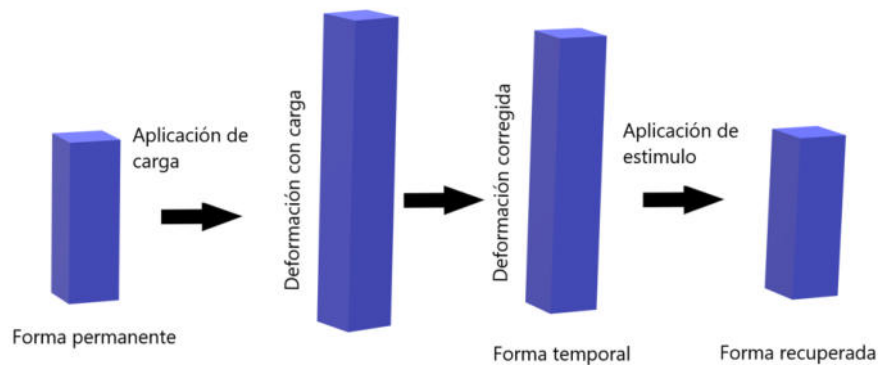


Figura 2.- Recuperación de forma a partir de una deformación mediante un estímulo externo.

### 1.3 Poliuretano (PU)

El poliuretano (PU) es un polímero muy utilizado en el área de pinturas, recubrimientos, aislantes, espumas, fibras. Tal uso tiene aplicaciones en el campo de la biomedicina, construcción, textiles y otros campos industriales. Los poliuretanos comenzaron a producirse en la industria en 1937 con el desarrollo de la reacción de polimerización por adición, ya que un poliuretano se produce mediante la reacción entre un diisocianato y un diol de poliéster [13]. Este tipo de materiales combinan la durabilidad y resistencia con la elasticidad, haciéndolos candidatos para reemplazar metales y plásticos en aplicaciones de ingeniería.

Los poliuretanos se componen del grupo uretano, que es la mayor unidad repetitiva, pero pueden contener grupos como éteres, ésteres, urea y algunos compuestos aromáticos como se muestra en la Figura 3. El PU es sintetizado a

partir de la reacción entre un diisocianato y una molécula de polioli (un alcohol con dos o más grupos hidroxilo) en presencia de un catalizador.

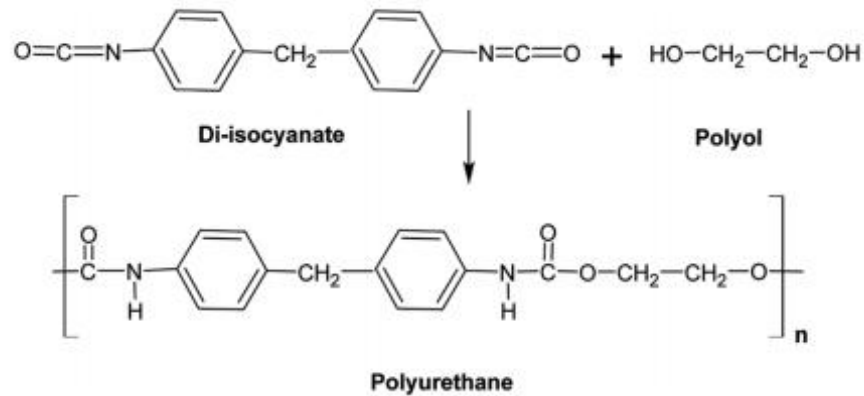


Figura 3.- Representación esquemática de la reacción entre un diisocianato y un polioli para la formación de un poliuretano [13].

Las propiedades finales del PU dependerán del tipo de polioli y del isocianato. De esta forma un poliuretano rígido será resultado de la reacción con un polioli de bajo peso molecular. Mientras que un poliuretano elástico y flexible está formado por un polioli de alto peso molecular. Finalmente, un poliuretano semi-rígido será el resultado de la reacción con un polioli de un peso molecular intermedio.

La flexibilidad molecular dependerá del grado de rotación de los enlaces sencillo alrededor de la cadena principal del polímero. Las restricciones en la rotación reducirán la flexibilidad. Los grupos aromáticos del polioli pueden reducir considerablemente la flexibilidad molecular, dando como resultado una mayor temperatura de reblandecimiento, mayor rigidez y reduciendo la elasticidad del poliuretano [14].

La química del poliuretano lo hace un buen candidato para presentar la memoria de forma. Esta característica se debe a que se pueden formar

copolímeros multibloques que consisten en: segmentos rígidos compuestos por cadenas cortas de diisocianato. Este enlace forma entrecruzamientos físicos de tipo dipolo-dipolo y puentes de hidrogeno con los grupos uretano evitando su deslizamiento al aplicar una deformación. De esa manera actúa como un fijador de fase, manteniendo la forma original. También para que se dé la memoria de forma, se presenta un segmento suave el cual funcionará como fase reversible o “switch” que se compone de las cadenas largas de polioles [15].

## 1.4 Policaprolactona

La policaprolactona (PCL) es un poliéster biodegradable de origen sintético. Es un polímero semicristalino que presenta buena solubilidad, así como una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-60^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de fusión entre  $59$  y  $64^{\circ}\text{C}$ . La cristalinidad tiende a disminuir con el peso molecular el cual varía entre los  $3,000$  y  $90,000$  g/mol. La PCL es sintetizada mediante polimerización de apertura de anillos a partir del monómero cíclico de  $\epsilon$ -caprolactona [16] su estructura química se muestra en la Figura 4.

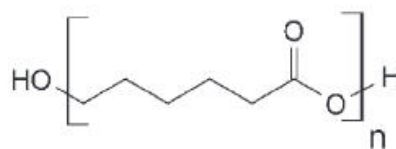


Figura 4.- Estructura química de la poli- $\epsilon$ -caprolactona [17].

A temperatura ambiente la PCL es soluble en cloroformo, diclorometano, tolueno, ciclohexanona, dimetilformamida e insoluble en alcoholes, dietiléter y agua. Además, la PCL tiene la característica que es miscible en otros polímeros, mejorando sus propiedades mecánicas y de adhesión [18].



La biodegradación de la PCL puede llevarse dentro de un periodo de meses hasta años, esto dependerá del grado del peso molecular, la cristalinidad, así como las condiciones. Generalmente lo primero en degradarse es la fase amorfa resultando en un aumento en el grado de cristalinidad. La degradación a alta temperatura se lleva a cabo por el rompimiento de enlaces al final de la cadena, mientras que a bajas temperaturas se llevara a cabo de manera aleatoria a lo largo de la cadena. Además, puede ser degradado mediante enzimas sin embargo en el cuerpo humano no puede ser degradado por enzimas [17].

## **1.5 Nanocompuestos poliméricos**

Los materiales actualmente pueden ser reforzados con nanopartículas dando como resultado materiales con mejores propiedades mecánicas y físicas, siendo una alternativa a los materiales tradicionales. Los polímeros nanocompuestos consisten en una matriz polimérica (elastómero, termoplástico o termofijo) reforzado con un material con al menos una dimensión en la nanoescala denominada nanopartícula.

Las nanopartículas se clasifican generalmente en tres categorías, que depende de la dimensiones y morfología. La primera son las partículas 0D, en las que todas sus dimensiones están en la escala nanométrica, ejemplo de ellas son partículas de óxidos semiconductores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. En el segundo tipo encontramos los materiales de 1D (una dimensión en nanoescala) como son los nanotubos de carbono y los nanoalambres. Los materiales 2D, aquellos que tiene 2 dimensiones en la escala micrométrica, son generalmente láminas de apenas unos pocos nanómetros de espesor. Ejemplos son las arcillas de montmorillonita, el grafeno, el hBN entre otras. El último tipo de nanopartículas son los 3D que presentan las tres dimensiones en el orden de los nanómetros con morfologías cúbicas y esféricas.

Las propiedades de los nanocompuestos dependerán de la morfología de las nanopartículas y de la interacción de la matriz con las nanopartículas. En gran

parte el desempeño dependerá del procesamiento, ya que una dispersión uniforme de las nanopartículas producirá una gran área interfacial en relación con el volumen de la nanopartícula y la matriz. Debido a esto un paso crítico es el procesamiento del nanocomposito, actualmente la preparación de nanocompósitos pueden ser mediante las siguientes rutas [19]:

- Mezclado en fundido: Este proceso consiste en calentar el polímero hasta que alcance su estado viscoso acompañado con esfuerzos de corte donde las nanopartículas se agregan directamente al polímero, los esfuerzos de corte se transfieren a las nanopartículas provocando que se desintegren y se distribuyan en la matriz.
- Polimerización *in situ*: Consiste en dispersar las nanopartículas en monómeros y una vez obtenido cierto nivel de mezclado la polimerización es iniciada por un catalizador, temperatura, radiación o un agente externo, al final, las nanopartículas estarán unidas con el polímero mediante enlaces covalentes.
- Mezclado en solución: La mezcla en solución de nanopartículas tiene la ventaja de usar líquidos de baja viscosidad mejorando la dispersión de nanopartículas. En este proceso se dispersan las nanopartículas en un solvente usando agitación magnética, sonicación, agitación de alta energía. Posteriormente, el polímero se adiciona a la solución, la cual es vaciada en un molde donde el solvente se evapora hasta obtener una película.

## 1.6 Nitruro de Boro

Dentro de los materiales bidimensionales el nitruro de boro es uno de los nanomateriales más prometedores debido a sus propiedades mecánicas y térmicas. El BN es un compuesto inorgánico isoeléctrico con una estructura similar a la del carbono, constituido por un número igual de átomos de nitrógeno y boro [20]. Consiste en un arreglo de átomos de boro y nitrógeno en una

configuración hexagonal. El nitruro de boro presenta tres formas cristalinas: h-BN (formando capas como el grafito), BN cubico (similar al diamante) y BN wurtzita (w-BN). De las tres formas el h-BN es el más estable bajo condiciones estándar, ordenados en forma de capas unidas mediante enlaces de tipo van der Waals representado en la Figura 5.

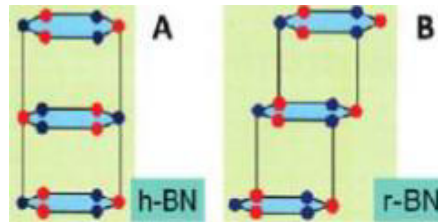


Figura 5.- Acomodo de las diferentes estructuras de nitruro de boro presentes en nanoláminas apiladas de forma a) hexagonal (h-BN) y b) romboédrica (r-hBN) [20].

El nitruro de boro presenta un band gap de  $\sim 5.97$  eV, con una estabilidad térmica hasta  $1000^{\circ}\text{C}$  en aire, presenta una alta conductividad térmica ( $600\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  en la dirección de los planos y  $30\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  en dirección fuera de plano). Además, presenta altas propiedades mecánicas (módulo de Young  $\sim 1$  TPa)[21].

Las propiedades únicas del h-BN como nanomaterial permite que sea aplicado como: aislante eléctrico manteniendo una alta conductividad térmica, lubricantes, antioxidantes, recubrimientos protectores, así como captador de neutrones, diodos emisores de luz ultravioleta lejano, electrocatalizadores, nanocompuestos con conductividad térmica y polímeros para ambientes extremos. Además, debido a su biocompatibilidad es usado en implantes o equipo biomédico.

## 1.7 Nanocompósitos con nanopartículas 2D para memoria de forma

El poliuretano ha sido uno de los materiales estudiados para la memoria de forma debido a su química de presentar segmentos suaves y rígidos lo hace un material apto para esta característica. Además de presentar altas deformaciones elásticas, alta recuperación frente a deformaciones, y fácil de procesar [22]. Aun así, presenta algunas desventajas como una baja rigidez, poca fuerza de recuperación, tiempo alto de recuperación y una limitada temperatura para su aplicación. El poliuretano además presenta una pobre conductividad térmica y poca adhesión a otros materiales como los metales, además es vulnerable a la degradación por la exposición al UV y altas temperaturas [3,13]. Debido a lo anterior, algunos polímeros con memoria de forma pueden presentar aplicaciones limitadas, razón por la que se ha buscado alternativas para mejorar el desempeño de polímeros a través de la incorporación de nanopartículas (nanotubos, nanofibras, nanoláminas, nanoesferas) en un matriz polimérica. La adición de nanopartículas en polímeros con memoria de forma da como resultado un material con mejor desempeño mecánico y termico, mayor esfuerzo de recuperación y además darles la ventaja de ser materiales funcionales (conductores eléctricos, aislantes, conductores térmicos) [23].

Recientemente Wondu (2021) modificó polidimetilsiloxano (PDMS) con nanopartículas de BN con oxido de grafeno reducido (rGO) modificado superficialmente con grupos silanos. el hBN preparado mediante prensando en caliente. Se demostró un alto incremento en la conductividad térmica de  $10.91 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  en dirección del plano y  $1.27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  fuera de plano, además la nanocarga modificada con grupos silanos mostraron un mejor incremento en las propiedades térmicas y mecánicas [24].

También destaca el uso de hBN no solo para mejorar la conductividad térmica, si no también se ha relacionado con un incremento en las propiedades mecánicas de matrices poliméricas. Tal es el caso de Ribeiro y col. (2018) quienes prepararon un material cuya matriz se componía de PU reforzado con

nanopartículas h-BN y MoS<sub>2</sub>. Las nanopartículas fueron exfoliadas en THF en un equipo de ultrasonido durante 5 h. Se incorporaron al PU mediante mezclado en fundido en molino de tres rodillos a 80°C a concentraciones de 0.25 y 0.50% en peso. La buena dispersión de las láminas de hBN y MoS<sub>2</sub> en el PU provocó un incremento en la resistencia a la tensión y modulo elástico, así como una mayor deformación a la fractura para concentraciones de 0.5% en peso [25]. El incremento en las propiedades mecánicas del poliuretano es debido a que la nanocarga disipa los esfuerzos, además que actúa como puntos de anclaje al momento que las cadenas empiezan a deslizarse una sobre otras, actuando como un impedimento para el movimiento de cadenas, de esta forma se provoca un aumento en el módulo elástico.

También se reportó el uso grafeno ya que es un compuesto que promueve un efecto foto térmico, reforzando y acelerando la autorreparación de materiales. Lin et al. (AÑO) estudio un PU de bajo peso molecular con grupos furano y maleimida como agente entrecruzador. Adicionó óxido de grafeno modificado (rmGO), que inducía el efecto fototérmico, y nanopartículas de para promover la conductividad eléctrica en la superficie. Se observa que hay un incremento de las propiedades mecánicas con la adición de 1% en peso de rmGO resultando con la mayor resistencia mecánica, debido a las fuertes interacciones entre el rmGO y la matriz. También en la matriz se observó una transferencia de esfuerzos. Sin embargo, al 2% en peso las propiedades mecánicas decaen con un aumento en la deformación. Además, se demostró que cuando incide luz sobre la muestra, la temperatura del área expuesta incrementó rápidamente provocando difusión en las cadenas. Lo anterior mejoró la eficiencia del autocurado de las muestras [26].

Otros estudios como Rybak Et. al. (2021) desarrollaron un polietileno con memoria de forma entrecruzado mediante radiación ionizante mediante un láser de 6 MeV usando un acelerador de electrones con el fin de formar cristales dentro del polímero. Este criterio es indispensable para que un polímero presente la memoria de forma. Posteriormente usando la misma técnica se entrecruzo hBN y se demostró que con una concentración de 35% en peso se logró un incremento

de hasta un 160% de la conductividad térmica. No obstante, no se encontró influencia en el entrecruzamiento y la recuperación en la memoria de forma [27].

Como se ha encontrado, el uso del hBN promueve la difusión térmica en matrices poliméricas. Lo anterior es algo que se busca desarrollar en un polímero con memoria de forma. Así el material recupera su forma original al estar sometido a un estímulo en este caso de tipo térmico. Un material con estas características puede utilizarse en cableado eléctrico, por ejemplo. Sin embargo, al ser empleados en componentes eléctricos muchas veces se genera calor dentro de estos dispositivos por lo que debe ser disipado para evitar el mal funcionamiento y daño de estos equipos.

## **1.8 Hipótesis**

Al adicionar un segmento suave de poli- $\epsilon$ -caprolactona en una película con memoria de forma de PU reforzado con hBN hay un incremento en las propiedades mecánicas y térmicas del material.

## **1.9 Objetivo general**

Elaborar un material nanocompuesto de poliuretano/policaprolactona modificado con nanopartículas de nitruro de boro (h-BN) para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas

## **1.10 Objetivos específicos**

- Elaborar y caracterizar películas de PU y PU/PCL mediante mezclado en solución
- Preparar un nanocompuesto mediante mezclado en solución de PU/PCL con nanopartículas de h-BN a diferentes concentraciones
- Evaluar las propiedades, ópticas, químicas, térmicas y mecánicas del nanocomposito.

## Capítulo 2.- Metodología

### 2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron Policaprolactona (Mn 80,000; Sigma Aldrich), MDI-poliéster/poliuretano (Sigma Aldrich), Nitruro de Boro en polvo (~1  $\mu\text{m}$ , 98% de pureza; Sigma Aldrich), N, N Dimetilformamida (99.96% de pureza; CTR Scientific).

### 2.2 Metodología Experimental

#### 2.2.1 Exfoliación de hBN

El proceso de exfoliación se realizó en un molino criogénico SPEX6770. El proceso consta de ciclos de molienda-enfriamiento para dar un tiempo total de 30 min. Se colocó 2 g de h-BN en el vial de criomolido junto al impactador sellado con tapones de acero a ambos extremos del vial. Posteriormente, se realizó una dispersión en Dimetilformamida utilizando un baño de ultrasonido durante 10 min.

#### 2.2.2 Preparación de Películas de PU/PCL

Se prepararon películas de PU/PCL mediante el proceso de evaporación de solvente. Se preparó una solución de 40 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) en un matraz bola en agitación en una plancha de calentamiento a 60°C, posteriormente se vertieron 2 g de PU y PCL en una relación 70:30 y se dejó en agitación magnética por 3 h en un sistema de reflujo. Posteriormente se vertió la solución en una caja Petri y se colocó en un horno a 60 °C por 24 h.



### 2.2.3 Preparación del nanocompuesto PU/PCL-hBN

La preparación del nanocomposito se realizó mediante el proceso de evaporación de solvente, Se preparó una solución de 40 mL de DMF en un matraz bola en agitación en una plancha de calentamiento a 60°C, posteriormente se vertieron 2 g de la mezcla PU/PCL en una relación 70/30 y se dejó en agitación magnética por 3 h. Posteriormente se suspendieron nanopartículas de nitruro de boro (h-BN) en 20 mL de DMF a concentraciones de 0.25, 0.50. 1.0 % en peso. La solución que fue dispersada en un baño de ultrasonido, se adicionó lentamente a la mezcla de polímero y se dejó en agitación magnética a 60°C por 24 h. Finalmente se vertió la mezcla en una caja Petri y se dejó en un horno a 60°C por 24 h.

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

Para la determinación de las estructuras químicas presentes, así como los grupos funcionales en el PU/PCL y el PU/PCL-hBN a diferentes concentraciones, se analizó mediante la espectroscopía de infrarrojo en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada) se realizaron en un equipo Prestige-21 de la marca Shimadzu. El ensayo se realizó en un rango de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , realizando 30 barridos por muestra con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

## **2.4 Espectroscopia UV-Vis**

La caracterización de propiedades ópticas de las películas se evaluó mediante UV-Vis. Se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 en modo absorbancia, transmitancia y reflectancia con la esfera de integración para evaluar las muestras en forma de película. Las pruebas se realizaron con una

velocidad de escaneo de 600 nm/min con un intervalo de datos de 1 nm y una apertura (SBW) de 2.0 nm. Para el análisis de transmitancia en la esfera de integración, las muestras fueron colocadas en el puerto utilizando el modo difusa (D). Mientras que para medir la reflectancia se utilizó el modo especular (S). Posteriormente con el porcentaje de transmitancia se obtendrá el % de transparencia con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Transparencia} = \log_{10} \frac{\text{Transmitancia}}{\text{espesor}}$$

Ecuación 1.- Ecuación para determinar la transparencia.

## 2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las propiedades térmicas fueron determinadas mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo DSC Diamond Perkin Elmer. Se evaluaron las muestras de PU, PCL, PU/PCL así como el nanocomposito a diferentes concentraciones (0.25, 0.50, 1.0% en peso). Se colocaron aproximadamente 10 mg por muestra en un porta muestras de aluminio en una atmosfera de nitrógeno. La eliminación del historial térmico se realizó mediante un calentamiento de la muestra de -40°C a 100°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente se enfrió la muestra de 100 a -40°C para obtener la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y se mantuvo por un minuto y se realizó un segundo calentamiento de -40° C a 100°C para obtener la temperatura de fusión de los cristales de la PCL ( $T_m$ ). Con los resultados obtenidos es posible calcular el porcentaje de cristalinidad en base a la siguiente ecuación [28]:

$$X_c = \frac{\Delta H_{mexp}}{w\Delta H_{m^0}}$$

Ecuación 2.- Ecuación para determinar la fracción cristalina en un polímero.

Donde  $X_c$  representa el porcentaje de la fracción cristalina,  $\Delta H_{mexp}$  representa la entalpia de fusión experimental,  $w$  la fracción de PCL en la mezcla y  $\Delta H_{m^0}$  la entalpia de fusión del polímero 100% cristalino.

## **2.6 Microscopia electrónica de Barrido**

La morfología de las películas de PU, PU/PCL así como PU/PCL-hBN a diferentes concentraciones se analizaron en un microscopio electrónico de barrido FEO Nova NanoSEM 200, a un voltaje de aceleración de 10.0 kV con un y una distancia de trabajo de 4 mm. Las muestras se analizaron en forma de película fracturadas de manera transversal mediante nitrógeno líquido.

## **2.7 Espectroscopia Raman**

La caracterización del nitruro de boro fue realizada mediante espectroscopia Raman con un equipo Spectrum GX de la marca Perkin Elmer, con un láser de 280 mW con en un rango de 700 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  con 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución.

## **2.8 Propiedades Mecánicas**

La evaluación de las propiedades mecánicas se realizó en una maquina universal de pruebas mecánicas Texturometro modelo TA. XT (Stable Micro Systems). El ensayo se realizó con una velocidad de deformación de 200 mm/min en forma de tensión uniaxial. Las muestras se prepararon con las dimensiones de 0.25 mm de espesor, 5 cm de largo y 1 cm de ancho. Se realizaron tres ensayos por muestra.

## 2.9 Evaluación de la Memoria de Forma

Para el estudio de la memoria de forma se prepararon tres probetas por muestra de PU/PCL y PU/PCL a concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.0% de hBN con las dimensiones mostradas en la

Figura 6 y se ensayaron las muestras en la maquina universal Texturometro modelo TA. XT (Stable Micro Systems). La memoria de forma consiste en una forma permanente que será deformada hasta alcanzar una forma temporal y finalmente la forma recuperada mediante un estímulo externo como se muestra en la Figura 7. La evaluación de la memoria de forma consiste en 4 pasos:

(1) Medir la longitud inicial de la forma permanente.

(2) La muestra es deformada en la maquina universal alcanzar una deformación ( $\epsilon_{carga}$ ) del 400% y se mantiene esta carga por 60 segundos a temperatura ambiente.

(3) Posteriormente se retira la carga y se deja a temperatura ambiente por 60 segundos y se mide la deformación final ( $\epsilon_{fijada}$ ) esta será la forma temporal.

(3) Finalmente para recuperar la forma permanente se coloca la muestra en un horno a la temperatura de activación ( $T_h$ ) que es 10°C arriba de la temperatura de transición ya se vítrea o fusión cristalina ( $T_{trans}$ ) del segmento suave por 30 s y se mide la longitud de la muestra.

La evaluación de los materiales con memoria de forma se calcula mediante dos parámetros que es el porcentaje de retención de forma, y el porcentaje de recuperación de forma. La retención de forma (Ec. 1) se refiere a que tanta deformación puede mantener la muestra a una carga después de retirar dicha carga. La recuperación de forma (Ec. 2) que se refiere al porcentaje de recuperación de la muestra a su forma inicial previa a la deformación [22].

$$\text{Retención de forma: } \frac{\epsilon_r}{\epsilon_l} \times 100$$

Ecuación 3.- Ecuación para determinar el porcentaje de retención de forma.

$$\text{Recuperación de forma: } \frac{\text{Longitud}_{max} - (L_1 - L_2)}{\text{Longitud}_{max}} \times 100$$

Ecuación 4.- Ecuación para determinar el porcentaje de recuperación de forma.

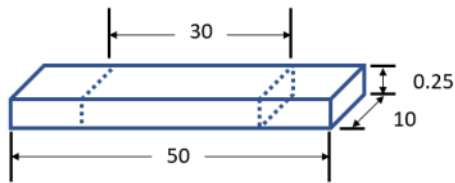


Figura 6.- Esquema de las dimensiones de las muestras para el estudio de la memoria de forma (mm).

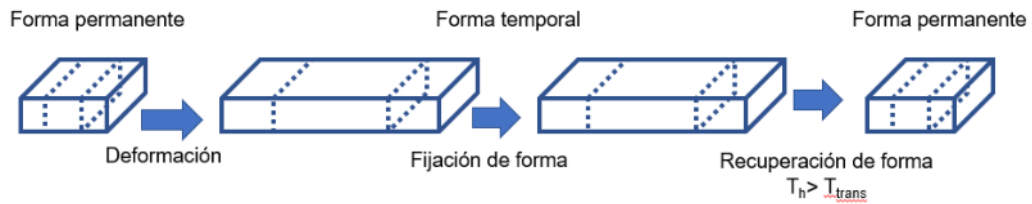


Figura 7.- Mecanismo para la activación de la memoria de forma.

## Capítulo 3. Discusión de resultados.

### 3.1.- Estructura química del hBN.

Se ha reportado que los materiales análogos al grafeno cuya arreglo de átomos sea una red de estructuras hexagonales, presentan vibraciones en las bajas frecuencias del espectro FTIR, en la Figura 8 se muestra el espectro FTIR del hBN puro y criomolido. En el caso de las láminas de hBN puro se observan dos modos en el plano correspondiente a los fonones, transversal óptico (TO) y longitudinal (LO) que resuenan cerca de  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Una ligera flexión fuera de plano de las láminas de hBN se puede presentar y resuenan alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$  [29]. Por lo que respecta al hBN criomolido, se observan las mismas señales del BN puro y un hombro en el rango de  $3500\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$  las cuales están asociadas a la hidrolización [30] con grupos  $\text{-OH}$  del boro y grupos  $\text{-H}$  en el nitrógeno [31]. Al activar mecánicamente el BN, la humedad del ambiente reaccionó con el material y aparecieron bandas relacionados al pentaborato de amonio. La aparición de las bandas de los grupos  $\text{-OH}$  y  $\text{-H}$  ya ha sido reportado por el grupo de investigación, lo que confirma lo observado acerca de la reactividad que provoca el proceso de molienda al BN [30,32,33].

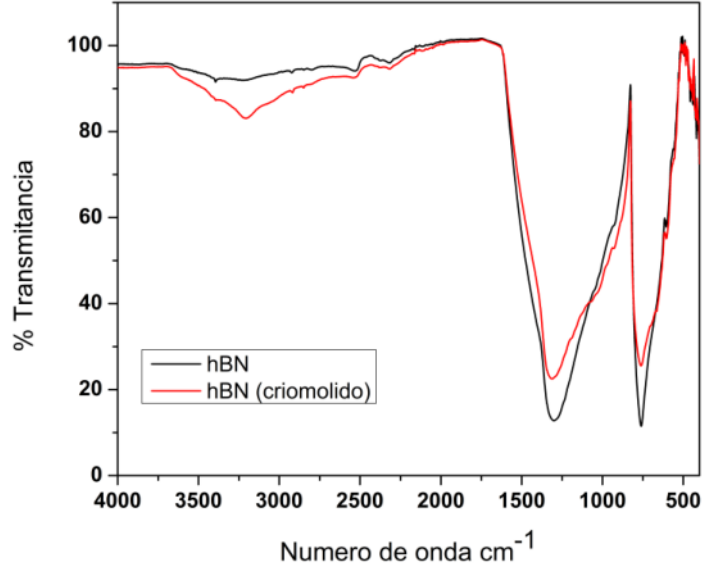


Figura 8.- Espectro FTIR del hBN puro y criomolido durante 30 min.

En la Figura 9 se muestra el espectro de Raman del hBN puro y criomolido. Se observa un pico a  $1368\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una estructura hexagonal de BN. La estructura consiste en planos hexagonales de átomos de boro y nitrógeno apilados en una secuencia AA' presentando un pico muy característico alrededor de  $1360\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  que se le atribuye al modo de vibración  $E_{2g}$  (modo en el que los átomos de nitrógeno y boro de cada plano se mueven en direcciones opuestas[34]). El pico para ambas muestras está en la misma posición en el espectro, lo anterior sugiere que aún hay interacciones interlaminares importantes, ya que no hay desplazamientos hacia la región azul del espectro [35]. Esto podría deberse a un bajo proceso de exfoliación o a los parámetros utilizados durante la obtención del espectro.

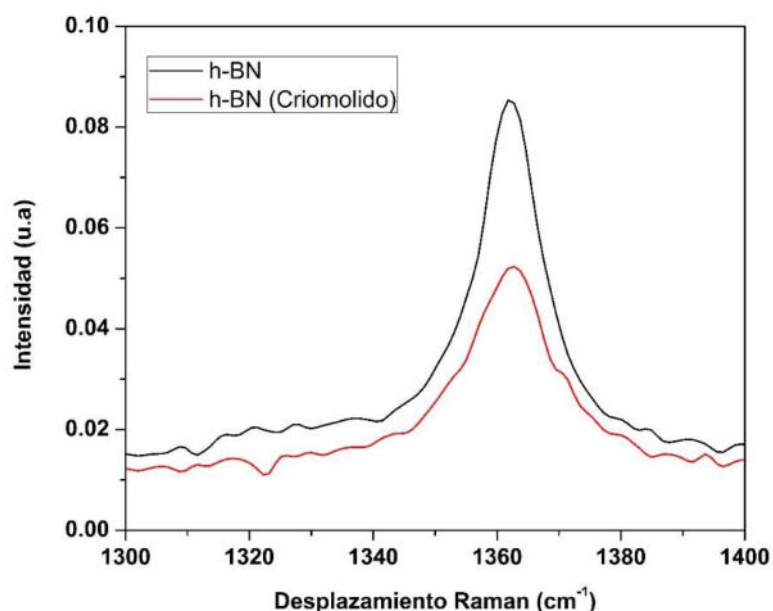


Figura 9.- Espectro raman de h-BN en polvo y posteriormente criomolido.

### 3.2 Propiedades ópticas de películas de PU/PCL-hBN

En la Figura 10 se muestran los espectros de absorbancia en UV-Vis de la PCL, PU y la mezcla PU/PCL. En el espectro de la PCL se observa una banda centrada a 222 nm la cual corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y un pequeño hombro a 274 nm que corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , ambas relacionadas al grupo éster de la PCL [36]. En el espectro del PU se observa una banda de absorción amplia desde 260 nm a 290 nm atribuido a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo carbonilo frecuentemente observado en los poliéster-uretanos[37]. En el espectro de la mezcla PU/PCL, se observa una disminución en la absorción en el rango de 260-290 nm asociado a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del PU, debido a la adición de la PCL. Además, al no haber un incremento en la absorbancia del PU/PCL se podría asumir que no hay degradación del poliuretano debido a las condiciones de preparación de la muestra [38].



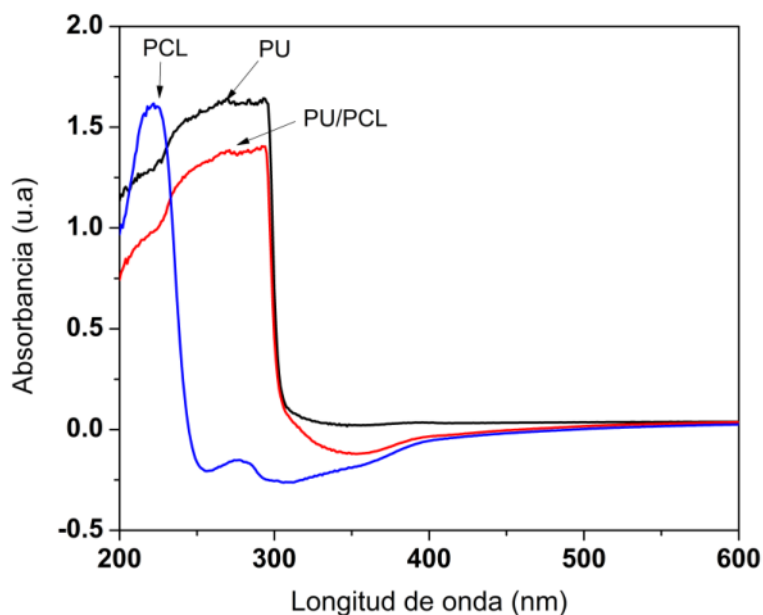


Figura 10.- Espectro UV-Vis de películas de PU, PU y PU/PCL en un rango de 200 a 600 nm.

En la Figura 11 se presenta el espectro de transmitancia de los polímeros y su mezcla. La película de PU presenta una transmitancia del 90% en la región visible (400-800 nm) y no hay transmitancia en la región UV (200-300 nm). Las películas de PCL presentan una transmitancia del 76% en la región visible (500-800 nm) y un bloqueo de la luz UV en el rango de 200-230 nm. La mezcla PU/PCL presenta una transmitancia del 80% en el rango visible (450-800 nm) y no presenta transmitancia en alguna parte de la región UV (200-300 nm). Este resultado significa que al incorporar PCL al PU, se mantiene la capacidad de bloqueo de la radiación UVB (270 nm). Mientras que la PCL presenta un bloqueo del 65%, la película PU/PCL tiene una mejora considerable del 98%. En el rango UVA (315-400 nm) la capacidad de bloqueo de la mezcla PU/PCL es del 28%, siendo más alta que la observada en la película de PU (12 %). En resumen, la mezcla PU/PCL promueve un mejor bloqueo de la radiación UVB y UVC comparado con los polímeros individuales, manteniendo una buena transmisión de luz visible. Se ha reportado la importancia de que los materiales bloqueen la

radiación UVC, ya que, al exponer un material biomédico a esta radiación, se puede eliminar los microorganismos patógenos sin dañar el tejido humano[39].

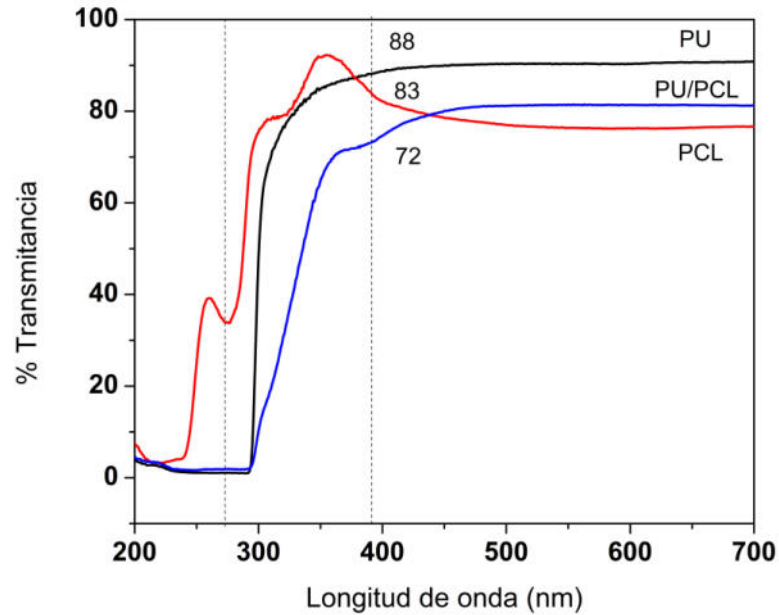


Figura 11.- Espectro UV-Vis en modo transmitancia de películas de PU, PCL y PU/PCL en un rango de 200 a 700 nm.

En la Figura 12 se muestran los espectros UV-vis en modo transmitancia de las películas de los compósitos a diferentes concentraciones de hBN. A concentración de 0.25% de hBN se observa una transmitancia muy parecida al PU/PCL manteniéndose en un 80% de transmitancia en el espectro visible (400-800 nm). A concentraciones de 0.50% de hBN la transmitancia comienza a disminuir hasta un 75% mientras que a concentraciones de 1% de hBN el cambio es más significativo con una reducción en la transmitancia del 64% en el rango visible.

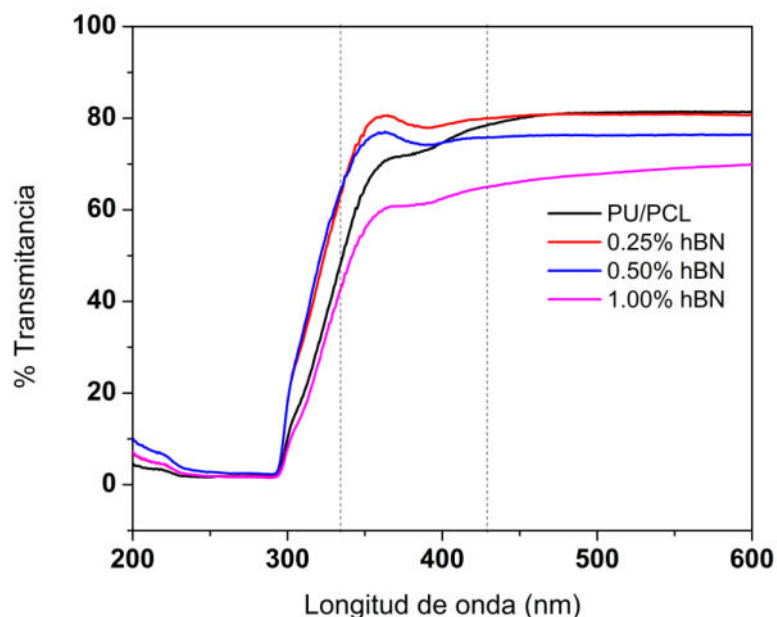


Figura 12.- Espectros UV-Vis en modo transmitancia para películas de PU/PCL y PU/PCL-hBN a concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.0%.

Esto se ve reflejado físicamente en las películas con su transparencia mostrado en la *Tabla 1*. La película de PU tiene una transparencia del 95% a 550 nm debido a que los polímeros amorfos tienden a ser transparentes debido a la ausencia de cristales. Mientras que las películas de PU/PCL presentan una transparencia del 92% a 550 nm. Se observa que la transparencia se mantiene en un 90% a concentraciones de 0.25% y 0.50% de hBN y en un 85% a una concentración del 1.0% de hBN. Las nanopartículas de hBN debido a su morfología podrían dispersar a luz en la matriz de PU/PCL disminuyendo el porcentaje de transmitancia.

*Tabla 1.- Transparencia en películas de PU/PCL a 550 nm*

Muestra	% Transparencia a 550 nm
PU	95
PU/PCL	92
PU/PCL-hBN 0.25%	90
PU/PCL-hBN 0.50 %	90
PU/PCL-hBN 1.0 %	84

La transparencia en un material compuesto se entiende como la propiedad de permitir la transmisión de luz a través del material. Sin embargo, se ha observado que la adición de partículas provoca una disminución en la transparencia del material. Se ha reportado que este fenómeno es provocado por la dispersión y absorción de la luz por las partículas en la matriz. La dispersión de la luz se atribuye a las dimensiones de las partículas y la diferencia entre el índice de refracción entre las partículas y el medio [40]. Otro fenómeno reportado que provoca una disminución en la transmitancia en compósitos es la dispersión debido a la presencia de partículas grandes ya que sería un obstáculo para la luz, bloqueando el paso de la luz a través de la matriz reduciendo la transmitancia. Otra causa común en nanocompósitos es la aglomeración de partículas ya que estas dispersarían la luz debido a la alta energía superficial con relación al volumen, provocando una reducción en la transmitancia [41]. Debido a este fenómeno se observa una reducción en la transparencia a mayores concentraciones de hBN. Sin embargo, las películas siguen mostrando una transparencia muy alta por arriba del 85%. Además, con la adición de nanopartículas se sigue manteniendo la capacidad de bloqueo de un 98% de la luz UV en el rango de 220 a 300 nm manteniendo una gran transparencia como se observa en la Figura 13.

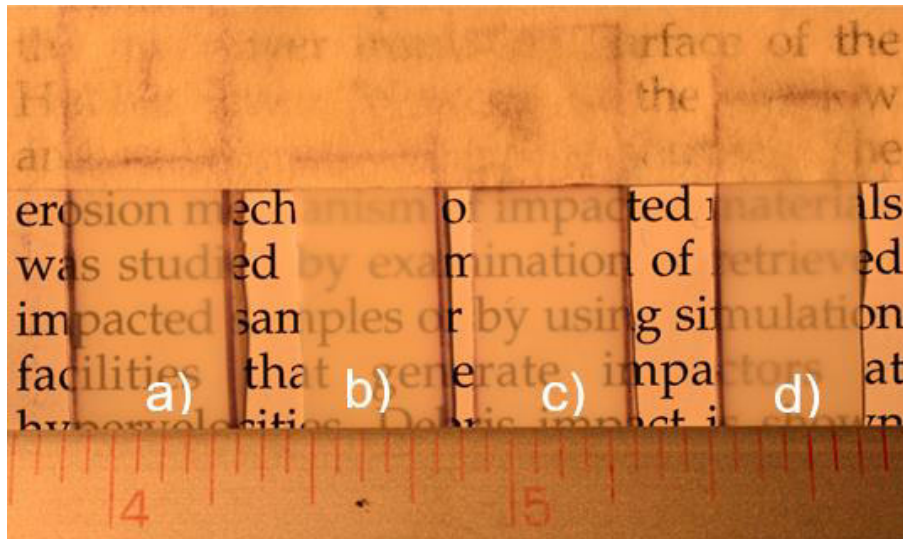


Figura 13.- Fotografías de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de h-BN, a) 0%, b) 0.25%, c) 0.50% y d) 1.0%.

### 3.3 Estructura química de películas de PU/PCL-hBN

Como se mencionó en la introducción, para que un poliuretano presente la memoria de forma, es necesario que este polímero cuente con al menos dos fases heterogéneas como se representa en la Figura 14, un segmento “duro” conformado principalmente por segmentos uretanos y extensores de cadena que será el encargado de mantener la forma permanente mediante entrecruzamientos físicos. Y un segmento suave conformando de cadenas largas de un glicol poliéter o poliéster [42,43]. En este estudio el material corresponde a un poliuretano (PU) formado por multibloques de segmentos duros constituido principalmente por diisocianato de difenilmetano (MDI). Contiene principalmente los grupos uretano y 1,4-butanodiol (BDO) como extensor de cadenas, mientras que el segmento suave está constituido por segmentos de cadenas largas de poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL). Uno de los parámetros más importantes para el

desarrollo de poliuretanos con memoria de forma es la separación de microfases entre el segmento duro y suave, ya que la recuperación de forma y las propiedades mecánicas dependen de la separación entre ambas fases.

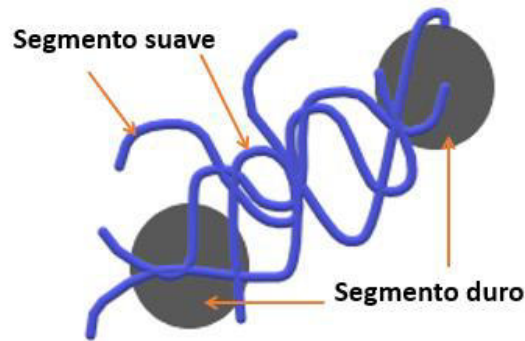


Figura 14.- Representación de fases en un polímero con memoria de forma, conformado por un segmento suave y un segmento duro.

Primero se discutirá la estructura química del PU y del PU/PCL. En la Figura 15 se muestran los espectros FTIR-ATR de las películas de los compósitos. En el espectro del PU se observa una banda característica correspondiente a los grupos N-H ( $3330\text{ cm}^{-1}$ ), dos bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-N y N-H ( $1550$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$ ), grupo de bandas del enlace C-N ( $1040$ - $1090\text{ cm}^{-1}$ ). Además, se pueden observar dos picos característicos, uno asociado al grupo carbonilo C=O enlazado con hidrógeno ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) y el segundo asociado al carbonilo C=O "libre" ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) [44–46]. Mientras que en el espectro de la PCL el pico más relevante se asocia a la vibración del grupo carbonilo C=O a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , el pico correspondiente a la flexión del  $\text{CH}_2$  a  $1360$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento del  $\text{CH}_2$  a  $2940$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$ . También se observa el pico atribuido a la vibración del grupo éter a  $1040$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  [47,48]. Finalmente, el espectro de la mezcla PU/PCL presenta todas las bandas de cada uno de los polímeros, confirmando así la existencia de ambos en el sistema.

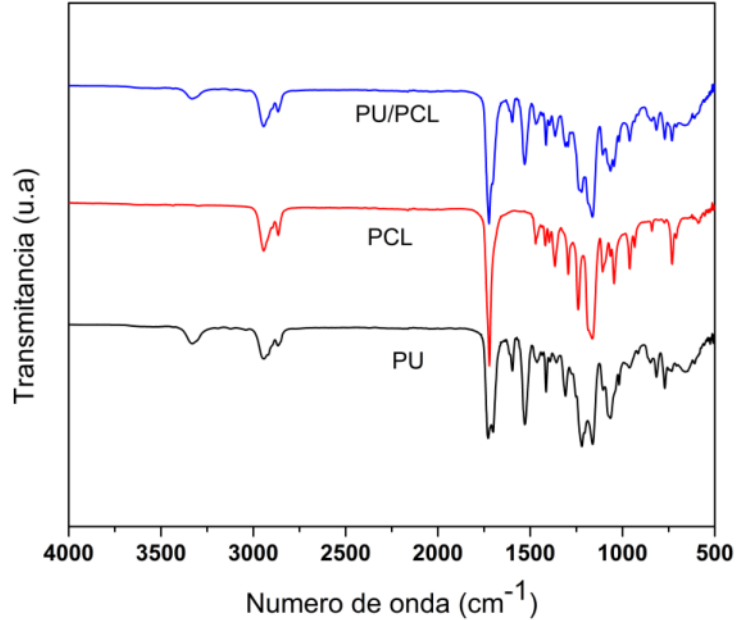


Figura 15.- Espectro FTIR-ATR en modo transmitancia de las películas de PU, PCL y PU/PCL.

En la Figura 16, se observan los espectros de las películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN (0.25, 0.50 y 1.0%). En los espectros se observan las señales características del PU/PCL discutidas anteriormente. Sin embargo, para analizar el efecto de las nanopartículas de hBN en el polímero, se evaluó el grado de separación de fases entre el segmento duro (PU) y el segmento suave (PCL) a partir de los espectros FTIR-ATR. Se ha reportado que la incorporación de nanocargas tiende a aumentar la separación de microfases entre el segmento suave y duro provocando un mejor desempeño en la recuperación de forma y las propiedades mecánicas [28].

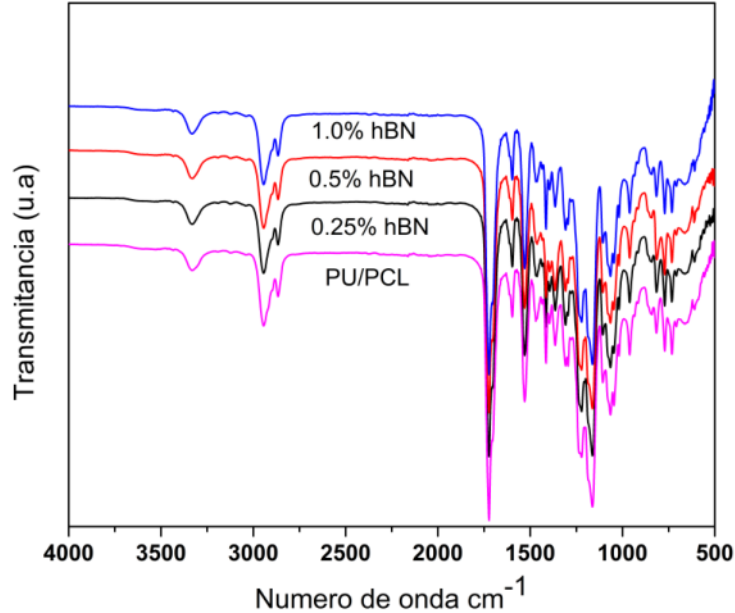


Figura 16.- Espectro FTIR-ATR en modo transmitancia de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN.

El grado de separación (DPS) **se** obtuvo a partir de medir la amplitud de bandas características de cada fase. Se midió la amplitud del pico asociado al grupo carbonilo enlazado con hidrogeno (H-enlazado C=O) que se encuentra alrededor de 1700 cm<sup>-1</sup> y el pico asociado el grupo carbonilo libre (C=O) encontrados alrededor de 1730 cm<sup>-1</sup> mostrados en la Figura 17.



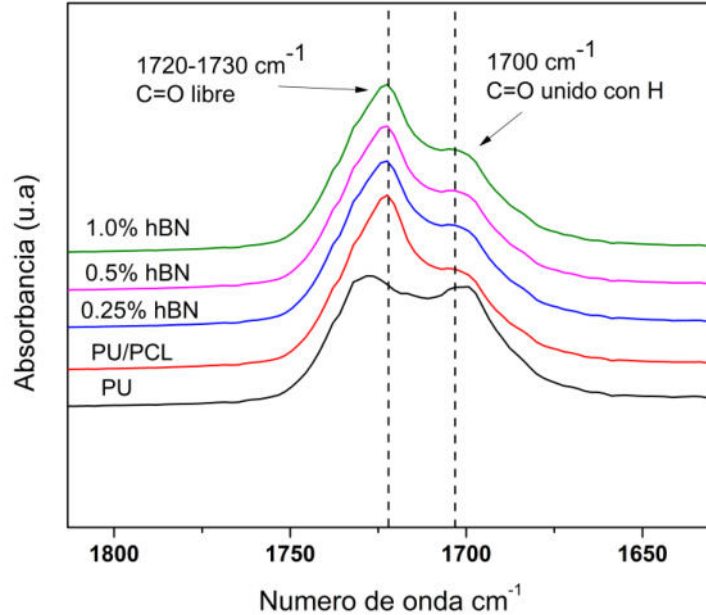


Figura 17.- Bandas de absorción presentes en películas de PU/PCL relacionados a los carbonilos no enlazados ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) y enlazados ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ).

Para lograr una medición correcta fue necesario una transformación gaussiana de los picos en la región de  $1670$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  deconvolucionando los picos en la regiones de los carbonilos libres ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) y enlazados ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), los resultados se muestran en la Figura 18, se observa un cambio en la intensidad de los picos de  $1750$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  representando que el grado de carbonilos libres y enlazados cambia al incrementar la concentración de hBN en las películas de PU/PCL.

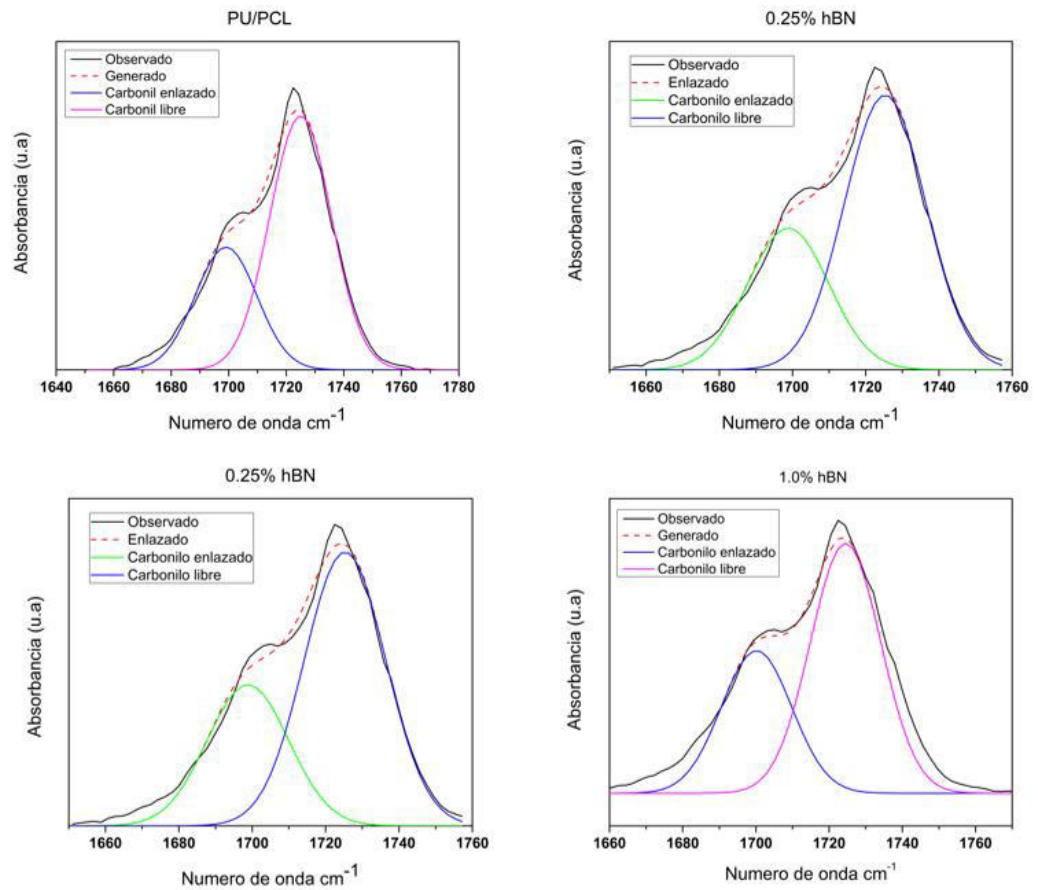


Figura 18.- Espectros FTIR-ATR de las películas de PU/PCL y PU/PCL-hBN a diferentes concentraciones, deconvolucionados en los picos de absorción de los carbonilos enlazados y no enlazados

Obtenido los picos deconvolucionados se puede calcular el grado de separación de fases mediante la siguiente ecuación [44]:

$$DPS = \frac{A(C_e)}{[A(C_e) + A(C_l)]}$$

En donde DPS significa el grado de separación de fases,  $A(C_e)$  la amplitud de carbonilos enlazados en  $1700 \text{ cm}^{-1}$  y  $A(C_l)$  representa los carbonilos libres en  $1730 \text{ cm}^{-1}$ . El grado de separación de fases obtenido se muestra en la Tabla 2. Para el PU/PCL se observa una separación de fases del 32% debido a la incorporación de la PCL provoca un aumento de los carbonilos no enlazados,

mientras que al adicionar nanopartículas de hBN se observa un ligero aumento del DPS para una concentración de 0.25% y 0.5% aumenta a un 34%, mientras que a la mayor concentración de 1.0% de hBN aumenta hasta un 36% mostrando una tendencia de aumento de separación de fases con el aumento de concentración de nanopartículas de hBN.

Tabla 2 Grado de separación de fases a diferentes concentraciones de hBN.

Muestra	PU/PCL	0.25% hBN	0.50% hBN	1.0% hBN
DPS	32%	34%	34%	35%

Esto indica que los grupos carbonilos del segmento rígido (PU) contribuyen a mayor interacción interfacial con las nanopartículas de hBN, es decir los grupos C=O del segmento duro promueven una interacción débil tipo puente de hidrogeno con las nanopartículas de nitruro de boro [44,46,49]. Lo anterior se representa en la Figura 19.

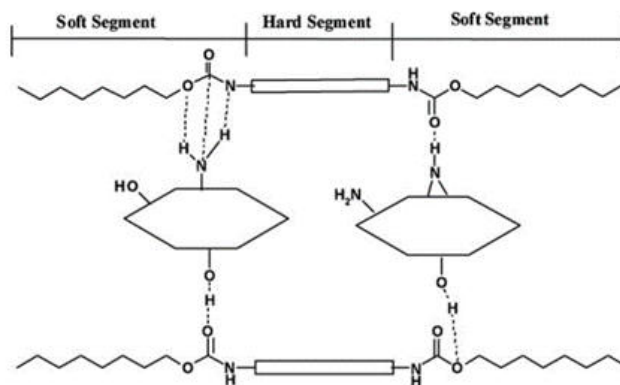


Figura 19.- Posible Interacción de las partículas de hBN con el segmento duro (PU) de las películas de PU/PCL-hBN [49].

### 3.4 Morfología de películas de PU/PCL-hBN

Las imágenes de SEM de la superficie de fractura criogénicamente se muestran en la Figura 20. Se observa que la superficie del PU (segmento duro) presenta una superficie lisa con baja rugosidad. Después de incorporar la PCL (segmento suave) se observan relieves característicos de una fractura dúctil. Lo cual se debe a la presencia de la segunda fase polimérica.

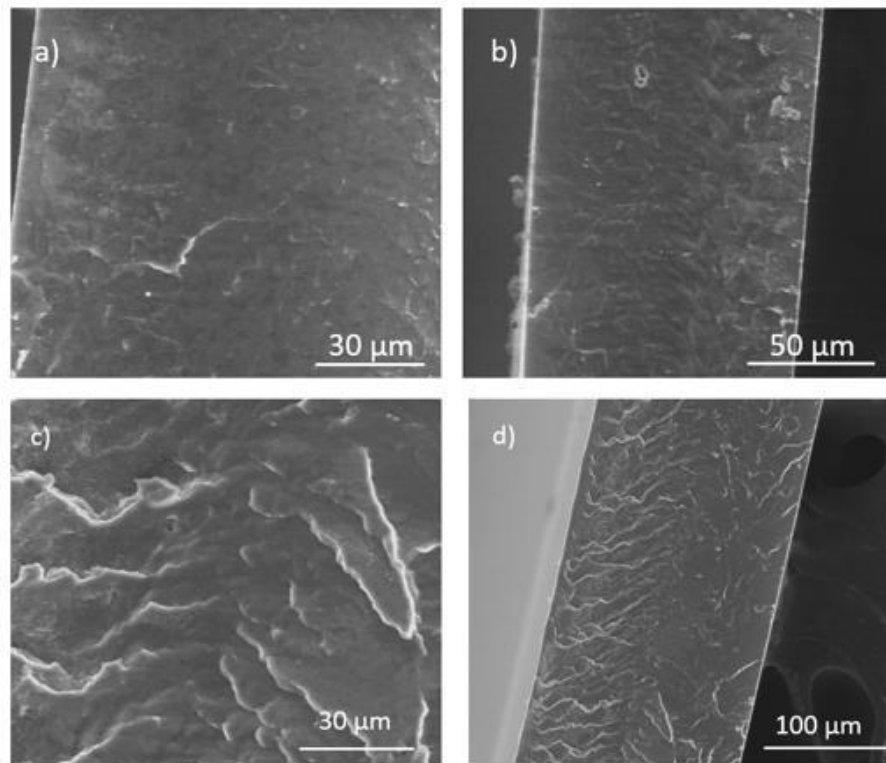


Figura 20.- Imágenes obtenidas mediante SEM de películas de a) PU a 30 µm, b) PU a 50 µm, c) PU/PCL a 30 µm, d) PU/PCL a 100 µm

La rugosidad de la superficie también se ve incrementada con la adición de hBN a través de la superficie fracturada como se muestra en la Figura 21. Las imágenes del nanocompuesto a una concentración de 0.25% de hBN muestran que las partículas presentan una buena distribución y dispersión a lo largo de la

superficie. Sin embargo, a concentraciones de 0.5% y 1% de hBN las nanopartículas presentan pocos aglomerados con una buena distribución a lo largo de la superficie de fractura. En resumen, al adicionar hBN al PU la superficie de fractura muestra mayor rugosidad, observándose un tipo de fractura frágil, esto sugiere que las nanopartículas de nitruro de boro actúan como anclajes en las cadenas del polímero dando ese aspecto particular en las fracturas.

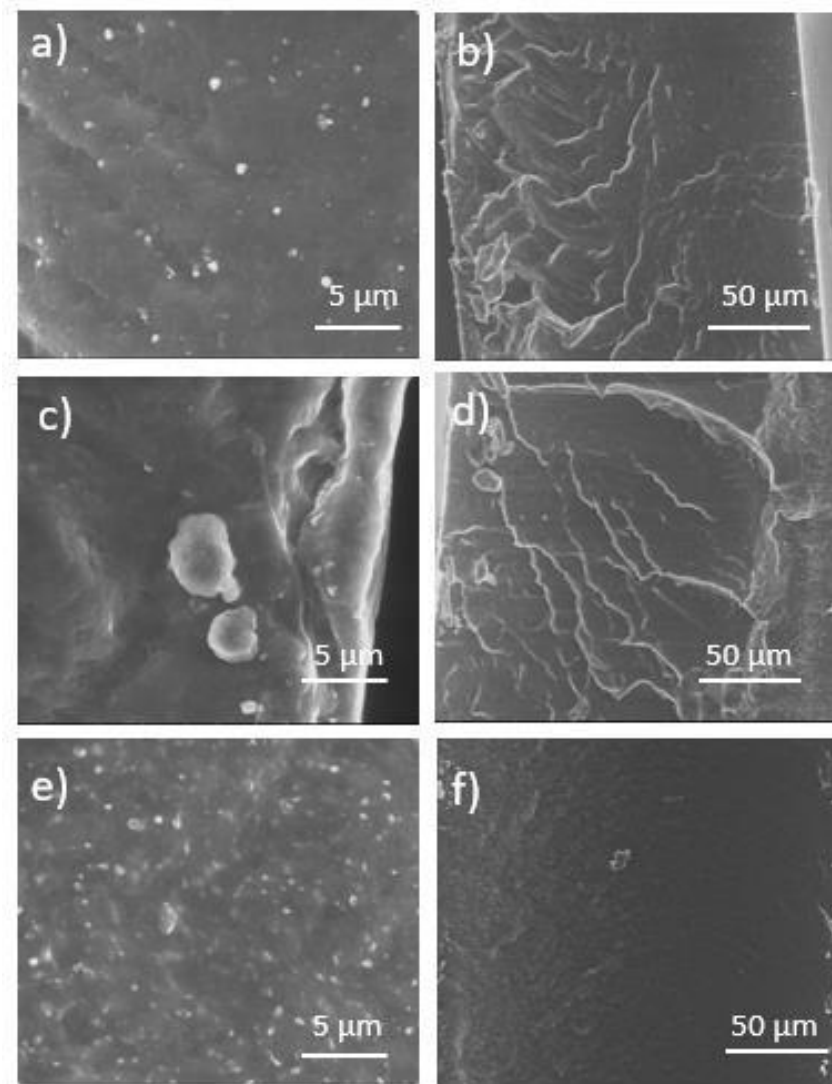


Figura 21.- Imágenes obtenidas mediante SEM del PU/PCL a diferentes concentraciones de h-BN, a-b) 0.25% hBN, c-d) 0.5%-hBN y e-f) 1.0% hBN

### 3.5 Cambios en las propiedades térmicas al adicionar hBN

Los cambios en las propiedades térmicas al adicionar nanopartículas de hBN fue estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido. En la Figura 22 se muestran los resultados del segundo calentamiento para los polímeros PU, PCL y PU/PCL. Se observan los picos endotérmicos correspondientes a la fusión de los cristales, para la PCL alrededor de los 55°C mientras que la mezcla PU/PCL se observó que el pico se recorre a una temperatura menor alcanzando los 53°C. En el PU no se observó la presencia de un pico endotérmico debido al carácter amorfo del PU. En la Figura 22b, se muestran los resultados del segundo calentamiento de la PU/PCL con hBN a distintas concentraciones, donde también se encontró la presencia de picos endotérmicos relacionados con la fusión de los cristales de la PCL. La  $T_m$  disminuyó ligeramente a 52°C para las concentraciones de 0.25, 0.5 y 1.0% de hBN.

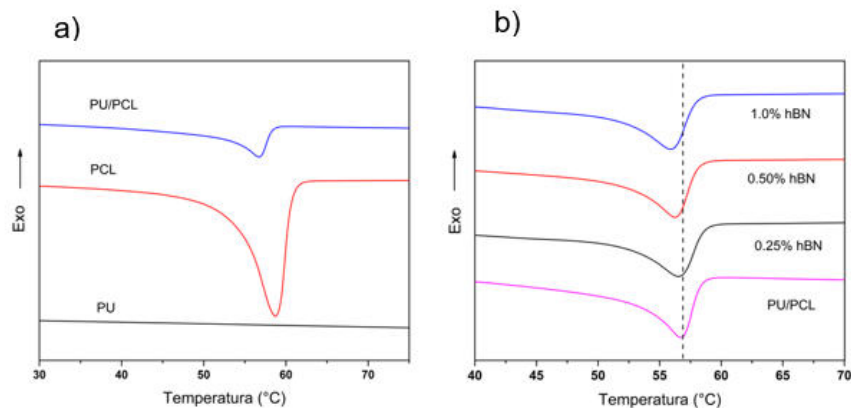


Figura 22.- Termogramas obtenidos mediante DSC del segundo calentamiento; a) Polímeros, b) Compósitos a diferentes concentraciones de hBN.

Con los resultados experimentales se calculó el porcentaje de cristalinidad con base a la Ecuación 2 (Tabla 3). Se observa que el PU presenta una nula cristalinidad mientras que la PCL presenta un 40% de cristalinidad. Al adicionar PCL al PU, la cristalinidad disminuye ligeramente a un 38%. Al adicionar nanopartículas de hBN, se observa una ligera disminución del porcentaje de cristalinidad de la mezcla PU/PCL. Cuando se adiciona 0.25% de hBN el porcentaje de cristalinidad fue de 24%, a 0.5 % de hBN el porcentaje de cristalinidad fue de 31% y a 1% de hBN se observó un ligero aumento del porcentaje de cristalinidad a un 35%. Se ha reportado que la temperatura de cristalización y fusión es afectada por la dispersión y la adhesión interfacial de las nanopartículas en la matriz. La cristalinidad del segmento suave (PCL) se ve reducida ligeramente a concentraciones menores al 1.0% de hBN, mientras que a concentraciones de 1% presenta la tendencia de aumentar la cristalinidad. Esto podría explicarse que a bajas concentraciones las nanopartículas formen interacciones con las cadenas de los polímeros restringiendo su movimiento provocando una ligera disminución en el porcentaje de cristalinidad [28]. Mientras que a de 1.0% de hBN las partículas actuarían como agentes de nucleación, favoreciendo la cristalización del segmento suave debido a que la presencia de nanopartículas que pueden sustituir la ausencia de los núcleos primarios en el proceso de cristalización [50,51].

Tabla 3. Resultados obtenidos mediante calorimetría diferencia de barrido películas PU/PCL.

<b>Muestra</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>Δ<sub>H</sub> (J/g)</b>	<b>Cristalinidad (%)</b>
<b>PU</b>	0	0	0
<b>PCL</b>	55	55	40
<b>PU/PCL</b>	53	15	36
<b>PU/PCL-hBN 0.25%</b>	52	14	34
<b>PU/PCL-hBN 0.50%</b>	52	12	31
<b>PU/PCL-hBN 1.0%</b>	52	14	35

### 3.6 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron analizadas mediante ensayos de tensión. En la Figura 23a se muestran los módulos de elasticidad, para el PU/PCL se tiene un módulo de elasticidad de 35 MPa. Al adicionar nanopartículas de hBN, se observa que al incrementar la concentración de hBN también aumenta el módulo elástico, incrementando a 45, 49 y 50 MPa para la concentración de 0.25, 0.50 y 1.0% respectivamente. Esto demuestra un efecto de refuerzo en las propiedades mecánicas con la adición de hBN. Este efecto se explica debido a que los polímeros actúan como cadenas en un tubo virtual rodeadas de más cadenas, cuando se aplica una carga provocando un esfuerzo esto a su vez hace deslizarse las cadenas unas sobre y otras se crean “enredamientos” entre las cadenas, creando fuerzas de restricción, reflejándose en las propiedades mecánicas. Sin embargo, al haber presencia de hBN, estas actúan como puntos de anclaje mecánicos restringiendo el movimiento de las cadenas, dando como resultado que las propiedades como el módulo de tensión sean modificadas [52].



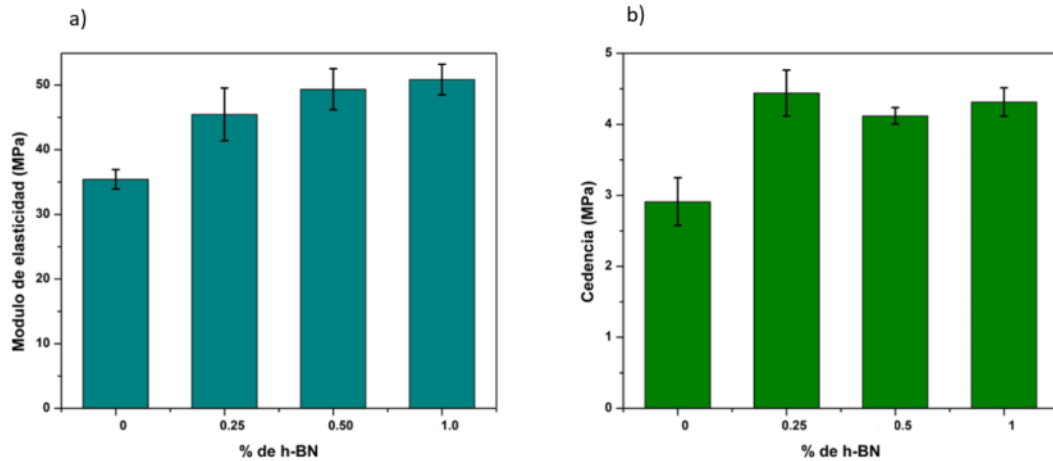


Figura 23.- a) Módulos de elasticidad de películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN y b) módulos de cedencia a distintas concentraciones.

Además, en la Figura 23b se presentó un incremento en el esfuerzo de cedencia como resultado de la adición de nanopartículas de hBN a la matriz de PU/PCL. A una concentración de 0% de hBN se obtuvo un esfuerzo de cedencia 2.9 MPa mientras que al adicionar nanopartículas de hBN el esfuerzo a la cedencia incremento arriba de 4 MPa. Se ha reportado que al aplicar una fuerza, esta fuerza es transferida de las cadenas del polímero hacia las nanopartículas, y depende de la dispersión y distribución de nanopartículas. Debido a que hay una mejor distribución de los esfuerzos transferidos [53], se tiene como resultado una mayor aplicación de esfuerzo para deformar plásticamente el PU/PCL-hBN, mostrando mejores propiedades mecánicas que el PU/PCL.

### 3.7 Memoria de Forma

El procedimiento para el estudio de la memoria de forma fue descrito en el capítulo 2.9, donde las muestras son deformadas al 400% y posteriormente sometidas a un ciclo de calentamiento arriba de la temperatura de fusión cristalina (60 °C) durante 30 segundos y finalmente enfriadas a temperatura ambiente. Los

resultados obtenidos se muestran en la Figura 24. Se observa que la mezcla PU/PCL presenta por si sola una recuperación de forma del 95% después de ser sometida a una carga y presenta una deformación del 400%. En las películas de PU/PCL adicionadas con hBN, se aprecia un ligero aumento en la recuperación de forma, ya que a 0.25% de hBN hay una recuperación de 98% y a concentraciones de 0.5% y 1.0% de hBN, la recuperación de forma alcanza un 96%. Los resultados anteriores son favorables para la recuperación de forma ya que se alcanzan valores mayores al 90%.

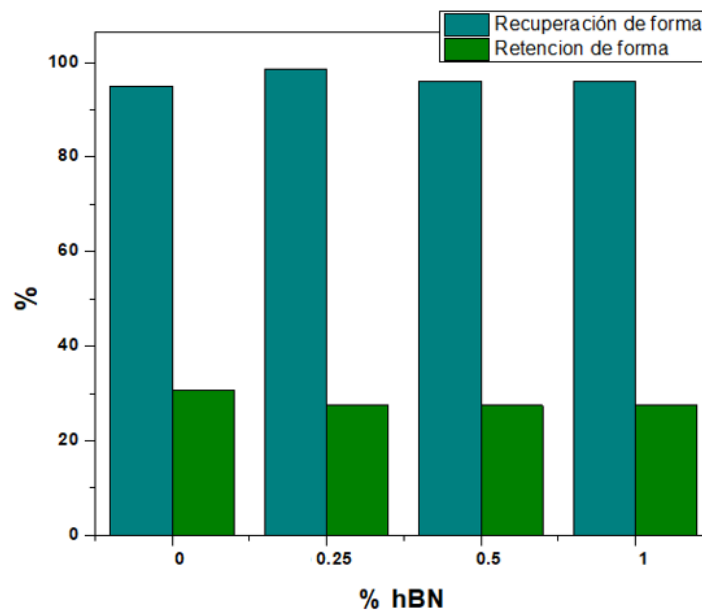


Figura 24.- Recuperación de forma y retención de forma en películas de PU/PCL a diferentes concentraciones de hBN.

El efecto de memoria de forma es inducido al añadir un segmento suave compuesto de cadenas largas de polioles. Esta microfase actúa como una fase reversible cuya temperatura de transición, funcionara como un “switch”, ya que al alcanzar dicha temperatura de transición se activará la memoria de forma y para mantener la forma original es necesario un segmento duro que forme puntos de red físicos que permita mantener la forma original. En este caso, la temperatura de transición fue la temperatura de fusión de la PCL. Las muestras son deformadas a temperatura ambiente mediante esfuerzos de tensión y

posteriormente fueron calentadas a una temperatura de 60°C (5° por arriba de la temperatura de fusión de la PCL). A esta temperatura, los cristales de la PCL se funden, permitiendo el deslizamiento y reorganización de las cadenas sobre los puntos de red físicos aportados por el segmento duro de PU, observándose así el efecto de memoria de forma. El PU es el principal promotor de la memoria de forma, al contener segmentos rígidos, aportando puntos de red y entrecruzamiento físico [53,54]. Al adicionar el hBN, se promueve una separación de fases dentro del polímero el cual provoca un aumento en la recuperación de forma [55].

El porcentaje de retención de forma fue estudiado de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección. 2.9. En la Figura 24 (barras verdes) se muestra el porcentaje de retención de forma, es decir que tanto la muestra mantiene una deformación aplicada antes de ser expuesta a un estímulo externo y recuperar su forma original. Las muestras tenían una longitud de 30 mm y fueron a estiradas hasta un 400% de deformación (120 mm) a temperatura ambiente durante 60 s. La muestra de PU/PCL tuvo una retención de forma de un 30% (70 mm) mientras que para para las películas de PU/PCL con hBN la retención de forma se mantuvo en un 27% (65 mm). La diferencia en % de retención de forma con y sin partículas se debe a que la deformación se realizó a temperatura ambiente y no se llega a alcanzar un estado de forma temporal “congelada” es decir fija. Lo anterior es producto de las relajaciones internas de la PU/ PCL inducidas por los esfuerzos mecánicos aplicados [56]. En su gran mayoría lo que mantiene las deformaciones es decir el % de retención de forma es el segmento suave. Por lo tanto, para retener una deformación aplicada, es necesario aplicar una deformación a una temperatura mayor a la transición del segmento suave, en este caso la de fusión de la PCL. Al haber deformado a temperaturas menores a la de transición del segmento suave, las relajaciones internas de las cadenas de la PCL provocaran una baja retención de forma [54–56].

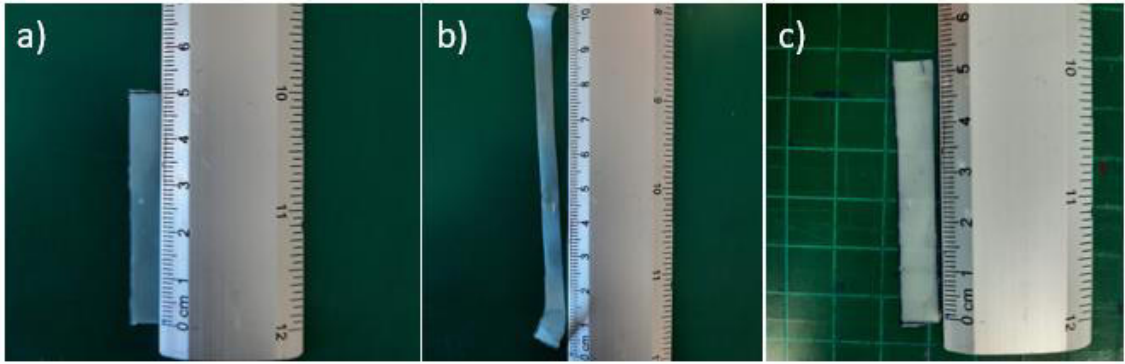


Figura 25.- Fotografías del PU/PCL presentado el efecto de memoria de forma, a) Forma permanente, b) Forma temporal, c) Forma recuperada.

## Conclusiones

- La adición de un segmento suave (Poli- $\epsilon$ -caprolactona) a un poliuretano da como resultado un material con mejores propiedades mecánicas, incrementando el módulo elástico y mejorando retención y recuperación de la memoria de forma activada térmicamente.
- La mezcla PU/PCL da como resultado un material con propiedades ópticas deseables ya que la incorporación de poliuretano mejora hasta un 98% el bloqueo de luz UV en el rango de 220-300 nm. Además, tiene la característica de ser un material altamente transparente en el rango visible. La adición de nanopartículas de hBN en el material reduce ligeramente la transmitancia del material sin perder su transparencia y conserva su propiedad de bloqueo UV, esto es un reflejo de la morfología resultado de la buena distribución de las nanopartículas de hBN en la matriz de PU/PCL
- La adición de nanopartículas de hBN promueve la separación de fases entre el segmento suave y duro, debido a que las nanopartículas de hBN presentan interacciones tipo puente de hidrogeno con los grupos carbonilo característicos del poliuretano.
- La preparación de un compuesto de PU/PCL con nanopartículas de nitruro de boro, da como resultado un material con mejores propiedades mecánicas aumentando hasta un 42% el módulo elástico a concentraciones de 1.0%,
- La adición de partículas de hBN provoca una ligera reducción en la cristalinidad del material, debido que a bajas concentraciones reducen la movilidad molecular de las cadenas, mientras a concentraciones mayores se observa un aumento en la cristalinidad debido a que las nanopartículas al tener una buena distribución actúan como puntos de nucleación, favoreciendo la cristalinidad.

- La adición de partículas de hBN mantiene el efecto de memoria de forma, alcanzando recuperaciones del 98%. Lo anterior se debe tanto a la separación de fases promovidas por el hBN como por el aumento de fases suaves debido a la presencia de la PCL.

## Bibliografía

- [1] Liang C, Rogers CA, Malafeew E. Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites. *J Intell Mater Syst Struct* 1997;8:380–6. <https://doi.org/10.1177/1045389X9700800411>.
- [2] Mather PT, Luo X, Rousseau IA. Shape memory polymer research. *Annu Rev Mater Res* 2009;39:445–71. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145419>.
- [3] Bhanushali H, Amrutkar S, Mestry S, Mhaske ST. Shape memory polymer nanocomposite: a review on structure–property relationship. *Polymer Bulletin* 2021. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03686-x>.
- [4] Jingcheng L, Reddy VS, Jayathilaka WADM, Chinnappan A, Ramakrishna S, Ghosh R. Intelligent polymers, fibers and applications. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13091427>.
- [5] Behl M, Lendlein A. *Shape-memory polymers*. 2007.
- [6] Blaiszik BJ, Kramer SLB, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR, White SR. Self-healing polymers and composites. *Annu Rev Mater Res* 2010;40:179–211. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>.
- [7] Ilg P. Stimuli-responsive hydrogels cross-linked by magnetic nanoparticles. *Soft Matter* 2013;9:3465–8. <https://doi.org/10.1039/c3sm27809c>.
- [8] Hornbogen E. Comparison of shape memory metals and polymers. *Adv Eng Mater* 2006;8:101–6. <https://doi.org/10.1002/adem.200500193>.
- [9] Uchino K. Antiferroelectric shape memory ceramics. *Actuators* 2016;5. <https://doi.org/10.3390/act5020011>.
- [10] Ji FL, Zhu Y, Hu JL, Liu Y, Yeung LY, Ye GD. Smart polymer fibers with shape memory effect. *Smart Mater Struct* 2006;15:1547–54. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/6/006>.
- [11] Board E, Abe : A, Albertsson A-C, Dušek · K, De Jeu · W H, Kausch H-H, et al. *Advances in Polymer Science*. n.d.

- [12] 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. *Polym Test* 2018;68:424–32. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.032>.
- [13] Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv* 2016;6:114453–82. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>.
- [14] Muñoz PAR, de Oliveira CFP, Amurin LG, Rodriguez CLC, Nagaoka DA, Tavares MIB, et al. Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. *Express Polym Lett* 2018;12:930–45. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.79>.
- [15] Cho JW, Jung YC, Chung YC, Chun BC. Improved mechanical properties of shape-memory polyurethane block copolymers through the control of the soft-segment arrangement. *J Appl Polym Sci* 2004;93:2410–5. <https://doi.org/10.1002/app.20747>.
- [16] Woodruff MA, Hutmacher DW. The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2010;35:1217–56. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>.
- [17] Labet M, Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone: A review. *Chem Soc Rev* 2009;38:3484–504. <https://doi.org/10.1039/b820162p>.
- [18] Sinha VR, Bansal K, Kaushik R, Kumria R, Trehan A. Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: An overview. *Int J Pharm* 2004;278:1–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.01.044>.
- [19] Sinha Ray Editor S. Springer Series in Materials Science 278 Processing of Polymer-based Nanocomposites Processing-structure-property-performance relationships. n.d.
- [20] Golberg D, Bando Y, Huang Y, Terao T, Mitome M, Tang C, et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano* 2010;4:2979–93. <https://doi.org/10.1021/nn1006495>.
- [21] Yu C, Zhang J, Tian W, Fan X, Yao Y. Polymer composites based on hexagonal boron nitride and their application in thermally conductive composites. *RSC Adv* 2018;8:21948–67. <https://doi.org/10.1039/c8ra02685h>.
- [22] Thakur S, Hu J. Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP). *Aspects of Polyurethanes*, InTech; 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69992>.



- [23] Pilate F, Toncheva A, Dubois P, Raquez JM. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world. *Eur Polym J* 2016;80:268–94. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.004>.
- [24] Lee W, Kim J. Improved thermal conductivity of poly(dimethylsiloxane) composites filled with well-aligned hybrid filler network of boron nitride and graphene oxide. *Polym Test* 2021;104. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107402>.
- [25] Ribeiro H, Trigueiro JPC, Lopes MC, Pedrotti JJ, Woellner CF, Silva WM, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical properties of hybrid MoS<sub>2</sub>/h-BN polyurethane nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2018;135. <https://doi.org/10.1002/app.46560>.
- [26] Lin C, Sheng D, Liu X, Xu S, Ji F, Dong L, et al. NIR induced self-healing electrical conductivity polyurethane/graphene nanocomposites based on Diels–Alder reaction. *Polymer (Guildf)* 2018;140:150–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.036>.
- [27] Rybak A, Malinowski L, Adamus-Włodarczyk A, Ulanski P. Thermally conductive shape memory polymer composites filled with boron nitride for heat management in electrical insulation. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13132191>.
- [28] Abbasi-Shirsavar M, Baghani M, Taghavimehr M, Golzar M, Nikzad M, Ansari M, et al. An experimental–numerical study on shape memory behavior of PU/PCL/ZnO ternary blend. *J Intell Mater Syst Struct* 2019;30:116–26. <https://doi.org/10.1177/1045389X18803459>.
- [29] Harrison H, Lamb JT, Nowlin KS, Guenther AJ, Ghiassi KB, Kelkar AD, et al. Quantification of hexagonal boron nitride impurities in boron nitride nanotubes: Via FTIR spectroscopy. *Nanoscale Adv* 2019;1:1693–701. <https://doi.org/10.1039/c8na00251g>.
- [30] Streletskii AN, Permenov DG, Bokhonov BB, Kolbanov I V., Leonov A V., Berestetskaya I V., et al. Destruction, amorphization and reactivity of nano-BN under ball milling. *J Alloys Compd* 2009;483:313–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.088>.
- [31] Lee ES, Park JK, Lee WS, Seong TY, Baik YJ. Effect of deposition temperature on the alignment of hexagonal laminates in turbostratic boron nitride thin film. *Surf Coat Technol* 2014;242:29–33. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.008>.
- [32] Lin Y, Williams T V., Xu TB, Cao W, Elsayed-Ali HE, Connell JW. Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of

- water. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115:2679–85.  
<https://doi.org/10.1021/jp110985w>.
- [33] Streletskii AN, Permenov DG, Bokhonov BB, Leonov A V., Mudretsova SN. Mechanochemistry of hexagonal boron nitride. 2. Reactivity upon interaction with water. *Colloid Journal* 2010;72:553–8.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X10040174>.
- [34] Reich S, Ferrari AC, Arenal R, Loiseau A, Bello I, Robertson J. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2005;71.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205201>.
- [35] Rastogi PK, Sahoo KR, Thakur P, Sharma R, Bawari S, Podila R, et al. Graphene-hBN non-van der Waals vertical heterostructures for four-electron oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2019;21:3942–53. <https://doi.org/10.1039/c8cp06155f>.
- [36] Mallakpour S, Nouruzi N. Effects of citric acid-functionalized ZnO nanoparticles on the structural, mechanical, thermal and optical properties of polycaprolactone nanocomposite films. *Mater Chem Phys* 2017;197:129–37. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.023>.
- [37] Skaja AD, Croll SG. Quantitative ultraviolet spectroscopy in weathering of a model polyester-urethane coating. n.d.
- [38] Wang X, Zhi C, Weng Q, Bando Y, Golberg D. Boron nitride nanosheets: Novel syntheses and applications in polymeric composites. *J Phys Conf Ser*, vol. 471, Institute of Physics Publishing; 2013.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/471/1/012003>.
- [39] Paul UC, Bayer G, Grasselli S, Malchiodi A, Bayer IS. Biodegradable, Stretchable and Transparent Plastic Films from Modified Waterborne Polyurethane Dispersions. *Polymers (Basel)* 2022;14:1199.  
<https://doi.org/10.3390/polym14061199>.
- [40] Loste J, Lopez-Cuesta J-M, Billon L, Garay H, Lopez-Cuesta J-M, Save M. Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science Xxx* 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003i>.
- [41] Bisht A, Kumar V, Maity PC, Lahiri I, Lahiri D. Strong and transparent PMMA sheet reinforced with amine functionalized BN nanoflakes for UV-shielding application. *Compos B Eng* 2019;176.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107274>.
- [42] Ahmad M, Luo J, Xu B, Purnawali H, King PJ, Chalker PR, et al. Synthesis and characterization of polyurethane-based shape-memory polymers for

- tailored T<sub>g</sub> around body temperature for medical applications. *Macromol Chem Phys* 2011;212:592–602. <https://doi.org/10.1002/macp.201000540>.
- [43] Leng Jinsong, Du Shanyi. *Shape-memory polymers and multifunctional composites*. Taylor & Francis; 2010.
- [44] Jung YC, Kim JH, Hayashi T, Kim YA, Endo M, Terrones M, et al. Fabrication of transparent, tough, and conductive shape-memory polyurethane films by incorporating a small amount of high-quality graphene. *Macromol Rapid Commun* 2012;33:628–34. <https://doi.org/10.1002/marc.201100674>.
- [45] Lin X, Tang D, Gu S, Du H, Jiang E. Electrospun poly(N-isopropylacrylamide)/poly(caprolactone)-based polyurethane nanofibers as drug carriers and temperature-controlled release. *New Journal of Chemistry* 2013;37:2433–9. <https://doi.org/10.1039/c3nj00275f>.
- [46] Cakić SM, Ristić IS, Cincović MM, Nikolić N, Nikolić LB, Cvetinov MJ. Synthesis and properties biobased waterborne polyurethanes from glycolysis product of PET waste and poly(caprolactone) diol. *Prog Org Coat* 2017;105:111–22. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.038>.
- [47] Abdelrazek EM, Hezma AM, El-khodary A, Elzayat AM. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 2016;3:10–5. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>.
- [48] Elzein T, Nasser-Eddine M, Delaite C, Bistac S, Dumas P. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *J Colloid Interface Sci* 2004;273:381–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.001>.
- [49] Çakmakçı E, Koçyiğit Ç, Çakir S, Durmus A, Kahraman MV. Preparation and characterization of thermally conductive thermoplastic polyurethane/h-BN nanocomposites. *Polym Compos* 2014;35:530–8. <https://doi.org/10.1002/pc.22692>.
- [50] Kaur J, Lee JH, Shofner ML. Influence of polymer matrix crystallinity on nanocomposite morphology and properties. *Polymer (Guildf)* 2011;52:4337–44. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.020>.
- [51] Paul DR, Robeson LM. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer (Guildf)* 2008;49:3187–204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
- [52] Rasul MG, Kiziltas A, Arfaei B, Shahbazian-Yassar R. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *NPJ 2D Mater Appl* 2021;5. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>.

- [53] Gao X, Isayev AI, Zhang X, Zhong J. Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites. *Compos Sci Technol* 2017;144:125–38. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.019>.
- [54] Chen S, Hu J, Zhuo H, Chen S. Effect of MDI-BDO hard segment on pyridine-containing shape memory polyurethanes. *J Mater Sci* 2011;46:5294–304. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5469-9>.
- [55] Sáenz-Pérez M, Laza JM, García-Barrasa J, Vilas JL, León LM. Influence of the soft segment nature on the thermomechanical behavior of shape memory polyurethanes. *Polym Eng Sci* 2018;58:238–44. <https://doi.org/10.1002/pen.24567>.
- [56] Rybak A, Malinowski L, Adamus-Włodarczyk A, Ulanski P. Thermally conductive shape memory polymer composites filled with boron nitride for heat management in electrical insulation. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13132191>.