

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“Síntesis, Caracterización y Determinación de propiedades
mecánicas de nuevos nanocompuestos derivados de poliuretanos
biodegradables.”**

T E S I S

**Que para obtener el título de
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Presenta:

I.Q. Humberto Cruz Ramírez

**Director: Dr. Antonio Martínez Richa
Co-director: Dr. Efraín Rodríguez Alba.**

Guanajuato, Gto. 11 abril de 2022

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título “**Síntesis, Caracterización y Determinación de propiedades mecánicas de nuevos nanocompuestos derivados de poliuretanos biodegradables.**” Realizado por el Ing. Humberto Cruz Ramírez, en las instalaciones del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato, para obtener el título de **MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**, bajo la dirección de la Dr. Antonio Martínez Richa y el Dr. Efraín Rodríguez Alba.

Director

Dr. Antonio Martínez Richa

Co-director

Dr. Efraín Rodríguez Alba

Miembros del Jurado asignados para el Examen Profesional que para obtener el título de Maestro en Ciencias Químicas presenta el **ING. HUMBERTO CRUZ RAMIREZ**, con el trabajo titulado:

“Síntesis, Caracterización y Determinación de propiedades mecánicas de nuevos nanocompuestos derivados de poliuretanos biodegradables”

Presidente

Dr. Ricardo Vera Graziano

Sinodal (secretario)

Dr. Juan V. Cauich Rodríguez

Sinodal (vocal)

Dr. Sergio Manuel Nuño Donlucas

Sinodal (Suplente)

Dra. Dulce María González García

AGRADECIMIENTOS

La realización de este proyecto no hubiera sido posible sin el gran apoyo incondicional que recibí por mi familia, quienes siempre dieron lo mejor de sí para que yo pudiera cumplir tanto mis metas académicas como personales y particularmente por siempre creer en mí y estar conmigo en cada momento.

A mis asesores, los doctores Antonio Martínez Richa y Efraín Rodríguez Alba, por recibirme en su equipo de trabajo, aun sin mucha experiencia en el área. En especial por todo el tiempo que dedicaron a mi proyecto, por sus observaciones que me llevaron a comprender mejor, fundamentos y aspectos importantes del proyecto.

A todos los profesores que me impartieron sus conocimientos en maestría, para entender y aprender cosas nuevas, además de ayudarme a mejorar personal y académicamente.

A mis amigos nuevos y amigos con los que ya contaba a que siempre estuvieron apoyándome tanto en lo profesional como en la vida personal; les agradezco por todos los buenos momentos que me hicieron pasar, por las risas interminables, las fiestas, los consejos, las ayudas que me proporcionaron y por siempre creer en mí.

A todos los involucrados por realizar la experimentación y la realización de mi proyecto, como a cada persona que me dono un comentario u opinión que me ayudo a mejorar mi proyecto.

A la dirección del posgrado que siempre estuvo disponible para atender dudas y comentarios.

A CONACyT por el apoyo económico aportado durante estos dos años.

1. Contenido

ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ABREVIATURAS.....	12
RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN	15
ANTECEDENTES.....	20
1. Poliuretanos.....	20
1.1 Polioles.....	21
1.1.1 Catálisis Enzimática.....	21
1.1.2 Dietilenglicol.....	23
1.2 Isocianato.....	24
1.3 Rutas sintéticas para la obtención del Poliuretano.....	26
1.4 Nanocelulosa (NCL)	28
1.5 Nanotubos de carbono.....	31
1.6 Nanocompuestos	32
2. OBJETIVO.....	35
2.1 Objetivos Específicos:	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 Materiales y reactivos	36
3.2 Instrumentación.....	36
3.3 Obtención de nanocelulosa.....	37
3.3.1 Funcionalización de la nanocelulosa.	38
3.4 Funcionalización de la nanotubos de carbono de pared múltiple con grupos hidroxilo y ácido carboxílico.....	40
3.4.1 Funcionalización de nanotubos de carbono con anhídrido succínico.	40
3.4.2 Funcionalización de nanotubos de carbono con anhídrido ftálico.	41

3.5 Síntesis de policaprolactona.....	41
3.6 Síntesis de poliuretano sin refuerzo.....	42
3.6.1 Ruta de un paso	42
3.6.2 Ruta de dos pasos con EDA	43
3.6.3 Ruta de dos pasos con HMDA.....	43
3.7 Síntesis de nanocompuestos a base de PU reforzados con CNT funcionalizados.	44
3.8 Síntesis de nanocompuestos con matriz polimérica de PU y NCL funcionalizados como refuerzo	54
3.8.1 Nanocompuesto 1 a base de PU reforzados con NCL (Ruta de un paso).....	54
3.8.1.1 Nanocompuesto 7 a base de PU reforzados con NCL _{SUCC} (Ruta de un paso)	55
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4.1 Espectroscopia Infrarroja	63
4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	79
4.3 Propiedades Mecánicas (Tensión-deformación)	86
4.3.1 Propiedades de tracción de nanocompuestos con NCL.....	86
4.3.2 Propiedades de tracción de nanocompuestos con CNT.....	91
4.4 Análisis termogravimétrico.....	95
5 CONCLUSIONES.....	101
6 BIBLIOGRAFÍA.....	103
7. ANEXO.....	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tiempos de degradación de polímeros y sus aplicaciones [21].....	18
Tabla 2. Índice R, DPS y DPM de los Nanocompuestos de NCL, NCL _{succ} y NCL _{ftal} con las rutas sintéticas de un paso y dos pasos con EDA o HMDA.	74
Tabla 3. Índice R, DPS y DPM de los Nanocompuestos de CNT _{OH-COOH} , CNT _{succ} y CNT _{ftal} con las rutas sintéticas de un paso y dos pasos con EDA o HMDA.	77
Tabla 4. Resultados de los termogramas realizados a los nanocompuestos de NCL, NCL _{succ} y NCL _{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.....	80
Tabla 5. Resultados de los termogramas realizados a los nanocompuestos de CNT _{OH-COOH} , CNT _{succ} y CNT _{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.....	83
Tabla 6. Resultados de pruebas mecánicas realizados a los nanocompuestos de NCL, NCL _{succ} y NCL _{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.	87
Tabla 7. Resultados de pruebas mecánicas realizados a los nanocompuestos de CNT _{OH-COOH} , CNT _{succ} y CNT _{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.....	92
Tabla 8. Análisis TGA en PU sin refuerzo y los nanocompuestos de NCL y CNT funcionalizados por las rutas sintéticas de uno y dos pasos.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de Plásticos anuales por millones de toneladas, PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas) [11-17].	15
Figura 2. Porcentajes de la demanda de plásticos en el mundo [17].	17
Figura 3. Ruta sintética para la obtención de poliuretano [33].	20
Figura 4. Síntesis de Policaprolactona usando la catálisis enzimática [47].	23
Figura 5. Fórmulas químicas para diisocianatos representativos [51].	25
Figura 6. Reactividad de los grupos cianatos [52].	25
Figura 7. Ruta sintética de un paso para obtener un poliuretano, A) Obtención de policaprolactona, B) Obtención de poliuretano a partir de la ruta de un solo paso [57].	27
Figura 8. Ruta sintética de dos pasos para obtener poliuretano [58].	28

Figura 9. Composición estructural de la celulosa en las plantas [61].	29
Figura 10. Número de publicaciones en el área de nanocompuestos de celulosa [93].	33
Figura 11. Síntesis de nanocelulosa por hidrólisis ácida.	38
Figura 12. Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido ftálico.	39
Figura 13. Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido succínico.	39
Figura 14. Funcionalización de CNT con grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos (CNT _{OH-COOH}).	40
Figura 15. Funcionalización de CNT con anhídrido succínico y anhídrido ftálico.	41
Figura 16. Ruta sintética de 1 paso para el poliuretano.	42
Figura 17. Síntesis para obtener poliéster uretanos biodegradables ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina EDA.	43
Figura 18. Síntesis para obtener poliéster uretanos biodegradables ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina HMDA.	44
Figura 19. Síntesis de Nanocompuesto 10 de nanotubos de carbono y poliuretano biodegradable en un solo paso.	45
Figura 20. Síntesis de nanocompuesto 16 de CNT _{succ} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.	46
Figura 21. Síntesis de nanocompuesto 13 de CNT _{ftal} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.	47
Figura 22. Síntesis de Nanocompuesto 11 de nanotubos de carbono y poliuretano biodegradable en dos pasos EDA.	48
Figura 23. Síntesis de nanocompuesto 17 de CNT _{succ} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (EDA).	49
Figura 24. Síntesis de nanocompuesto 14 de CNT _{ftal} y poliéster uretano. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (EDA).	50
Figura 25. Síntesis de Nanocompuesto 12 de NCT _{OH-COOH} y poliéster uretano Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina HMDA.	51
Figura 26. Síntesis de nanocompuesto 18 de CNT _{succ} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (HMDA).	52
Figura 27. Síntesis de nanocompuesto 15 de CNT _{ftal} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (HMDA).	53
Figura 28. Síntesis de Nanocompuesto 1 de nanocelulosa y poliuretano biodegradable en un solo pasó.	54
Figura 29. Síntesis de nanocompuesto 7 de NCL _{succ} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.	55

Figura 30. Síntesis de nanocompuesto 4 de NCL _{ftal} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.....	56
Figura 31. Síntesis de Nanocompuesto 2 de nanocelulosa y poliuretano biodegradable en dos pasos EDA.....	57
Figura 32. Síntesis para obtener nanocompuesto 8 de NCL _{succ} y poliéster uretanos. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena EDA.....	58
Figura 33. Síntesis para obtener nanocompuesto 5 de NCL _{ftal} y poliéster uretanos. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena EDA.....	59
Figura 34. Síntesis para obtener nanocompuesto 3 de nanocelulosa y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina (HMDA).	60
Figura 35. Síntesis para obtener nanocompuesto 9 de NCL _{succ} y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena (HMDA).....	61
Figura 36. Síntesis para obtener nanocompuesto 6 de NCL _{ftal} y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena (HMDA).....	62
Figura 37. Espectro IR del diisocianato de isoforona.....	63
Figura 38. Espectro IR del diol de policaprolactona.	64
Figura 39. Espectros IR de PU sin refuerzo sintetizados por a) método de un paso, y método de 2 pasos con extendedores de cadena b) EDA y c) HMDA.....	65
Figura 40. Espectros IR de a) CL (celulosa), b) NCL (nanocelulosa), c) NCL _{ftal} (nanocelulosa funcionalizada con ácidos carboxílicos aromáticos) y d) NCL _{succ} (nanocelulosa funcionalizada con ácidos carboxílicos alifáticos).....	66
Figura 41. Espectros IR de a) CNT (Nanotubos de carbonos de pared múltiple), b) CNT _{succ} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos alifáticos), c) CNT _{OH-COOH} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos y d) CNT _{ftal} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos aromáticos).	68
Figura 42. Espectro IR de nanocompuesto 2 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena y a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.	69
Figura 43. Espectro de nanocompuesto 15 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena y a) 0.25% en peso de CNT _{ftal} , b) 0.50% en peso de CNT _{ftal} , c) 0.75% en peso de CNT _{ftal} y d) 1.00% en peso de CNT _{ftal}	70
Figura 44. Espectro de Nanocompuesto 15 en el rango de los uretanos libres y uretanos asociados.....	71
Figura 45. Deconvolución del poliuretano en un rango de 2000 a 1600 cm ⁻¹	72
Figura 46. Obtención de DPS y DPM.....	73

Figura 47. Termogramas DSC para la ruta sintética de los nanocompuestos de Nanocelulosa y poliuretano.	80
Figura 48. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación del nanocompuesto PU-NCL _{ftal} 1.00% - EDA.	86
Figura 49. Grafica de Esfuerzo vs Deformación del nanocompuesto PU-CNT _{OH-COOH} 0.50% - EDA.	91
Figura 50. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos con NCL.	96
Figura 51. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos con CNT.	98
Figura 52. Espectro de nanocompuesto 1 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.	113
Figura 53. Espectro de nanocompuesto 3 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.	114
Figura 54. Espectro de nanocompuesto 4 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de NCL _{ftal} , b) 0.50% en peso de NCL _{ftal} , c) 0.75% en peso de NCL _{ftal} , d) 1.00% en peso de NCL _{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL _{ftal}	115
Figura 55. Espectro de nanocompuesto 5 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL _{ftal} , b) 0.50% en peso de NCL _{ftal} , c) 0.75% en peso de NCL _{ftal} , d) 1.00% en peso de NCL _{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL _{ftal}	116
Figura 56. Espectro de nanocompuesto 6 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL _{ftal} , b) 0.50% en peso de NCL _{ftal} , c) 0.75% en peso de NCL _{ftal} , d) 1.00% en peso de NCL _{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL _{ftal}	117
Figura 57. Espectro de nanocompuesto 7 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de NCL _{succ} , b) 0.50% en peso de NCL _{succ} , c) 0.75% en peso de NCL _{succ} , d) 1.00% en peso de NCL _{succ} y e) 1.25% en peso de NCL _{succ}	118
Figura 58. Espectro de nanocompuesto 8 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL _{succ} , b) 0.50% en peso de NCL _{succ} , c) 0.75% en peso de NCL _{succ} , d) 1.00% en peso de NCL _{succ} y e) 1.25% en peso de NCL _{succ}	119
Figura 59. Espectro de nanocompuesto 9 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL _{succ} , b) 0.50% en peso de NCL _{succ} , c) 0.75% en peso de NCL _{succ} , d) 1.00% en peso de NCL _{succ} y e) 1.25% en peso de NCL _{succ}	120

Figura 60. Espectro de nanocompuesto 10 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT _{OH-COOH} , b) 0.50% en peso de CNT _{OH-COOH} , c) 0.75% en peso de CNT _{OH-COOH} , d) 1.00% en peso de CNT _{OH-COOH} y e) 1.25% en peso de CNT _{OH-COOH} .	121
Figura 61. Espectro de nanocompuesto 11 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT _{OH-COOH} , b) 0.50% en peso de CNT _{OH-COOH} , c) 0.75% en peso de CNT _{OH-COOH} , d) 1.00% en peso de CNT _{OH-COOH} .	122
Figura 62. Espectro de nanocompuesto 12 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT _{OH-COOH} , b) 0.50% en peso de CNT _{OH-COOH} , c) 0.75% en peso de CNT _{OH-COOH} , d) 1.00% en peso de CNT _{OH-COOH} .	123
Figura 63. Espectro de nanocompuesto 13 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT _{ftal} , b) 0.50% en peso de CNT _{ftal} , c) 0.75% en peso de CNT _{ftal} , d) 1.00% en peso de CNT _{ftal} .	124
Figura 64. Espectro de nanocompuesto 14 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT _{ftal} , b) 0.50% en peso de CNT _{ftal} , c) 0.75% en peso de CNT _{ftal} , d) 1.00% en peso de CNT _{ftal} .	125
Figura 65. Espectro de nanocompuesto 16 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT _{succ} , b) 0.50% en peso de CNT _{succ} , c) 0.75% en peso de CNT _{succ} , d) 1.00% en peso de CNT _{succ} .	126
Figura 66. Espectro de nanocompuesto 17 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT _{succ} , b) 0.50% en peso de CNT _{succ} , c) 0.75% en peso de CNT _{succ} , d) 1.00% en peso de CNT _{succ} .	127
Figura 67. Espectro de nanocompuesto 18 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT _{succ} , b) 0.50% en peso de CNT _{succ} , c) 0.75% en peso de CNT _{succ} , d) 1.00% en peso de CNT _{succ} .	128
Figura 68. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanocelulosa, poliuretano y extendedor de cadena EDA.	129
Figura 69. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanocelulosa, poliuretano y extendedor de cadena HMDA.	130
Figura 70. Termogramas DSC para la ruta sintética de los nanocompuestos de Nanotubos de carbono de pared múltiple y poliuretano.	131
Figura 71. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanotubos de carbono de pared múltiple, poliuretano y extendedor de cadena EDA.	132

Figura 72. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanotubos de carbono de pared múltiple, poliuretano y extendedor de cadena HMDA.133

ABREVIATURAS

°C (Grados Celsius)	Dietilenglicol (DEG)
2,6-tolueno-diisocianato (2,6 TDI)	Diisocianato de difenilmetano (MDI)
2-etilhexanoato de estaño (II) (Sn(Oct) ₂)	Diisocianato de hexametileno (HDI)
4,4'-Diisocianato de metileno difenil o diisocianato de metileno difenil (MDI)	Diisocianato de isoforona (IPDI)
4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano o MDI hidrogenado (H ₁₂ MDI)	Diisocianato de tolueno (TDI)
Acetileno o etino (C ₂ H ₂)	Dimetilformamida (DMF)
Ácido clorhídrico (HCl)	Ecología y Compromiso Empresarial (ECOCE)
Ácido nítrico (HNO ₃)	Equivalentes (eq)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)
Análisis termogravimétrico (TGA)	Etilendiamina (EDA)
Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos (EPRO)	Gramos (g)
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Grupo cianato (-NCO)
Celulosa (CL)	Grupos cianatos (-NCO) _n
Nanocristal de celulosa (CNC)	Hexametildiamina (HMDA)
Celulosa nanofibrilada (NFC)	Hidróxido de sodio (NaOH)
Cobalto (Co)	Hierro (Fe)
Dalton (Da)	Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET)
Deposición química de vapor (CVD)	Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI)
	Lipasa B de Candida antarctica (CALB)

Lipasa de *Y. lipolytica* (YLL)

Metano (CH₄)

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Miligramos (mg)

Milijoule (mJ)

Mililitro (mL)

Monóxido de carbono (CO)

N, N-dimetilacetamida (DMA)

Nanocelulosa (NCL)

Nanocristal de celulosa (CNC)

Nanotubos de carbono (CNT)

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs)

Níquel (Ni)

Pesos moleculares promedio (Mn)

PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas)

Policaprolactona (PCL)

Policaprolactona diol (PCL diol)

Policloruro de vinilo (PVC)

Poliestireno (PS)

Poliestireno expandido (EPS)

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Polietileno de densidad media (MDPE)

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Polimerización de apertura de anillo (ROP)

Polipropileno (PP)

Poliuretano (PU)

Producto interior bruto (PIB)

Residuos sólidos urbanos (RSU)

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Revoluciones por minuto (rpm)

Secretaría De Desarrollo Social (SEDESOL)

Tereftalato de polietileno (PET)

ε-Caprolactona (ε-CL)

RESUMEN

El presente trabajo de tesis se enfoca en el estudio de nanocompuestos derivados de poliuretanos biodegradables por las rutas sintéticas de uno o dos pasos como matrices poliméricas y refuerzos los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos ácido carboxílico aromáticos o alifáticos. Otro refuerzo que usado para la matriz polimérica es la nanocelulosa funcionalizadas con grupos ácido carboxílico aromáticos o alifáticos. Los nanocompuestos preparados usando (0.25, 0.50, 0.75, 1.00 y 1.25% en peso) de nanotubos de carbono (CNT) y nanocelulosa (NCL) funcionalizados se sintetizaron mediante dos procesos: (1) el proceso de un paso, usando un PU hecha de isocianato de isofozona (IPDI) en cantidades estequiométricas y PCL-diol (α - ω -poliéster diol de poliéster) obtenido por una vía químio-enzimática usando como catalizador la lipasa de *Y. lipolytica* (YLL), ϵ -caprolactona (ϵ -CL) y dietilenglicol (DEG), y (2) el proceso de dos pasos, usando PU hecha de IPDI en exceso, un extendedor de cadena hexametildiamina (HMDA) o etilendiamina (EDA) y PCL-diol por vía químio-enzimática.

Los nanocompuestos se caracterizaron por diferentes metodologías espectroscopia Infrarroja, Calorimetría diferencial de barrido, Análisis termogravimétrico y Ensayos de tracción. Dependiendo de la ruta química utilizada para sintetizar los nanocompuestos de CNT y NCL, en algunos casos, los enlaces covalentes y enlaces de puente de hidrógeno con el segmento duro o suave de la matriz PU mejoran la estabilidad térmica de los nanocompuestos y algunas de sus propiedades mejoran, en comparación con las propiedades de PU puro. El nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA derivados de la matriz polimérica PU y los refuerzos con nanopartículas CNT funcionalizada con ácido carboxílico (CNT_{OH-COOH}) mostró los mejores resultados presentando una resistencia a la tracción de 39.0 MPa, módulo de Young de 216.49 MPa, esfuerzo de ruptura de 39.0 MPa, tenacidad de 61.46 MPa, punto de cedencia aparente de 11.3 MPa, un índice R de 0.80, el punto de fusión del primer calentamiento en 58.94 °C y una temperatura de cristalización en 72.66 °C, mostrando un mayor número de interacciones de puente de hidrogeno, así como propiedades térmicas y mecánicas mayores que el PU sin refuerzo.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanocompuestos de nuevos poliéster-uretanos biodegradables (obtenidas por una vía quimio-enzimática), reforzado con CNC o CNT mediante una polimerización *in situ*, se caracterizaran por diferentes metodologías como espectroscopia Infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y pruebas mecánicas. Al buscar nuevas implementaciones para reducir la problemática ambiental, mostrando un alza a productos biodegradables y con buenas propiedades mecánicas y térmicas para diferentes áreas aplicables.

La contaminación emergente debido al plástico se ha convertido en un grave problema para diversos ámbitos como calentamiento global [1], acidificación del suelo, formación de smog, deforestación [2], agotamiento de la capa de ozono, efecto invernadero [3], contaminación por metales en plásticos [4] y microplásticos en agua [5], suelo [6] y aire [7], debido también a diversos aditivos, tensioactivos y colorantes [8] que son aplicados a los plásticos. Podemos encontrar plásticos en cualquier parte del mundo al ser adoptado como estilo de vida ha mostrado un aumento desde su invención a principios de 1900 [9] y su expansión después de la segunda guerra mundial [10] hasta la actualidad como se muestra en la Figura 1; la producción de plásticos en el mundo siempre ha mostrado una tendencia ascendente, y se estima que de 2025 a 2050 se produzcan más de 600 millones de toneladas de plástico [10].

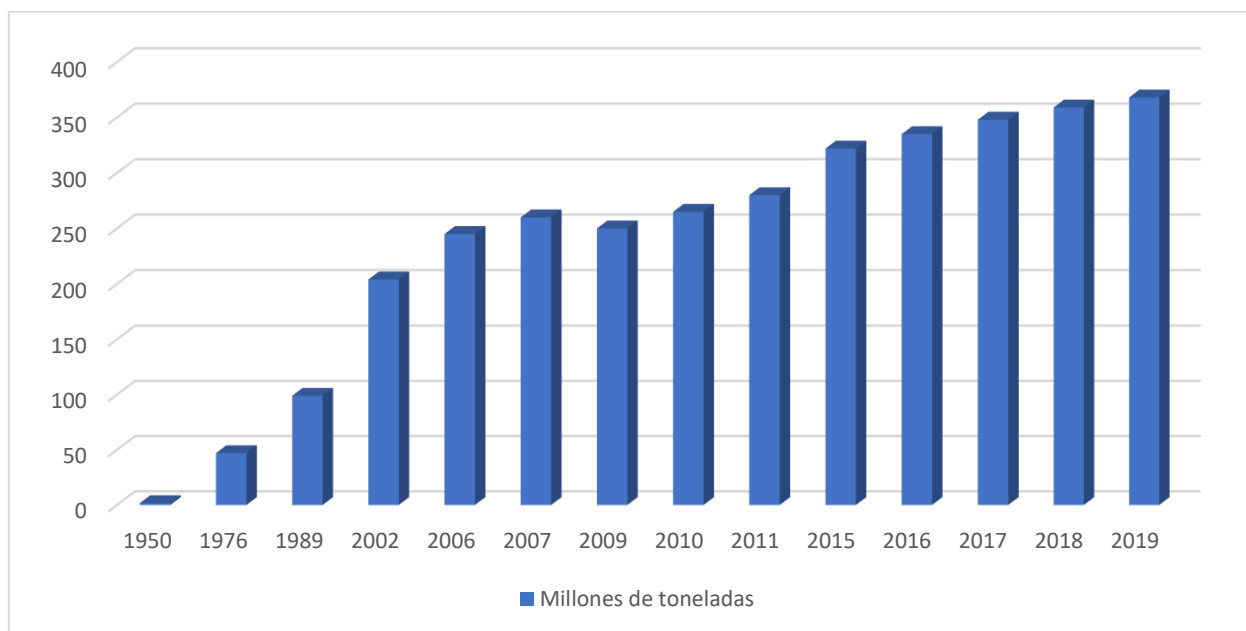


Figura 1. Producción de Plásticos anuales por millones de toneladas, PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas) [11-17].

Actualmente se están tomando diversas medidas para contrarrestar la contaminación de los plásticos aumentando restricciones y legislaciones en todos los países como: prohibir las importaciones de residuos plásticos de baja calidad como lo son embalajes de plástico multicapa ya que son muy difíciles de separar y eliminar, además de reducir y prohibir los plásticos de un solo uso [11,18], eliminar el uso de aditivos y sustancias altamente tóxicas que se adicionan a los plásticos y son dañinos para el medio ambiente y los seres vivos; controlar y regular las emisiones por países y ciudades conglomeradas; aumentar los convenios y alianzas a nivel mundial para regular e implementar acciones para mejorar el uso de plásticos desde su proceso de fabricación hasta su eliminación [19,20]. La mejora continua de acciones sociales es importante para crear conciencia y mejorar hábitos en la sociedad, implementando el uso de materiales verdes con una degradación o biodegradación más plausible que nos ayude a evitar la extinción de especies animales y/o vegetales por efecto de la contaminación por desechos plásticos [21].

En México a pesar de la implementación de nuevos protocolos, convenios y normas, aún se observa el incremento de residuos sólidos urbanos (RSU); la generación de RSU per cápita en el año 1950 fue de 300 g/día, en 2004 de 900 g/día [22] y en 2019 de 0.962 g/día [23], concibiendo un aumento en cuanto al porcentaje de plásticos desechados RSU de un 4% en el año 2000 a un 10.9% en 2016 [24]. Otro problema grave es el gasto del sector público a favor del medio ambiente ya que desde el año 2016 se implementó una cifra equivalente al 0.7% del producto interior bruto (PIB) nacional, el cual gestiona el manejo de residuos con acciones como captación, traslado y tratamiento de residuos [25] y se ha observado un descenso en el gasto de este sector público en los últimos cinco años [26].

Los plásticos seguirán influyendo nuestro presente y nuestro futuro por su gran diversidad como se muestra en la figura 2, así como de sus propiedades, su bajo costo, sus aplicaciones y gran variedad de ventajas que nos otorgan, la mayoría de los plásticos se obtienen a partir de materias primas de origen fósil como el petróleo o el gas. No obstante, a largo plazo, la producción de plásticos debería desvincularse de este tipo de materias primas ya que se agotarán abriendo el futuro de los bioplásticos que se obtendrán a partir de materias primas alternativas, como aceites reciclados o plásticos secundarios, biomasa sostenible, entre otros [9].

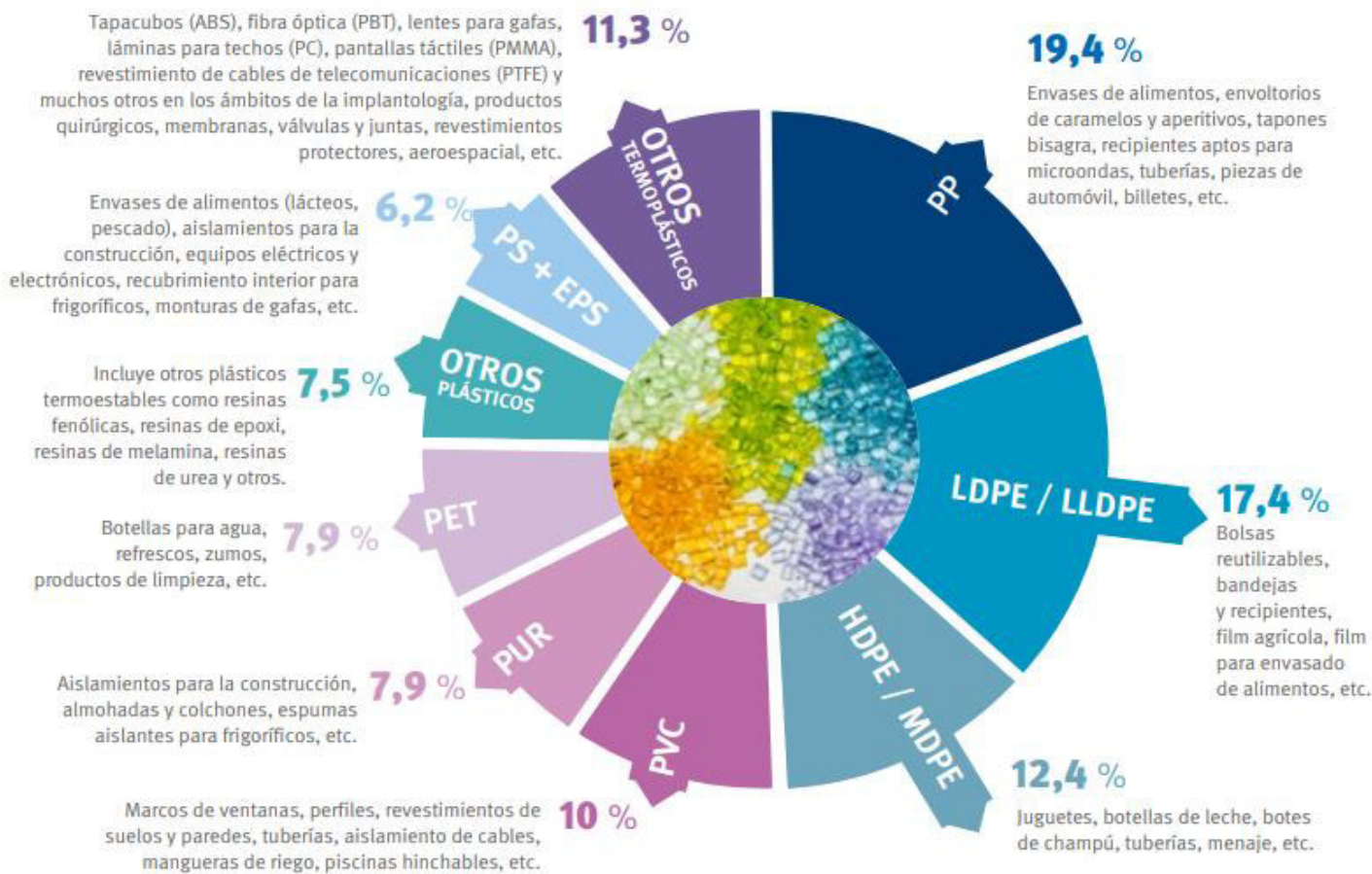


Figura 2. Porcentajes de la demanda de plásticos en el mundo [17].

Los tipos de degradación de plásticos son de diferente naturaleza: térmicos, hidrolíticos, quimiolíticos, fotoquímicos, mecánicos, erosión ambiental, biodegradación fúngica, biodegradación bacteriana y degradación por enzimas. [27]. La adición de foto-oxidantes o termo-oxidantes a los polímeros puede activar la degradación abiótica y se propone facilitar una mayor degradación por el metabolismo microbiano [28].

Las características de los polímeros como su flexibilidad, tacticidad, cristalinidad, peso molecular, el tipo de grupos funcionales y sustituyentes presentes en su estructura, su proceso de fabricación, los plastificantes o aditivos añadidos y los pretratamientos juegan un papel importante en su degradación [27]. Durante la degradación, el polímero primero es despolimerizado en sus monómeros ya que la mayoría de los polímeros son demasiado grandes para pasar a través de las membranas celulares además se observan un decaimiento en sus características ópticas, eléctricas, mecánicas, manifestándose como agrietamiento, erosión, decoloración, separación de fases o delaminación [29]. En este sentido, es muy

importante notar que las propiedades de los polímeros que proporcionan una degradación más factible son los siguientes:

i) En lo que respecta a la naturaleza del polímero, debe contener grupos poliméricos escindibles, susceptibles de hidrólisis u oxidación enzimática. El equilibrio entre hidrofiliidad e hidrofobicidad determinará en gran medida la velocidad de escisión de la cadena [30].

(ii) En cuanto a la morfología, las regiones amorfas son más susceptibles a la degradación, atribuida a la facilidad de penetración del agua en la matriz polimérica, por tanto, la falta de ramificación y una menor cristalinidad mejoran la biodegradabilidad [31].

(iii) Un entorno bien adaptado donde los microorganismos específicos puedan prosperar es esencial para asegurar una biodegradación adecuada. Los factores abióticos incluyen rango de temperatura apropiado, presencia de H₂O, naturaleza y nivel de sales, la presencia o ausencia del oxígeno, metales traza, pH, estabilidad ambiental, flujo o presión. Los factores bióticos se refieren a la acción de enzimas específicas, que son proteínas catalíticas que disminuyen el nivel de energía de activación de las moléculas favoreciendo las reacciones químicas [32].

Luego estos monómeros son absorbidos y biodegradados dentro de las células microbianas y se mineralizan; los productos finales de la mineralización son CO₂, H₂O o CH₄ [27]. Los polímeros de origen natural, como los polisacáridos, las proteínas y la celulosa, se biodegradan fácilmente, ya que muchos microorganismos que producen las enzimas necesarias para metabolizar estos compuestos están fácilmente disponibles en la naturaleza. En la siguiente tabla se muestran los tiempos de degradación de algunos polímeros y aplicaciones de polímeros que existen en la actualidad.

Tabla 1. Tiempos de degradación de polímeros y sus aplicaciones [21]

Polímero o Aplicación polimérica	Tiempo de degradación
Poliácido D-Láctico	12-16 meses
Poliácido L-Láctico	18-24 meses
Copolímero de ácido glicólico y láctico	6-12 meses
Policaprolactona	18-24 meses
Poli(ácido glicólico)	2-4 meses
Poli(hidroxi)butirato	18-24 meses
Poliésteres de fosfato	12-24 meses
Polianhídridos de alcanos	0.2-4 meses
Polianhídridos aromáticos	6-12 meses

Gelatina	0.2-1 mes
Celulosa oxidada	0.2-1 mes
Polifosfacenos	6-18 meses
Polipropilénfumarato	12-24 meses
Globo	6 meses
Colilla de cigarro	1-5 años
Tela de nylon	30-40 años
Bolsa de plástico	55 años
Vaso de plástico	65-75 años
Encendedores	100 años
Latas de aluminio	50-200 años
Cubiertos de plástico	400 años
Botellas de plástico	450-500 años
Hilo de pesca (Polipropileno)	600 años
Llantas	500-650 años
Pilas	1000 años
Jarras de plástico	500-1000000 años

Una combinación de las rutas de producción, valorización y eliminación como su degradación por mineralización podría conducir a reducir el impacto ambiental y orientar los polímeros biodegradables hacia aplicaciones de mayor valor agregado en la vida cotidiana [32] ya que la reducción en el consumo de plástico de origen fósil es responsabilidad de todos; como se puede observar en la tabla 1 varios de los polímeros tienen un tiempo de vida muy prolongado y esto nos repercute a todos, tanto de quienes fabrican el producto, quienes lo consumen y las administraciones que gestionan los residuos para ser más conscientes con el entorno en que vivimos [21].

El poliuretano abarca el 7.9% del total de los plásticos elaborados mundialmente [11] como se muestra en la Figura 2. El enfoque de este trabajo consiste en obtener nanocompuestos utilizando una matriz polimérica de poliuretano biodegradable. Los poliuretanos se obtuvieron a partir de la reacción de condensación entre un diol de policaprolactona (sintetizada por catálisis enzimática) con un diisocianato de isoforona por las metodologías de uno y dos pasos. Para formar el nanocompuesto se utilizó a) nanocelulosa funcionalizada y b) nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados.

ANTECEDENTES

1. Poliuretanos

Los primeros poliuretanos fueron sintetizados en la década de los años treinta por Otto Bayer y colaboradores. Estos son el producto de la polimerización por condensación de un diisocianato con un poliol, como se presenta en la figura 3 [33].

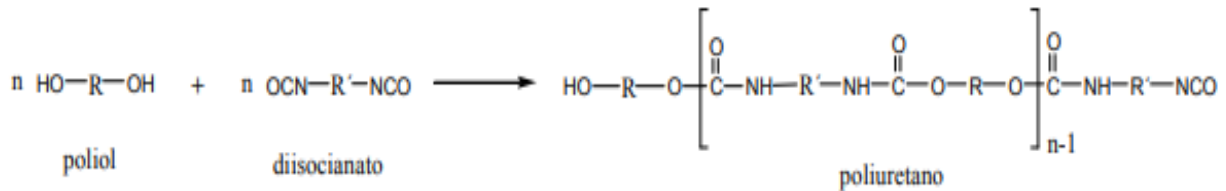


Figura 3. Ruta sintética para la obtención de poliuretano [33].

En general los poliuretanos cuentan con excelentes propiedades y características como flexibilidad, bioestabilidad, alta resistencia química a los agentes químicos, solventes, aceites, grasas, resistencia a la abrasión y a la radiación UV, excelente adherencia a los materiales, alta resistencia a la absorción de agua, son buenos aislantes [34], biocompatibles y sobre todo tienen una gran versatilidad al permitir la incorporación de otros materiales orgánicos o inorgánicos combinando sus propiedades y características [35].

Los poliuretanos son usados en diversas aplicaciones en mobiliario, construcción como espumas o elastómeros, revestimientos, adhesivos en aviación, industria automotriz, y en otras aplicaciones en minería, textiles, electrodomésticos [36]. Otras ventajas que tienen los poliuretanos es que son fácilmente moldeables [37], combinan varias de sus propiedades elásticas, durabilidad y tenacidad para sustituir a varios materiales como: metales, plásticos, caucho entre otros, por su gran versatilidad [38].

Como desventajas tenemos el uso de diversos plastificantes, aditivos, pigmentos, agentes espumantes, tensoactivos, retardantes de llama, retardantes de humo, rellenos, etc. que son tóxicos y contaminan el medio ambiente; además de necesitarse enormes cantidades de energía para su fabricación [36,38]. Otra desventaja es el alto precio y baja calidad obtenida de los poliuretanos reciclados en comparación con los procesados sin reciclar [39]; no existe un método eficiente de reciclaje o eliminación de los poliuretanos, su fuente de materia prima principal es el petróleo lo cual ha ocasionado un factor de cambio ambiental que se ha transformando en hostil en todos los ecosistemas provocando contaminación en todas partes del mundo [27].

Una alternativa es la implementación de poliuretanos biodegradables ya que se usan organismos vivos o enzimas para llevar a cabo la mineralización al usar los PU como fuente de carbono, nitrógeno y energía, siendo más susceptibles al ser reciclados [37] y sobre todo a reincorporarse en los ciclos como material biodegradable sin hacer daño al medio ambiente. La mayoría de estos poliuretanos biodegradables están hechos a partir de recursos renovables. Los poliuretanos biodegradables son importantes debido a sus aplicaciones en la industria farmacéutica y biomédica por sus propiedades que dificultan el crecimiento de hongos y bacterias, una gran compatibilidad con el cuerpo humano, excelentes propiedades de contacto con la sangre [40], biocompatibilidad, bioestabilidad y buena adhesión [41]. Los poliuretanos pueden contener segmentos duros (derivados del diisocianato rígido), segmentos blandos y segmentos extensores de cadena (principalmente polioles). Los extensores de cadena promueven la separación de fases y mejoran sustancialmente sus propiedades mecánicas [42].

1.1 Polioles

Los poliésteres derivados de ϵ -caprolactona y glicoles (PCL-dioles) tienen varias aplicaciones en la industria. Sus derivados poseen buenas propiedades de procesabilidad y pueden ser utilizados como materia prima para obtener materiales de alto desempeño mecánico como los poliuretanos. [43].

Pueden obtenerse polioles biodegradables y reactivos mediante la polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos en presencia de iniciadores [44]. El uso de lactonas cíclicas (de 4–7 miembros) son polimerizadas fácilmente pero se obtienen productos de bajo peso molecular mediante iniciadores organometálicos como el aluminóxano. En nuestro grupo de investigación se obtienen polioles por biocatálisis [45].

1.1.1 Catálisis Enzimática

La catálisis enzimática ofrece varias ventajas sobre la catálisis química. Los beneficios de la polimerización catalizada por enzimas se pueden resumir de la siguiente manera:

(a) Las enzimas se derivan de recursos renovables, por lo que son materiales reciclables, ecológicamente amigables y no tóxicos. Por lo tanto, la necesidad de su eliminación completa de los polímeros no es tan estricta.

(b) Los polímeros con estructuras bien definidas pueden formarse mediante un proceso catalizado por enzimas.

(c) Las enzimas (lipasas) no requieren la exclusión de agua y aire cuando se usan como catalizadores para la síntesis de un poliéster. Esto contrasta con los

iniciadores químicos tradicionales, donde se deben tomar precauciones estrictas para excluir el aire o el agua del sistema. [44]

Knani, Uyama y Kobayashi [45] hicieron los primeros reportes para obtener poliésteres por polimerización de apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) mediante biocatálisis por lipasas. Desde entonces, las lipasas de diferentes orígenes han sido probadas como biocatalizadores para ROP. El empleo de enzimas en síntesis orgánica tiene varias ventajas, tales como:

- (i) La catálisis se realiza en condiciones de reacción moderadas (ya que se requieren bajas temperaturas y presión atmosférica) que a menudo conducen a una notable eficiencia energética.
- (ii) Se logran altas enantio, regio y quimioselectividades, así como la regulación de la estereoquímica, proporcionando el desarrollo de nuevas reacciones a compuestos funcionales para productos farmacéuticos y agroquímicos.
- (iii) Un catalizador natural no tóxico con atractivo de química verde con beneficio comercial y requisito ecológico es muy deseable. La catálisis enzimática ha proporcionado una nueva estrategia sintética para polímeros útiles, la mayoría de los cuales son muy difíciles de producir por catalizadores químicos convencionales. [45]
- (iv) La ventaja más destacada del uso de una enzima es la producción de polímeros, así como la reacción reversible de polimerización-degradación que permite el reciclaje químico. [46]

Entre las enzimas existentes, las lipasas o triacilglicerol acilhidrolasas demostraron ser los catalizadores más eficientes a diferencia de los iniciadores químicos tradicionales; los cuales deben tomar precauciones estrictas para excluir el aire o el agua del sistema para la síntesis de poliéster *in vitro*. Las lipasas son enzimas solubles en agua que catalizan por la hidrólisis de enlaces éster en sustratos lipídicos insolubles en agua.

Las lipasas son enzimas ubicuas de considerable importancia fisiológica, desempeñan funciones cruciales en la digestión, transporte y procesamiento de los lípidos de la dieta en la mayoría de los organismos vivos. Por lo tanto, las lipasas se pueden encontrar en diversas fuentes, como plantas, animales y microorganismos. Más abundantemente, se encuentran en bacterias, hongos y levaduras. El catalizador de lipasa más común utilizado para la síntesis de poliéster es la lipasa B de *Candida antarctica* (CALB). El catalizador CALB inmovilizado que se ha utilizado principalmente es Novozym 435, fabricado por Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Novozym 435 consta de CALB adsorbido físicamente en

la resina macroporosa Lewatit VPOC 1600 (poli [metacrilato de metilo-co-metacrilato de butilo]) [47] entre otros.

En 2008, se reportó un método novedoso para aislar lipasas de levaduras de *Yarrowia lipolytica* [43]. Se demostró que las lipasas aisladas son eficaces en la polimerización de lactonas por apertura de anillo. En presencia de líquidos iónicos, la enzima aumenta su actividad y produce poli (ϵ -caprolactonas) (PCL) con pesos moleculares promedio en número (M_n) en el intervalo de 300-9000 Da [42]. La *Yarrowia lipolytica* es un hongo dimórfico natural, que forma células de levadura, pseudohifas e hifas septadas; es una especie de levadura muy utilizada en aplicaciones industriales, las cepas de esta levadura segregan un conjunto de proteínas (proteasas alcalinas o ácidas, lipasas) que pueden aislarse de la producción del medio de cultivo. Este hongo no se considera una especie patógena, probablemente debido a su temperatura máxima de crecimiento, que rara vez supera los 32-34 °C. En los últimos años, la lipasa de *Y. lipolytica* (YLL) ha demostrado ser eficaz en la síntesis de polímeros. Nuestro grupo de investigación fue el primero que publicó el aislamiento cuantitativo de lipasas obtenidas de *Y. lipolytica*, así como su utilización en la síntesis de poliésteres derivados de ésteres cíclicos. Actualmente nuestro grupo de trabajo ha logrado un método efectivo de inmovilización en resinas vinílicas [47] que se ha aplicado para obtener PCL-dioles ver la figura 4.

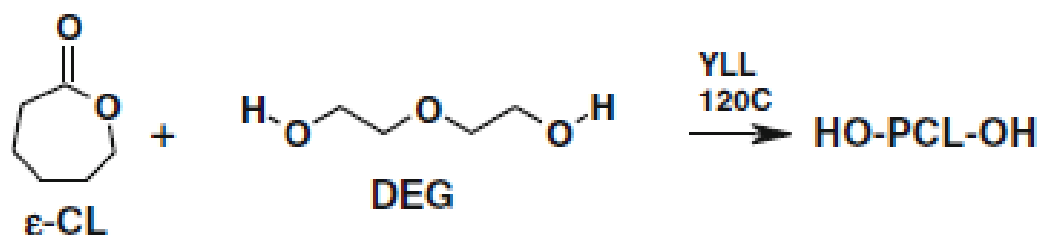


Figura 4. Síntesis de Policaprolactona usando la catálisis enzimática [47].

1.1.2 Dietilenglicol

Dietilenglicol (DEG) es también denominado éter de glicol, es un líquido viscoso, incoloro e inodoro de sabor dulce, es higroscópico, miscible en agua, alcohol, etilenglicol, etc. Su punto de ebullición es 244-245 °C y su masa molar 106.12 g/mol [48]. Se usa como el principal ingrediente en muchos productos automotrices, sus formulaciones pueden contener varios aditivos, como anticorrosivos, lubricantes, agentes antiespuma y tintes. El uso industrial más importante del DEG es como precursor para botellas de plástico, bebidas carbonatadas y otros contenedores. La utilidad del etilenglicol deriva de su baja masa molecular, su miscibilidad con el agua y su alto punto de ebullición. [49] En poliuretanos, la cristalización se inhibe cuando se insertan cadenas flexibles de DEG

en la cadena polimérica. La separación de fases y cristalización en los segmentos duros afectan de manera directa las propiedades mecánicas de los PUs [50].

1.2 Isocianato

Las propiedades físicas y químicas del PU dependen en gran medida de dos componentes principales, es decir, un poliol y un diisocianato. Los poliuretanos se pueden preparar a partir de una amplia gama de polioles y diisocianatos; esto ayuda en el hecho de que el PU se puede fabricar en una gran variedad de productos que tienen diferentes propiedades. Los segmentos duros dependen de los isocianatos y el extensor de cadena utilizado. Los isocianatos son generalmente moléculas de cadena muy corta, por lo tanto, presentan una mayor cristalización y dan lugar a segmentos compactos y empaquetados que son de naturaleza muy dura y no flexible.

Los isocianatos son componentes esenciales para la síntesis de los PUs, pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifáticos y aromática. Los grupos isocianatos se incorporan a la columna vertebral del poliuretano mediante la reacción con compuestos que contienen hidroxilo como diferentes polioles debido a su alta reactividad, aunque la reactividad es lenta a temperatura ambiente y también depende de otros factores. Los isocianatos de mayor uso son: el 2,4-toluen-diisocianato (TDI), 2,6-toluen-diisocianato (2,6 TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 4,4'-Diisocianato de metileno difenil o diisocianato de metileno difenil (MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano o MDI hidrogenado (H12MDI), las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la figura 5.

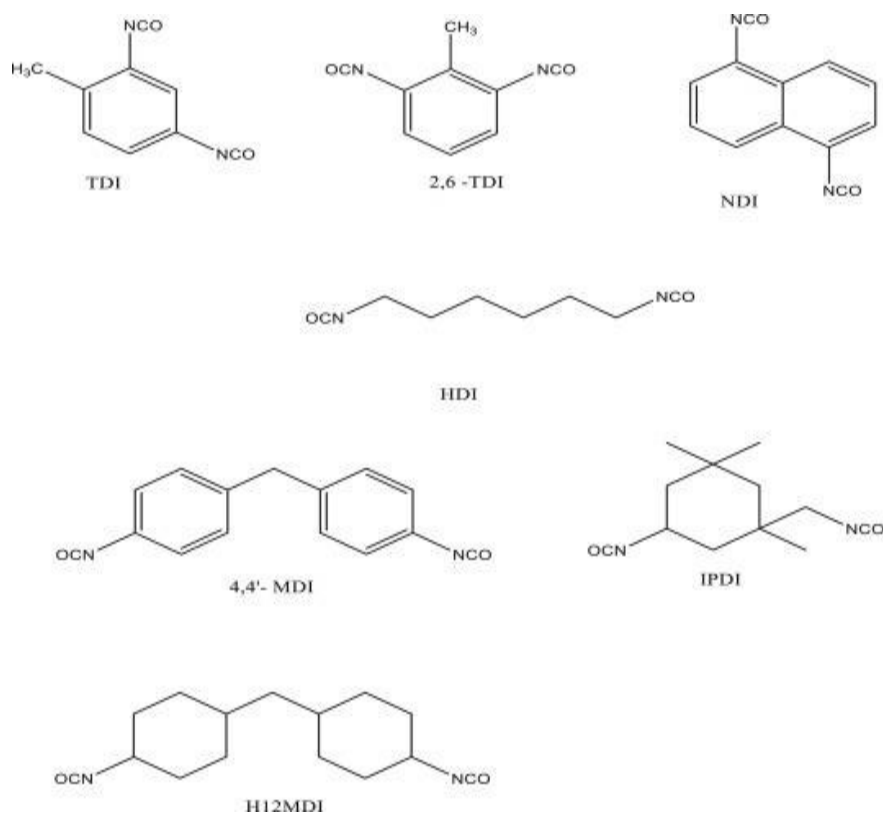


Figura 5. Fórmulas químicas para diisocyanatos representativos [51].

Los catalizadores se utilizan generalmente para aumentar la velocidad de la reacción mediante la polarización del compuesto de isocianato o hidroxilo mediante interacciones polares. El grupo cianato lleva un doble enlace donde la reactividad del isocianato se rige por el carácter positivo del átomo de carbono, que es susceptible al ataque de nucleófilos [51].

El efecto de la deslocalización en los grupos isocianato se muestra en la figura 6 donde se observan las diferentes estructuras de resonancia electrónica, identificando al átomo de carbono como especie electrofílica.

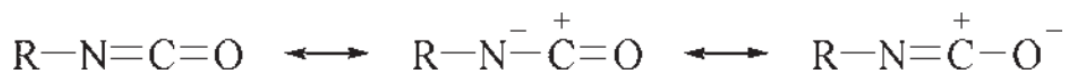


Figura 6. Reactividad de los grupos cianatos [52].

La reactividad del isocianato varía dependiendo de la estructura molecular, los isocyanatos aromáticos, como el TDI y el MDI suelen ser más reactivos que los diisocyanatos alifáticos debido principalmente a la diferencia en la reactividad provocado por el cambio de estabilización por resonancia de los anillos aromáticos que afecta al átomo de carbono del isocianato. El impedimento estérico también influye en la velocidad de reacción. Los isocyanatos alifáticos reaccionan en el orden

de velocidad primario > secundario > terciario. Los isocianatos aromáticos con sustituyentes orto al grupo isocianato también reaccionan más lentamente debido al impedimento estérico. El impedimento estérico en el nucleófilo atacante influye de manera similar en la velocidad de reacción: los alcoholes reaccionan en el orden primario > secundario > terciario. La reactividad de un nucleófilo atacante es proporcional a su nucleofilia:

Aminas alifáticas > aminas aromáticas > alcoholes > tiofenoles > fenoles [52].

La débil reactividad del diisocianato alifático resulta potencialmente en un problema en la producción de PU para la preparación del prepolímero. Esto se debe a que la vida útil y el tiempo de gelificación (vida útil) son breves, lo que hace que la reacción del prepolímero con un diisocianato alifático sea menos eficaz. Sin embargo, el polímero a base de diisocianato aromático tiende a sufrir oxidación cuando se expone a radiación UV o calor. Una vez degradado, el polímero producirá diamina aromática tóxica, cancerígena y mutagénica [53], además el uso de diisocianatos aromáticos ha arrojado un número de casos de asma al usar estos componentes en pinturas de aerosol dentro del sector de reparación de vehículos de motor [54].

En el caso del diisocianato de isoforona (IPDI), los dos grupos NCO presentes difieren en su reactividad debido a la diferencia en el punto de ubicación de los grupos -NCO siendo un poco más reactivo el grupo isocianato que proviene del carbono cuaternario y un radical metilo. Las características físicas y químicas del IPDI principales son masa molar de 222.28 g/mol, líquido de color amarillo claro, su punto de congelación -60 °C, su punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición 158 - 159 °C, con una densidad 1.049 g/cm³ a 25 °C [55]. Los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, como el diisocianato de isoforona encuentran aplicación en sectores, como los recubrimientos, donde la transparencia y la claridad son muy deseables, revestimientos transparentes para uso en exteriores y adhesivos de poliuretano [56].

1.3 Rutas sintéticas para la obtención del Poliuretano

Los poliésteres con grupos hidroxilo terminales (macrodióles), se han utilizado exitosamente en la síntesis de nuevos poliéster-uretanos lineales biodegradables no-tóxicos, utilizando los métodos de un paso (es llamado así debido que en un solo proceso se realiza toda la reacción sin necesidad de adicionar nada más, con un tiempo de reacción de 4 horas) y dos pasos (es llamado así debido que en dos procesos se realiza la reacción con presencia de extendedores de cadena, con un tiempo de reacción de 6 horas); los extendedores de cadena generalmente son

derivados de diamina, como dietilendiamina o hexametildiamina. En las figuras 7 y 8 se muestran rutas de síntesis de uno y dos pasos respectivamente [57, 58].

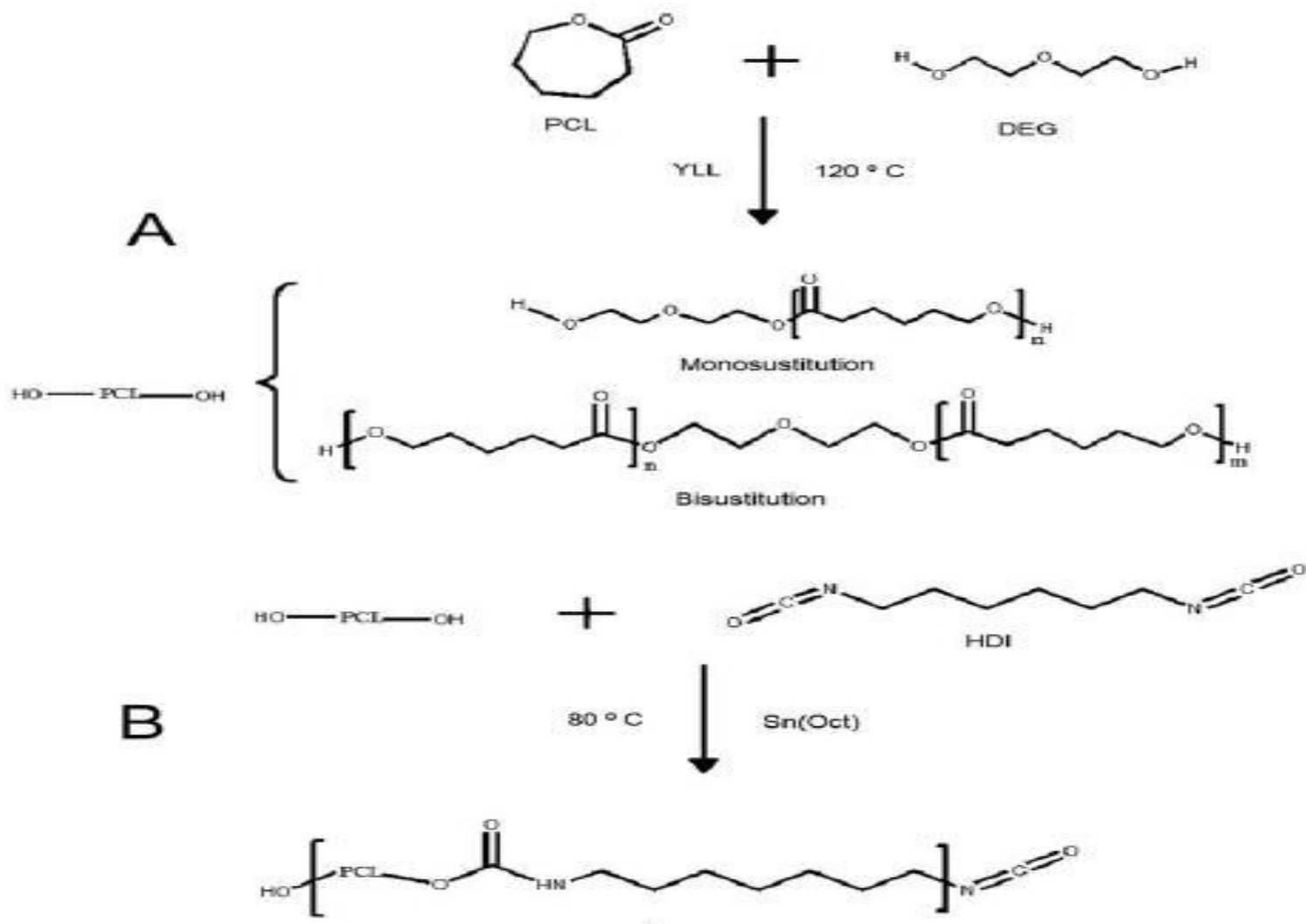


Figura 7. Ruta sintética de un paso para obtener un poliuretano, A) Obtención de policaprolactona, B) Obtención de poliuretano a partir de la ruta de un solo paso [57].



Figura 8. Ruta sintética de dos pasos para obtener poliuretano [58].

1.4 Nanocelulosa (NCL)

La celulosa es el biopolímero natural renovable y degradable más abundante en la tierra [59]. Es el principal componente estructural de las plantas, pero también está presente en diversos vegetales, fuentes animales, algas y bacterias por lo que está recuperando importancia como recurso químico renovable para reemplazar los materiales derivados del petróleo [60]. Es un homopolímero sindiotáctico lineal de enlaces beta- (1 → 4) -glucosídicos unidos a D-anhidroglucopiranososa. Se compone de unidades repetidas de glucosa unidas por enlaces de hidrógeno para formar láminas, estas a su vez, forman microfibrillas, que se agregan debido principalmente a los tres grupos hidroxilo del monómero y su capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Estos agregados forman capas con diferente orientación en la pared celular como se muestra en la Figura 9 [61].

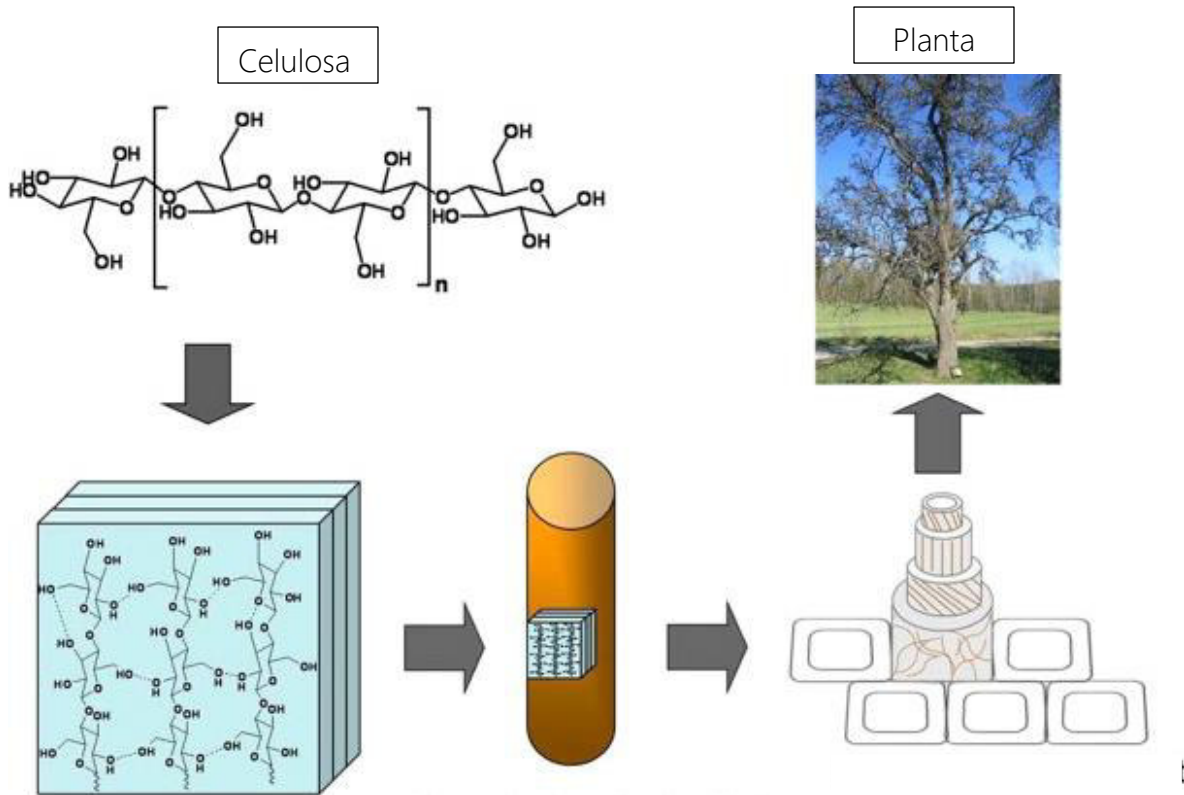


Figura 9. Composición estructural de la celulosa en las plantas [61].

En los últimos años se ha prestado mucha atención a materiales sostenibles y ecológicos para diversas aplicaciones, además de la biodegradabilidad y la renovabilidad, la producción de fibras celulósicas en escala nanométrica agrega propiedades prometedoras, tales como excelentes propiedades mecánicas y baja densidad [62].

La nanotecnología desde hace poco es uno de los campos más prometedores para el desarrollo de nuevos materiales innovadores ya que estudia el diseño, caracterización, aplicación de estructuras, dispositivos, sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia, cuya característica principal es que al menos una de sus dimensiones este en la escala nanométrica de 1 a 100 nm [63]. La producción a escala industrial en materiales nanométricos ha sido un objetivo clave en el campo, desde principios del siglo XXI, varias empresas ahora producen CNC en cantidades industriales en Canadá, EE. UU. y Europa [64], Se estima que su producción anual está entre 1010 y 1011 toneladas, siendo empleada como nanocompuestos, productos biomédicos, adhesivos para madera, supercondensadores, plantilla para componentes electrónicos, baterías, soportes catalíticos, electroactivos, polímeros, fibras continuas y textiles, recubrimientos alimentarios, membranas de barrera / separación, películas antimicrobianas, productos de papel, cosméticos, cementos y muchos más usos emergentes [65].

Existen dos tipos principales de nanocelulosa; nanocrystal de celulosa (CNC) y celulosa nanofibrilada (NFC). La CNC exhibe formas alargadas en forma de varilla cristalina y tiene una flexibilidad muy limitada en comparación con el NFC, la cual contiene regiones amorfas [66]. La forma, tamaño, morfología de la superficie, rendimiento y propiedades de la nanocelulosa dependen de la fuente de biomasa, los procesos de pre-tratamiento, pos-tratamiento y metodología de extracción [67]. Los tratamientos apropiados de las fibras celulósicas promueven la accesibilidad de los grupos hidroxilo, aumentan la superficie interna, alteran la cristalinidad y rompen los enlaces de hidrógeno de celulosa y, por lo tanto, aumentan la reactividad de las fibras [68]. Otras ventajas de usar nanocelulosa es la producción de nanocompuestos baratos, ligeros y muy resistentes.

En el caso de la nanocelulosa, se extraen de fibras de celulosa comercialmente de la pulpa de madera blanqueada, fibras de algodón o ramio y trigo normalmente mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico o clorhídrico [69], pero también pueden extraerse por varios métodos como el mecánico, químico, combinación de mecánico y químico y el proceso enzimático [67]. Las moléculas de ácido degradan principalmente las regiones menos ordenadas en condiciones de una agitación constante a 45°C por 60 minutos [70], para dejar finalmente fragmentos de celulosa de tamaño nanométrico y altamente cristalinos. Se encuentra que las relaciones de aspecto de las partículas de nanocelulosa de varilla rígida varían con el material de origen celulósico y las condiciones de hidrólisis [69]. Para hidrólisis ácida con HCl se han reportado 15 nm en el diámetro de la varilla, formando una estructura mesoporosa con un ancho de poro medio de 91.99 ± 2.57 Å y una densidad superficial de $13.362 \text{ m}^2 / \text{g}$ [70]. Estas propiedades van a depender del tipo y concentración del ácido fuerte empleado, la temperatura así como el tiempo de reacción en la hidrólisis ácida [71].

Los problemas más serios que deben resolverse son la naturaleza incompatible y la difícil dispersión de la celulosa en la matriz polimérica, así como la escasa adhesión de la interfaz entre fibras celulósicas como materiales polares con materiales poliméricos no polares. Un enfoque para superar estos problemas es la modificación de la superficie de las fibras o la modificación de la matriz [69].

La modificación química de la superficie a través de la reacción entre los grupos hidroxilo ubicados en la superficie del CNC y un grupo funcional de los agentes modificadores ayudarán a superar los problemas [72]. En este sentido, existen varias técnicas de modificación química de la superficie que incluyen acetilación [73], cationización [74], oxidación [75], sililación [76], reacciones de injerto de polímero [61], esterificación [77], marcaje fluorescente [78], sustitución nucleofílica [79], sulfonación [80], etc. La estrategia general de todas las funcionalizaciones químicas covalentes o no covalentes es hidrofilar la superficie

de los CNC para promover su dispersión en medios orgánicos no polares e impartir una mejor compatibilidad con polímeros hidrófobos; además de introducir cargas positivas o negativas estables en la superficie del CNC, para obtener una mejor dispersión inducida por repulsión electrostática. Una práctica de modificación deseable no solo es ecológica, barata y fácil de realizar, sino que tampoco tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas y el grado de cristalinidad del CNC [72].

1.5 Nanotubos de carbono

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) por lijima en 1991 [81], se han dedicado muchos esfuerzos industriales y académicos a demostrar el potencial de los CNT para una amplia gama de aplicaciones comerciales y tecnológicas en áreas como sensores químicos, almacenamiento de gas, materiales de emisión de campo, nanocomposites avanzados, soporte de catalizadores, dispositivos electrónicos, sistemas y dispositivos biológicos y biomédicos [81]. Los CNT son una forma alotrópica del carbono, de forma similar el diamante, el grafito o los fullerenos. Existen dos diferentes tipos de CNT de pared sencilla (SWCNTs) y los de pared múltiple (MWCNTs) [82].

Actualmente existen diversas metodologías para la obtención de CNT, las que podemos dividir en dos grupos principales, el primero consiste en la evaporación del grafito y el segundo en la descomposición de compuestos que contienen carbono como los hidrocarburos y los polímeros. Existen diferentes técnicas para llevar a cabo la descomposición como son 1) descarga de arco eléctrico, 2) la deposición química en fase vapor (CVD), 3) síntesis por flama, 4) ablación por láser, etc. [83].

El proceso CVD se utiliza para preparar los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs), utilizando Fe como catalizador. Algunas modificaciones químicas en CNT insertando grupos hidroxilo, ácido carboxílicos y aminas se han llevado a cabo en nuestro grupo de investigación [84]. Durante la deposición química en fase de vapor, la materia prima de carbono en forma de hidrocarburo se descompone a una temperatura especificada y es depositado sobre catalizadores de metales de transición como Fe, Co o Ni. Numerosos estudios informan que la síntesis de CNT utilizando fuentes de hidrocarburos puros como CH₄, C₂H₂, etanol o CO suele ser caro debido al complejo proceso de purificación [85], se descomponen sobre las nanopartículas catalíticas metálicas en modo continuo en una atmósfera inerte a una temperatura de reacción especificada entre 500 y 1200 °C para producir CNT de diferentes longitudes y diámetros [86]. Los catalizadores bimetalicos empleados para el crecimiento de CNT a menudo se apoyan en material inorgánico como soporte y son la zeolita, alúmina, sílice, óxido de magnesio, titanio,

carbonato de calcio, grafito y carburo de silicio en el reactor CVD para la formación de una fuerte interacción metal-soporte, y una área de superficie grande que permita la dispersión del metal y sitios catalíticos de alta densidad [87].

Hay algunos informes que muestran que los SWCNTs son ligeramente más tóxicos que los MWCNTs. Los SWCNTs tienen una superficie mayor que los MWCNTs, pero tienden a tener una agregación más rápida [83]. Los MWCNTs, consisten en múltiples capas de grafeno orientadas de manera concéntrica y dan como resultado una capa cilíndrica coaxial; el espacio entre cada capa es de aproximadamente de 0.35 nm. Los MWCNTs son un agente de refuerzo ideal para compuestos de alto rendimiento debido a su muy alta resistencia, módulo y relación de aspecto [88].

Algunos inconvenientes de los NTC son la procesabilidad, insolubilidad en la mayoría de los diferentes tipos de disolventes orgánicos y medios biológicos; además tienden a agregarse y formar agregados limitando su rango de aplicación en diferentes campos. Por tanto, la modificación de los NTC es muy importante en la ciencia moderna de los materiales para ampliar sus campos de aplicación, y ha sido objeto de investigación [89]. Con el fin de modificar la superficie de los NTC, los procedimientos bien establecidos son: funcionalización covalente, no covalente y encapsulación de moléculas en la cavidad interior vacía de los nanotubos lo que ayuda a la mejora y dispersión en matrices para elaborar nanocompuestos [90]. La nanoestructuración permite la producción de materiales de alto rendimiento con aplicaciones potenciales en diversos campos. En algunos casos, la adición de CNT en una matriz polimérica mejora las propiedades mecánicas del material, tales como tenacidad, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y resistencia a la fatiga, entre otras [41].

1.6 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales heterogéneos multifásicos con propiedades mejoradas en comparación con la matriz polimérica, los rellenos con al menos una dimensión en el rango nanométrico se denominan nano-refuerzos, y sus compuestos con polímeros son nanocompuestos poliméricos o también se pueden nombrar en fases, la fase de matriz es una fase continua, mientras que las fases de refuerzo son de naturaleza discontinua. Los componentes individuales de los nanocompuestos resultantes permanecen unidos entre sí en las fases mixtas por medios físicos o químicos, conservando sus identidades físicas. En la naturaleza, tenemos muchos materiales compuestos interesantes como la madera, los huesos, etc. Así, la madera es un compuesto de fibrillas de celulosa reforzadas con una matriz de lignina, mientras que el hueso está compuesto principalmente de hidroxiapatita y una matriz de colágeno [67]. Los nanocompuestos poliméricos han

recibido un gran interés entre las comunidades científica e industrial en los últimos años porque estos materiales pueden lograr mejoras significativas en las propiedades mecánicas, la estabilidad dimensional y las propiedades de barrera, entre otras propiedades mostrando que las propiedades generales de los nanocompuestos se encuentran entre la matriz polimérica y el relleno [91].

Una dispersión uniforme de nanopartículas conduce a un área interfacial de matriz / relleno muy grande, que cambia la movilidad molecular, el comportamiento de relajación y las consiguientes propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto [92]. Debido a esto el número de publicaciones sobre nanocompuestos de celulosa ha aumentado exponencialmente durante la última década como lo muestra la figura 10 [93].

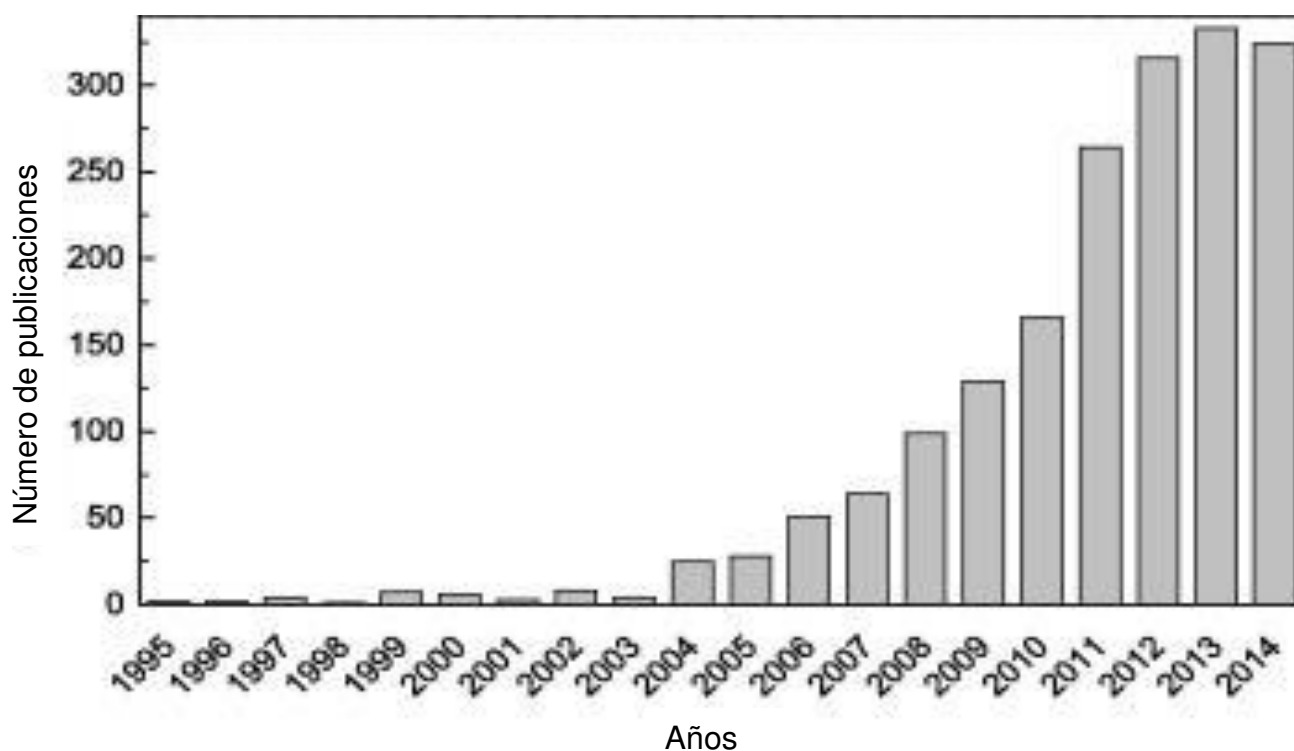


Figura 10. Número de publicaciones en el área de nanocompuestos de celulosa [93].

En forma similar, han ido en aumento los nanocompuestos con nanotubos de carbono. Los MWCNTs se han encontrado adecuados como retardadores de llama para la matriz de un polímero, debido a su alta temperatura de descomposición [94].

El uso de poliuretano (PU) como la matriz de diversos nanocompuestos presenta un desafío interesante ha explorar, debido que la naturaleza en las interacciones entre los dominios de relleno y PU (segmentos duros y blandos) debe aplicarse para obtener un comportamiento de alto rendimiento y mejores propiedades térmicas. Los PU se encuentran entre los polímeros sintéticos más utilizados en aplicaciones biomédicas y siguen siendo uno de los grupos más

populares de biomateriales aplicados a dispositivos médicos [95], parches cardíacos y las curaciones de las articulaciones de la rodilla para humanos, perros, conejos y cerdos [96]. En este trabajo preparamos nanocompuestos de matriz de poliuretano como fase continua y como fase discontinua a) CNC funcionalizados y b) MWCNTs funcionalizados.

Para la obtención de nanocompuestos al usar el método por fusión y evaporación el intercambio de solventes como dimetilformamida (DMF), piridina, tolueno, 1,4 dicloroetano, acetona, metanol y cloroformo puede mejorar la producción de nanocompuestos. Benhamou *et al.* obtuvieron nanocompuestos utilizando CNF y CNC en una matriz de PU por este método obteniendo buenos resultados [97].

Hoy en día, los nanocompuestos reforzados con celulosa o nanotubos de carbono de pared múltiple se están utilizando en muchos campos. Injertando poliésteres de la superficie de las celulosas e incorporándolos a una matriz de poliéster, se crean compuestos que son completamente degradables, con buenas propiedades mecánicas. Es muy probable que en los próximos años debido a su auge las biofibras y los biocompuestos tengan una gran cantidad de aplicaciones [61]. En este trabajo se utilizaron nanocelulosa y nanotubos de carbono de pared múltiple para preparar una nanoestructuración del PU y de esta manera mejorar sus propiedades.

2. OBJETIVO

Preparar nanocompuestos en forma de películas porosas (mediante la técnica de disolución y evaporación de solvente) a partir de nuevos poliéster-uretanos biodegradables obtenidos por una ruta quimio-enzimática. Los nanocompuestos estarán reforzados con nanocelulosa (NCL) o nanotubos de carbono (CNT), y se estudiarán sus propiedades térmicas y mecánicas.

2.1 Objetivos Específicos:

- 1) Sintetizar nuevos polímeros biodegradables poliéster-uretanos mediante una ruta quimio-enzimática.
- 2) Funcionalizar los NCL Y CNT para inducir una mejor dispersión del nanorefuerzo en la matriz polimérica.
- 3) Obtener nanocompuestos de CNT con propiedades novedosas por polimerización *in situ* a partir de PCL-dioles y disocianato de isoforona.
- 4) Obtener nanocompuestos de NCL con propiedades novedosas por polimerización *in situ* a partir de PCL-dioles y disocianato de isoforona.
- 5) Caracterizar los nanocompuestos mediante FT-IR, DSC, TGA y ensayos de tracción para determinar sus características, las propiedades térmicas y de tracción.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y reactivos

Se utilizó agua destilada (Karal), alcohol etílico, acetona (99.7 %, Sigma Aldrich), ácido clorhídrico (37 %, Karal), ácido nítrico (70%, Sigma Aldrich), ácido sulfúrico (98%, Sigma Aldrich), anhídrido succínico (99%, Sigma Aldrich), anhídrido ftálico (99%, Sigma Aldrich), N,N-Dimetilacetamida (99.8%, Sigma Aldrich), cloroformo (99.5%, Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (98%, Sigma Aldrich), hexametilendiamina (98%, Sigma Aldrich), etilendiamina (99%, Sigma Aldrich), 1,2-dicloroetano (99%, Sigma Aldrich), 2-etilhexanoato de estaño (II) o octanoato estañoso ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (92.5-100%, Sigma Aldrich), diisocianato de isoforona (98%, Sigma Aldrich), y celulosa (Sigma Aldrich).

Los MWCNTs fueron sintetizados mediante deposición química en fase vapor y proporcionados por los Drs. Víctor H. Antolín Cerón y Sergio M. Nuño Donlucas de la Universidad de Guadalajara. La DEG-PCL diol fue sintetizada por la M. en C. Karla Barrera Rivera de nuestro grupo de investigación, obtenida con un peso molecular promedio de 1110.

3.2 Instrumentación

Parillas de calentamiento con agitación digital Cimarec.

Sistema de filtración con bomba de vacío y filtro de nylon MAGNA (0.22 μm).

Sonicador Branson 1510-MT.

Centrifuga de laboratorio Digital Wincom, 8x15mL, 4000rpm.

Horno Binder.

Material de laboratorio el laboratorio de polímeros del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato.

Equipo de DSC 3+ Mettler-Toledo, que cuenta con aditamentos como crisoles y prensa para preparar muestras. Las mediciones se llevaron a cabo en un DSC previamente calibrado con indio. Todas las pruebas se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Los termogramas se registraron realizando ciclos con un primer calentamiento de 25°C a 80°C, seguido de un enfriamiento de 80°C a -30°C

y segundo calentamiento de -30°C a 80°C ; utilizando una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Los pesos de las muestras estuvieron en el intervalo de 5 a 10 mg.

Equipo universal de ensayos mecánicos de 100 N marca Shimadzu. Las pruebas mecánicas de tensión-deformación se realizaron a una velocidad de deformación de 50 mm / min en una máquina Universal de ensayos con celda de carga de 100 N marca Shimadzu. Las muestras analizadas tenían una forma de prisma rectangular (95 mm X 10 mm X 0.5 mm) según el método de prueba estándar bajo la norma ASTM D882.

Espectrofotómetro Two Perkin Elmer. Se caracterizaron las películas con espectroscopia infrarroja. Los espectros FT-IR se obtuvieron a temperatura ambiente usando la técnica ATR sobre películas depositadas sobre un cristal de diamante en un espectrómetro Perkin Elmer 100 en el rango de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. Para cada espectro, se registró un promedio de 16 exploraciones a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se analizaron digitalmente utilizando el software Origin 2018.

Termobalanza de baja deriva de carga superior TGA PT 1000 Linseis. Las curvas TG se obtuvieron en un equipo termobalance TA Instruments. Las masas de las muestras estuvieron en el intervalo de 4 a 12 mg. Las curvas TG se obtuvieron en el intervalo de temperatura de 50°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo una atmósfera de N_2 con un flujo de $75\text{ cm}^3 / \text{min}$.

3.3 Obtención de nanocelulosa.

En la figura 11 se presentan las reacciones que se llevan a cabo para la obtención de la nanocelulosa. Primero se eliminan impurezas mediante el siguiente procedimiento:

- Se prepara una solución de NaOH al (2% en peso) en un matraz Erlenmeyer de 25 mL.
- En un matraz de fondo redondo aforado de 100 mL se mezcló 4 g de celulosa y 24 mL de NaOH 2%, la mezcla se calienta a 80°C durante 1 hora con agitación constante.
- Se agrega agua destilada hasta el aforo y se sigue agitando 1 hora a 80°C . Posteriormente se deja enfriar y se filtra a vacío.
- La mezcla resultante se seca en horno a 60°C con presión al vacío hasta peso constante.

Una vez que se tiene la celulosa limpia se llevó a cabo el siguiente procedimiento mediante hidrólisis ácida para la obtención de nanocelulosa.

- Se pesan 2 g de celulosa libre de impurezas y se adicionan a un matraz de fondo redondo aforado de 50 mL, se agregan 40 mL de HCl al 37% y la mezcla se agita a 45°C durante una hora.
- La mezcla de reacción se vertió en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se adicionan 100 mL de agua destilada; mezclando durante 5 minutos.
- La mezcla resultante se centrifuga a 4000 rpm y al sólido se le realizan ciclos de lavado (con agua destilada hasta obtener un pH entre 6-7).
- Finalmente, el producto (nanocelulosa) se seca en estufa de vacío a 60°C, hasta obtener peso constante.

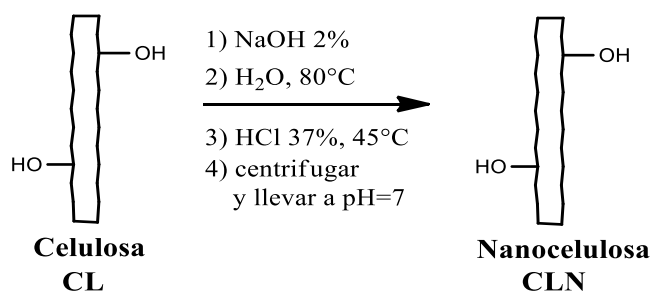


Figura 11. Síntesis de nanocelulosa por hidrólisis ácida.

3.3.1 Funcionalización de la nanocelulosa.

Se funcionaliza la nanocelulosa obtenida con anhídrido succínico y anhídrido ftálico respectivamente para insertar los correspondientes grupos de ácido carboxílico alifático y ácido carboxílico aromático. Al tener estos grupos funcionales unidos covalentemente a la nanocelulosa se espera que se beneficie su dispersión en la matriz polimérica del PU.

3.3.1.1 Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido ftálico.

En la figura 12 se presenta la reacción llevada a cabo para incorporar grupos funcionales de ácido carboxílico aromáticos en la nanocelulosa.

- 1.5740 g de nanocelulosa y 6 g de anhídrido ftálico se agregan a un matraz de fondo redondo aforado de 50 mL. Se adicionan 30 mL de N, N-dimetilacetamida (DMA), y se agita a 130°C durante 20 horas.
- Se enfría la mezcla de reacción y se agregan 50 mL de cloroformo para extraer el anhídrido ftálico en exceso.
- La mezcla heterogénea obtenida se separa por decantación. Se realizan varias extracciones con cloroformo hasta que éste no muestra coloración alguna.

- El producto final se seca en estufa de vacío a 60°C hasta obtener peso constante.

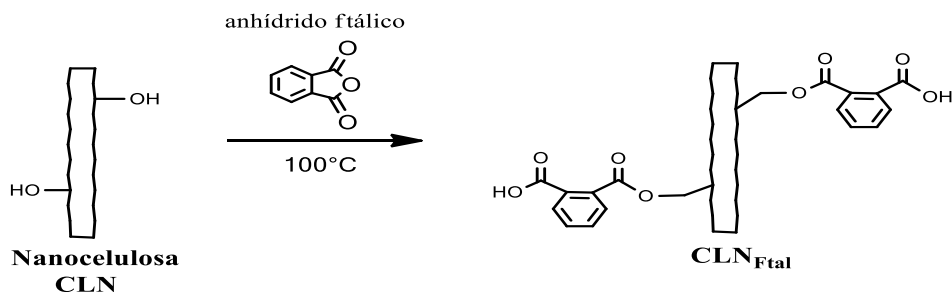


Figura 12. Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido ftálico.

3.3.1.2 Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido succínico.

En la figura 13 se presenta la reacción llevada a cabo para incorporar grupos funcionales ácido carboxílico alifáticos en la nanocelulosa.

- 1.5740 g de nanocelulosa y 6 g de anhídrido succínico se agregan a un matraz de fondo redondo aforado de 50 mL. Se agregan 30 mL de DMA y se agita a 120°C durante 20 horas.
- La mezcla resultante se enfría, posteriormente se agregan 50 mL de acetona para extraer el anhídrido succínico en exceso.
- La mezcla heterogénea obtenida se separa por decantación. Se realizan varias extracciones con acetona hasta que ésta no muestra coloración alguna.
- El producto se seca en estufa de vacío a 60°C hasta obtener peso constante.

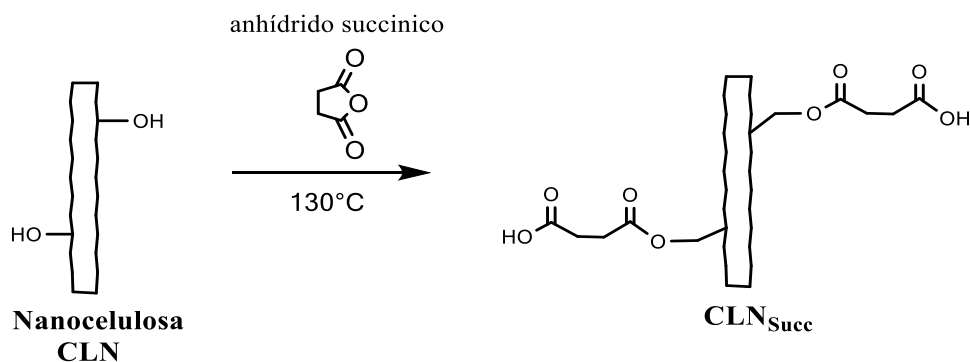


Figura 13. Funcionalización de nanocelulosa con anhídrido succínico.

3.4 Funcionalización de la nanotubos de carbono de pared múltiple con grupos hidroxilo y ácido carboxílico.

Para llevar a cabo la funcionalización de los CNT con grupos ácido carboxílico alifáticos (usando anhídrido succínico) y ácidos carboxílicos aromáticos (usando anhídrido ftálico) se llevó a cabo un tratamiento ácido. En la figura 14 se presenta la reacción que se llevó a cabo para insertar grupos hidroxilo y grupos de ácido carboxílico para activar la superficie de los nanotubos de carbono ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$), a continuación se describe la metodología empleada.

- Se prepara una solución de H_2SO_4 y HNO_3 en relación 3:1 utilizando 9 mL de H_2SO_4 y 3 mL de HNO_3 concentrados en un matraz de fondo redondo aforado de 25 mL. Se adiciona 1 g de CNT y se agita a 60°C durante 2 horas.
- En seguida se vertió la mezcla de reacción en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agregan 100 mL de agua destilada, mezclando durante 5 minutos.
- La mezcla resultante se centrifuga y al sólido se le realizan varios ciclos de lavado (con agua destilada hasta obtener un pH entre 6-7).
- El sólido obtenido se seca en estufa de vacío a 60°C hasta peso constante.

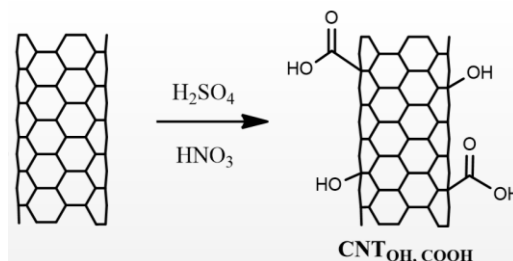


Figura 14. Funcionalización de CNT con grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$).

3.4.1 Funcionalización de nanotubos de carbono con anhídrido succínico.

En la figura 15 se ilustra la reacción entre ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$) y el anhídrido succínico para obtener (CNT_{succ}) es decir nanotubos de carbono funcionalizados con grupos ácido carboxílico alifáticos.

- 0.440 g de ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$) y 6 g de anhídrido succínico se agregan a un matraz de fondo redondo aforado de 50 mL. Se adicionan 30 mL de DMA, y la mezcla se agita a 120°C durante 20 horas.
- La mezcla resultante se enfría, posteriormente se agregan 50 mL de acetona para extraer el anhídrido succínico en exceso.
- La mezcla heterogénea obtenida se separa por decantación. Se realizan varias extracciones con acetona hasta que ésta no muestra coloración alguna.

- El producto se seca en estufa de vacío a 60°C hasta obtener peso constante.

3.4.2 Funcionalización de nanotubos de carbono con anhídrido ftálico.

En la figura 15 se muestra la reacción entre ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$) y el anhídrido succínico para obtener (CNT_{ftal}) es decir CNT funcionalizados con grupos ácido carboxílico alifáticos.

- 0.440 g de ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$) y 6 g de anhídrido succínico se agregan a un matraz de fondo redondo aforado de 50 mL. A la mezcla se adicionaron 30 mL de DMA, y se agita a 120°C durante 20 horas.
- La mezcla se enfría la mezcla de reacción y se agregan 50 mL de cloroformo para extraer el anhídrido ftálico en exceso.
- La mezcla heterogénea obtenida se separa por decantación. Se realizan varias extracciones con cloroformo hasta que éste no muestra coloración alguna.
- El producto final se seca en estufa de vacío a 60°C hasta obtener peso constante.

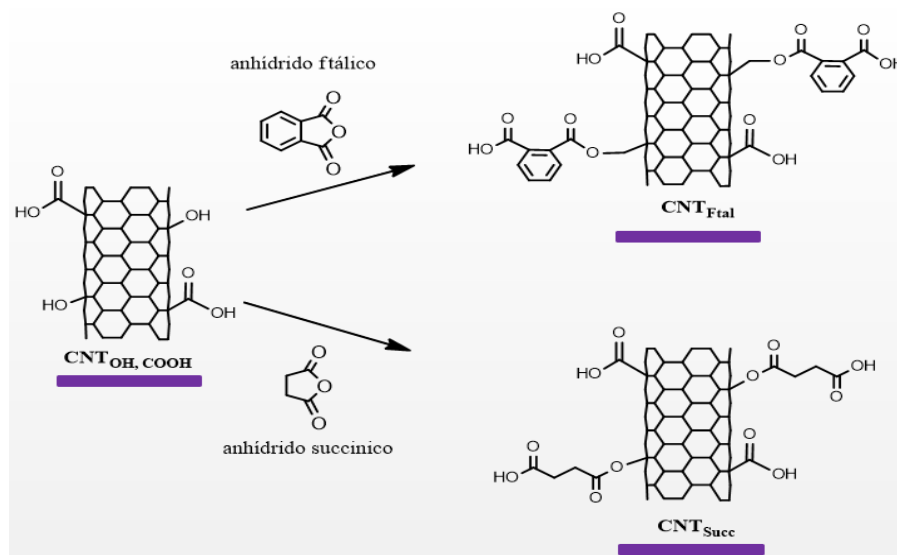


Figura 15. Funcionalización de CNT con anhídrido succínico y anhídrido ftálico.

3.5 Síntesis de policaprolactona

Se usó lipasa de *Yarrowia lipolytica* (YLL) como catalizador en la polimerización enzimática por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona para la síntesis de dioles de PCL α - ω -telequéricos (polímero con dos grupos terminales hidroxilo reactivos). La PCL diol se preparó de acuerdo con el procedimiento publicado por Barrera-Rivera et al. [47] Brevemente, (1.14 g, 10 mmol) de ϵ -CL y

(0.106 g, 1 mmol) de DEG se depositó en un vial de 10 mL que fue previamente secado. Luego, se añadieron 12 mg de YLL inmovilizado sobre la resina macroporosa Lewatit VPOC 1026. Los viales se taparon y se colocaron en un baño termoestabilizado a 120 ° C durante 6 horas. No se usó atmósfera inerte. Una vez completada la reacción, la enzima se filtró, el disolvente se elimina a presión reducida y el polímero final se analizó por resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 (^1H y ^{13}C -RMN). Este procedimiento ya fue realizado en nuestro grupo de estudio por lo que se usó el diol de PCL sintetizado por Karla A. Barrera-Rivera. El peso molecular promedio obtenido por RMN para el PCL-diolo DEG fue de 1110.

3.6 Síntesis de poliuretano sin refuerzo

La síntesis de poliuretanos sin refuerzo se realizó por dos métodos diferentes, 1) mediante la ruta de un paso y 2) empleando la ruta en dos pasos.

3.6.1 Ruta de un paso

En la ruta de un paso (Figura 16) se llevó a cabo una reacción de condensación entre el diol de policaprolactona y diisocianato de isoforona utilizando la siguiente estequiometría: [(1eq. OH: 1eq NCO) con masas molares de 418 g/mol y 111.14 g/mol respectivamente]. En un matraz de fondo redondo se adicionan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL diol, 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) como catalizador (se utilizó una relación 1:100 de moles de catalizador respecto a las moles de PCL diol) y 1,2 dicloroetano como disolvente hasta el aforo. Se llevó a cabo la reacción de polimerización a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se vertió la mezcla resultante en un molde de teflón para obtener la película de poliuretano por el método de solvent-casting, esperando a que el disolvente se evapore.

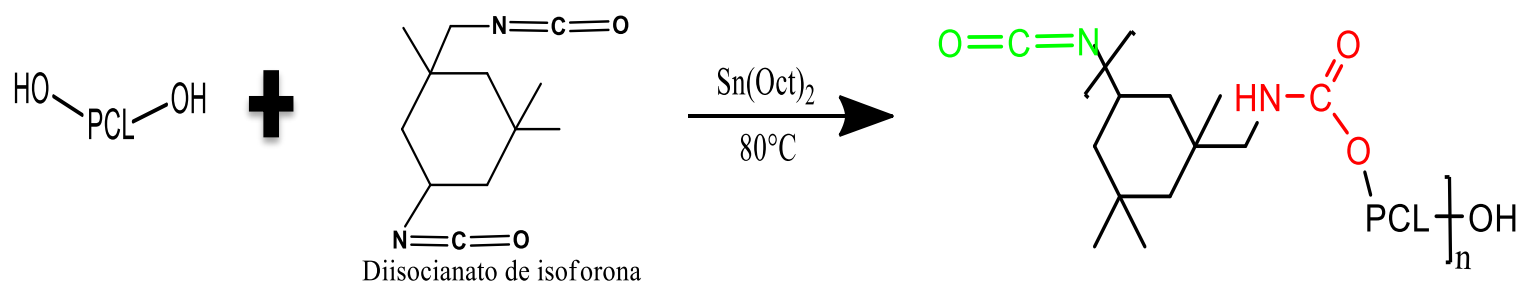


Figura 16. Ruta sintética de 1 paso para el poliuretano.

3.6.2 Ruta de dos pasos con EDA

En la ruta de dos pasos (Figura 17) se llevó a cabo una reacción de condensación entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y un extendedor de cadena (etilendiamina, EDA) utilizando la siguiente estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.35eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. En un matraz de fondo redondo se adicionó 2.5 g (5.98x10⁻³ mol) de PCL diol, 0.6642 g (5.98x10⁻³ mol) de diisocianato de isoforona, 5 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente y 24.226 mg (5.98x10⁻³ mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) como catalizador (se utiliza una relación 1:100 de moles de catalizador respecto a las moles de PCL diol). Se llevó a cabo la reacción de polimerización a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se pesaron 0.6311 g (2.1x10⁻³ mol) de EDA adicionando gota a gota a la mezcla de reacción, finalmente se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo y se mantuvo la reacción durante otras dos horas, después se vertió la mezcla resultante en un molde de teflón para obtener la película de poliuretano por el método de solvent-casting, esperando a que el disolvente se evapore.

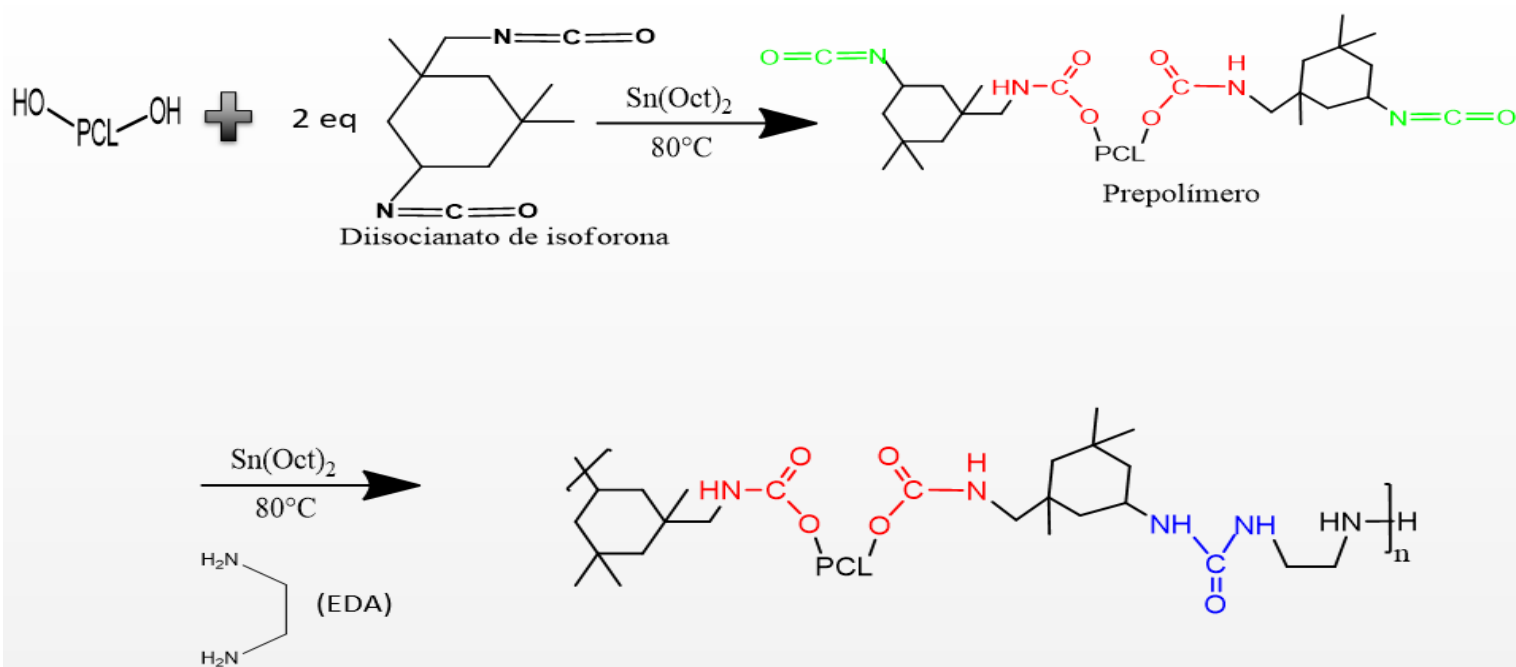


Figura 17. Síntesis para obtener poliéster uretanos biodegradables ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina EDA.

3.6.3 Ruta de dos pasos con HMDA

En la ruta de dos pasos (Figura 18) se llevó a cabo una reacción de condensación entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y extendedor de cadena hexametilendiamina (HMDA) utilizando la siguiente estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.35eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol,

222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. En un matraz de fondo redondo se adicionan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL diol, 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona, 5 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente y 24.226 mg (5.98×10^{-3} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) como catalizador (se utilizó una relación 1:100 de moles de catalizador respecto a las moles de PCL diol). Se llevó a cabo la reacción de polimerización a 80°C durante 4 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se pesaron 0.122021 g (2.1×10^{-3} mol) de HMDA adicionando gota a gota a la mezcla de reacción, finalmente se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo y se mantuvo la reacción durante otras dos horas, después se vertió la mezcla resultante en un molde de teflón para obtener la película de poliuretano por el método de solvent-casting, esperando a que el disolvente se evapore.

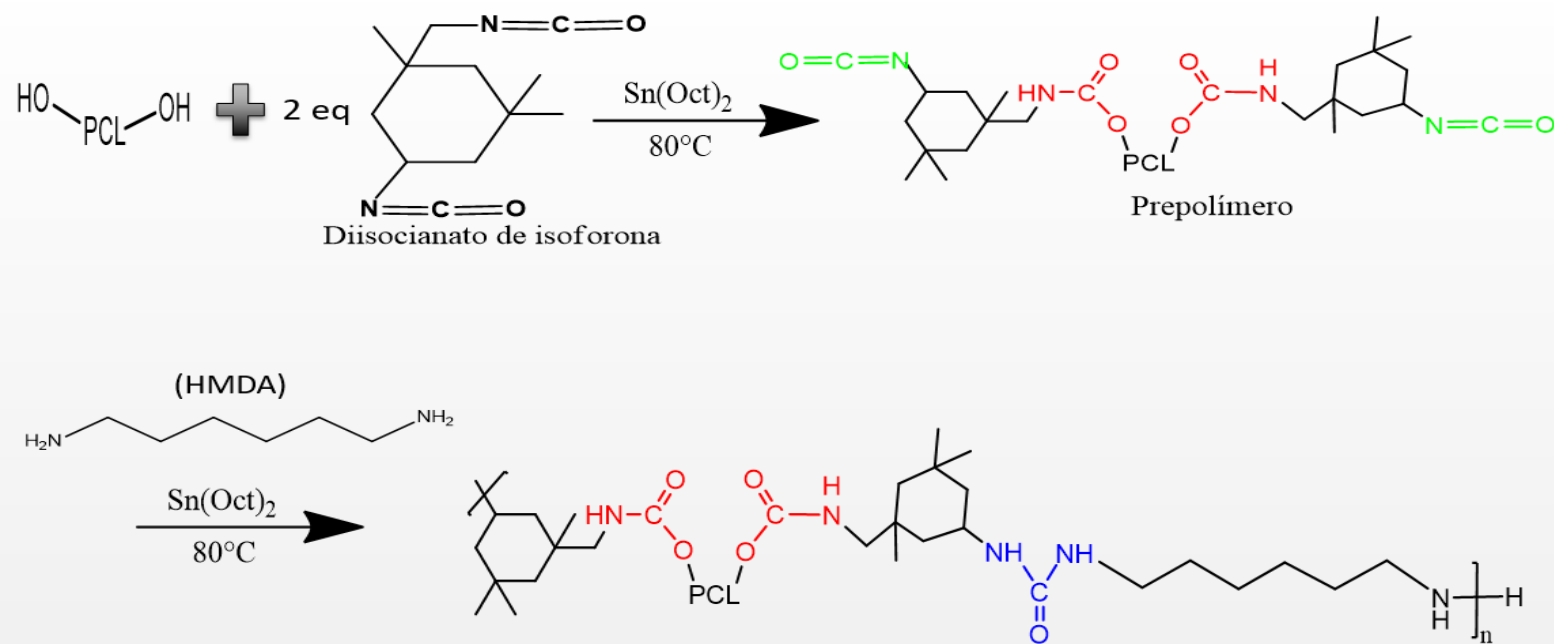


Figura 18. Síntesis para obtener poliéster uretanos biodegradables ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina HMDA.

3.7 Síntesis de nanocompuestos a base de PU reforzados con CNT funcionalizados.

La síntesis de nanocompuestos en polimerización *in situ* de poliuretano mediante las rutas de síntesis de uno y dos pasos, se llevó a cabo determinando la mejor cantidad de CNT funcionalizados ($\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$, CNT_{succ} , CNT_{ftal}) dispersados en la matriz polimérica de PU utilizando porcentajes de CNT entre 0.25% y 1.00% en peso. Se utilizaron diferentes cantidades de CNT con el objetivo de analizar y determinar la cantidad de CNT óptima para obtener un sistema con las mejores interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrogeno dentro del PU ya que

estas son un indicativo directo de las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto sintetizado. El uso de dos diferentes extendedores de cadena EDA o HMDA se realizó para analizar el efecto que tiene la longitud del espaciador flexible en las interacciones intermoleculares del PU, y determinar cuál de los dos es el idóneo para la obtención de nanocompuestos con buenas prestaciones mecánicas y térmicas.

Los nanocompuestos con refuerzos de $\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$ los nombramos nanocompuestos 10, 11 y 12 con rutas sintéticas de uno y dos pasos, con refuerzos de CNT_{ftal} los nombramos nanocompuestos 13, 14 y 15 con rutas sintéticas de uno y dos pasos, con refuerzos de CNT_{succ} los nombramos nanocompuestos 16, 17 y 18 con rutas sintéticas de uno y dos pasos.

3.7.1.1 Nanocompuesto 10 a base de PU reforzados con $\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$ (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 19) entre el diol de policaprolactona y el diisocianato de isoforona utilizando la estequiometria: (1eq. OH: 1eq NCO). Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(7.9105 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.7315 mg) o 1.00% (31.642 mg) de $\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 10 se mezclaron 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diols; la respectiva cantidad de $\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$ antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionan 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diols] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

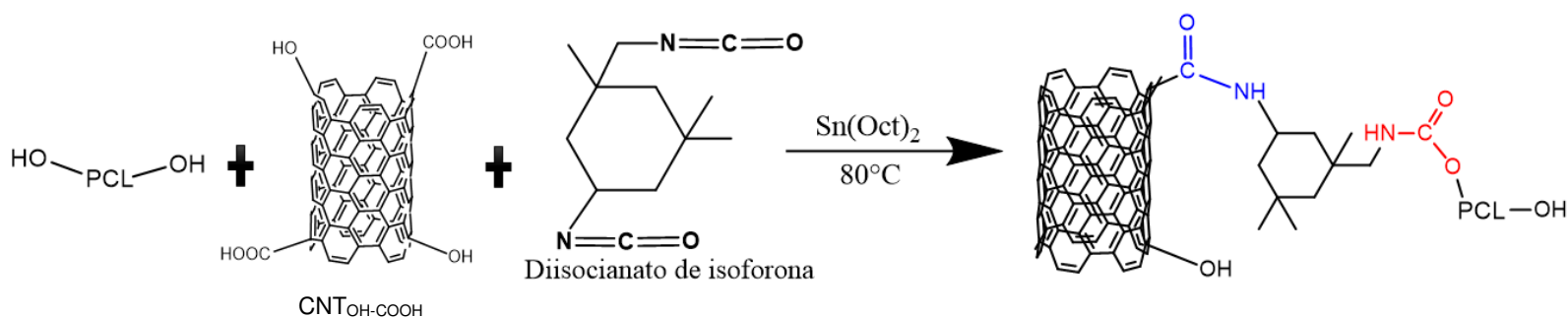


Figura 19. Síntesis de Nanocompuesto 10 de nanotubos de carbono y poliuretano biodegradable en un solo paso.

3.7.1.2 Nanocompuesto 16 a base de PU reforzados con CNT_{succ} (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción de polimerización *in situ* (Figura 20) entre el diol de policaprolactona y el diisocianato de isoforona utilizando la estequiometría: (1eq. OH: 1eq. NCO). Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (7.911 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.732 mg) o 1.00% (31.642 mg) de CNT_{succ}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 16 se mezclan 2.5g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diols; la respectiva cantidad de CNT_{succ} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionan 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diols] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

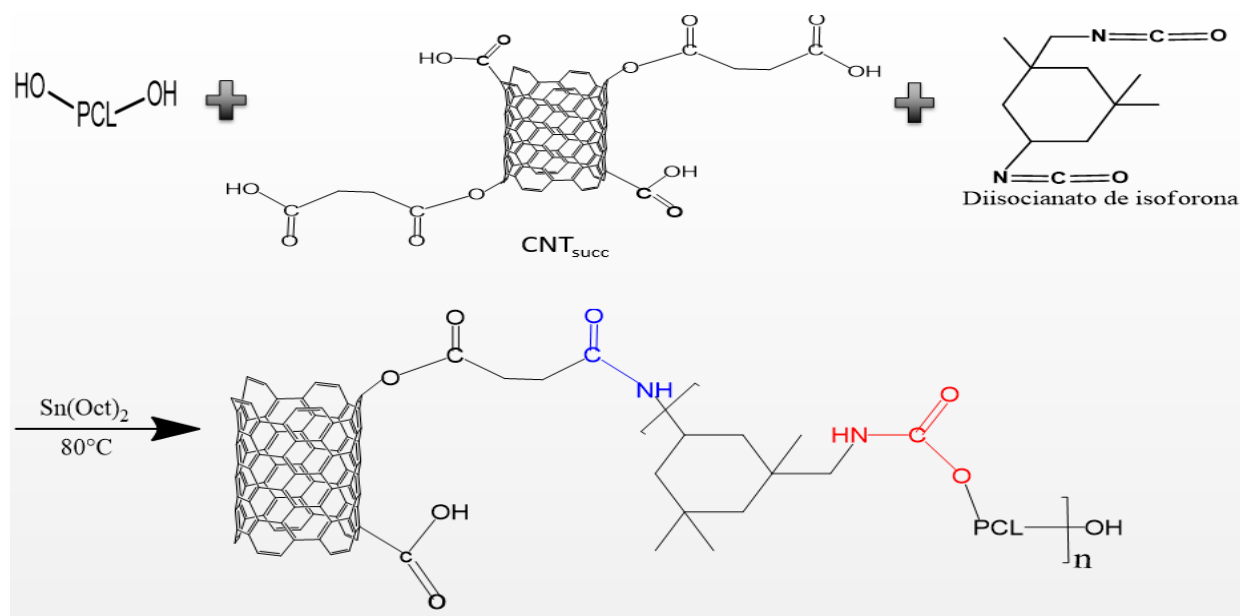


Figura 20. Síntesis de nanocompuesto 16 de CNT_{succ} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.

3.7.1.3 Nanocompuesto 13 a base de PU reforzados con CNT_{ftal} (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción de polimerización in situ (Figura 21) entre el diol de policaprolactona y diisocianato de isofoforona utilizando la estequiometría: (1eq. OH: 1eq. NCO). Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(7.9105 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.7315 mg) o 1.00% (31.642 mg) de CNT_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 13 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

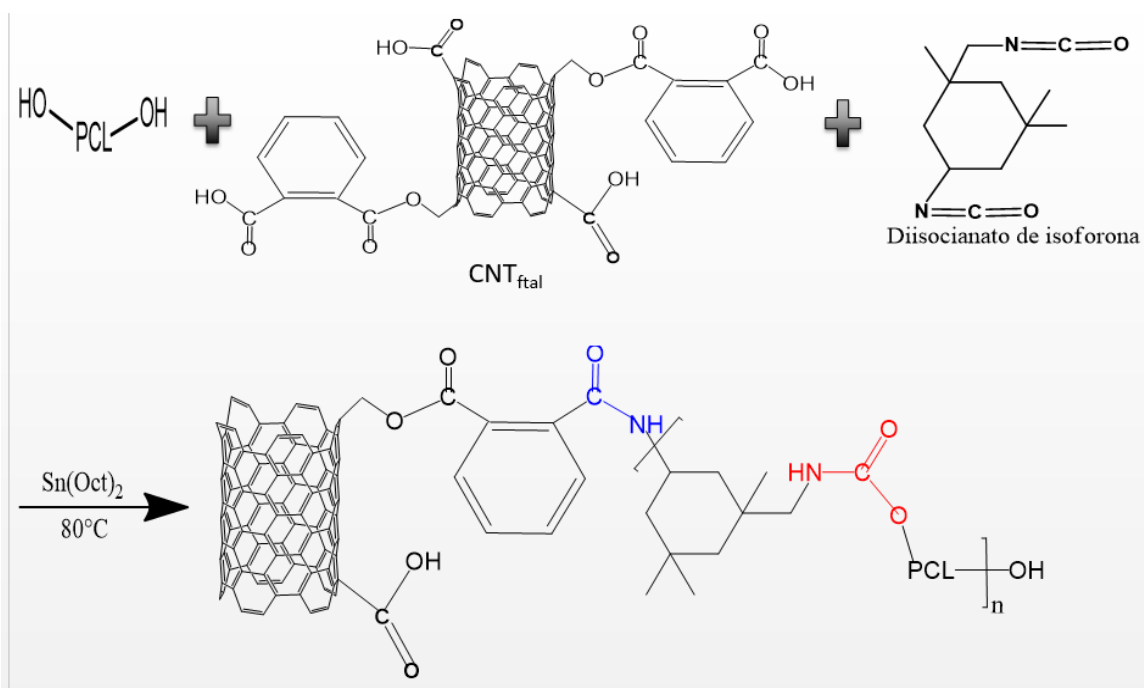


Figura 21. Síntesis de nanocompuesto 13 de CNT_{ftal} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.

3.7.2.1 Nanocompuesto 11 a base de PU, EDA, reforzados con CNT_{OH-COOH} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción de polimerización in situ (Figura 22) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extensor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.2eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (9.663 mg), 0.50% (19.326 mg), 0.75% (28.989 mg) o 1.00% (38.652 mg) de CNT_{OH-COOH}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 11 se mezclan 2.5 g (5.98x10⁻³ mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{total} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98x10⁻³ mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98x10⁻⁵ mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionan 36.06 mg (1.2x10⁻³ mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo y seguir reacción durante otras dos horas más. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

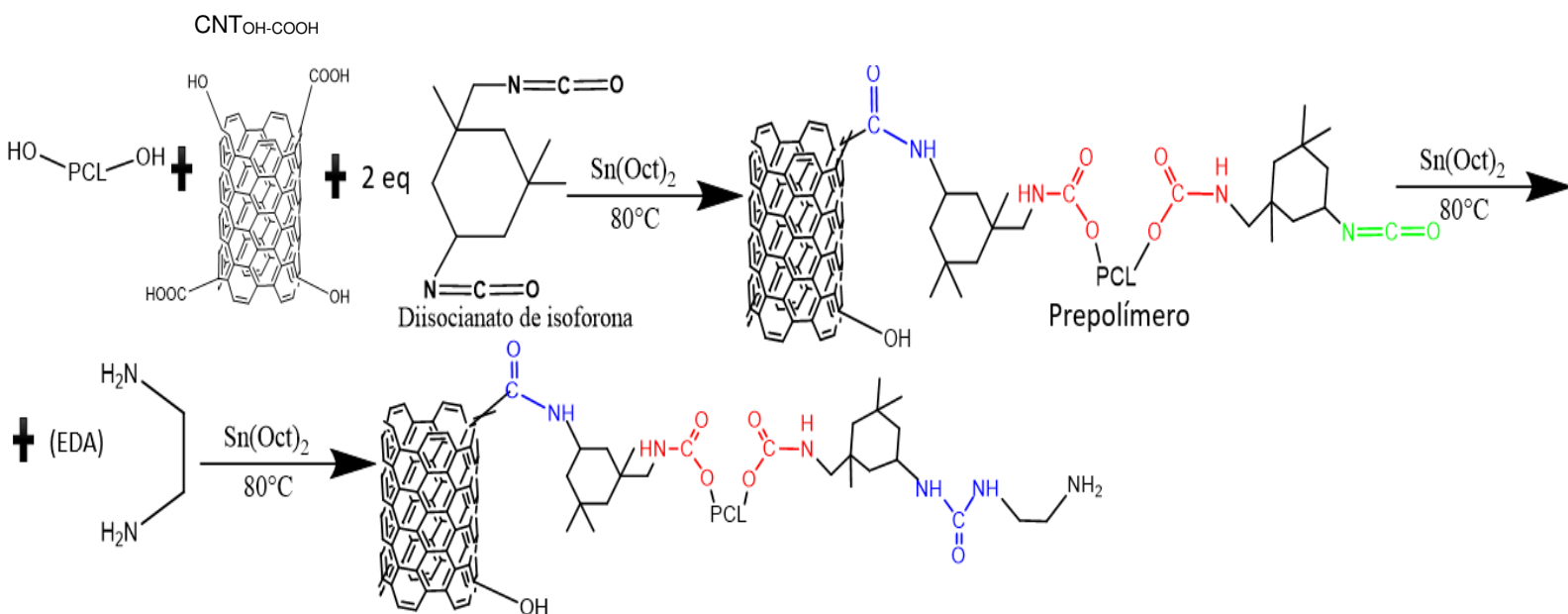


Figura 22. Síntesis de Nanocompuesto 11 de nanotubos de carbono y poliuretano biodegradable en dos pasos EDA.

3.7.2.2 Nanocompuesto 17 a base de PU, EDA, reforzados con CNT_{succ} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 23) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y un extendedor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.2eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(9.663 mg), 0.50% (19.326 mg), 0.75% (28.989 mg) o 1.00% (38.652 mg) de CNT_{succ}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 17 se mezclan 2.5 g (5.98x10⁻³ mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{succ} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionan 1.3292 g (5.98x10⁻³ mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98x10⁻⁵ mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionan 36.06 mg (1.2x10⁻³ mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para después seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

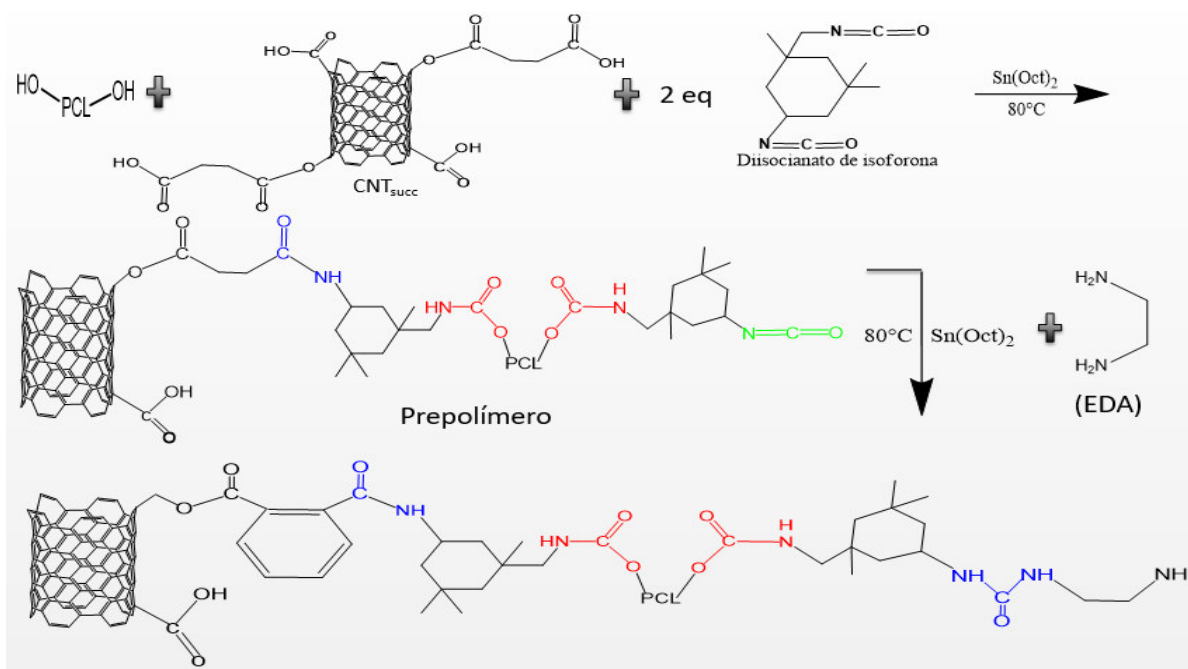


Figura 23. Síntesis de nanocompuesto 17 de CNT_{succ} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (EDA).

3.7.2.3 Nanocompuesto 14 a base de PU, EDA, reforzados con CNT_{ftal} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 24) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.2eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(9.663 mg), 0.50% (19.326 mg), 0.75% (28.989 mg) o 1.00% (38.652 mg) de CNT_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 14 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionan 36.06 mg (1.2×10^{-3} mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

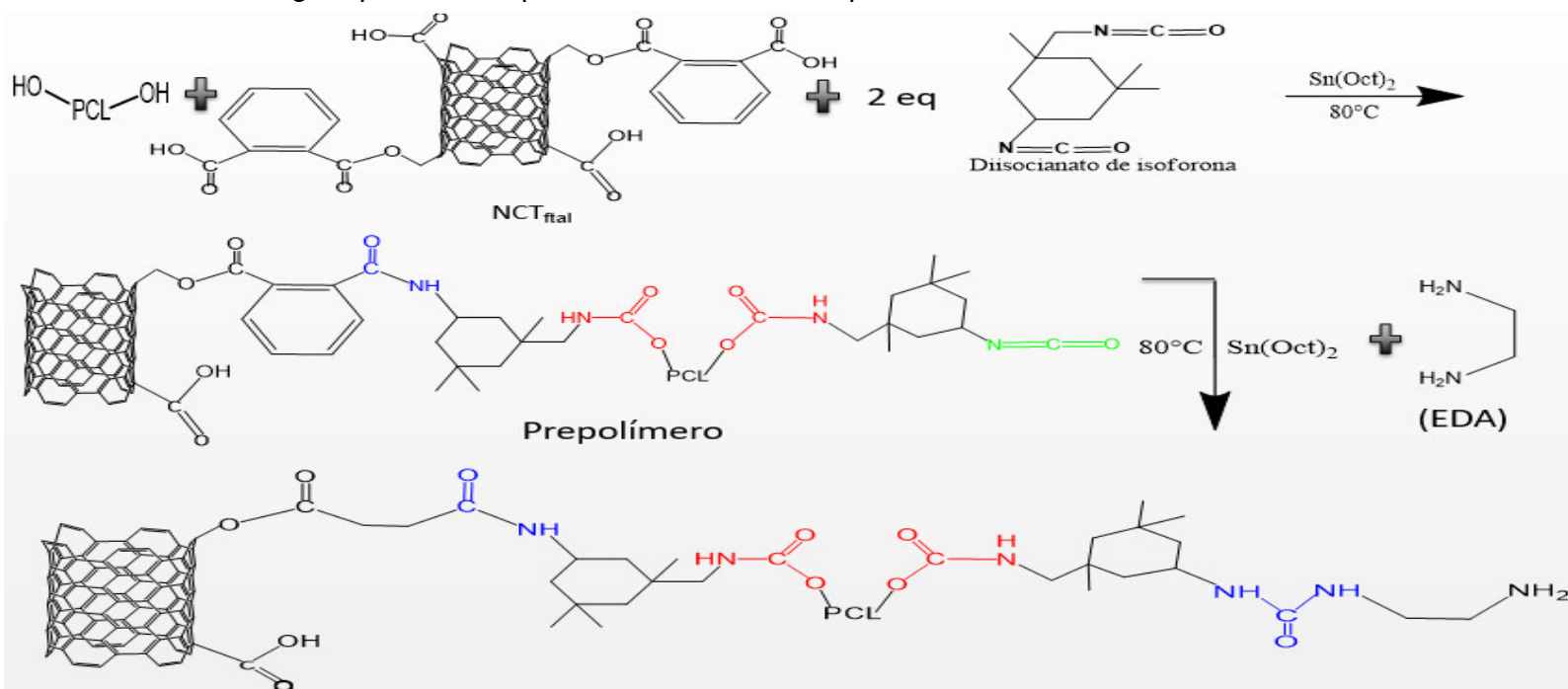


Figura 24. Síntesis de nanocompuesto 14 de CNT_{ftal} y poliéster uretano. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (EDA).

3.7.3.1 Nanocompuesto 12 a base de PU, HMDA, reforzados con CNT_{OH-COOH} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 25) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.23eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (9.776 mg), 0.50% (19.553 mg), 0.75% (29.329 mg) o 1.00% (39,105 mg) de CNT_{OH-COOH}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 12 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{OH-COOH} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 81.347 mg (1.4×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo e seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

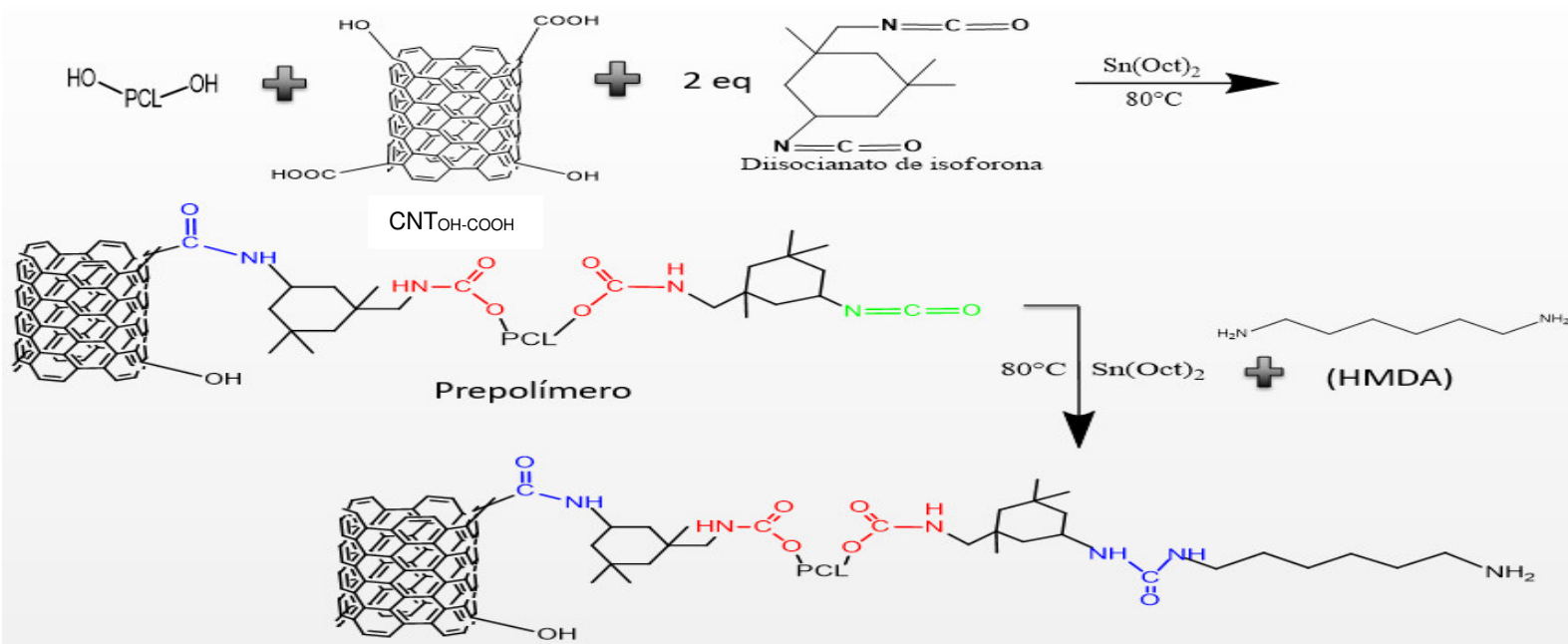


Figura 25. Síntesis de Nanocompuesto 12 de NCT_{OH-COOH} y poliéster uretano Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina HMDA.

3.7.3.2 Nanocompuesto 18 a base de PU, HMDA, reforzados con CNT_{succ} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 26) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.23eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (9.776 mg), 0.50% (19.553 mg), 0.75% (29.329 mg) o 1.00% (39,105 mg) de CNT_{succ}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 18 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de CNT_{succ} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionan 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 81.347 mg (1.4×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo e seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

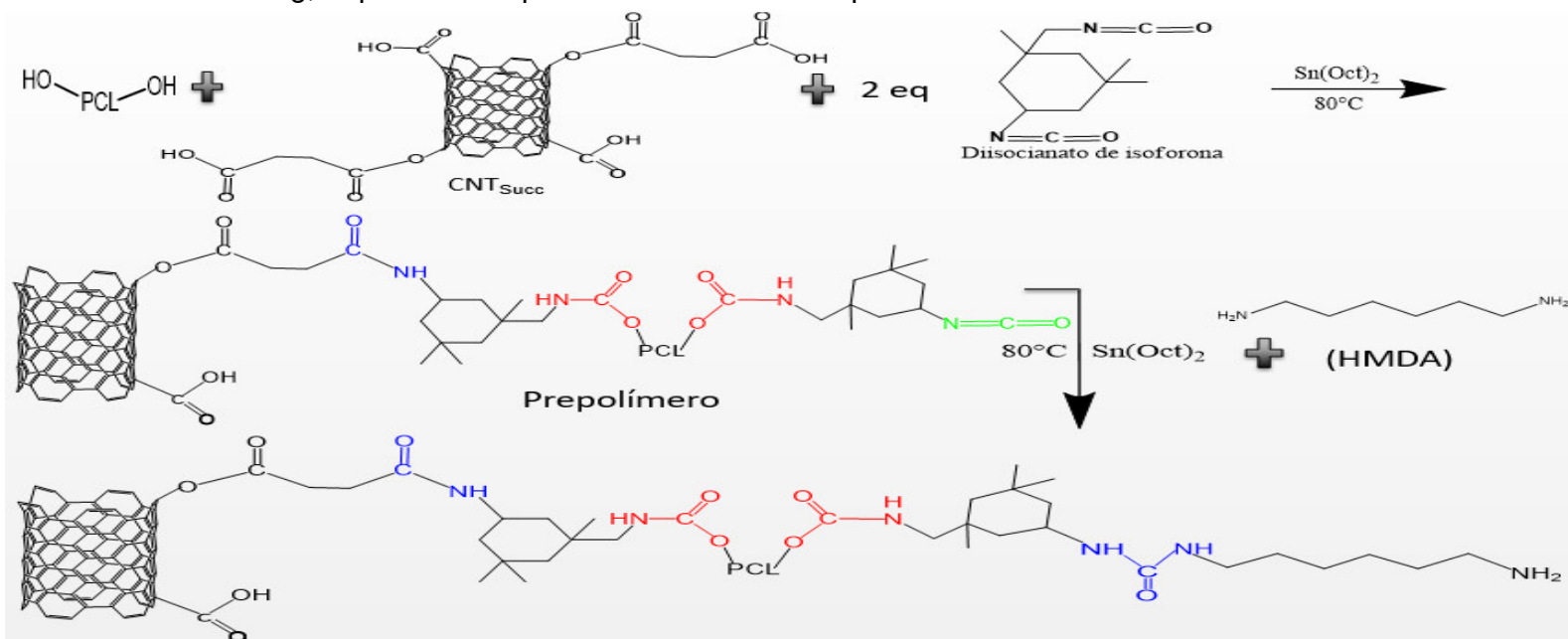


Figura 26. Síntesis de nanocompuesto 18 de CNT_{succ} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (HMDA).

3.7.3.3 Nanocompuesto 15 a base de PU, HMDA, reforzados con CNT_{ftal} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 27) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.23eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (9.776 mg), 0.50% (19.553 mg), 0.75% (29.329 mg) o 1.00% (39,105 mg) de CNT_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 15 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de CNT_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 81.347 mg (1.4×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

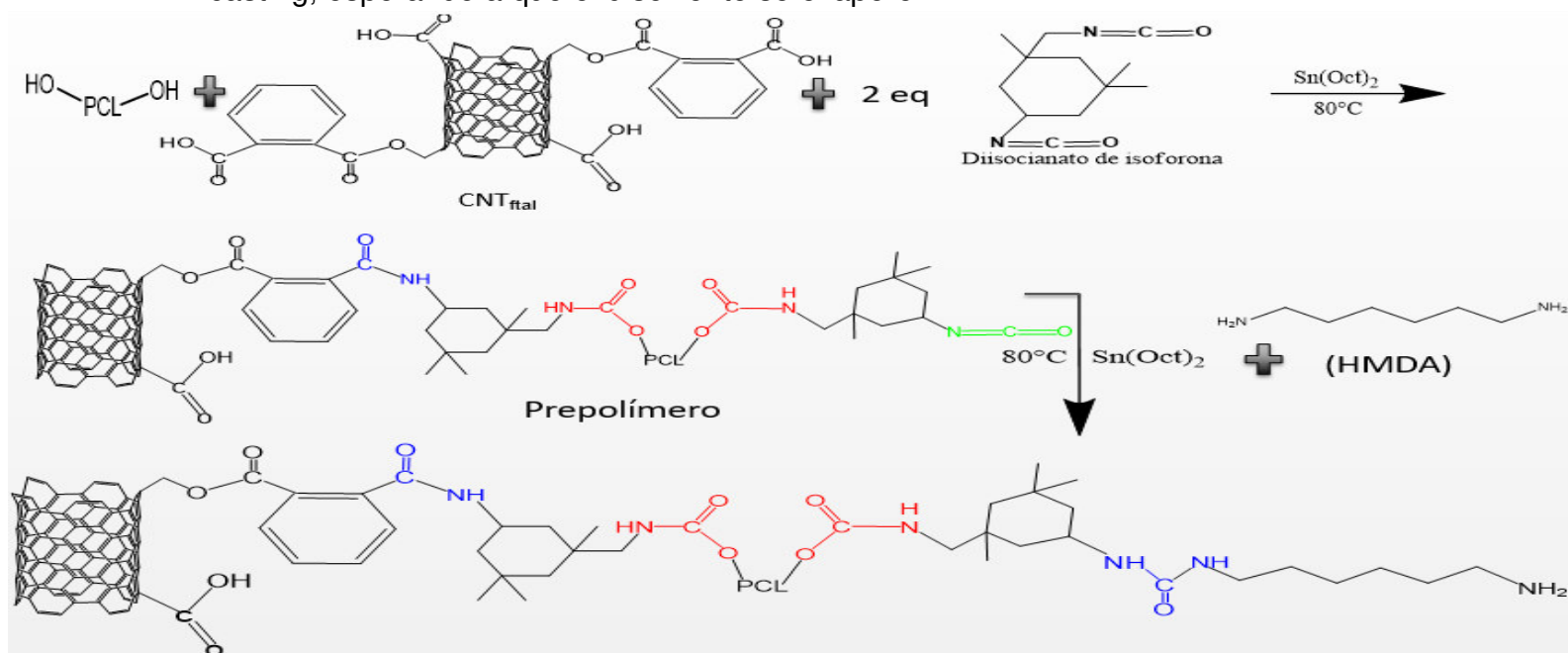


Figura 27. Síntesis de nanocompuesto 15 de CNT_{ftal} y poliéster uretano ruta de 2 pasos con extendedor de cadena etilendiamina (HMDA).

3.8 Síntesis de nanocompuestos con matriz polimérica de PU y NCL funcionalizados como refuerzo

La síntesis de nanocompuestos en polimerización *in situ* de poliuretano mediante las rutas de síntesis de uno y dos pasos, se llevó a cabo determinando la cantidad óptima de NCL funcionalizados (**NCL_{OH-COOH}**, **NCL_{succ}**, **NCL_{ftal}**) dispersados en la matriz polimérica de PU utilizando porcentajes de CNT en el rango de 0.25% y 1.25% en peso. El utilizar diferentes cantidades de NCL se realizó con el objetivo de analizar y determinar la cantidad de NCL óptima para obtener un sistema con las mejores interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrogeno en el PU ya que éstas influyen en las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto sintetizado. El uso de dos diferentes extendedores de cadena EDA o HMDA se realizó para analizar el efecto que tiene la longitud del espaciador flexible en las interacciones intermoleculares del PU, así como determinar de los dos, cual es el idóneo para la obtención de nanocompuestos con buenas prestaciones mecánicas y térmicas.

Los nanocompuestos con refuerzos de NCL los nombramos nanocompuestos 1, 2 y 3 con rutas sintéticas de uno y dos pasos, con refuerzos de NCL_{ftal} los nombramos nanocompuestos 4, 5 y 6 con rutas sintéticas de uno y dos pasos, con refuerzos de NCL_{succ} los nombramos nanocompuestos 7, 8 y 9 con rutas sintéticas de uno y dos pasos.

3.8.1 Nanocompuesto 1 a base de PU reforzados con NCL (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 28) entre el diol de policaprolactona y diisocianato de isoforona utilizando la estequiometria: (1eq. OH: 1eq NCO). Se sintetizaron cinco diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(7.911 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.732 mg), 1.00% (31.642 mg) o 1.25% (39.553 mg) de NCL.

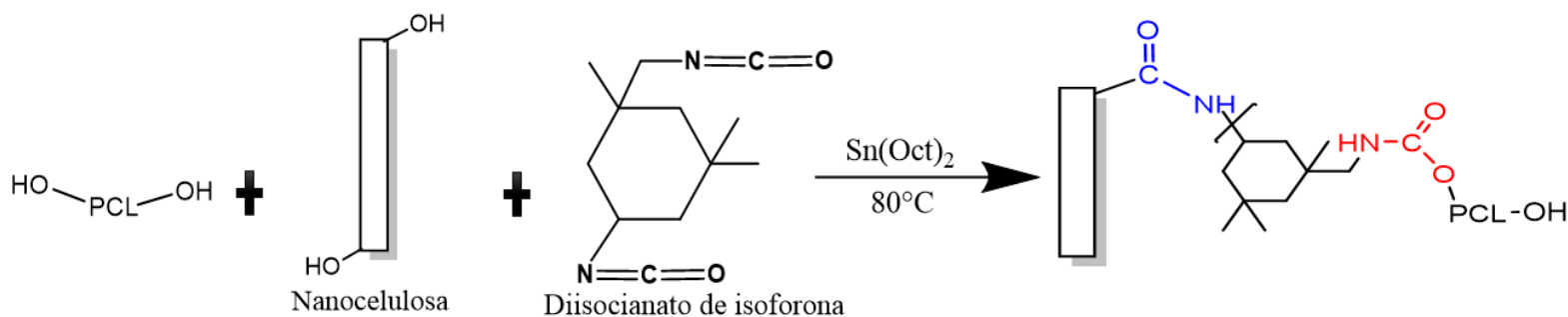


Figura 28. Síntesis de Nanocompuesto 1 de nanocelulosa y poliuretano biodegradable en un solo pasó.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 1 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

3.8.1.1 Nanocompuesto 7 a base de PU reforzados con NCL_{SUCC} (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 29) entre el diol de policaprolactona y diisocianato de isoforona utilizando la estequiometria: (1eq. OH: 1eq. NCO). Se sintetizaron cinco diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (7.911 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.732 mg), 1.00% (31.642 mg) o 1.25% (39.553 mg) de NCL_{SUCC}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 7 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL_{SUCC} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

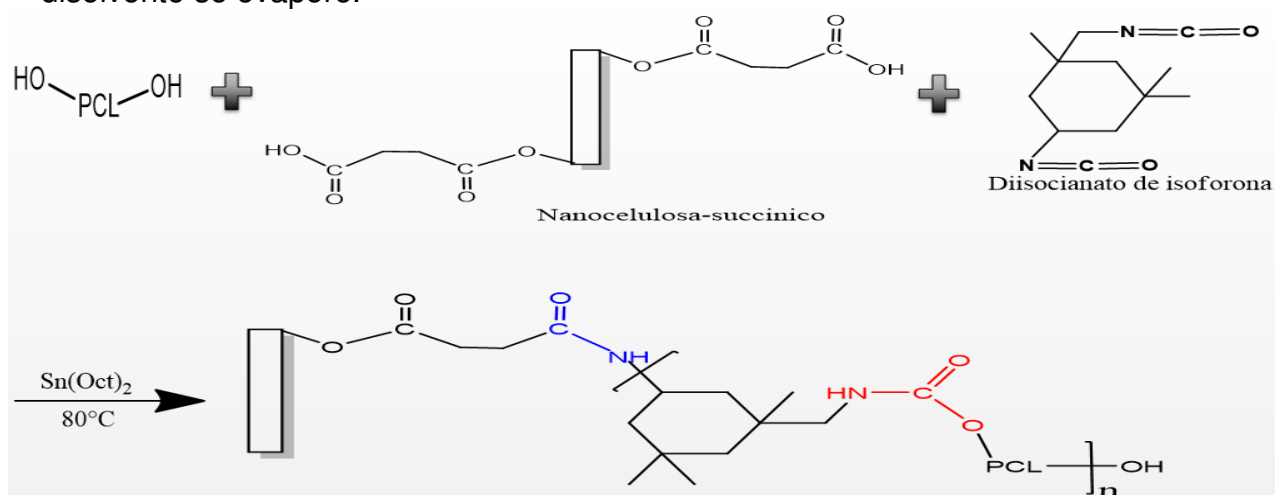


Figura 29. Síntesis de nanocompuesto 7 de NCL_{SUCC} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.

3.8.1.2 Nanocompuesto 4 a base de PU reforzados con NCL_{ftal} (Ruta de un paso)

Se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 30) entre el diol de policaprolactona y diisocianato de isoforona utilizando la estequiometria: (1eq. OH: 1eq NCO). Se sintetizaron cinco diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(7.911 mg), 0.50% (15.821 mg), 0.75% (23.732 mg), 1.00% (31.642 mg) o 1.25% (39.553 mg) de NCL_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 4 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-dioli; la respectiva cantidad de NCL_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 0.6642 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-dioli] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

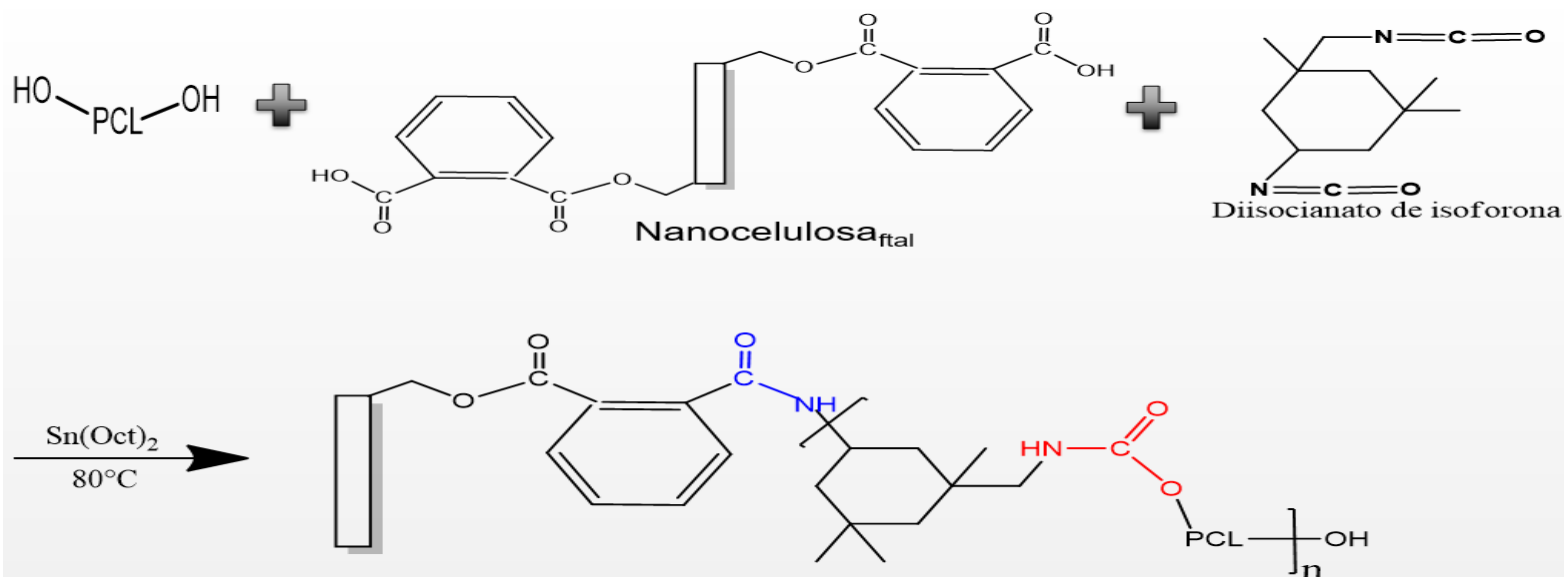


Figura 30. Síntesis de nanocompuesto 4 de NCL_{ftal} y poliéster uretanos biodegradables por un paso.

3.8.2.1 Nanocompuesto 2 a base de PU, EDA, reforzados con NCL (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 31) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y un extendedor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometria: [(1eq. OH: 2eq

NCO: 0.25eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(9.686 mg), 0.50% (19.371 mg), 0.75% (29.057 mg), 1.00% (38.743 mg) o 1.25% (48.428 mg) de NCL.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 2 se mezclan 2.5 g (5.98x10⁻³ mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98x10⁻³ mol) de diisocianato de isofoforona y 24.226 mg (5.98x10⁻⁵ mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol) la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 45.075 mg (1.5x10⁻³ mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

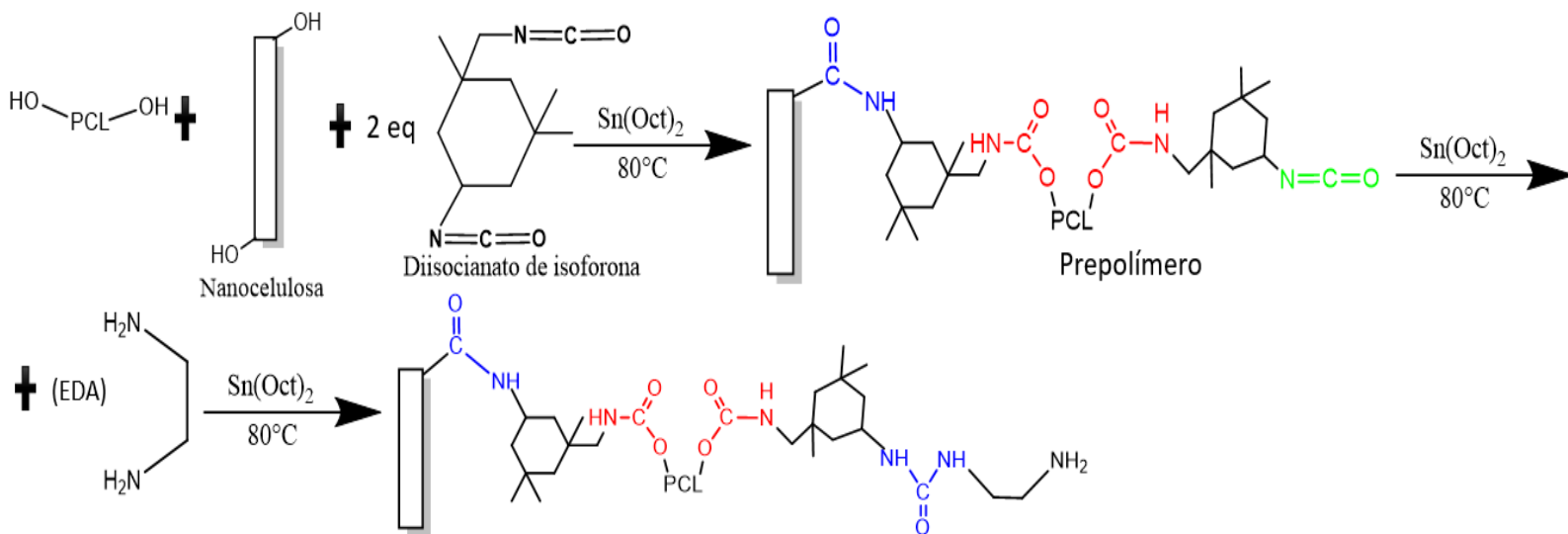


Figura 31. Síntesis de Nanocompuesto 2 de nanocelulosa y poliuretano biodegradable en dos pasos EDA.

3.8.2.2 Nanocompuesto 8 a base de PU, EDA, reforzados con NCL_{succ} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 32) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofoforona y un extendedor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.27eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos

de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(9.693 mg), 0.50% (19.386 mg), 0.75% (29.080 mg), 1.00% (38.773 mg) o 1.25% (48.466) de NCL_{succ}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 8 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de CNT_{succ} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 48.08 mg (1.6×10^{-3} mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo e seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

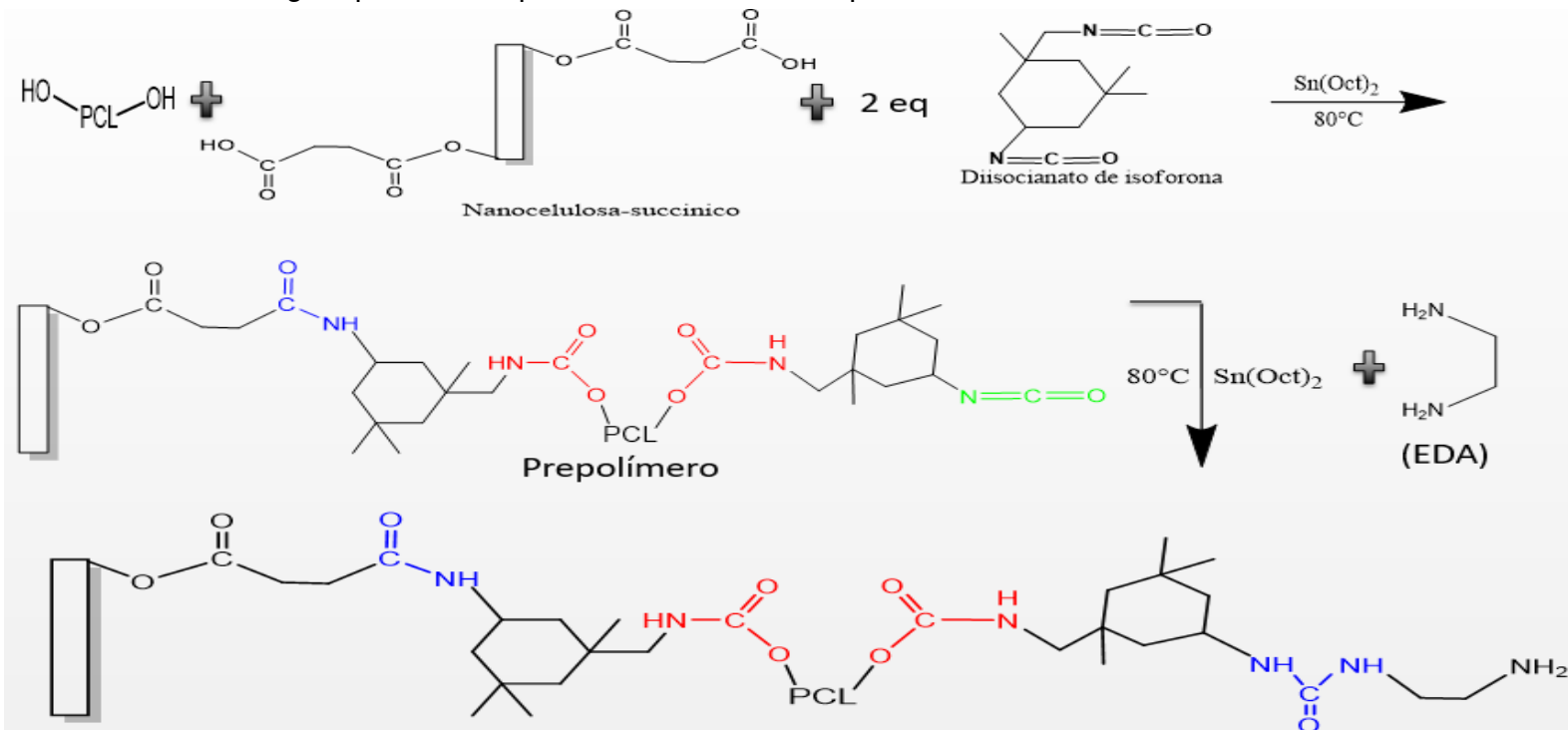


Figura 32. Síntesis para obtener nanocompuesto 8 de NCL_{succ} y poliéster uretanos. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena EDA.

3.8.2.3 Nanocompuesto 5 a base de PU, EDA, reforzados con NCL_{ftal} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 33) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena etilendiamina utilizando la estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.15eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 30.05 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cuatro diferentes películas de nanocompuestos

de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25%(9.640 mg), 0.50% (19.281 mg), 0.75% (28.922 mg), 1.00% (38.562 mg) o 1.25% (48.203) de NCL_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 5 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de CNT_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 27.045 mg (0.9×10^{-3} mol) de EDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo e seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a que el disolvente se evapore.

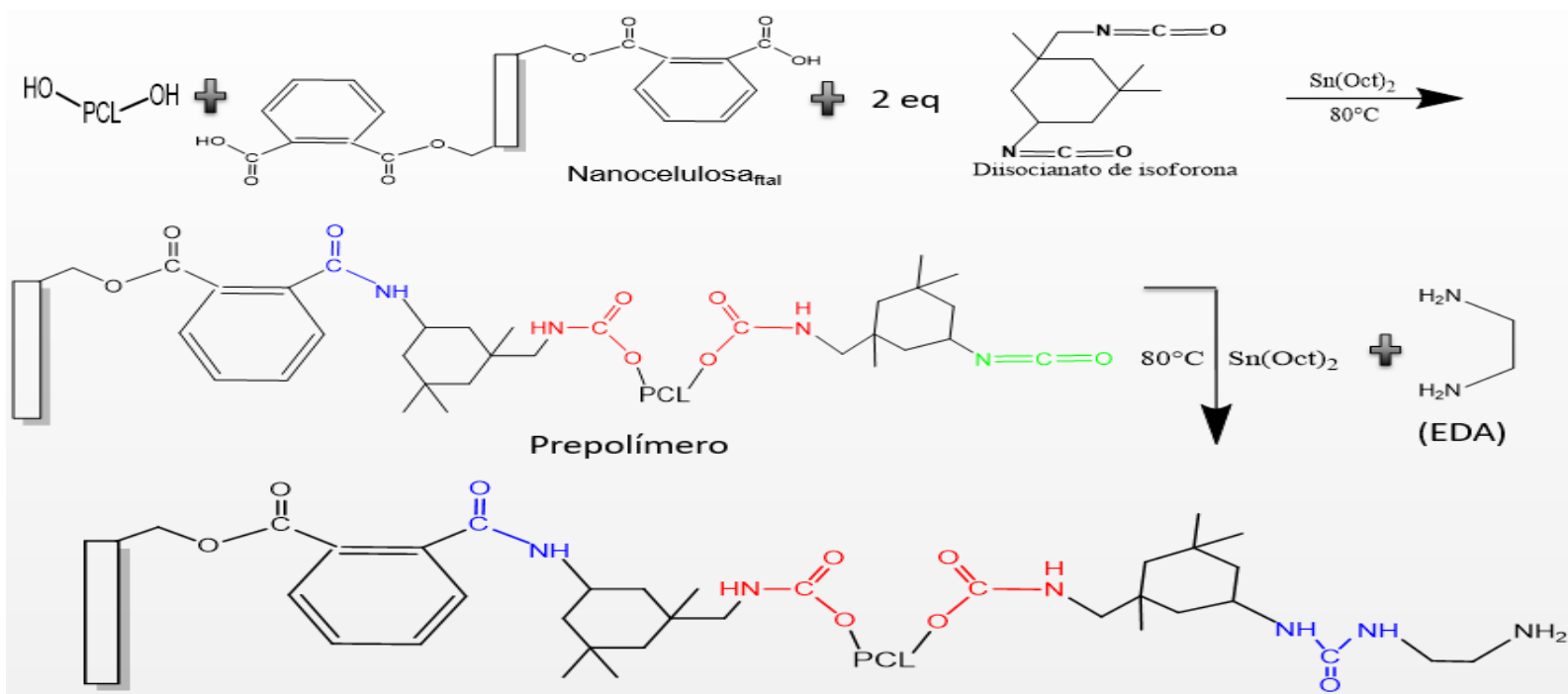


Figura 33. Síntesis para obtener nanocompuesto 5 de NCL_{ftal} y poliéster uretanos. Ruta de 2 pasos con extendedor de cadena EDA.

3.8.3.1 Nanocompuesto 3 a base de PU, HMDA, reforzados con NCL (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 34) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.12eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cinco diferentes películas de

nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso: 0.25% (9.675 mg), 0.50% (19.349 mg), 0.75% (29.024 mg), 1.00% (38.699 mg) o 1.25% (48.373 mg) de NCL.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 3 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isofozona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 40.674 mg (0.7×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a disolvente se evapore.

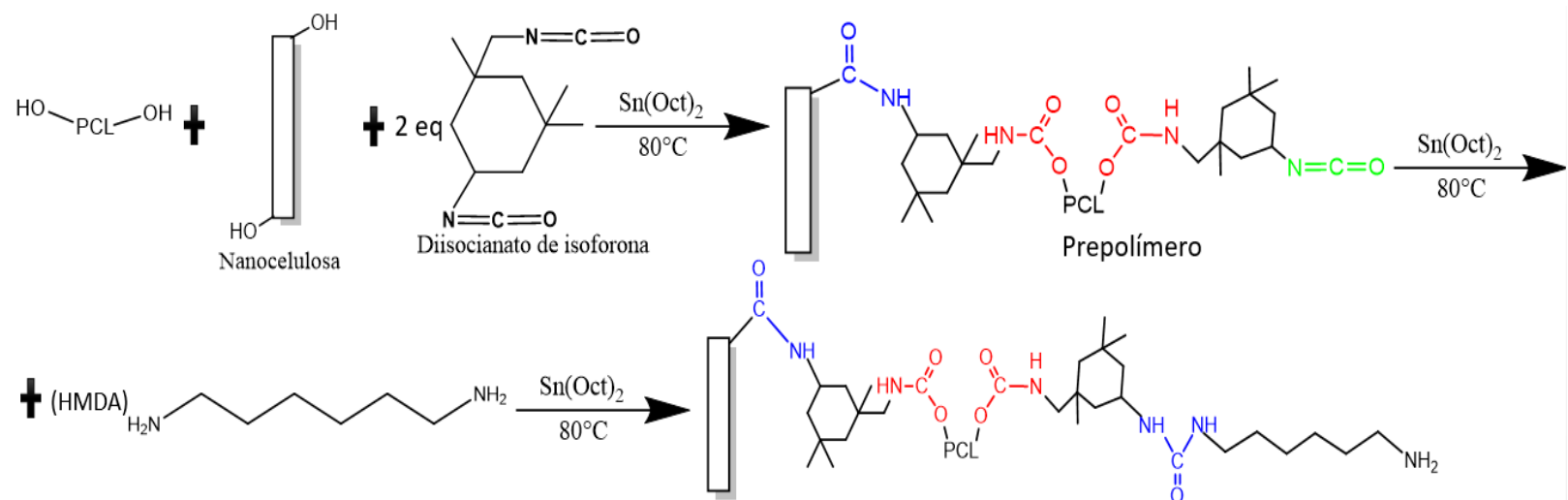


Figura 34. Síntesis para obtener nanocompuesto 3 de nanocelulosa y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena hexametildiamina (HMDA).

3.8.3.2 Nanocompuesto 9 a base de PU, HMDA, reforzados con NCL_{succ} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 35) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isofozona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometría: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.27eq NH_2) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cinco diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso:

0.25% (9.805 mg), 0.50% (19.611 mg), 0.75% (29.416 mg), 1.00% (39.222 mg) o 1.25% (49.027 mg) de NCL_{succ}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 9 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL_{succ} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 92.968 mg (1.6×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a disolvente se evapore.

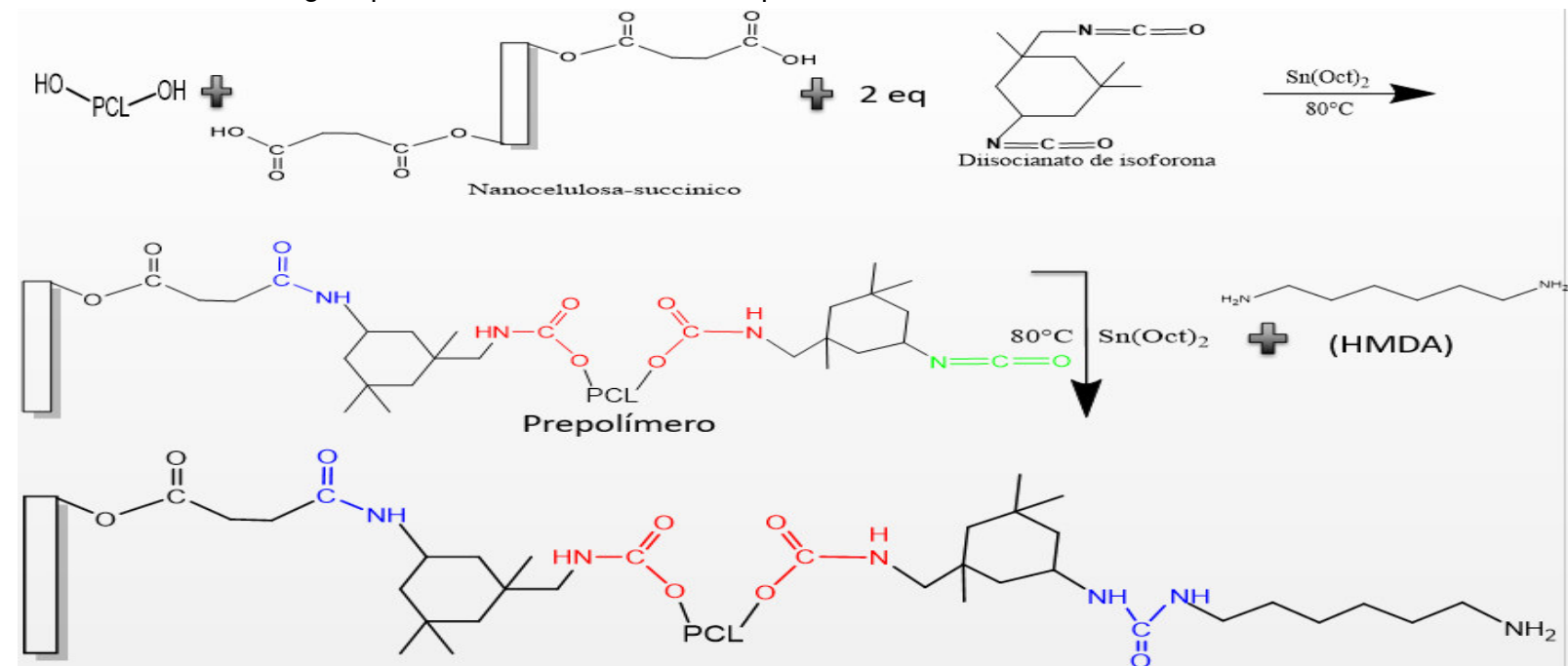


Figura 35. Síntesis para obtener nanocompuesto 9 de NCL_{succ} y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena (HMDA).

3.8.3.3 Nanocompuesto 6 a base de PU, HMDA, reforzados con NCL_{ftal} (Ruta de dos pasos)

En la ruta de dos pasos se llevó a cabo una reacción polimerización *in situ* (Figura 36) entre el diol de policaprolactona, diisocianato de isoforona y un extendedor de cadena hexametildiamina utilizando la siguiente estequiometria: [(1eq. OH: 2eq NCO: 0.15eq NH₂) con masas molares de 418 g/mol, 222.28 g/mol y 58.1050 g/mol respectivamente]. Se sintetizaron cinco diferentes películas de nanocompuestos de PU dispersando los respectivos porcentajes en peso:

0.25% (9.704 mg), 0.50% (19.407 mg), 0.75% (29.111 mg), 1.00% (38.815 mg) o 1.25% (48.519 mg) de NCL_{ftal}.

Para la síntesis de cada película de nanocompuesto 6 se mezclan 2.5 g (5.98×10^{-3} mol) de PCL-diol; la respectiva cantidad de NCL_{ftal} antes mencionada, y 10 mL de 1,2 dicloroetano como disolvente en un matraz de fondo redondo de 25 mL. Una vez obtenida la mezcla homogénea se adicionaron 1.3292 g (5.98×10^{-3} mol) de diisocianato de isoforona y 24.226 mg (5.98×10^{-5} mol) de 2-etilhexanoato de estaño (II) [en relación 1:100 moles respecto a la PCL-diol] la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 4 horas. Al terminar se adicionaron 52.295 mg (0.9×10^{-3} mol) de HMDA gota a gota en la reacción en las mismas condiciones y se adicionó 1,2 dicloroetano hasta el aforo para seguir reacción durante otras dos horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla de reacción se vertió en un molde de teflón para obtener la película de nanocompuesto de PU por el método de solvent casting, esperando a disolvente se evapore.

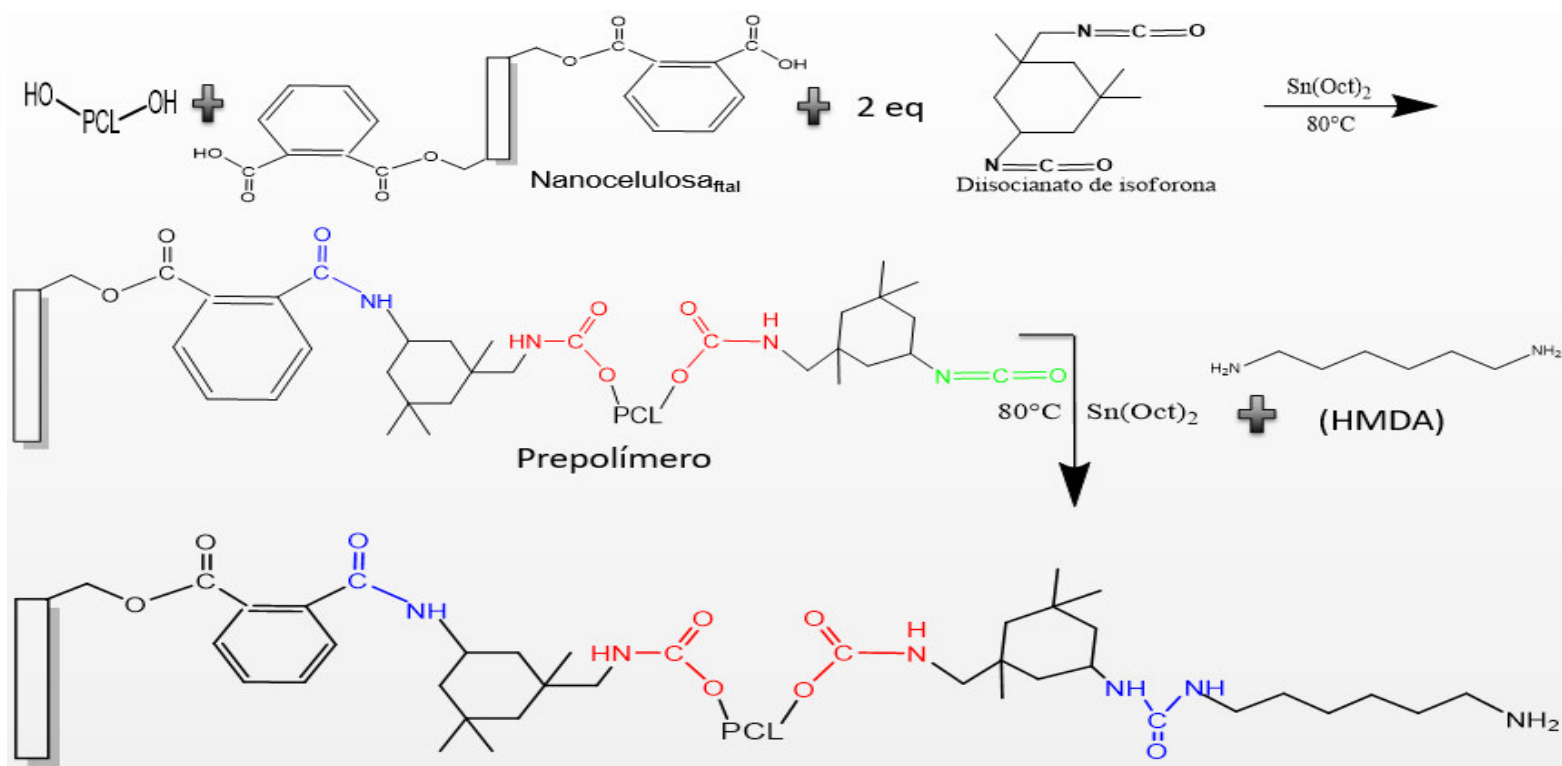


Figura 36. Síntesis para obtener nanocompuesto 6 de NCL_{ftal} y poliéster uretanos ruta de 2 pasos con extendedor de cadena (HMDA).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espectroscopia Infrarroja

En la figura 37 podemos observar el espectro del diisocianato utilizado para la obtención del poliuretano el cual muestra una señal característica en 2250 cm^{-1} del grupo isocianato, la cual cuando realicemos la polimerización de los poliuretanos y nanocompuestos esta señal debe desaparecer para ser un indicativo claro que la reacción se llevó a cabo con éxito al reaccionar el diisocianato de isofozona. A 1480 cm^{-1} , se presentan bandas características de las vibraciones de flexión de los enlaces del grupo CH_2 , 1375 cm^{-1} las vibraciones de flexión simétrica de los metilos. A los 2699 y 2938 cm^{-1} se observa el pico característico de vibraciones de estiramiento de CH_3 y CH_2 de los metilos y metilenos, las bandas entre los 500 y 665 cm^{-1} pertenecientes a enlaces C-H de tipo rocking.

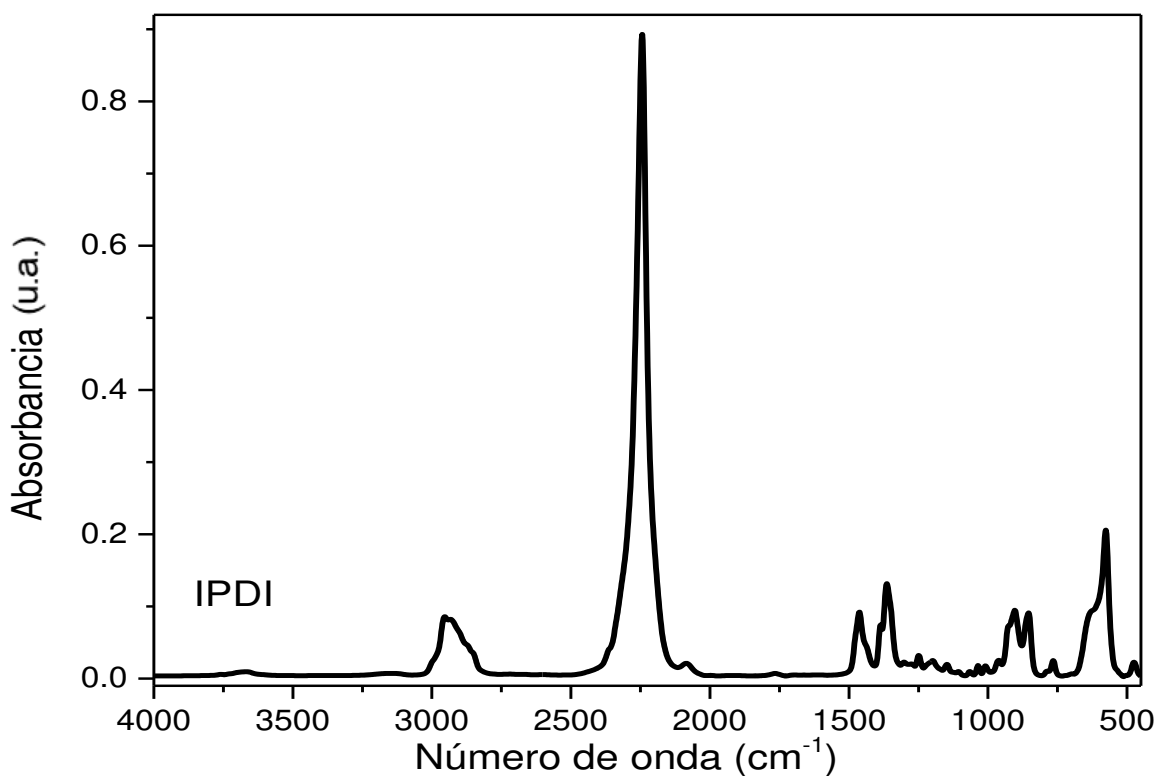


Figura 37. Espectro IR del diisocianato de isofozona.

En la figura 38 observamos el espectro el PCL-diol que se obtiene de la polimerización por apertura por anillo a partir de la YLL, donde se observa a 1726 cm^{-1} se muestra la absorción de estiramiento del éster carboxílico; la cual usaremos como referencia para observar las interacciones intermoleculares que se generan en los poliuretanos y los nanocompuestos. A 1480 cm^{-1} , se presentan bandas

características de las vibraciones de flexión de los enlaces CH_2 , a 1375 cm^{-1} las vibraciones de flexión simétrica de los metilos. A los 2699 y 2938 cm^{-1} se observan las señales características de vibraciones de estiramiento CH_3 y CH_2 de los metilos y metilenos, las bandas entre los 500 y 665 cm^{-1} se deben a vibraciones de enlaces C-H de tipo rocking. En 3437 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H, la banda de 1034 cm^{-1} es la vibración de estiramiento del alcohol primario. A 1003 y 1158 cm^{-1} se atribuyeron a vibraciones de estiramiento C-O y de las vibraciones asimétricas de C-O-C, respectivamente.

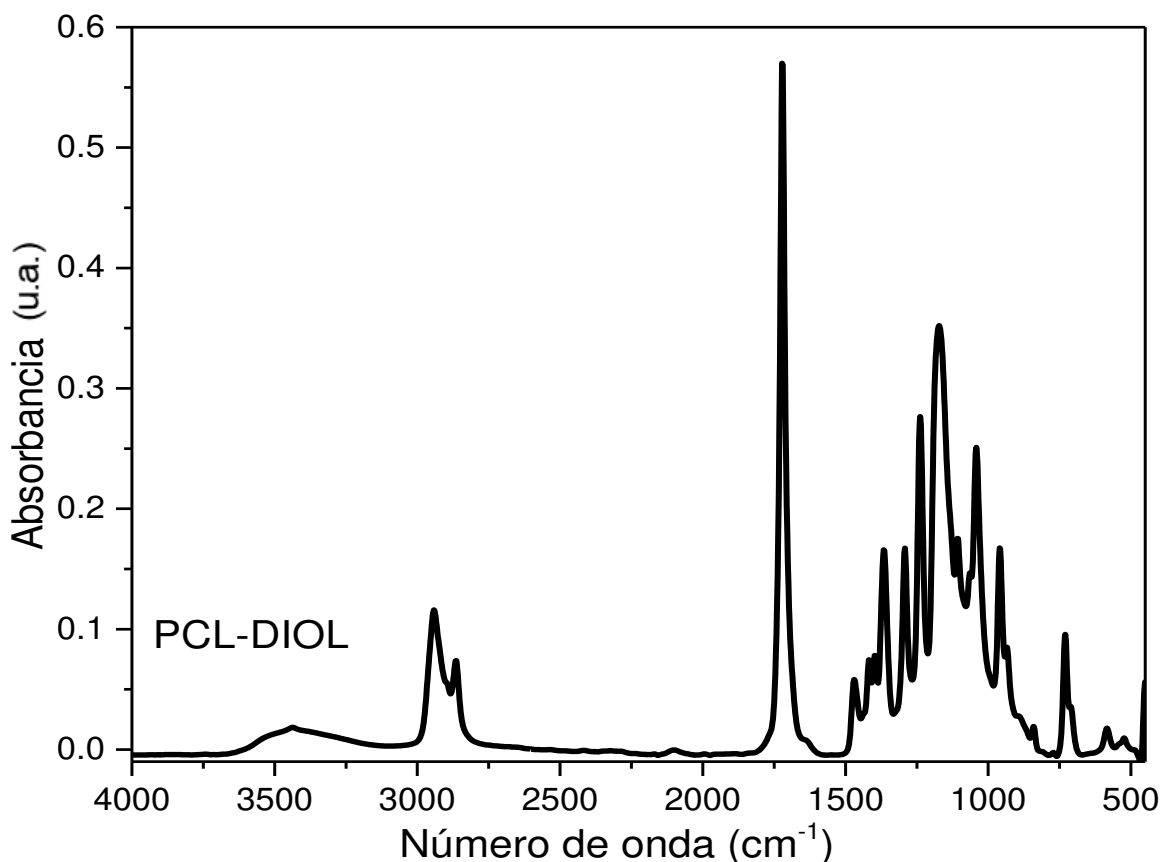


Figura 38. Espectro IR del diol de policaprolactona.

En la figura 39 se presenta el espectro de los poliuretanos obtenidos por polimerización *in situ* por el método de a) método de un paso, y método de 2 pasos con extendedores de cadena b) EDA y c) HMDA. Se muestran a), b) y c) con bandas muy similares entre los 500 y 665 cm^{-1} pertenecientes a vibraciones de enlaces C-H de tipo rocking, los picos a 1029 cm^{-1} y 1052 cm^{-1} son representativos de enlaces de estiramiento C-C, las bandas a 1106 cm^{-1} y 1159 cm^{-1} se atribuyeron a vibraciones de estiramiento C-O y C-H y a los movimientos asimétricos de C-O-C. La banda a 1428 cm^{-1} , se presentan bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces CH_2 . A 2699 cm^{-1} y 2938 cm^{-1} se observan los picos característicos de vibraciones de estiramiento CH_3 y CH_2 de los metilos y metilenos;

en el espectro de c) podemos observar un incremento en la intensidad de la señal del carbonilo a 1726 cm^{-1} , del mismo modo se observa un ligero incremento en el espectro del b) lo que nos sugiere que al adicionar extendedores de cadena flexibles se benefician las interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrogeno entre grupos funcionales uretano. Finalmente a 3329 cm^{-1} se muestran los picos característicos de las vibraciones de tensión de los grupos O-H y a 3313 cm^{-1} el estiramiento libre del grupo N-H conjunto con la señal secundaria de torsión del enlace N-H en 1640 cm^{-1} .

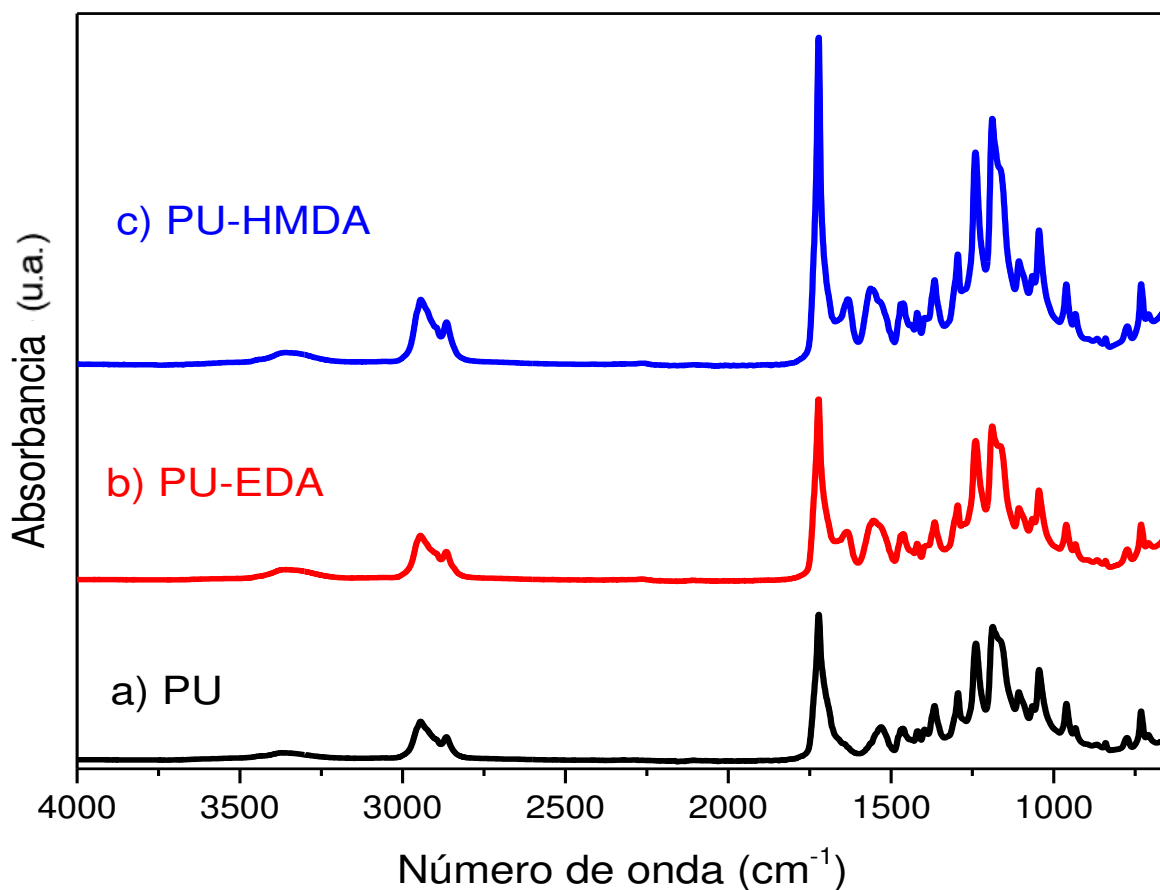


Figura 39. Espectros IR de PU sin refuerzo sintetizados por **a)** método de un paso, y método de 2 pasos con extendedores de cadena **b)** EDA y **c)** HMDA.

En la figura 40 se presentan los espectros IR correspondientes a: a) celulosa, b) nanocelulosa, c) nanocelulosa modificada con grupos ácidos carboxílicos aromáticos y d) nanocelulosa modificada con grupos ácidos carboxílicos alifáticos. En el espectro se detectaron bandas entre los 500 y 665 cm^{-1} pertenecientes a enlaces C-H de tipo rocking. Los picos a 1029 y 1052 cm^{-1} son vibraciones de tensión en enlaces C-C, a 1106 y 1159 cm^{-1} se detectan bandas a vibraciones de estiramiento C-O y C-H del esqueleto del anillo piranosa y a los movimientos asimétricos de C-O-C en el enlace β -glucosídico. La banda a 1315 cm^{-1} se atribuye

a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los anillos en polisacáridos. A 1428 cm^{-1} se presentan bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces CH_2 . En 1050 y 1100 cm^{-1} se presentan picos de los estiramientos de alcoholes primarios y secundarios respectivamente, en 2699 cm^{-1} se observa el pico característico de vibraciones de estiramiento en enlaces C-H y CH_2 , y finalmente a los 3329 cm^{-1} se muestran los picos característicos de las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H intramoleculares para todas los materiales de celulosa observando un decrecimiento al pasar a nanocelulosa pero un aumento al realizar la funcionalización de la nanocelulosa junto con un crecimiento en la c) y d) ya que en este rango se agregaron los grupos ácidos carboxílicos que se encuentran en el rango 3500 y 2500 cm^{-1} , como también se muestran un nueva señal en las funcionalizaciones en 1725 cm^{-1} para el estiramiento libre de grupos carbonilos de esteres y ácido carboxílico.

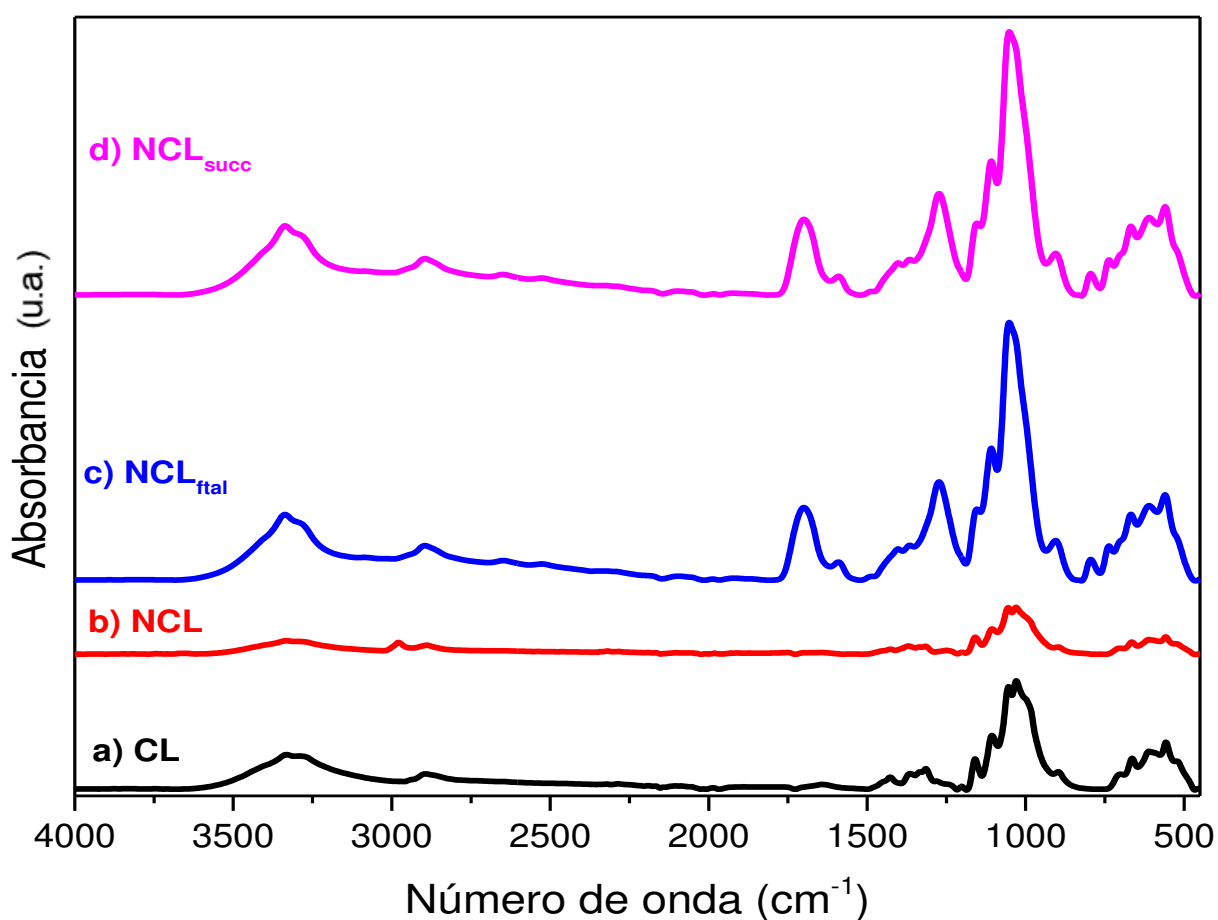


Figura 40. Espectros IR de a) CL (celulosa), b) NCL (nanocelulosa), c) NCL_{ftal} (nanocelulosa funcionalizada con ácidos carboxílicos aromáticos) y d) NCL_{succ} (nanocelulosa funcionalizada con ácidos carboxílicos alifáticos).

En la figura 41 se presentan los espectros IR correspondientes a) CNT, b) CNT_{succ} , c) $\text{CNT}_{\text{OH-COOH}}$ y d) CNT_{ftal} . Los espectros presentados en esta figura

muestran bandas muy similares entre 1029 y 1052 cm^{-1} debidas a vibraciones de tensión del enlace C-C. Así mismo, a 1106 y 1159 cm^{-1} se detectaron bandas debidas a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O y C-H, respectivamente. La banda a 1315 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O. A 1428 cm^{-1} se presentan bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces CH_2 ; en el caso del espectro d) esta señal puede estar traslapada con la banda de estiramiento de los grupos -C=C- en 1475 y 1600 cm^{-1} de los grupos aromáticos. En 2699 cm^{-1} se observa el pico característico de vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H y CH_2 , y finalmente a los 3329 cm^{-1} se muestran los picos característicos de las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H intramoleculares para todos los materiales de CNT y sus funcionalizados. Los espectros IR de los CNT típicamente no presentan este pico pero puede considerarse que se debe a la incorporación de los grupos hidroxilos al utilizar una solución de etanol/argón en el método de preparación por CVD [58]; lo que quiere decir que se acoplaron grupos hidroxilo al no realizar una purificación exitosa de los CNT. También se observan en este rango los grupos COOH y OH que se encuentran en el rango 3500 y 3000 cm^{-1} , como también se muestran una nueva señal en los CNT funcionalizados en 1725 cm^{-1} debido al estiramiento libre de grupos ésteres presentados en los espectros b) y d). En 1050 cm^{-1} se presenta la señal de estiramiento en el alcohol primario detectado en el espectro c), en 1334, 1563 y 2658 cm^{-1} , que corresponden a la banda de desorden en la estructura de los MWCNTs debida a la vibración en el plano del enlace C – C o el movimiento en la dirección opuesta del enlace simple carbono-carbono de dos vecinos en una hoja de grafeno.

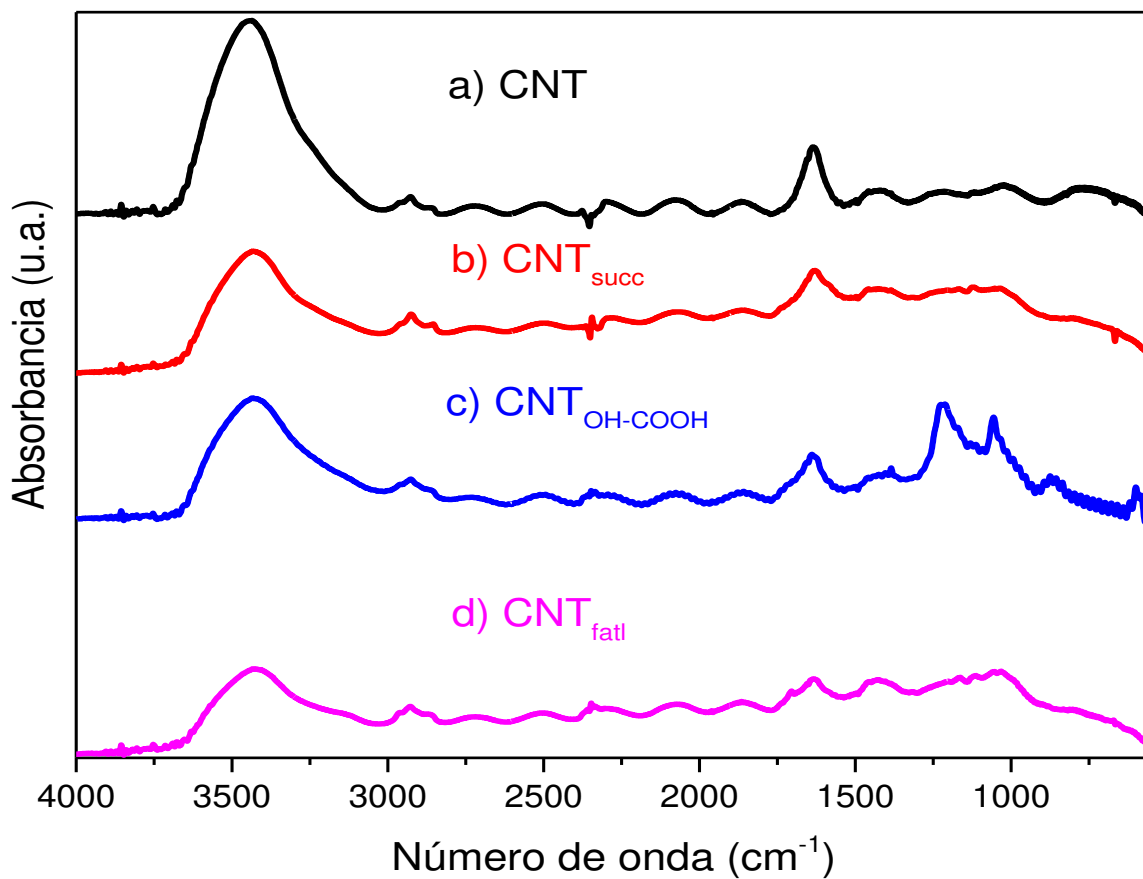


Figura 41. Espectros IR de a) CNT (Nanotubos de carbonos de pared múltiple), b) CNT_{succ} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos alifáticos), c) CNT_{OH-COOH} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos y d) CNT_{fatI} (Nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos aromáticos).

En la figura 42 se presentan los espectros IR correspondientes al nanocompuesto 2 de la ruta sintética de dos pasos con EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% de NCL, b) 0.50% de NCL, c) 0.75% de NCL, d) 1.00% de NCL y e) 1.25% de NCL. Estos espectros muestran bandas muy similares entre los 500 y 665 cm^{-1} pertenecientes a enlaces C-H de tipo rocking, los picos a 1029 y 1052 cm^{-1} son representativos de vibraciones de estiramiento de enlaces C-C, a 1106 y 1159 cm^{-1} se detectaron bandas atribuidas a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O y C-H del esqueleto del anillo piranosa y a los movimientos asimétricos de C-O-C en el enlace β -glucosídico. La banda a 1315 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los anillos en polisacáridos. A 1428 cm^{-1} se presentan bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces CH_2 . A los 2699 y 2938 cm^{-1} se observa el pico característico de vibraciones de enlaces C-H y CH_2 de los metilos y metilenos. Así podemos observar un incremento en la señal del poliuretano de dos pasos con el extendedor de cadena de EDA como era de esperarse al ser adicionado en la cadena polimérica, como

también en la señal del estiramiento del carbonilo C=O en 1726 cm^{-1} se nota un aumento en la intensidad de la señal en c) ya que contiene un mayor cantidad de interacciones de puentes de hidrógeno en el nanocompuesto 2 y finalmente a los 3329 cm^{-1} se muestran los picos característicos de las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H y 3313 cm^{-1} el estiramiento libre de N-H y una señal secundaria de torsión del enlace N-H en 1640 cm^{-1} .

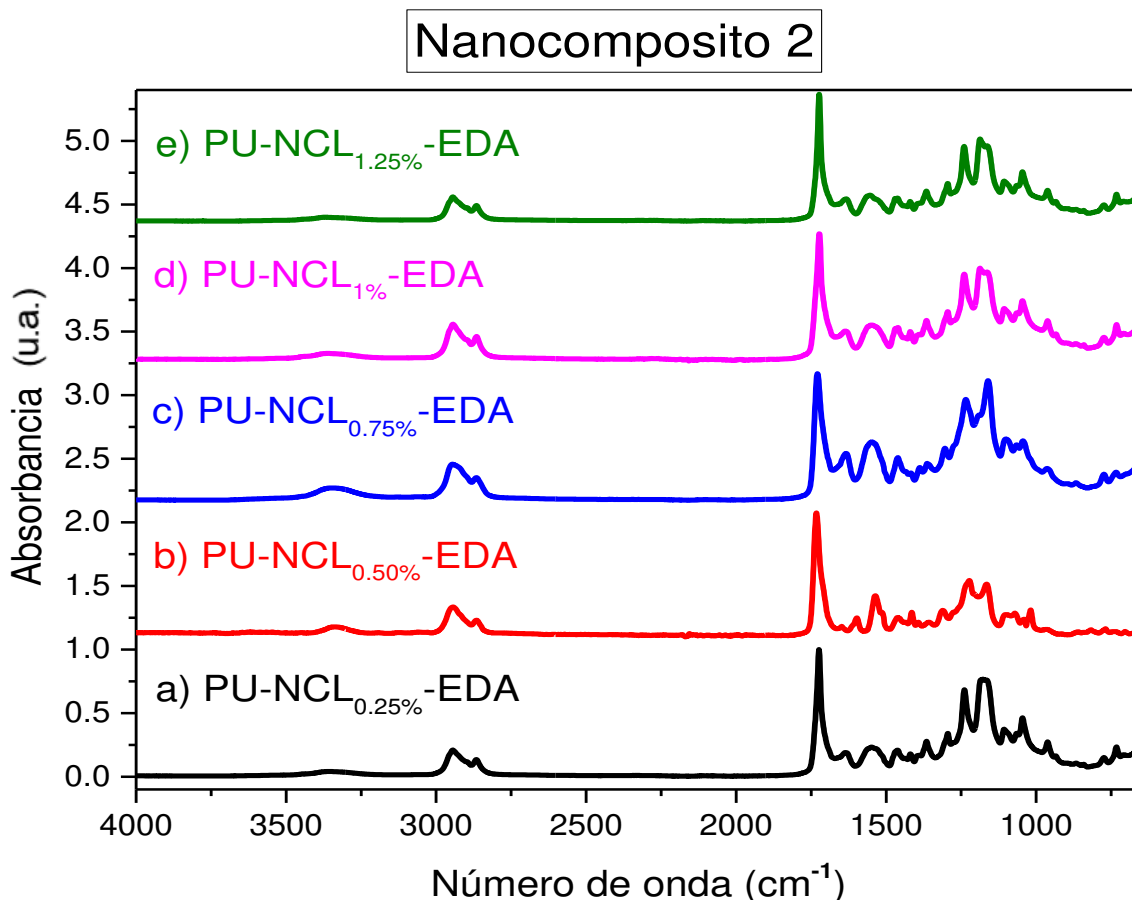


Figura 42. Espectro IR de nanocompuesto 2 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena y a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.

En la figura 43 se presentan los espectros IR correspondientes al nanocompuesto 15 de la ruta sintética de dos pasos con HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% de CNT_{ftal}, b) 0.50% de CNT_{ftal}, c) 0.75% de CNT_{ftal} y d) 1.00% de CNT_{ftal}. Los espectros presentados en esta figura aparecen bandas muy similares así, en 1029 y 1052 cm^{-1} se detectaron bandas debidas a la vibración de estiramiento de enlaces de tensión C-C, a 1106 y 1159 cm^{-1} se detectaron bandas debidas a vibraciones de estiramiento C-O y C-H. La banda a 1315 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O. A 1428 cm^{-1} se presentan

bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces CH₂. En 2699 cm⁻¹ se observa el pico característico de vibraciones de estiramiento de enlaces C-H y CH₂ podemos observar un incremento en banda debida a la vibración de los grupos carbonilos por la ruta de dos pasos con el extendedor de cadena de HMDA, como era de esperarse al ser adicionado en la cadena polimérica. La señal del estiramiento del carbonilo C=O en 1726 cm⁻¹ muestra un aumento por la señal en b) ya que contiene un mayor cantidad de interacciones de puentes de hidrógeno en el nanocomposito 15, y finalmente a los 3329 cm⁻¹ se muestran los picos característicos de las vibraciones de tensión de los grupos O-H intramoleculares para todos los materiales de CNT con y sin funcionalizar. En el intervalo entre 3500 y 3200 cm⁻¹ se observan bandas debidas a vibraciones de los grupos ácidos carboxílicos, a 3313 cm⁻¹ la banda debida el estiramiento libre de N-H, además la señal secundaria de torsión del enlace N-H se observa a 1640 cm⁻¹.

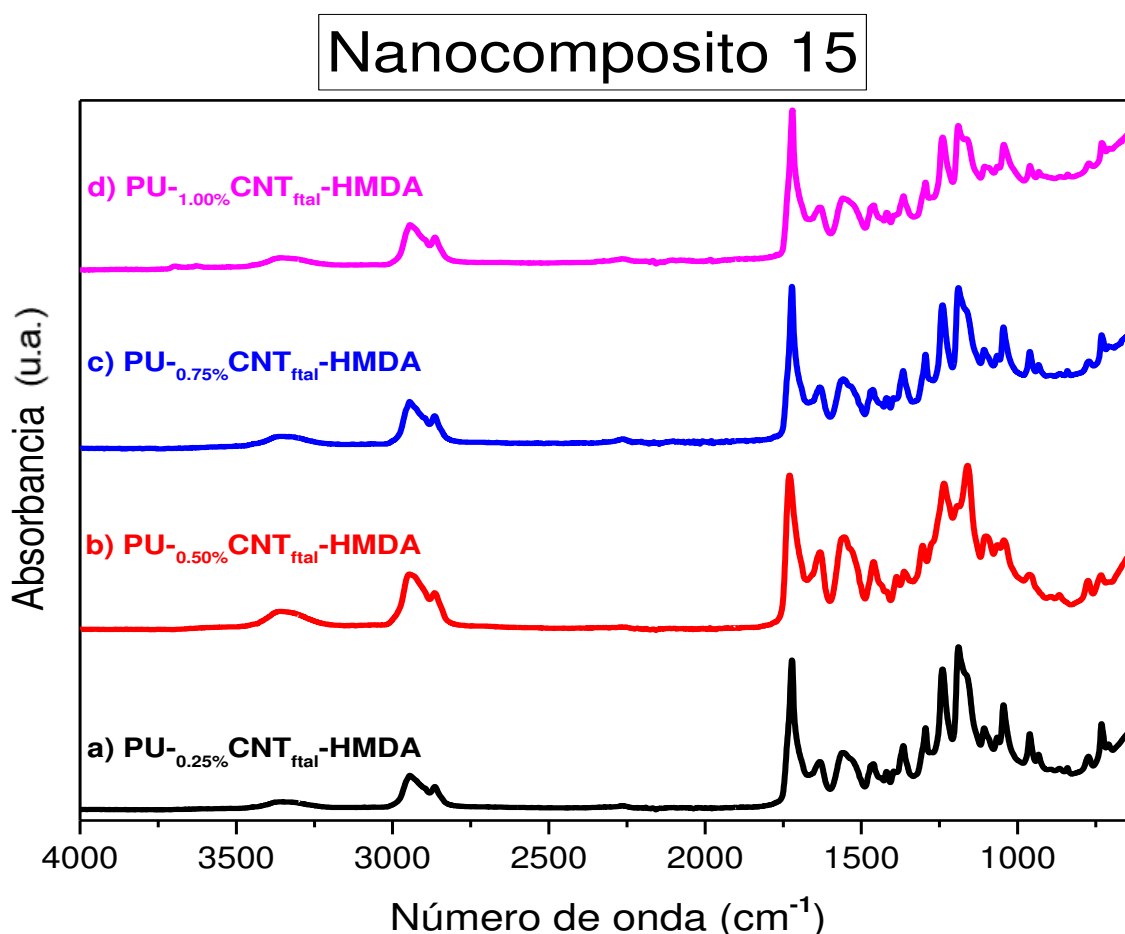


Figura 43. Espectro de nanocompuesto 15 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena y a) 0.25% en peso de CNT_{ftal}, b) 0.50% en peso de CNT_{ftal}, c) 0.75% en peso de CNT_{ftal} y d) 1.00% en peso de CNT_{ftal}.

La caracterización mediante espectroscopia infrarrojo fue muy útil para determinar el grado de grupos carbonilo que participan en la formación de puentes de hidrógeno en las películas de poliuretanos y nanocompuestos sintetizados. Podemos determinar las interacciones de tipo puente de hidrógeno presentes en el sistema poliuretano calculando el índice R en la región del espectro perteneciente a los grupos carbonilo [57]; como se presenta en la figura 44 el índice R se obtiene mediante la relación de la intensidad de la banda característica de los uretanos libres a 1697 cm^{-1} entre la intensidad de la banda correspondiente a los uretanos asociados a 1722 cm^{-1} .

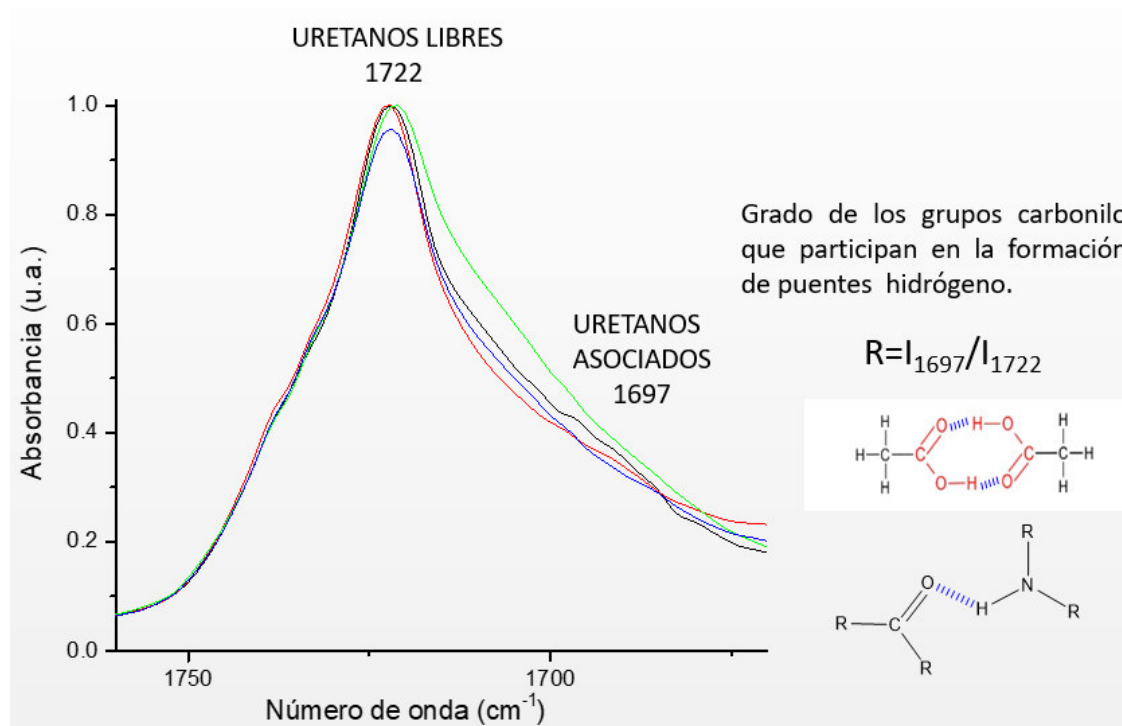


Figura 44. Espectro de Nanocompuesto 15 en el rango de los uretanos libres y uretanos asociados.

Para conocer la intensidad de las bandas correspondientes de los uretanos libres y uretanos asociados es necesario llevar a cabo la deconvolución (Figura 45) de la banda del grupo carbonilo en el intervalo de 2000 a 1600 cm^{-1} para asegurar una buena resolución, se toman 3 picos dentro de la deconvolución y se utiliza un ajuste de tipo Lorentz utilizando el software Origin. Los dos picos que utilizaremos para la determinar del índice R son el correspondiente a los uretanos asociados que se encuentra en el intervalo de 1680 a 1710 cm^{-1} y de los uretanos libres en el intervalo de 1711 a 1730 cm^{-1} [58]. La selección de los picos y los cálculos de las áreas de los picos como medida de la intensidad espectral se realizaron mediante el ajuste de pico de máxima verosimilitud, y todos los datos se ajustaron con valores de r^2 superiores a 0,99.

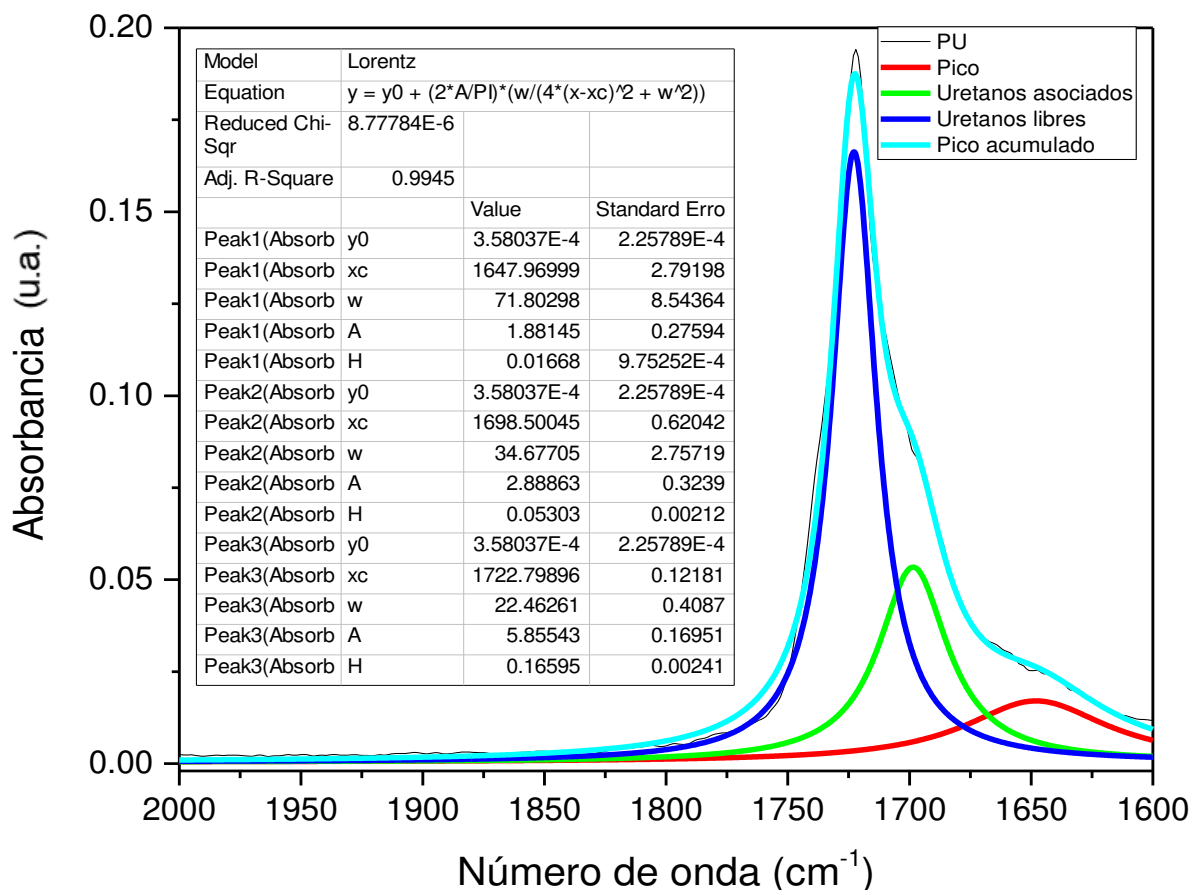


Figura 45. Deconvolución del poliuretano en un rango de 2000 a 1600 cm^{-1} .

Una vez determinado el índice R podemos calcular el grado de separación de fase (DPS) y el grado de mezclado de fase (DPM) con las ecuaciones que se presentan en la figura 46. El grado de separación de fase es el grado de enlace entre los segmentos duros; en el caso del poliuretano este segmento duro es el diisocianato de isoforona y/o el extendedor de cadena (EDA o HMDA). El grado de mezclado de fase; es el grado de enlace entre el segmento duro y el segmento blando, tomando en cuenta el diol de policaprolactona como segmento blando [58].

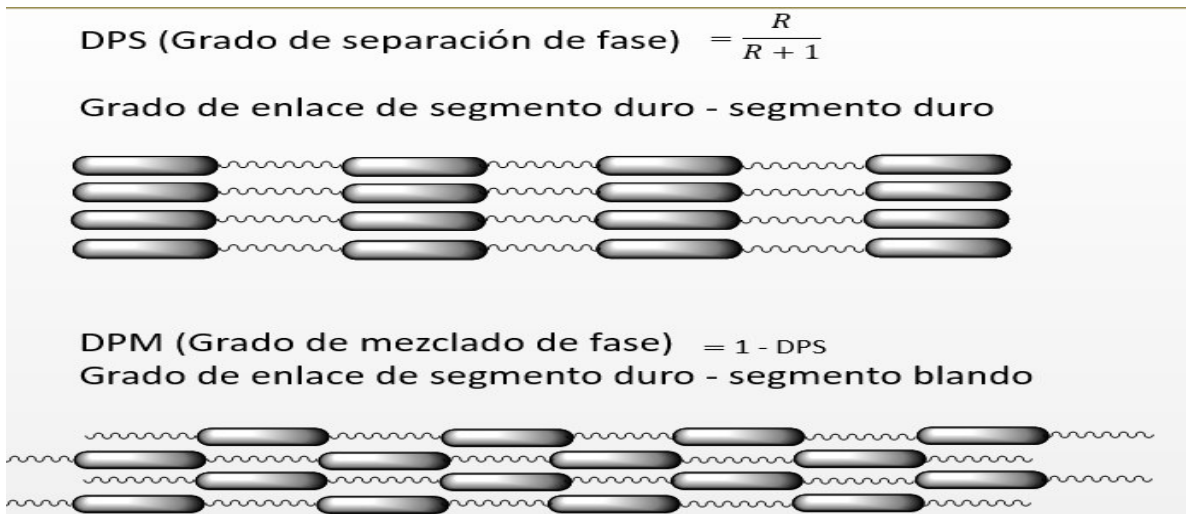


Figura 46. Obtención de DPS y DPM.

De la figura 46 podemos decir que las interacciones moleculares pueden modificarse mediante la inserción de nanopartículas y/o espaciadores flexibles afectando o beneficiando las interacciones moleculares de tipo puente de hidrógeno; como sabemos este tipo de interacciones son muy importantes en los poliuretanos ya que son las responsables de la estabilidad y propiedades de resistencia de estos materiales.

Entre los primeros sistemas sintetizados a estudiar (Tabla 2) se encuentran el poliuretano sin refuerzo (PU) que será nuestro material de referencia y 9 diferentes nanocompuestos a base de poliuretano reforzados con NCL; a todos los nanocompuestos se les dispersó diferentes porcentajes de NCL (0.25, 0.5, 0.75, 1.0 o 1.25 %) modificada o sin modificar. Al nanocomposito 1 se le dispersó NCL sin funcionalizar (síntesis de un paso), a los nanocompositos 2 y 3 se les dispersó NCL sin funcionalizar y se les agregó extendedor de cadena EDA y HMDA respectivamente (síntesis de dos pasos). Al nanocomposito 4 se le dispersó NCL_{ftal} (síntesis de un paso), a los nanocompositos 5 y 6 se les dispersó NCL_{ftal} y se les agregó extendedor de cadena EDA y HMDA correspondientemente (síntesis de dos pasos). Al nanocomposito 7 se le dispersó NCL_{succ} (síntesis de un paso), a los nanocompositos 8 y 9 se les dispersó NCL_{succ} y se les agregó extendedor de cadena EDA y HMDA respectivamente (síntesis de dos pasos).

En la tabla 2 se muestran los diferentes valores de Índice R, DPS y DPM de los Nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal}, como observamos para cada nanocompuesto se tienen 5 diferentes muestras debido a los diferentes porcentajes de nanopartículas dispersadas. En color azul se indican las muestras que presentan el mayor índice R, el mayor grado de separación de fase y el menor mezclado de

fase de cada uno de los nanocompuestos ya que estos valores indican que las interacciones moleculares son mejores en estas muestras respecto a las demás.

Como podemos observar el porcentaje necesario de NCL dispersada para obtener un nanocompuesto con las mejores interacciones moleculares es diferente en cada caso; por ejemplo el nanocompuesto 1 se necesitó 1.0 % de NCL dispersada para alcanzar el mayor valor de interacciones moleculares y al aumentar el porcentaje a 1.25 % el valor de interacciones moleculares se colapsa; observamos que el nanocompuesto 6 alcanza su valor máximo de interacciones moleculares con 0.25 % de NCL_{ftal} utilizando HMDA como extendedor de cadena; se observa que el nanocompuesto 8 alcanza su valor máximo de interacciones moleculares con 0.25 % de NCL_{succ} utilizando EDA como extendedor de cadena. Es importante determinar cual es la cantidad máxima de nanopartículas que se debe dispersar para obtener un material con las mejores interacciones moleculares ya que muchas veces se afectan las interacciones moleculares al dispersar demasiadas nanopartículas.

Tabla 2. Índice R, DPS y DPM de los Nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} con las rutas sintéticas de un paso y dos pasos con EDA o HMDA.

		Muestra	R	DPS	DPM	
NCL		PU	0.49	0.33	0.67	
		Nanocomposito 1 0.25%	0.55	0.35	0.65	
		Nanocomposito 1 0.50%	0.32	0.24	0.76	
		Nanocomposito 1 0.75%	0.38	0.28	0.72	
		Nanocomposito 1 1.00%	0.74	0.43	0.57	
		Nanocomposito 1 1.25%	0.03	0.03	0.97	
NCL		EDA				
		Nanocomposito 2 NCL 0.25%	1.5 mmol	0.40	0.29	0.71
		Nanocomposito 2 NCL 0.50%	1.5 mmol	0.30	0.23	0.77
		Nanocomposito 2 NCL 0.75%	1.5 mmol	0.83	0.45	0.55
		Nanocomposito 2 NCL 1.00%	1.5 mmol	0.44	0.31	0.69
		Nanocomposito 2 NCL 1.25%	1.5 mmol	0.37	0.27	0.73
NCL		HMDA				
		Nanocomposito 3 NCL 0.25%	0.7 mmol	0.39	0.28	0.72
		Nanocomposito 3 NCL 0.50%	0.7 mmol	0.34	0.25	0.75
		Nanocomposito 3 NCL 0.75%	0.7 mmol	0.31	0.24	0.76
		Nanocomposito 3 NCL 1.00%	0.7 mmol	0.34	0.25	0.75
		Nanocomposito 3 NCL 1.25%	0.7 mmol	0.30	0.23	0.77

		Muestra			R	DPS	DPM
NCL _{ftal}		Nanocomposito 4	0.25%		1.68	0.63	0.37
		Nanocomposito 4	0.50%		1.06	0.51	0.49
		Nanocomposito 4	0.75%		0.63	0.39	0.61
		Nanocomposito 4	1.00%		0.54	0.35	0.65
		Nanocomposito 4	1.25%		0.74	0.43	0.57
EDA							
NCL _{ftal}		Nanocomposito 5	NCL _{ftal} 0.25%	0.90 mmol	0.32	0.24	0.76
		Nanocomposito 5	NCL _{ftal} 0.50%	0.90 mmol	0.32	0.24	0.76
		Nanocomposito 5	NCL _{ftal} 0.75%	0.90 mmol	0.31	0.24	0.76
		Nanocomposito 5	NCL_{ftal} 1.00%	0.90 mmol	0.33	0.25	0.75
		Nanocomposito 5	NCL _{ftal} 1.25%	0.90 mmol	0.30	0.23	0.77
HMDA							
NCL _{ftal}		Nanocomposito 6	NCL_{ftal} 0.25%	0.90 mmol	0.89	0.47	0.53
		Nanocomposito 6	NCL _{ftal} 0.50%	0.90 mmol	0.41	0.29	0.71
		Nanocomposito 6	NCL _{ftal} 0.75%	0.90 mmol	0.38	0.28	0.72
		Nanocomposito 6	NCL _{ftal} 1.00%	0.90 mmol	0.49	0.33	0.67
		Nanocomposito 6	NCL _{ftal} 1.25%	0.90 mmol	0.86	0.46	0.54
		Muestra			R	DPS	DPM
NCL _{succ}		Nanocomposito 7	0.25%		0.55	0.35	0.65
		Nanocomposito 7	0.50%		0.45	0.31	0.69
		Nanocomposito 7	0.75%		0.51	0.34	0.66
		Nanocomposito 7	1.00%		0.52	0.34	0.66
		Nanocomposito 7	1.25%		0.36	0.26	0.74
EDA							
NCL _{succ}		Nanocomposito 8	NCL_{succ} 0.25%	1.6 mmol	0.70	0.41	0.59
		Nanocomposito 8	NCL _{succ} 0.50%	1.6 mmol	0.43	0.30	0.70
		Nanocomposito 8	NCL _{succ} 0.75%	1.6 mmol	0.40	0.29	0.71
		Nanocomposito 8	NCL _{succ} 1.00%	1.6 mmol	0.61	0.38	0.62
		Nanocomposito 8	NCL _{succ} 1.25%	1.6 mmol	0.65	0.39	0.61
HMDA							
NCL _{succ}		Nanocomposito 9	NCL _{succ} 0.25%	1.6 mmol	0.32	0.24	0.76
		Nanocomposito 9	NCL_{succ} 0.50%	1.6 mmol	0.36	0.26	0.74
		Nanocomposito 9	NCL _{succ} 0.75%	1.6 mmol	0.32	0.24	0.76
		Nanocomposito 9	NCL _{succ} 1.00%	1.6 mmol	0.34	0.25	0.75
		Nanocomposito 9	NCL _{succ} 1.25%	1.6 mmol	0.30	0.23	0.77

La finalidad de dispersar NCL sin modificar y modificada es la de observar el efecto que tienen los grupos funcionales aromáticos (NCL_{ftal}) y alifáticos (NCL_{succ}) en las interacciones de puente de hidrógeno, en general observamos que los grupos funcionales alifáticos benefician las interacciones moleculares mientras que los grupos aromáticos las afectan.

Los nanocompuestos que presentaron las mejores características de interacciones moleculares marcadas en color azul en la tabla 2 que muestran el mayor índice R del nanocompuesto, se caracterizaron por DSC y por propiedades de tracción al mostrar mayores interacciones de puentes de hidrógeno en el grupo carbonilo; hubo una excepción con el nanocompuesto 4 debido a que la película era muy quebradiza y no se formó completamente por lo que se consideró una película con buen índice R y que formó una película completa.

En la tabla 3 se observan los Índices R, DPS y DPM de los nanocompuestos de $CNT_{OH-COOH}$, CNT_{succ} y CNT_{ftal} . Observamos los valores para el poliuretano sin refuerzo (PU) como material de referencia y 9 diferentes nanocompuestos a base de poliuretano reforzados con CNT; a todos los nanocompuestos se les dispersó diferentes porcentajes de CNT modificados 0.25, 0.5, 0.75 o 1.0 %. Al nanocompuesto 10 se le dispersó $CNT_{OH-COOH}$ (síntesis de un paso), a los nanocompuestos 11 y 12 se les dispersó $CNT_{OH-COOH}$ y se les agregó extendedor de cadena EDA y HMDA, respectivamente (síntesis de dos pasos). Al nanocomposito 13 se le dispersó CNT_{ftal} (síntesis de un paso), a los nanocompositos 14 y 15 se les dispersó CNT_{ftal} y se les agregó el extendedor de cadena EDA y HMDA correspondientemente (síntesis de dos pasos). Al nanocomposito 16 se le dispersó CNT_{succ} (síntesis de un paso), a los nanocompositos 17 y 18 se les dispersó CNT_{succ} y se les agregó extendedor de cadena EDA y HMDA respectivamente (síntesis de dos pasos).

De igual manera los nanocompositos marcados en color azul muestran el mayor valor de índice R para cada uno de los nanocompositos sintetizados, lo que indica que en éstos se tienen más interacciones moleculares de tipo puente de hidrógeno. Para los nanocompositos con $CNT_{OH-COOH}$ observamos que para los nanocompositos 10 y 11 se alcanzó el máximo valor de índice R con una dispersión de 0.5 % pero el índice R es mayor en el nanocomposito 11 lo que nos indica que al adicionar espaciador flexible de EDA se beneficia más las interacciones moleculares; si comparamos el valor de índice R del nanocomposito 12 con la misma dispersión de 0.5% observamos que el valor de índice $R=0.35$ por lo que podemos decir que el insertar un espaciador flexible más largo afecta las interacciones moleculares en el poliuretano. Para explicar el efecto que tiene el grupo aromático en las interacciones moleculares observamos el índice R de los

nanocompositos con CNT_{ftal} y vemos que el nanocomposito 15 es el que presenta el máximo valor de índice R=1.06 con una dispersión de 0.5%, si comparamos este valor con el mayor valor de índice R del nanocomposito 14 vemos que éste presenta un valor de R=0.98 pero con una dispersión de 1.0% lo que nos indica que en este caso la presencia de un grupo aromático junto con el espaciador flexible de HMDA nos beneficia las interacciones moleculares. Del mismo modo para ver el efecto de los grupos alifáticos en las interacciones moleculares de los nanocompuestos con CNT_{succ} observamos que el nanocompuesto 18 es el que presenta el máximo R=0.87 con un 0.25% de dispersión mientras que en el nanocompuesto 17 presenta un R=0.81 con 0.75% de dispersión, esto nos indica que los grupos alifáticos aunado al espaciador flexible benefician las interacciones moleculares entre cadenas polimericas de poliuretano.

Tabla 3. Índice R, DPS y DPM de los Nanocompuestos de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} con las rutas sintéticas de un paso y dos pasos con EDA o HMDA.

		Muestra		R	DPS	DPM
CNT _{OH-COOH}		PU		0.49	0.33	0.67
		Nanocomposito 10	0.25%	0.54	0.35	0.65
		Nanocomposito 10	0.50%	0.61	0.38	0.62
		Nanocomposito 10	0.75%	0.51	0.34	0.66
		Nanocomposito 10	1.00%	0.46	0.32	0.68
		Nanocomposito 10	1.25%	0.58	0.37	0.63
EDA						
CNT _{OH-COOH}		Nanocomposito 11	CNT 0.25% 1.2 mmol	0.34	0.25	0.75
		Nanocomposito 11	CNT 0.50% 1.2 mmol	0.80	0.44	0.56
		Nanocomposito 11	CNT 0.75% 1.2 mmol	0.37	0.27	0.73
		Nanocomposito 11	CNT 1.00% 1.2 mmol	0.39	0.28	0.72
HMDA						
CNT _{OH-COOH}		Nanocomposito 12	CNT 0.25% 1.4 mmol	0.35	0.26	0.74
		Nanocomposito 12	CNT 0.50% 1.4 mmol	0.35	0.26	0.74
		Nanocomposito 12	CNT 0.75% 1.4 mmol	0.83	0.45	0.55
		Nanocomposito 12	CNT 1.00% 1.4 mmol	0.96	0.49	0.51

		Muestra			R	DPS	DPM
CNT _{ftal}		Nanocomposito 13	0.25%		0.59	0.37	0.63
		Nanocomposito 13	0.50%		0.46	0.32	0.68
		Nanocomposito 13	0.75%		0.31	0.24	0.76
		Nanocomposito 13	1.00%		0.51	0.34	0.66
EDA							
CNT _{ftal}		Nanocomposito 14	CNT _{ftal} 0.25%	1.2 mmol	0.88	0.47	0.53
		Nanocomposito 14	CNT _{ftal} 0.50%	1.2 mmol	0.33	0.25	0.75
		Nanocomposito 14	CNT _{ftal} 0.75%	1.2 mmol	0.36	0.26	0.74
		Nanocomposito 14	CNT_{ftal} 1.00%	1.2 mmol	0.98	0.49	0.51
HMDA							
CNT _{ftal}		Nanocomposito 15	CNT _{ftal} 0.25%	1.4 mmol	0.41	0.29	0.71
		Nanocomposito 15	CNT_{ftal} 0.50%	1.4 mmol	1.06	0.51	0.49
		Nanocomposito 15	CNT _{ftal} 0.75%	1.4 mmol	0.52	0.34	0.66
		Nanocomposito 15	CNT _{ftal} 1.00%	1.4 mmol	0.51	0.34	0.66
		Muestra			R	DPS	DPM
CNT _{succ}		Nanocomposito 16	0.25%		0.56	0.36	0.64
		Nanocomposito 16	0.50%		0.55	0.35	0.65
		Nanocomposito 16	0.75%		0.77	0.44	0.56
		Nanocomposito 16	1.00%		0.56	0.36	0.64
EDA							
CNT _{succ}		Nanocomposito 17	CNT _{succ} 0.25%	1.2 mmol	0.39	0.28	0.72
		Nanocomposito 17	CNT _{succ} 0.50%	1.2 mmol	0.80	0.44	0.56
		Nanocomposito 17	CNT_{succ} 0.75%	1.2 mmol	0.81	0.45	0.55
		Nanocomposito 17	CNT _{succ} 1.00%	1.2 mmol	0.39	0.28	0.72
HMDA							
CNT _{succ}		Nanocomposito 18	CNT_{succ} 0.25%	1.4 mmo	0.87	0.47	0.53
		Nanocomposito 18	CNT _{succ} 0.50%	1.4 mmol	0.52	0.34	0.66
		Nanocomposito 18	CNT _{succ} 0.75%	1.4 mmol	0.82	0.45	0.55
		Nanocomposito 18	CNT _{succ} 1.00%	1.4 mmol	0.54	0.35	0.65

Las películas de nanocompuestos marcadas en color azul en la Tabla 3 fueron las que se caracterizaron por DSC y se les hicieron pruebas de propiedades de tracción al mostrar mayores interacciones de tipo puente de hidrógeno en el grupo carbonilo.

4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido DSC se utilizó para estudiar las propiedades térmicas de los nanocompuestos sintetizados. En la figura 47 se muestran los termogramas de los nanocompuestos de nanocelulosa y los poliuretano obtenidos de la ruta sintética de un paso, en el primer calentamiento se observa el punto de fusión de la PCL en el intervalo de temperatura de 50 a 60°C. Podemos observar que la temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue menor (51.2°C) que en los nanocompuestos con refuerzo. Un ligero aumento en la temperatura de fusión de la PCL en los nanocompuestos PU-NCL1%, PU-NCL_{ftal}1.25%, PU-NCL_{succ}0.25% se puede atribuir a que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente; podemos observar que el nanocompuesto PU-NCL_{ftal}1.25% con grupos funcionales aromáticos presenta la mayor temperatura de fusión de la PCL sugiriendo que las interacciones moleculares entre grupos aromáticos infieren una mayor estabilidad estructural.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno, no presenta ningún tipo de transición térmica; mientras que los nanocompuestos PU-NCL1%, PU-NCL_{ftal}1.25%, PU-NCL_{succ}0.25% si muestran unas pequeñas entalpías de cristalización lo que indica que la inserción de nanopartículas de NCL benefician la formación de estructuras cristalinas aunque en baja magnitud; en la tabla 4 observamos que el nanocompuesto PU-NCL1% es el que presenta una mayor entalpía de cristalización.

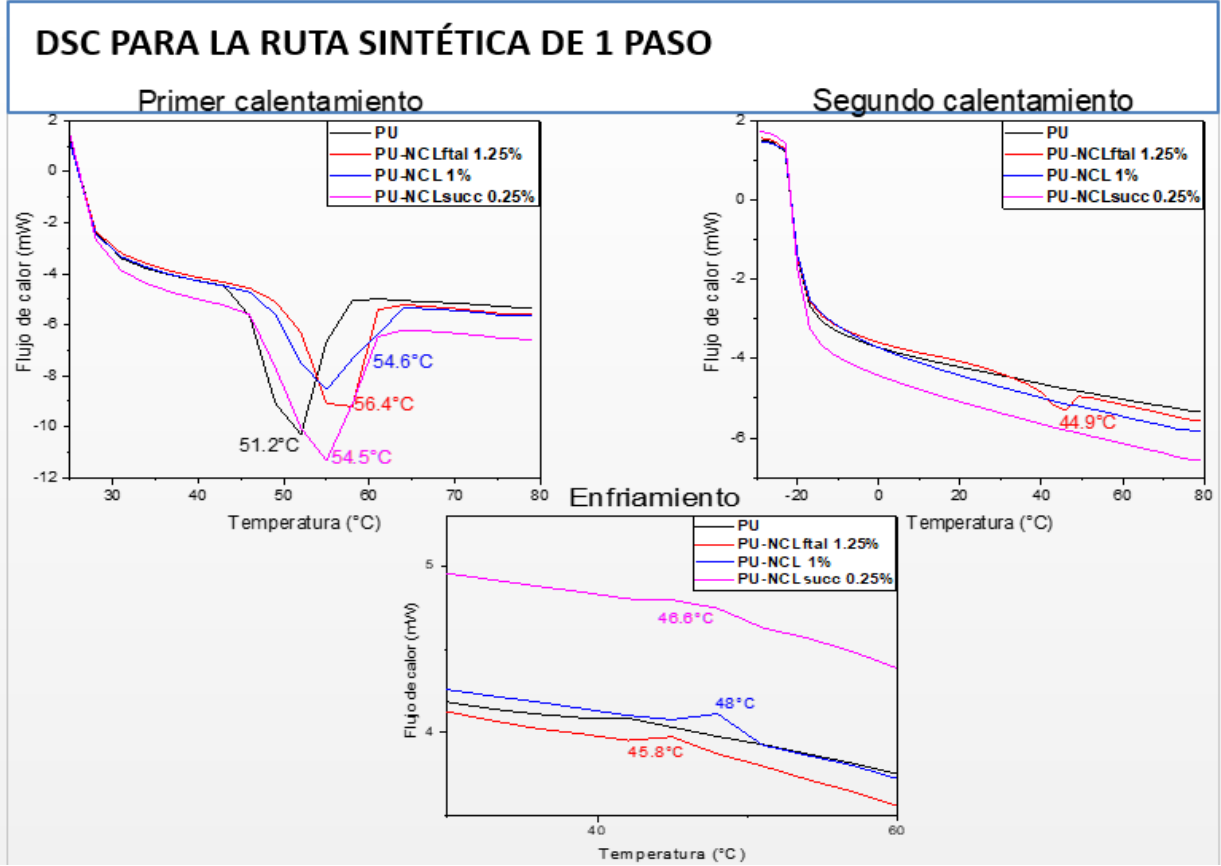


Figura 47. Termogramas DSC para la ruta sintética de los nanocompuestos de Nanocelulosa y poliuretano.

En el segundo calentamiento observamos que solo el nanocompuesto PU-NCL_{ftal}1.25%, muestra una transición correspondiente a la temperatura de fusión de la PCL esto debido a la presencia de los grupos aromáticos. Es importante mencionar que los demás nanocompuestos NCL1%, PU-NCL_{succ}0.25% y el PU son sistemas que tienen en su estructura grupos totalmente alifáticos lo que conlleva a obtener sistemas poliméricos amorfos, que no muestran la temperatura de fusión de la PCL en el segundo calentamiento. Los demás termogramas de DSC se encuentran en el anexo y sus resultados se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de los termogramas realizados a los nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.

Muestra	1er Calentamiento P.f. (°C)	Entalpía de fusión (mJ)	Enfriamiento T. de cristalización (°C)	Entalpía de cristalización (mJ)	2do Calentamiento P.f. (°C)	Entalpía de fusión (mJ)
PU	51.2	-234.49	-----	-----	-----	-----

PU-NCL 1.00%	54.6	-197.21	48	3.07	-----	-----
PU-NCL _{succ} 0.25%	54.5	-294.51	46.6	2.08	-----	-----
PU-NCL _{ftal} 1.25%	56.4	-192.23	44.9	1.80	44.9	-20.57
PU - EDA	72.8	0.78	43.6	1.04	72.3	0.64
PU-NCL 0.75% - EDA	51.4 - 76.1	-2.68 y -0.57	49	2.92	75.3	-0.54
PU-NCL _{succ} 0.25% - EDA	76.8	-0.73	50	2.75	75.8	-1.14
PU-NCL _{ftal} 1.00% - EDA	77.2	-1.14	50.8	2.42	76.1	-1.53
PU- HMDA	52.67 - 67.31	-2.61 y -0.96	-----	-----	-----	-----
PU-NCL 0.25% - HMDA	62.9 - 77.3	-94.76 y -1.15	41 - 52	-0.31 y 2.19	76.1	-0.92
PU-NCL _{succ} 0.50% - HMDA	77.4	-1.52	52.6	-0.47	76.9	-1.21
PU-NCL _{ftal} 0.25% - HMDA	60.1°C - 76.8°C	-77.71 y -0.47	-----	-----	77.1	-1.95

En la tabla 4 se muestran los datos para nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} obtenidos mediante la ruta sintética de un paso como se discutió la figura 47. También se muestran los resultados obtenidos por el método de dos pasos en presencia de EDA o HMDA como extendedores de cadena.

La temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue de 51.2°C en comparación de los nanocompuestos con refuerzo y EDA. Esta transición presenta un ligero aumento en el nanocomposito PU-NCL 0.75% - EDA, lo que sugiere que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente; podemos observar que los demás nanocompuestos no muestran el punto de fusión de la PCL mostrando para PU-EDA un pico en 72.8°C y para PU-HMDA de 67.31 °C; así como en los nanocompuestos que se agregan los extendedores de cadena EDA y HMDA demostrando que es debido al espaciador, al agregar los refuerzo con PU-NCL 0.75% - EDA funcionalizada aumento a 76.1°C, para el PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA aumentando por los grupos ácido carboxílicos alifáticos pero el mayor aumento se debe a la adición de los grupos ácido carboxílicos aromáticos PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA a 77.2°C.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno, no presenta ningún tipo de transición térmica; mientras que los nanocompuestos PU-NCL 0.75% - EDA, PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA, PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA y el PU-EDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena, si muestran unas pequeñas entalpías de cristalización lo que indica que la

inserción de nanopartículas de NCL benefician la formación de estructuras cristalinas aunque en baja magnitud, además de la presencia del extendedor de cadena mejora esta formación de estructuras cristalinas como se observa en PU-EDA a diferencia del PU sin refuerzo; en la tabla 4 observamos que el nanocompuesto PU-EDA tiene una entalpia de cristalización de PU-NCL 0.75% - EDA es el que presenta una mayor entalpía de cristalización para la ruta sintética de dos pasos con EDA.

En el segundo calentamiento observamos que los nanocompuestos PU-NCL 0.75% - EDA, PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA, PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA y el PU-EDA sin refuerzo pero con extendedor de cadena, muestran una transición debido a la adición del extendedor de cadena, es importante mencionar aunque la señales son menores del primer calentamiento mostrando que después de calentarse y enfriarse muestran un reordenamiento estructural más desordenado que al principio para todas las señales del segundo calentamiento para la ruta sintética de dos pasos con EDA.

En el primer calentamiento de la ruta sintética de dos pasos con HMDA como extendedor de cadena se observa el punto de fusión de la PCL en 52.7°C, podemos observar que la temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue de 51.2°C mostrando que al agregar el extendedor de cadena HMDA aumenta el punto de fusión, los nanocompuestos con refuerzo y HMDA muestran un ligero aumento en la temperatura de fusión de la PCL en los nanocompuestos PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA y PU-NCL 0.25% - HMDA se puede atribuir a que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente. Además de adición del extendedor de cadena; podemos observar que los todos nanocompuestos muestran un punto de fusión alrededor de 77°C mostrando un mayor aumento en PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno así como el PU-HMDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena y PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, no presentan ningún tipo de transición térmica en el enfriamiento; mientras que los nanocompuestos PU-NCL 0.25% - HMDA y PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA, si muestran unas pequeñas entalpias de cristalización lo que indica que la inserción de nanopartículas de NCL benefician la formación de estructuras cristalinas aunque en baja magnitud, además de la presencia del extendedor de cadena. Mostrando que los dos nanocompuestos con grupos ácidos carboxílicos alifáticos muestran una entalpia de cristalización para la ruta sintética de dos pasos con HMDA.

En el segundo calentamiento observamos que los nanocompuestos PU-NCL 0.25% - HMDA, PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA y PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, muestran una transición debido a la adición del extendedor de cadena, es importante mencionar aunque la señales son menores del primer calentamiento mostrando que después de calentarse y enfriarse muestran un reordenamiento estructural más desordenado que al principio sin calentar en los nanocompuestos PU-NCL 0.25% - HMDA y PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA pero en el nanocompuesto PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA después de calentarse, enfriarse y volver a calentarse se sugiere un reordenamiento estructural mayor de acuerdo a su temperatura de transición del primer y segundo calentamiento de 60.1°C - 76.8°C a 77.1°C respectivamente, mostrando que para la ruta sintética de dos pasos con HMDA los grupos ácidos carboxílicos aromáticos ayudan a acoplar un mejor ordenamiento después de calentarse por segunda vez.

En la tabla 5 se muestran los resultados térmicos para nanocompuestos de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} obtenidos mediante la ruta sintética de un paso y dos pasos en presencia de EDA o HMDA como extendedores de cadena.

Tabla 5. Resultados de los termogramas realizados a los nanocompuestos de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.

Muestra	1er Calentamiento P.f. (°C)	Entalpía de fusión (mJ)	Enfriamiento T. de cristalización (°C)	Entalpía de cristalización (mJ)	2do Calentamiento P.f. (°C)	Entalpía de fusión (mJ)
PU	51.2	-234.49	-----	-----	-----	-----
PU-CNT _{OH-COOH} 0.50%	51.51	-295.25	-----	-----	39.17	-8.87
PU-CNT _{succ} 0.75%	43.96 y 53.29	-26.52 y 183.71	-----	-----	42.32	-23.59
PU-CNT _{ftal} 0.25%	52.64	-387.75	-----	-----	40.66	-1.52
PU – EDA	72.8	0.78	43.6	1.04	72.3	0.64
PU-CNT _{OH-COOH} 0.50% - EDA	58.94	-8.04	72.66	2.44	-----	-----
PU-CNT _{succ} 0.75% - EDA	55.13	-9.16	-----	-----	-----	-----
PU-CNT _{ftal} 1.00% - EDA	56.12	-28.46	-----	-----	-----	-----
PU- HMDA	52.67 y 67.31	-2.61 y -0.96	-----	-----	-----	-----
PU-CNT _{OH-COOH} 1.00% - HMDA	53.94	-1.79	-----	-----	-----	-----

PU-CNT _{succ} 0.25% - HMDA	-----	-----	-----	-----	-----	-----
PU-CNT _{ftal} 0.50% - HMDA	57.58	-42.21	-----	-----	-----	-----

En el primer calentamiento podemos observar que la temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue menor (51.2°C) y se muestra que en los nanocompuestos con refuerzo PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{succ} 0.75% y PU-CNT_{ftal} 0.25% un ligero aumento en la temperatura de fusión de la PCL, lo que sugiere que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente; podemos observar que el nanocompuesto PU-CNT_{succ} 0.75% con grupos funcionales ácidos carboxílicos alifáticos presentan la mayor temperatura de fusión de la PCL por lo que podemos decir que las interacciones moleculares entre grupos ácidos carboxílicos alifáticos inducen una mayor estabilidad estructural para los CNT.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno, no presenta ningún tipo de transición térmica; así como en los nanocompuestos PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{succ} 0.75% y PU-CNT_{ftal} 0.25% no muestran que la inserción de nanopartículas de CNT funcionalizadas benefician la formación de estructuras cristalinas.

En el segundo calentamiento observamos que los nanocompuestos con refuerzo PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{succ} 0.75% y PU-CNT_{ftal} 0.25%, muestran los cambios de temperaturas de fusión de 39.17-42.32°C; por lo que sugiere que la señal de fusión de la PCL disminuye ya que el reordenamiento al calentar enfriar y volver a calentar provocaron un reordenamiento más débil por lo que afecto a la estructura del nanocompuesto en la ruta sintética de un paso.

La temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue de 51.2°C en comparación de los nanocompuestos con refuerzo y EDA. Muestran un ligero aumento en la temperatura de fusión de la PCL en los nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA, PU-CNT_{succ} 0.75% - EDA y PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA. Esto sugiere que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente en comparación con los nanocompuestos de la ruta sintética de un paso que tiene el mismo comportamiento se observa que con el EDA como extendedor de cadena muestra un aumento mayor por lo que también la adición del extendedor de cadena beneficia al aumento en la temperatura de fusión de la PCL.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno, no presenta ningún tipo de transición térmica; mientras que el PU-EDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena muestra una mejora en la formación de estructuras cristalinas, el nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA si muestra las entalpias de cristalización lo que indica que la inserción de nanopartículas de CNT_{OH-COOH} benefician la formación de estructuras cristalinas aunque en baja magnitud, además del extendedor de cadena EDA.

En el segundo calentamiento observamos que solo el PU-EDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena, muestra una transición debido a la adición del extendedor de cadena, es importante mencionar aunque la señales son menores del primer calentamiento mostrando que después de calentarse y enfriarse muestran un reordenamiento estructural más desordenado que al principio sin calentar, y los nanocompuestos no mostraron alguna señal en el segundo calentamiento para la ruta sintética de dos pasos con EDA.

La temperatura de fusión de la PCL en el PU sin ningún refuerzo fue de 51.2°C en comparación del PU-HMDA sin refuerzo que muestra un ligero aumento en la temperatura de fusión de la PCL. En los nanocompuestos PU-CNT_{OH-COOH} 1.00% - HMDA y PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA se puede atribuir a que las nanopartículas incorporadas al poliuretano benefician la orientación espacial de las cadenas de poliuretano dando lugar a sistemas más organizados estructuralmente en comparación con los nanocompuestos de la ruta sintética de un paso que tiene el mismo comportamiento. Además se observa que con el HMDA como extendedor de cadena se detecta un aumento mayor por lo que también la adición del extendedor de cadena beneficia al aumento en la temperatura de fusión de la PCL pero en el nanocompuesto PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA fue deferente al no mostrar ninguna señal de calentamiento ni enfriamiento.

Cuando se llevó a cabo el proceso de enfriamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo, así como el PU-HMDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena y los nanocompuestos, no presentan ningún tipo de transición térmica en el enfriamiento.

En el segundo calentamiento observamos que el PU de referencia sin refuerzo alguno así como el PU-HMDA sin refuerzo alguno pero con extendedor de cadena y los nanocompuestos, no presentan ningún tipo de transición térmica en el segundo calentamiento.

4.3 Propiedades Mecánicas (Tensión-deformación)

4.3.1 Propiedades de tracción de nanocompuestos con NCL

En caso de una buena dispersión, distribución e interacción interfacial entre la nanocelulosa y la matriz polimérica, las propiedades de tracción de los nanocompuestos mejorarían. En la figura 48 podemos observar el gráfico de esfuerzo vs deformación del nanocompuesto PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA al realizar un esfuerzo axial en el espécimen a ensayar. Así mismo se obtuvieron los gráficos de esfuerzo vs deformación obtenidos de los nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos. Para obtener las propiedades mecánicas punto de cedencia aparente, módulo de Young, resistencia a la tracción, esfuerzo de ruptura, resiliencia, tenacidad y ductilidad. Los resultados se reportaban en la tabla 6.

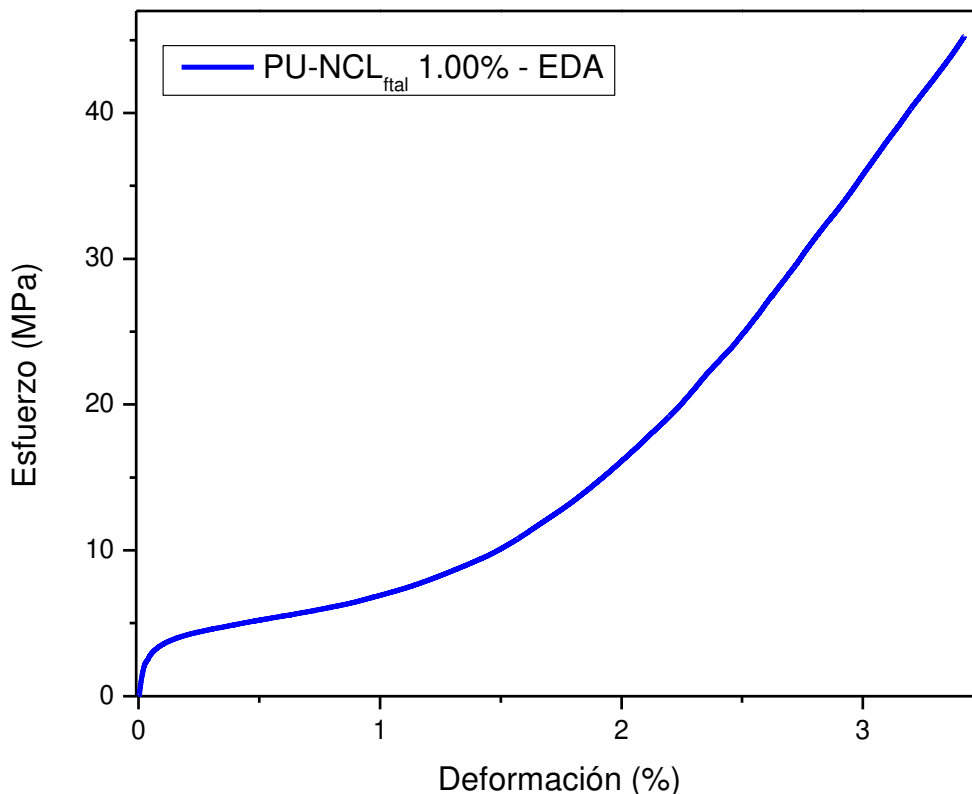


Figura 48. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación del nanocompuesto PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA.

Cuando un material es sometido a una carga axial, se observan diferentes comportamientos los cuales son: comportamiento elástico; el material regresa a sus dimensiones originales una vez se suprime la fuerza y el comportamiento plástico; el material se deforma y no puede regresar a su dimensión inicial una vez que se suprime la fuerza. Podemos observar el punto de cedencia aparente como el punto máximo que determina donde culmina el comportamiento elástico en los materiales

y este puede obtenerse al realizar la gráfica de esfuerzo vs deformación y este punto de cedencia aparente se obtiene al observar su comportamiento lineal ya que cuando deja de comportarse de forma lineal termina la zona elástica del material [98]. En la tabla 6 se presenta el punto de cedencia aparente del PU (referencia) sin refuerzo fue de 1.0 MPa; al sintetizar los nanocompuestos por la ruta sintética de un paso observamos una disminución del punto de cedencia aparente, lo que implica que al agregar las nanopartículas se reduce la zona elástica, pero cuando agregamos el extendedor de cadena PU-EDA se muestra el punto de cedencia aparente con un ligero aumento a 1.6 MPa, mostrando un comportamiento similar comportamiento en los nanocompuestos PU-NCL 0.75% - EDA, PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA y PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA. Se observa que los nanocompuestos con extendedor de cadena EDA en la ruta sintética de dos pasos con grupos alifáticos muestran un mayor punto de cedencia aparente que el nanocomposito con grupos aromáticos. Pero esto difiere cuando se agrega HMDA como extendedor de cadena, ya que el mayor punto de cedencia lo muestra el nanocomposito PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA de 3.2 MPa, en comparación con los nanocompositos con grupos alifáticos. Los nanocompositos PU-NCL 0.25% - HMDA y PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA muestran puntos de cedencia aparentes de 1.8 y 2.1 MPa respectivamente, indicando que el punto de cedencia aparente con EDA, indicando que el extendedor con cadena corta EDA mejora la propiedades de los grupos alifáticos y al aumentar la cadena del extendedor de cadena con HMDA como el nanocompuesto PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA con 3.2 MPa de punto de cedencia aparente, mejorando aún más las propiedades de los grupos aromáticos y disminuye las propiedades de cedencia aparente de los grupos alifáticos como en los nanocompuestos PU-NCL_{succ} 0.50% - HMDA y PU-NCL 0.25% - HMDA con puntos de cedencia aparente de 1.8 y 2.1 MPa respectivamente. Estos puntos de cedencia aparentes son mayores al agregar como extendedor de cadena EDA con los mismos grupos alifáticos en los nanocompositos PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA y PU-NCL 0.75% - EDA con puntos de cedencia de 3.0 y 2.2 MPa respectivamente. Además podemos observar el punto de cedencia aparente del PU-HMDA de 2.5 MPa es mayor que con PU-EDA y PU sin refuerzo lo que indica que los extendedores de cadena son buenos para mejorar el punto de cedencia aparente en las películas de poliuretanos.

Tabla 6. Resultados de pruebas mecánicas realizados a los nanocompuestos de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.

Muestra	Punto de cedencia aparente (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Esfuerzo de ruptura (MPa)	Resiliencia (MPa)	Tenacidad (MPa)	Ductilidad (%Log)
PU	1.0	133.3	10.0	9.5	0.006	0.17	7.7
PU-NCL 1.00%	0.9	28.5	7.4	7.4	0.012	0.06	24.2

PU-NCL _{succ} 0.25%	0.4	83.6	4.1	4.1	0.001	0.05	2.2
PU-NCL _{ftal} 1.25%	0.3	36.1	35.2	35.2	0.008	0.03	5.6
PU – EDA	1.6	27.7	21.7	21.7	0.033	53.87	424.8
PU-NCL 0.75% - EDA	2.2	38.4	23.7	23.7	0.054	54.10	401.8
PU-NCL _{succ} 0.25% - EDA	3.0	47.7	36.4	36.4	0.069	93.29	448.8
PU-NCL _{ftal} 1.00% - EDA	2.4	72.2	45.3	45.3	0.032	96.91	342.1
PU- HMDA	2.5	40.5	40.1	40.1	0.059	97.03	416.6
PU-NCL 0.25% - HMDA	2.1	52.2	28.6	28.6	0.034	52.44	295.5
PU-NCL _{succ} 0.50% - HMDA	1.8	31.8	34.2	34.2	0.044	69.03	337.5
PU-NCL _{ftal} 0.25% - HMDA	3.2	61.2	35.0	35.0	0.053	84.66	393.5

El módulo de Young es la capacidad de un objeto de resistir la deformación cuando se aplica una fuerza externa y la capacidad de un objeto al volver a su forma original cuando se elimina una fuerza externa “deformación elástica”. Para obtener el módulo de Young se grafica el esfuerzo vs deformación que se obtiene de una prueba de propiedades mecánicas de tracción en los materiales estudiados [98]. Podemos observar que el módulo de Young más alto es el del PU sin refuerzo alguno de 133.3 MPa lo que indica una mala dispersión de la NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} por la falta de interacciones con la matriz polimérica. Los resultados cuando agregamos el refuerzo en el caso del nanocomposito con NCL más alto es por la ruta sintética de dos pasos con HMDA, para el nanocomposito PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA al tener un módulo de Young de 61.2 MPa. En el caso del nanocomposito PU-NCL_{succ} 0.25% más alto por la ruta sintética de un paso al tener un módulo de Young de 83.6 MPa, en el caso del nanocomposito PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA más alto es por la ruta sintética de dos pasos con EDA al tener un módulo de Young de 72.2 MPa lo que nos sugiere las pruebas de tracción que existe una falta de compatibilidad entre los NCL funcionalizados y la matriz al indicar que hay muy poca transferencia en el esfuerzo y deformación al adicionar los refuerzos, también en PU-EDA 25.5 MPa y PU-HMDA 40.5 MPa películas sin refuerzo muestran una disminución del módulo de Young en comparación con PU sin refuerzo lo que indica que al adicionar los extendedores de cadena en la ruta sintética de dos pasos no benefician al aumento del módulo de Young.

La resistencia a la tracción es el punto máximo que se obtiene de la gráfica del esfuerzo vs deformación [99], la resistencia a la tracción de PU sin refuerzo es de 10.0 MPa, en los nanocompuestos por todas las rutas sintéticas con NCL_{ftal} mostrando que la mayor resistencia a la tracción la obtendremos con los grupos aromáticos ya que los anillos aromáticos pueden presentar interacciones π - π que mejoran la resistencia de un material. En los grupos alifáticos es conveniente agregar extendedores de cadena si se quiere una mejora a la resistencia a la tracción debido a que es menor cuando se hace con la ruta sintética de un solo paso, con los extendedores de cadena en PU-EDA con 21.7 MPa y PU-HMDA con 40.1 sin refuerzos muestran una mejora en la propiedad de la resistencia a la tracción, como también lo podemos notar en los nanocompuestos con extendedores de cadena EDA o HMDA detectándose que por la ruta sintética de dos pasos con extendedores de cadena se mejora la propiedad de resistencia a la tracción.

El esfuerzo de ruptura es el punto en que se observa una fractura del material [98], en PU sin refuerzo se muestra en 9.5 MPa. En los nanocompuestos por todas las rutas sintéticas con NCL_{ftal} mostrando que el mayor esfuerzo de ruptura lo obtendremos con los grupos aromáticos, en los grupos alifáticos es conveniente agregar extendedores de cadena si se quiere una mejora del esfuerzo de ruptura debido a que es menor cuando se hace con la ruta sintética de un solo paso, con los extendedores de cadena en PU-EDA con 21.7 MPa y PU-HMDA con 40.1 MPa sin refuerzo muestran una mejora el esfuerzo de ruptura, como también lo podemos notar en los nanocompuestos con extendedores de cadena EDA o HMDA mostrando que por la ruta sintética de dos pasos con extendedores de cadena mejoraran el esfuerzo de ruptura así como la flexibilidad en los polímeros mostrando un alargamiento al esfuerzo de ruptura debido al aumento de volumen libre al permitir una mayor libertad y movilidad de las cadenas poliméricas, como también la adición de moléculas con grupos N-H las cuales pueden formar puentes de hidrogeno mostrando unas interacciones intermoleculares fuertes con la estructura del PU y los nanocompuestos.

La resiliencia es la capacidad que tiene un material de absorber energía antes de deformarse plásticamente, se obtiene al aplicar un esfuerzo axial en los materiales; su valor se determina con el área bajo la curva de la zona lineal en la gráfica de esfuerzo vs deformación [99]. La resiliencia en el PU sin refuerzo es de 0.006 MPa, se observa que al agregar las nanopartículas de NCL, NCL_{succ} y NCL_{ftal} se obtienen una mayor resiliencia, solo hay una excepción en el nanocompuesto PU- NCL_{succ} 0.25% mostrando una disminución de la resiliencia por la ruta sintética de un paso, pero en todos los demás casos aumenta la resiliencia de los nanocompuestos. También se observa un aumento de resiliencia al agregar los extendedores de cadena en PU-EDA y PU-HMDA sin refuerzo alguno, así se

obtienen resiliencias de 0.033 MPa y 0.059 MPa respectivamente lo que indica que al agregar extendedores de cadena mejora un poco la resiliencia debido que su incertidumbre no es mayor al 5% indicando que no es una diferencia significativa entre los nanocompuestos en la propiedad de resiliencia.

La tenacidad es la energía por unidad de volumen que puede absorber un material antes de romperse, es equivalente al área debajo de la curva en la gráfica de esfuerzo vs deformación que se obtiene al realizar un esfuerzo axial en los materiales. La tenacidad se obtiene en el comportamiento plástico de la curva [98]. Para el PU sin refuerzo alguno, la tenacidad es 0.17 MPa. Los nanocompositos preparados por la ruta sintética de un paso muestran un decaimiento de la tenacidad debido a la incorporación de las nanopartículas y sus funcionalizaciones, pero en los nanocompositos preparados con la ruta sintética de dos pasos muestran un aumento significativo al agregar extendedores de cadena EDA o HMDA, aunque el mayor aumento de los nanocompositos se obtiene cuando se adiciona EDA como extensor de cadena, ya que en los tres nanocompositos PU-NCL 0.75% - EDA, PU-NCL_{succ} 0.25% - EDA y PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA se obtienen las mayores tenacidades, debido al extensor de cadena corto como lo es el EDA, en PU-EDA y PU-HMDA preparado sin refuerzo la tenacidad es de 53.87 MPa y 97.03 MPa, respectivamente, lo que indica que al agregar extendedores de cadena se mejora la tenacidad.

La ductilidad es la capacidad que tiene un material para deformarse plásticamente antes de fracturar, la obtenemos en la gráfica de esfuerzo vs deformación que se obtiene al realizar un esfuerzo axial en los materiales y la observamos en el comportamiento plástico de la gráfica [99]. En PU sin refuerzo su ductilidad es 7.7 %Log (porcentaje de alargamiento). Se usan estas unidades debido a que es el % de alargamiento de PU, es importante mencionar que para los nanocompositos por la ruta sintética de un paso la ductilidad es menor que la del PU sin refuerzos de NCL_{succ} y NCL_{ftal} pero cuando se agrega solo NCL en la ruta de un paso aumenta ligeramente la ductilidad. En los nanocompositos obtenidos por la ruta sintética de dos pasos con extensor de cadena EDA o HMDA se detectó un aumento significativo de la ductilidad, como se observa con los nanocompositos en PU-EDA y PU-HMDA sin refuerzo alguno con una ductilidad de 424.8 MPa y 416.6 MPa respectivamente, lo que indica que al agregar extendedores de cadena mejora la ductilidad, ya que los extendedores de cadena sugieren un aumento en la ductilidad debido al aumento de volumen libre al permitir una mayor libertad y movilidad de las cadenas poliméricas, como también la adición de moléculas con grupos N-H, las cuales pueden formar puentes de hidrógeno mostrando unas interacciones intermoleculares fuertes entre el PU y los nanocompositos.

4.3.2 Propiedades de tracción de nanocompuestos con CNT

En caso de una buena dispersión, distribución e interacción interfacial entre los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados y la matriz polimérica, las propiedades de tracción de los nanocompuestos mejorarían. En la figura 49 podemos observar el gráfico de esfuerzo vs deformación del nanocomposito PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA que se obtiene de las propiedades mecánicas al realizar un esfuerzo axial en el espécimen a ensayar. Se obtuvieron gráficos de esfuerzo vs deformación de los nanocompositos preparados con CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos. Para obtener las propiedades mecánicas punto de cedencia aparente, módulo de Young, resistencia a la tracción, esfuerzo de ruptura, resiliencia, tenacidad y ductilidad las cuales están reportadas en la tabla 7.

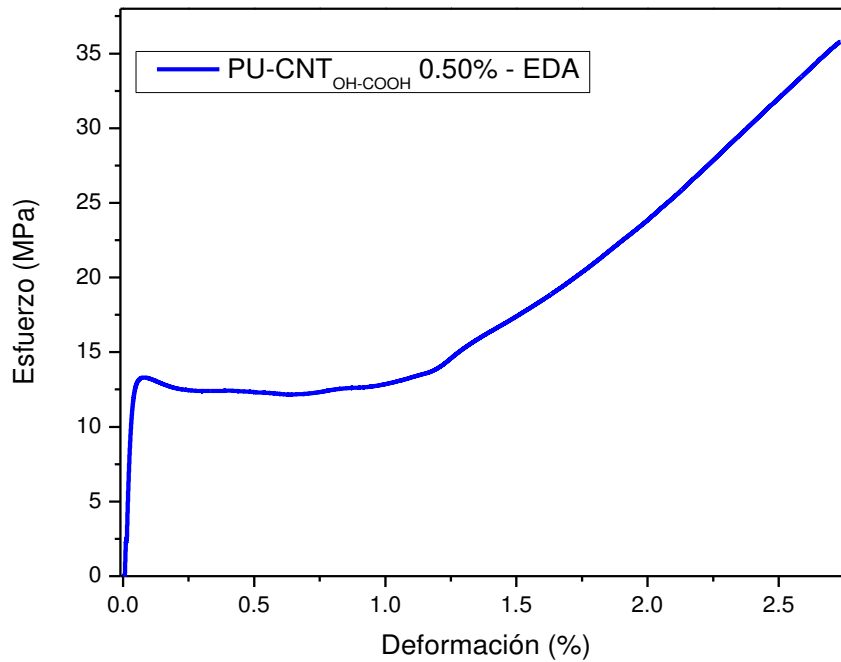


Figura 49. Grafica de Esfuerzo vs Deformación del nanocomposito PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA.

En la tabla 7, se presenta que el punto de cedencia aparente del PU sin refuerzo alguno fue de 1.0 MPa; al preparar los nanocompositos éstos muestran un aumento para todas la rutas sintéticas realizadas. Por la ruta sintética de un paso observamos un ligero aumento del punto de cedencia aparente mostrando que al agregar las nanopartículas aumenta ligeramente la zona elástica, pero cuando agregamos el extendedor de cadena EDA se muestra el punto de cedencia aparente con un mayor aumento para todos los nanocompositos que son PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA, PU-CNT_{succ} 0.75% - EDA y PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA obteniendo valores de 11.3 MPa, 2.4 MPa y 8.1 MPa respectivamente; del punto de cedencia aparente se observa

que los nanocompositos con extendedor de cadena EDA en la ruta sintética de dos pasos con grupos alifáticos muestran un mayor valor que el nanocomposito con grupos aromáticos, pero esto difiere al adicionar HMDA como extendedor de cadena, mostrando un aumento más significativo en los nanocompositos con grupos aromáticos que en los grupos alifáticos en comparación con EDA como extendedor de cadena. Los nanocompositos de la ruta sintética de dos pasos con HMDA; PU-CNT_{OH-COOH} 1.00% - HMDA, PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA y PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA tienen valores de punto de cedencia aparente de 2.0 MPa, 2.0 MPa y 2.7 MPa respectivamente. El mayor punto de cedencia aparente lo presenta el nanocomposito con grupos aromáticos en comparación con los nanocompositos con grupos alifáticos, indicando que el extendedor con cadena corta como el EDA mejora la propiedades de los grupos alifáticos y al aumentar la cadena del extendedor de cadena como HMDA mejora aún más las propiedades y disminuye las propiedades de cedencia aparente en los grupos alifáticos ya que estas son menores que cuando se agregaba como extendedor de cadena EDA. Además podemos observar el punto de cedencia aparente del PU-HMDA de 2.5 MPa es mayor que con PU-EDA 1.6 MPa y PU sin refuerzo lo que nos da a entender que los extendedores de cadena son buenos para mejorar el punto de cedencia aparente en las películas de poliuretanos.

Tabla 7. Resultados de pruebas mecánicas realizados a los nanocompuestos de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} con poliuretanos y extendedores de cadena EDA o HMDA en las rutas sintéticas de uno o dos pasos.

Muestra	Punto de cedencia aparente (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Esfuerzo de ruptura (MPa)	Resiliencia (MPa)	Tenacidad (MPa)	Ductilidad (%Log)
PU	1.0	133.3	10.0	9.5	0.006	0.17	7.7
PU-CNT _{OH-COOH} 0.50%	2.1	210.5	10.9	8.6	0.016	0.05	12.6
PU-CNT _{succ} 0.75%	1.6	205.7	5.7	3.7	0.007	0.06	1.7
PU-CNT _{ftal} 0.25%	1.8	199.8	6.5	6.5	0.011	0.12	2.0
PU – EDA	1.6	27.7	21.7	21.7	0.033	53.87	424.8
PU-CNT _{OH-COOH} 0.50% - EDA	11.3	216.5	39.0	39.0	0.236	61.46	311.2
PU-CNT _{succ} 0.75% - EDA	2.4	39.3	24.0	43.5	0.063	93.66	338.4
PU-CNT _{ftal} 1.00% - EDA	8.1	159.4	28.0	28.0	0.162	40.0	289.5
PU- HMDA	2.5	40.5	40.1	40.1	0.059	97.03	416.6
PU-CNT _{OH-COOH} 1.00% - HMDA	2.0	36.7	36.7	36.7	0.043	70.1	313.1

PU-CNT _{succ} 0.25% - HMDA	2.0	35.6	47.5	47.5	0.042	114.99	405.1
PU-CNT _{ftal} 0.50% - HMDA	2.7	331.2	20.0	14.3	0.015	0.17	36.3

Podemos observar que el módulo de Young del PU sin refuerzo es de 133.3 MPa, los resultados varían cuando agregamos el refuerzo en el caso del nanocompuesto con CNT funcionalizada más alto es por la ruta sintética de dos pasos con HMDA, es el nanocompuesto PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA al tener un módulo de Young de 331.2 MPa lo que difiere de los otros nanocompuestos con HMDA. Estos tienen módulos de Young menores que los de PU sin refuerzo, lo que indica que los grupos ácidos carboxílicos aromáticos tienen una buena estabilidad dentro de la matriz polimérica con HMDA como extendedor de cadena, en el caso de los nanocompuestos por la ruta sintética de un paso todos tienen un módulo de Young más alto que el del PU sin refuerzo, siendo el caso del nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% con un módulo de Young de 210.5 MPa, en el caso del nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA más alto es por la ruta sintética de dos pasos con EDA al tener un módulo de Young de 216.9 MPa mostrando una incertidumbre no mayor al 5% lo que no es una diferencia significativa entre ambos nanocompuestos, debido al aumento de módulo de Young de los nanocompuestos con y sin refuerzo nos sugiere que las pruebas de tracción existe una compatibilidad entre los CNT funcionalizados y la matriz indicaron que hay una gran transferencia en el esfuerzo y deformación al adicionar los refuerzos como con HMDA, también se observa en PU-EDA con 25.5 MPa y PU-HMDA con 40.5 MPa de módulo de Young en las películas sin refuerzo muestran una disminución del módulo de Young en comparación con PU sin refuerzo lo que indica que al adicionar los extendedores de cadena en la ruta sintética de dos pasos no benefician al aumento del módulo de Young, con los nanocompuestos que si concuerda es con los nanocompuestos PU-CNT_{succ} 0.75% - EDA y PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA que son los nanocompuestos con grupos ácidos carboxílicos alifáticos lo que indica que no hay una buena estabilidad con los extendedores de cadena y estos grupos ya que cuando es la ruta sintética de un paso se muestra un mayor módulo de Young que para el PU sin refuerzo.

La resistencia a la tracción de PU sin refuerzo alguno es de 10.0 MPa, en los nanocompositos para la ruta sintética de un paso mostraron una disminución de la resistencia a la tracción exceptuando el nanocomposito PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% mostrando un ligero aumento siendo de 10.9 MPa de la resistencia a la tracción, para los nanocompositos de las rutas sintéticas de dos pasos todos muestran el aumento a comparación del PU sin refuerzo, el nanocomposito que muestra el mayor aumento es el PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA de 47.5 MPa la mayor resistencia

a la tracción la obtendremos con los grupos ácidos carboxílicos alifáticos, con los extendedores de cadena en PU-EDA con 21.7 MPa y PU-HMDA con 40.1MPa sin refuerzos alguno muestran una mejora en la propiedad de la resistencia a la tracción, como también lo podemos notar en los nanocompositos con extendedores de cadena EDA o HMDA mostrando que por la ruta sintética de dos pasos con extendedores de cadena mejora la propiedad de resistencia a la tracción.

El esfuerzo de ruptura del PU sin refuerzo alguno es 9.5 MPa, en los nanocompositos para la ruta sintética de un paso mostraron una disminución del esfuerzo de ruptura, para los nanocompositos de las rutas sintéticas de dos pasos todos muestran el aumento a comparación del PU sin refuerzo, el nanocomposito que muestra el mayor aumento es el PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA de 47.5 MPa el mayor esfuerzo de ruptura que obtendremos con los grupos ácidos carboxílicos alifáticos.

La resiliencia del PU sin refuerzo alguno es 0.006 MPa, se muestra que al agregar las nanopartículas de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} en los todos los nanocompuestos aumenta la resiliencia, el nanocompuesto que mostró la mejor propiedad de resiliencia fue PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA de 0.162 MPa, también se observa un aumento de resiliencia al agregar los extendedores de cadena en PU-EDA y PU-HMDA sin refuerzo alguno se obtienen resiliencias de 0.033 MPa y 0.059 MPa respectivamente lo que da a entender que al agregar extendedores de cadena mejorará un poco la resiliencia debido que su incertidumbre no es mayor al 5% indicando que no es una diferencia significativa entre los nanocompuestos en la propiedad de resiliencia.

La tenacidad del PU sin refuerzo alguno la tenacidad es 0.17 MPa, por otra parte se detectó que al agregar las nanopartículas de CNT_{OH-COOH}, CNT_{succ} y CNT_{ftal} en los nanocompuestos de la ruta sintética de un paso disminuye la tenacidad en comparación del PU sin refuerzo, en todos los nanocompuestos de las rutas sintéticas de dos pasos aumenta, pero en los nanocompuestos con la ruta sintética de dos pasos muestran un aumento significativo al agregar extendedores de cadena EDA o HMDA la mejor tenacidad es del nanocompuesto PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA de 114.99 MPa mostrando que los grupos ácidos carboxílicos alifáticos muestran el mejor aumento arriba del PU sin refuerzo al agregar los extendedores de cadena EDA o HMDA, en PU-EDA y PU-HMDA sin refuerzo alguno la tenacidad es de 53.87 MPa y 97.03 MPa respectivamente lo que indica que al agregar extendedores de cadena mejorara la tenacidad.

La ductilidad del PU sin refuerzo alguno es 7.7 %Log, es importante mencionar que para los nanocompuestos por la ruta sintética de un paso la ductilidad es menor que la del PU sin refuerzos de CNT_{succ} y CNT_{ftal} pero cuando se agrega solo CNT_{OH-}

COOH en la ruta de un paso aumenta ligeramente la ductilidad. En los nanocompuestos obtenidos por la ruta sintética de dos pasos con extendedor de cadena EDA o HMDA muestra un aumento significativo de la ductilidad, el nanocompuesto con el mayor aumento de ductilidad es PU-CNT_{succ} 0.25% - HMDA de 405.1 MPa se observan los mejores aumentos en los nanocompuestos con extendedor de cadena y con grupos de ácidos carboxílicos alifáticos mostrando una mejor estabilidad en la ductilidad, se observa en PU-EDA y PU-HMDA sin refuerzo alguno con una ductilidad de 424.8 MPa y 416.6 MPa respectivamente lo que indica que al agregar extendedores de cadena mejorará la ductilidad como era de esperarse ya que los extendedores de cadena otorgan un efecto plastificante mejorando la flexibilidad en los polímeros mostrando un aumento de ductilidad.

4.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo para estudiar la estabilidad térmica de los nanocompuestos y el PU sin refuerzo. En la figura 50 se presentan dos termogramas; A) muestra las transiciones térmicas debido a la descomposición de PU y las nanopartículas agregadas como refuerzo de NCL en los nanocompuestos de PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL 0.75% - EDA y PU-NCL_{ftal} 1% - HMDA y B) muestra las transiciones térmicas de la primera derivada de PU y las nanopartículas agregadas como refuerzo de NCL en los nanocompuestos de PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL 0.75% - EDA y PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA. En A) se observa una pequeña pérdida de peso alrededor del 2% de sustancias volátiles y agua en el intervalo de 22-200 °C, la transición térmica que se muestra es debido a la descomposición de segmento duro y segmento blando (diol PCL) en el rango de 200-475 °C, el porcentaje de peso sobrante alrededor de un 3% está relacionado con la grafitización de los remanentes orgánicos restantes [58].

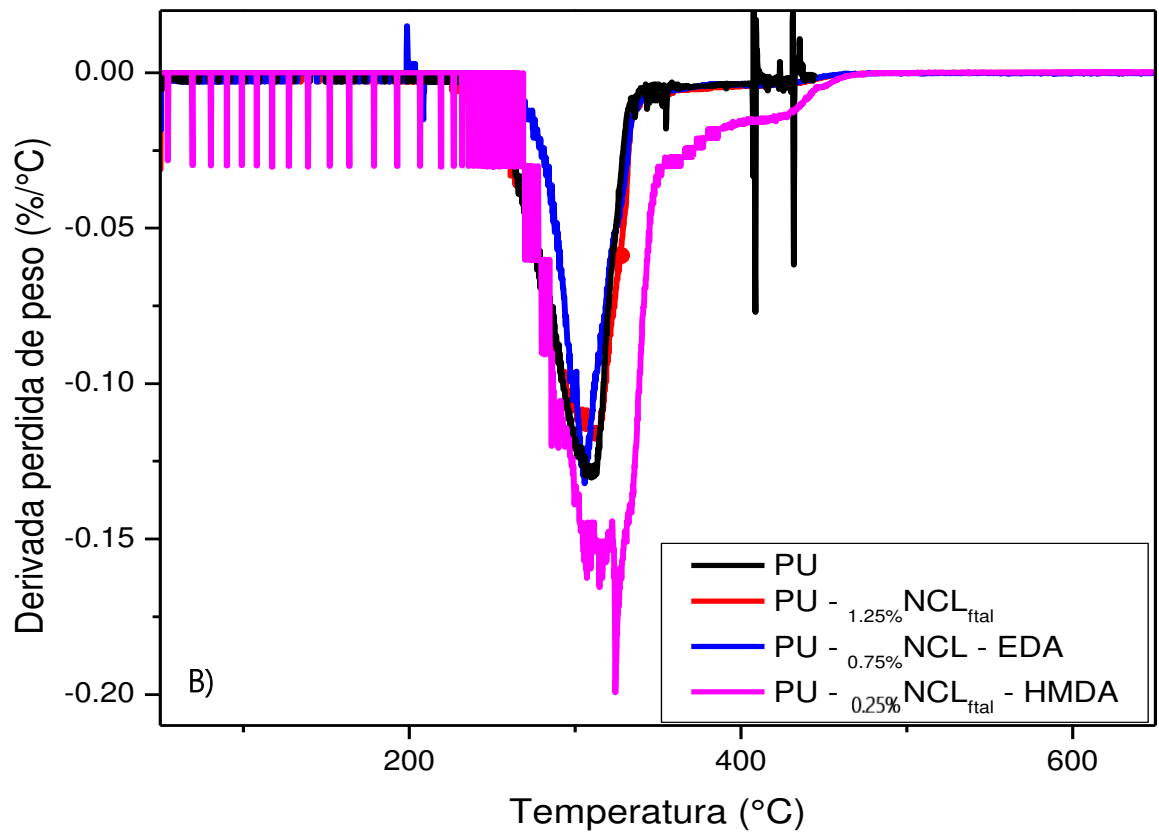
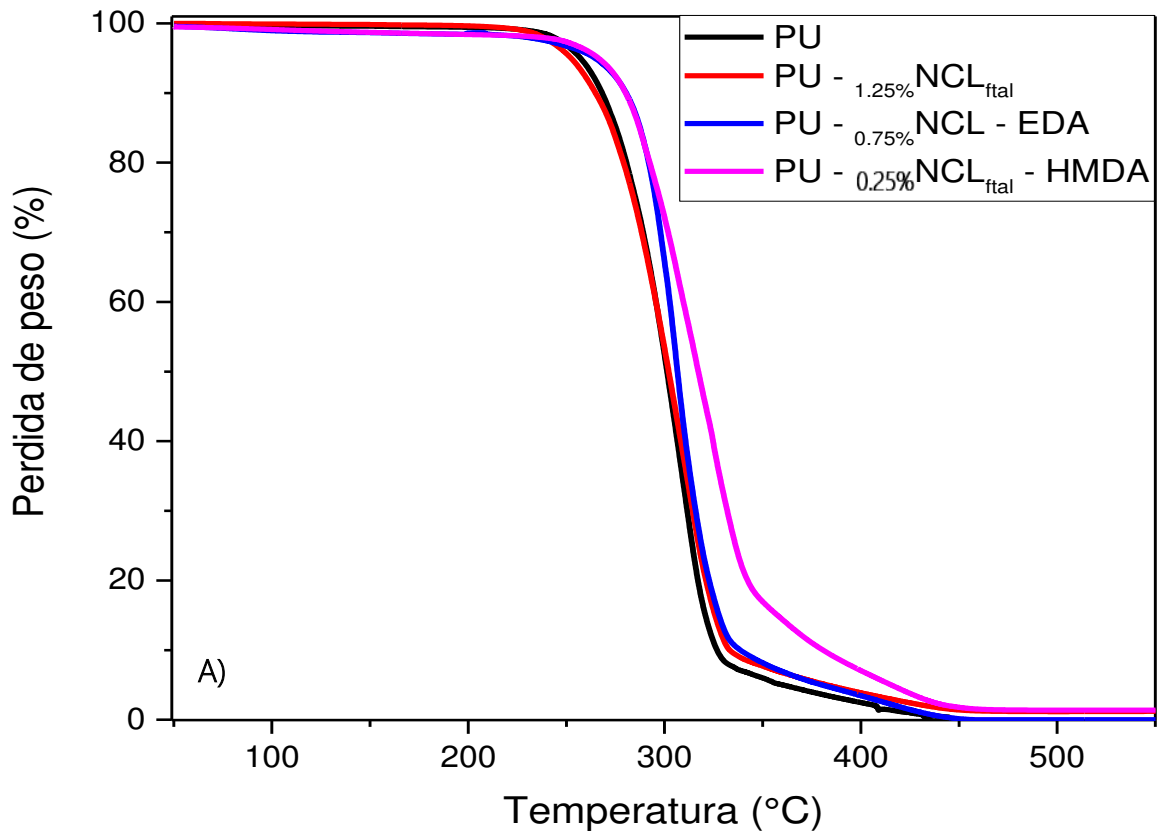


Figura 50. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos con NCL.

En la figura 49 se presentan dos termogramas; A) muestra las transiciones térmicas debido a la descomposición de PU y las nanopartículas agregadas como refuerzo de CNT en los nanocompuestos de PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA y PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA y B) muestra las transiciones térmicas de la primera derivada de PU y las nanopartículas agregadas como refuerzo de CNT en los nanocompuestos de PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA y PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA. En A) se observa una pequeña pérdida de peso alrededor del 2% de sustancias volátiles y agua en el intervalo de 22-200 °C, la transición térmica que se muestra es debido a la descomposición de segmento duro y segmento blando (diol PCL) en el rango de 200-475 °C, el porcentaje de peso sobrante está relacionado con la grafitización de los remanentes orgánicos restantes alrededor de un 3% [58].

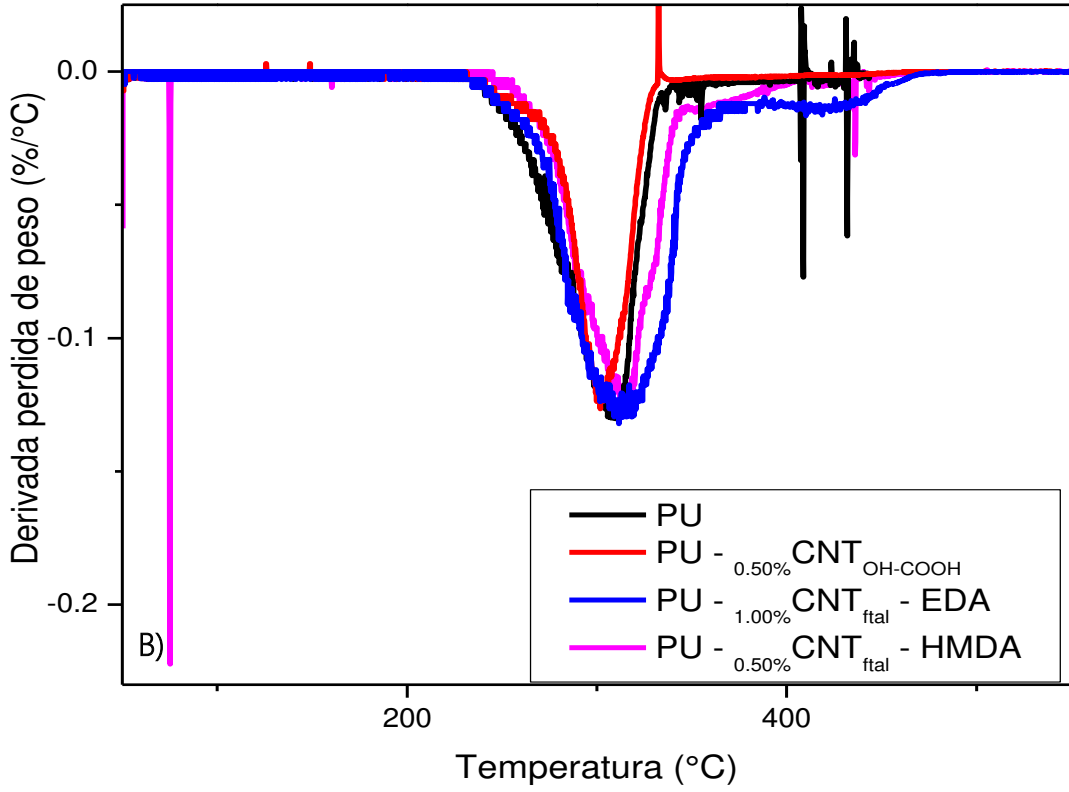
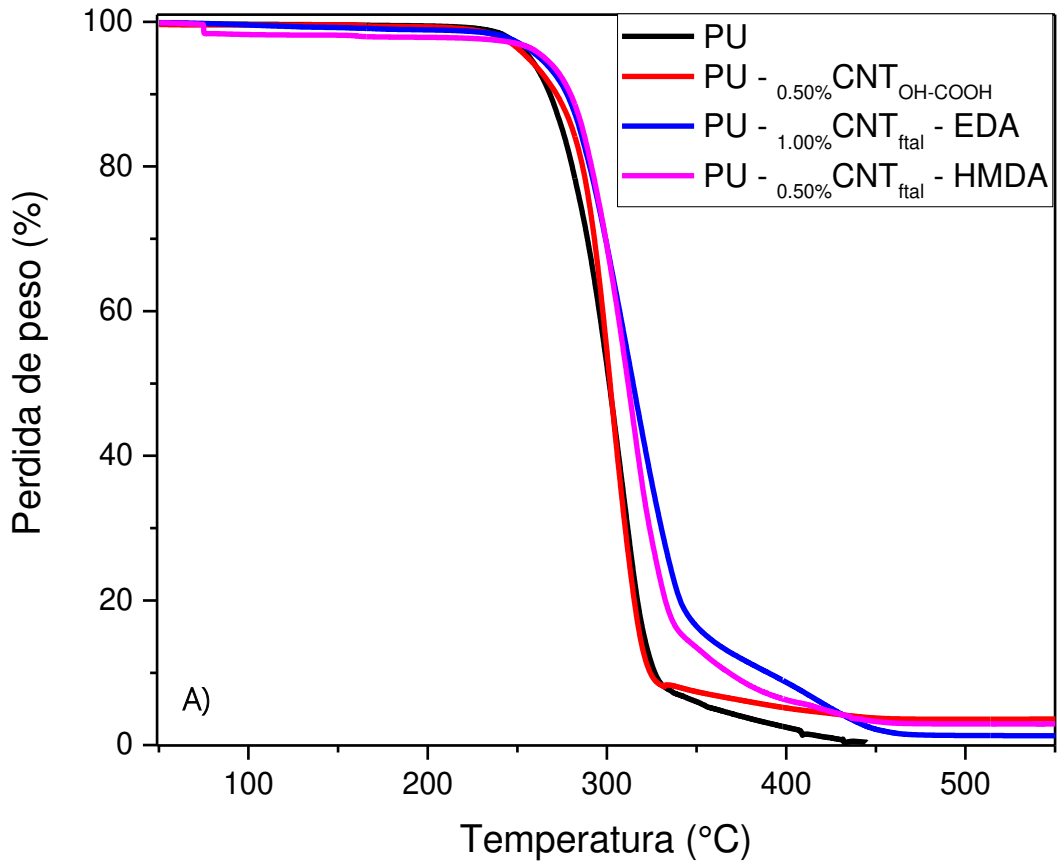


Figura 51. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos con CNT.

En la tabla 8 se muestran valores correspondientes al análisis termogravimétrico (TGA) que se obtuvieron de las muestras representativas de la figura 50 B) y la figura 51 B): PU sin refuerzo alguno y los nanocompuestos PU-NCL_{ftal} 1.25% y PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% de la ruta sintética de un paso y los nanocompuestos PU-NCL 0.75% - EDA, PU-NCL_{ftal} 1% - HMDA, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA, PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA de la ruta sintética de dos pasos.

Tabla 8. Análisis TGA en PU sin refuerzo y los nanocompuestos de NCL y CNT funcionalizados por las rutas sintéticas de uno y dos pasos.

	Temperatura de descomposición (°C)
Síntesis por un paso	
PU sin refuerzo	308.17
PU-NCL _{ftal} 1.25%	313.28
PU-CNT _{OH-COOH} 0.50%	301.01
Síntesis por dos pasos	
PU-NCL 0.75% - EDA	306.41
PU-NCL _{ftal} 0.25% - HMDA	317.27
PU-CNT _{ftal} 1.00% - EDA	314.56
PU-CNT _{ftal} 0.50% - HMDA	315.98

Los resultados indican que la mayoría de los nanocompuestos sintetizados mostraron una mayor estabilidad térmica con respecto a los PU puros. Se detectaron dos comportamientos distintos en la descomposición térmica, los que resultaron en 1) disminución de la temperatura de descomposición y 2) los que aumentaron la temperatura de descomposición en comparación con el PU, el cual descompone a 308.17 °C. Para los nanocompuestos preparados por una metodología de uno o dos pasos: los nanocompuestos PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% y PU-NCL 0.75% - EDA tuvieron una temperatura de degradación menor al PU sin refuerzo y para los nanocompuestos PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA, PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA tuvieron temperaturas de degradación más altas que el PU sin refuerzo. La región plana final en las curvas de degradación indica una degradación más rápida para PU puro y nanocompuestos PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% y PU-NCL 0.75% - EDA, mientras que se necesitan temperaturas más altas para observar la región plana de los

nanocompuestos PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA, PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA.

El grado en que el segmento blando y el segmento duro se separan en microdominios juega un papel crucial en la estabilidad térmica de PU, dicho grado de separación se puede modular insertando espaciadores flexibles los cuales pueden ser de diferentes longitudes [40 y 42]. Además, para los nanocompuestos PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, PU-CNT_{ftal} 1.00% - EDA, PU-CNT_{ftal} 0.50% - HMDA la presencia de numerosas interacciones químicas y físicas entre CNT y PU o NCL y PU, respalda la mayor estabilidad térmica observada. Por otro lado, diferentes contribuciones están operando para aumentar la estabilidad térmica de los nanocompuestos estudiados entre ellos están: el efecto retardador de los CNT o NCL sobre los movimientos moleculares de las cadenas de PU y que las nanopartículas CNT o NCL se sugiere que estarán uniformemente dispersas y así proporcionar una estabilidad superior oxidativa a los PUs en las paredes superficies del nanotubo o de la nanocelulosa, lo que resultaría en una conductividad térmica mejorada, que puede facilitar el transporte de calor y, por lo tanto, aumentaría su estabilidad térmica como se observa en los resultados al observar un incremento en su temperatura de degradación en comparación del PU sin refuerzo alguno.

Para las muestras de nanocompuestos PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% y PU-NCL 0.75% - EDA que muestran una disminución en la degradación térmica en comparación del PU sin refuerzo alguno, aunque la presencia de CNT o NCL agreguen la presencia de mayores interacciones químicas y físicas, la disminución en la degradación térmica se sugiere a una mala dispersión de las nanopartículas o aglomeración de las nanopartículas.

En comparación con el Dr. Antolín y nuestro grupo de estudio cuando se utilizó HDI y H₁₂MDI como isocianato en los nanocompuestos con 0.5% de CNT_{OH-COOH} en la ruta sintética de un paso, su temperaturas de descomposición para Nanocompuesto 1 PU-HDI- 0.5% CNT_{OH-COOH} es 308 °C, Nanocompuesto 1 PU-H₁₂MDI- 0.5% CNT_{OH-COOH} es 290 °C [57 y 58], en este trabajo cuando se usa el diisocianato de isoforona en el nanocompuesto PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% en la ruta sintética de un paso la temperatura de descomposición dió 301.01 °C, mostrando ser ligeramente mayor en la temperatura de descomposición con H₁₂MDI como isocianato pero ligeramente menor que HDI. El nanocompuesto que mostró ser más estable térmicamente en comparación con el PU sin refuerzo es el PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA con una temperatura de descomposición de 317.27 °C. Esta temperatura es 9.1 °C mayor que el PU sin refuerzo, al compararlo con las temperaturas de degradación mejores encontradas de nanocompuestos similares a los estudiados en este trabajo es menor ya que los rangos mayores encontrados están en 320-350 °C [57, 58, 64 y 72].

5 CONCLUSIONES

1) Se obtuvieron con éxito películas porosas de nanocompuestos de poliuretano biodegradable utilizando como refuerzo a) nanocelulosa funcionalizada y b) nanotubos de carbono de pared múltiple, dichas nanopartículas fueron funcionalizados con diferentes grupos químicos, para mejorar su dispersión en la matriz polimérica. A partir de los valores del índice R, obtenido mediante deconvolución de las señales correspondientes a los grupos carbonilo (en los espectros IR) utilizando una ecuación de tipo Lorenziana, se obtuvieron resoluciones con un valor de $r^2 \geq 0.9$. A partir de estos resultados se establecieron criterios para determinar los nanocompuestos tenían las mejores interacciones moleculares de tipo puente de hidrógeno que son PU-NCL 1.00%, PU-NCL_{succ} 0.25%, PU-NCL_{ftal} 1.25%, PU-NCL 0.75%-EDA, PU-NCL_{succ} 0.25%-EDA, PU-NCL 0.25%-HMDA, PU-NCL_{succ} 0.50%-HMDA, PU-NCL_{ftal} 0.25%-HMDA, PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%, PU-CNT_{succ} 0.75%, PU-CNT_{ftal} 0.25%, PU-CNT_{OH-COOH} 0.50%-EDA, PU-CNT_{succ} 0.75%-EDA, PU-CNT_{ftal} 1.00%-EDA, PU-CNT_{OH-COOH} 1.00%-HMDA, PU-CNT_{succ} 0.25%-HMDA y PU-CNT_{ftal} 0.50%-HMDA, al tener una mayor interacción de puentes de hidrógeno las cuales confieren estabilidad estructural y resistencia mecánica, fueron todas las películas que se estudiaron por DSC y propiedades mecánicas de tracción.

2) El análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido muestra que los nanocompuestos con NCL o CNT funcionalizados, presentan una mayor temperatura de fusión del componente de PCL con respecto a lo observado en el PU sin refuerzo. Algunas de las muestras muestran señales debidas a la cristalización durante la etapa de enfriamiento, lo que indica un ordenamiento cristalino en los nanocompuestos. En los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados como la nanocelulosa nanocristalina funcionalizada cuentan con un ordenamiento cristalino muy alto en comparación del PU sin refuerzo que tiene un mayor segmento amorfo proporcionado por la PCL. Asimismo, se observan señales en el segundo calentamiento en algunos de los nanocompuestos, observándose un patrón que indica un menor reordenamiento con respecto al observado en el primer calentamiento. La única excepción a lo anterior es el caso del nanocompuesto 9 PU-NCL_{ftal} 0.25% - HMDA, el cual después del ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento mostró un reordenamiento estructural mayor de 60.1°C- 76.8°C y a 77.1°C, por la presencia de los grupos aromáticos.

3) En el análisis termogravimétrico se muestra una mejor estabilidad térmica al agregar las nanopartículas NCL y CNT funcionalizadas en la mayoría de los nanocompuestos ya que estas nanopartículas en general tienen buena estabilidad térmica, misma que confieren a los sistemas donde son insertados. Se observa una mejor estabilidad térmica al agregar extendedores de cadena EDA y HMDA en la

ruta de síntesis de dos pasos; siendo el nanocompuesto de nanocelulosa funcionalizada con ácidos carboxílicos aromáticos y utilizando extendedor de cadena HMDA el que presentó la mejor estabilidad térmica, lo que indica que la presencia de grupos aromáticos y el extendedor de cadena de seis carbonos hacen que las moléculas de PU-nanocompuesto presenten una mayor interacción molecular.

4) Las propiedades de tracción indican que los nanocompuestos con nanocelulosa funcionalizada presentaron un valor de módulo de Young inferior en comparación con el PU sin refuerzo de 133.3 MPa; lo cual se puede atribuir a una baja interacción interfacial entre la nanocelulosa y la matriz polimérica. El nanocompuesto que presentó mejores propiedades de tracción es PU-NCL_{ftal} 1.00% - EDA, al presentar mayor punto de cedencia aparente de 2.4 MPa, resiliencia de 0.032 MPa y presentando las mejores propiedades de resistencia a la tracción de 45.3 MPa, esfuerzo de ruptura de 45.3 MPa y tenacidad de 96.91 MPa además se observa como la flexibilidad de los nanocompuestos con NCL se incrementa considerablemente (hasta 60 veces más que el PU) pero el módulo de Young es menor con 72.2 MPa en comparación con el PU sin refuerzo.

5) Algunos de los nanocompuestos reforzados con nanotubos de carbono funcionalizados, presentaron valores de módulo de Young mayores en comparación con el PU sin refuerzo alguno, el nanocompuesto que presentó mejores propiedades de tracción con CNT es PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA al presentar una mayor resistencia a la tracción de 39.0 MPa, esfuerzo de ruptura de 39.0 MPa y tenacidad de 61.46 MPa y presentando las mejores propiedades de punto de cedencia aparente de 11.3 MPa y resiliencia de 0.236 MPa; además se observa como la flexibilidad de los nanocompuestos con CNT se incrementa considerablemente (hasta 55 veces más) en comparación con el PU sin refuerzo. Por lo que podemos decir que los materiales con mejores propiedades de tracción son los que están reforzados con nanotubos de carbono, aunque esto también depende mucho de la aplicación para la que se requieran.

6) Los análisis realizados a PU sin refuerzo en comparación del mejor nanocompuesto realizado PU-CNT_{OH-COOH} 0.50% - EDA derivados de la matriz polimérica PU y los refuerzos con nanopartículas CNT funcionalizada con ácido carboxílico de acuerdo con las caracterizaciones, muestra las mejores propiedades de tracción; resistencia a la tracción de 39.0 MPa, módulo de Young de 216.49 MPa, esfuerzo de ruptura de 39.0 MPa, tenacidad de 61.46 MPa, punto de cedencia aparente de 11.3 MPa, resiliencia de 0.236 MPa; además se observa como la flexibilidad de 55 veces mayor en comparación con el PU sin refuerzo, así como un índice R alto de 0.80 mostrando una buena interacción de puentes de hidrogeno, en la parte térmica muestra una mejora en comparación del PU sin refuerzo mostrando

el punto de fusión del primer calentamiento en 58.9°C debiéndose principalmente a la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, muestra una temperatura de cristalización en 72.6°C lo que indica que la inserción de nanopartículas de CNT_{OH-COOH} sugiriendo que benefician la formación de estructuras cristalinas aunque en baja magnitud, además del extendedor de cadena EDA.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] Joana C. Prata, Ana L. Patrício Silva, João P. da Costa, Catherine Mouneyrac, Tony R. Walker, Armando C. Duarte y Teresa Rocha-Santos, (2019). Solutions and Integrated Strategies for the Control and Mitigation of Plastic and Microplastic Pollution, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16 (13), 2411-2420.

[2] Alethia Vázquez Morillas, Margarita Beltrán Villavicencio, Rosa María Espinosa Valdemar y Maribel Velasco Pérez, (2016). El origen de los plásticos y su impacto en el ambiente, *Universidad Autónoma Metropolitana*, 1-14.

[3] Maocai Shen, Wei Huang, Ming Chen, Biao Song, Guangming Zeng, Yaxin Zhang, (2020). (Micro) plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change, *Journal of Cleaner Production*, 254, 120138-120141.

[4] Albert A. Koelmans, Nur Hazimah Mohamed Nor, Enya Hermsen, Merel Kooi, Svenja M. Mintenig, Jennifer De France, (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality, *Water Research*, 155, 410-422.

[5] Evangelos Danopoulos, Maureen Twiddy, Jeanette M. Rotchell, (2020). Microplastic contamination of drinking water: A systematic review *PLOS ONE*, 15(7), e0236838-23.

[6] Riccardo Scalenghe, (2018). Resource or waste? A perspective of plastics degradation in soil with a focus on end-of-life options, *Heliyon*, 4, e00941-39.

[7] World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), (2019). WASH in health care facilities: Global Baseline Report 2019, WHO and UNICEF. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, 1-132.

[8] Ali M.H.M, Rahman H.A, Amirnordin S.H. and Khan N.A. (2018). Eco-Friendly Flame-Retardant Additives for Polyurethane Foams: A Short Review, *Key Engineering Materials*, 791, 19-28.

[9] Elida Hermida, Serie producida por el Canal Encuentro junto con el Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET). Libro Colección Materiales y materias primas, Capítulo 9 Polímeros, 1-70.

[10] Lili Fuhr, Fundación Heinrich Böll y Matthew Franklin of association Break Free From Plastic, (2019). Datos y cifras sobre el mundo de los polímeros sintéticos, ATLAS DEL PLÁSTICO, 2, 1-52.

[11] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2008). Los Plásticos en 2007 Un análisis de la producción, la demanda y la recuperación de los plásticos en Europa en 2007, Informe de PlasticsEurope, 1-24.

[12] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2011). Plásticos - Situación en 2011, Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010, Informe de PlasticsEurope, 1-32.

[13] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2012). Plásticos – Situación en 2012, Análisis de la producción, la demanda y de la recuperación de plástico en Europa en 2011, Informe de PlasticsEurope, 1-40.

[14] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2017). Plásticos – Situación en 2017 Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa, Informe de PlasticsEurope, 1-50.

[15] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2018). Plásticos – Situación en 2018, Análisis de los datos sobre la producción, la demanda y los residuos de plásticos en Europa, Informe de PlasticsEurope, 1-60.

[16] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2019). Plásticos: Situación en 2019, Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa, Informe de PlasticsEurope, 1-46.

[17] PlasticsEurope (Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas), EPRO (Asociación Europea de Organizaciones de Reciclaje y Recuperación de Plásticos) y El Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope (PEMRG), (2020). Plastics – the Facts 2020, An analysis of European plastics production, demand and waste data, PlasticsEurope Report, 1-64.

[18] João Pinto da Costa, Catherine Mouneyrac, Mónica Costa, Armando C. Duarte and Teresa Rocha-Santos, (2020). The Role of Legislation, Regulatory Initiatives and Guidelines on the Control of Plastic Pollution, *Frontiers in Environmental Science*, 104, 1-14.

[19] Secretaria de Medio ambiente y recursos naturales, VÍCTOR MANUEL TOLEDO MANZUR, (2019). Primer Informe de labores, SEMARNAT, 1-110.

[20] Denise M. Mitrano y Wendel Wohleben, (2020). Microplastic regulation should be more precise to incentivize both innovation and environmental safety, *NATURE COMMUNICATIONS*, 11, 5324- 5336.

[21] Greenpeace España, Will Rose, Gavin Parsons, (2017). Plásticos en los océanos Datos, comparativas e impactos, Greenpeace, 1-5.

[22] Secretaria Del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Subsecretaria de Fomento y Normatividad Ambiental, la Subsecretaria de Planeación y Política e Gestión Ambiental , el Instituto Nacional de Ecología (INE), La Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA) y la Agencia de Cooperación Técnica Alemana (GTZ), (2008). Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos 2009-2012. SEMARNAT, 1-174.

[23] Secretaria De Medio Ambiente Y Recursos Naturales (SEMARNAT) y Instituto Nacional De Ecología Y Cambio Climático (INECC), (2020). Diagnostico básico para la gestión integral de los residuos anexos, SEMARNAT, 1-246.

[24] Ecología y Compromiso Empresarial (ECOCE), Secretaria De Desarrollo Social (SEDESOL), (2016). Plan nacional privado colectivo de manejo de residuos de envases post-consumo de PET, PEAD, Aluminio y Otros, ECOCE, 1-40.

[25] El Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), (2018). Estadísticas A Propósito Del Día Mundial Del Medio Ambiente. INEGI, Comunicado de Prensa Núm. 260,1-3.

[26] El Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), (2020). Valor económico del impacto al medio ambiente y los recursos naturales derivado de las actividades económicas en referencia al Producto Interno Bruto, así como el monto erogado para la protección del medio ambiente. INEGI, <https://www.inegi.org.mx/temas/ee/>.

[27] Anderson Abel de Souza Machado, Chung Wai Lau, Jennifer Till, Werner Kloas, Anika Lehmann, Roland Becker, and Matthias C. Rillig, (2018). Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment, *Environmental Science & Technology*, 52, 9656–9665.

[28] Alex Sivan, (2011). New perspectives in plastic biodegradation, *Current Opinion in Biotechnology*, 22(3), 422-426.

[29] Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed, (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnology Advances*, 26, 246–265.

[30] Qi-Wei Lu, Thomas R. Hoyer, Christopher W. Macosko, (2002). Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends, *Polymer Chemistry*, 40, 2310–2328.

[31] Karla A. Barrera-Rivera, and Antonio Martínez-Richa, (2012). Enzymatic Syntheses and Characterization of Aliphatic Polyesters via *Yarrowia Lipolytica* Lipase Biocatalysis, *Polymer Preprints*, 53(2), 319-320.

[32] J.D. Badia, O. Gil-Castell, A. Ribes-Greus. (2017) Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. *Polymer Degradation and Stability*, 137, 25-57.

[33] Francisco Martín Pardini, (2010). Síntesis y caracterización de una matriz polimérica para la liberación controlada de principios activos, *Universidad Nacional de la Plata Facultad de Ciencias Exactas, La Plata*, 67, 3-7.

[34] Azlin Fazlina Osman and Darren James Martin, (2019). Thermoplastic Polyurethane (TPU) / Organofluoromica Nanocomposites for Biomedical Applications: In Vitro Fatigue Properties, *Materials Science and Engineering*, 701, 1-9.

[35] M.José Vega-Baudrit, (2005). Modificación de las propiedades de adhesivos de poliuretano por adicción de nanosilices con diferente polaridad superficial, Universidad de Alicante, Alicante España, 10045, 29-320.

[36] Karla A. Barrera-Rivera, Ángel Marcos-Fernández, and Antonio Martínez-Richa, (2010). Chemo-Enzymatic Syntheses of Polyester-Urethanes, In Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials, Chapter 16, 1043, 227-235.

[37] Alejandro Ocegüera Cervantes, Herminia De Jesús Loza Tavera, (2019). Caracterización de la actividad de esterase relacionada con la capacidad de una cepa bacteriana de crecer en poliuretano, Universidad Nacional Autónoma de México, Maestría y Doctorado en Ciencias Bioquímicas Facultad de Química, 1-75.

[38] John O. Akindoyo, M. D. H. Beg, Suriati Ghazali, M. R. Islam, Nitthiyah Jeyaratnam and A. R. Yuvaraj, (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review, Royal Society of Chemistry, 6, 114453–114482.

[39] Tanja Narancic, and Kevin E. O'Connor, (2019). Plastic waste as a global challenge: are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem? Microbiology, 165, 129–137.

[40] Karla A. Barrera-Rivera, Ángel Marcos-Fernández, and Antonio Martínez-Richa, (2015). Chemoenzymatic Synthesis and Characterization of Polyester-Urethanes Bearing Amino-Acids Moieties, Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis, Chapter 3, 1192, 27-40.

[41] A. Atiqah, M. T. Mastura, B. A. Ahmed Ali, M. Jawaid and S. M. Sapuan, (2017). A Review on Polyurethane and its Polymer Composites, Current Organic Synthesis, 14(2), 233 - 248.

[42] Karla A. Barrera-Rivera, Laura Peponi, Ángel Marcos-Fernández, José M. Kenny y Antonio Martínez-Richa, (2014). Synthesis, characterization and hydrolytic degradation of polyesterurethanes obtained by lipase biocatalysis, Polymer Degradation and Stability, 108, 188-194.

[43] Karla A. Barrera-Rivera and Antonio Martínez Richa, (2013). Syntheses and Characterization of Aliphatic Polyesters via *Yarrowia Lipolytica* Lipase Biocatalysis, Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis, Chapter 5, 59-68.

[44] Karla A. Barrera-Rivera, Arturo Flores-Carreo y Antonio Martínez-Richa, (2008). Enzymatic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by a New Lipase from *Yarrowia lipolytica*, Wiley InterScience, 109, 1-12.

[45] M.José Vega-Baudrit, (2005). Modificación de las propiedades de adhesivos de poliuretano por adicción de nanosilices con diferente polaridad superficial, Universidad de Alicante, Alicante España, 10045, 29-320.

[46] Karla A. Barrera-Rivera, Ángel Marcos-Fernández y Antonio Martínez-Richaa, (2015). Chemo-Enzymatic Syntheses of Polyester-Urethanes, Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials, 1-9.

[47] Karla A. Barrera-Rivera, Arturo Flores-Carreón y Antonio Martínez-Richa, (2012). Synthesis of Biodegradable Polymers Using Biocatalysis with *Yarrowia lipolytica* Lipase, Lipases and Phospholipases: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology, 861, 485-493.

[48] The MEGlobal Group of Companies, (2005). Diethylene Glycol Product Guide, The MEGlobal Group of Companies, 001-00004-0508-CRCG, 1-29.

[49] JR Cacelín-Garza y RS Cacelín-Miranda, (2014). Intoxication due to ethylene glycol, Medicina Interna de México, 33(2):259-284.

[50] Leo J. Schep, Robin J. Slaughter, Wayne A. Temple Y D. Michael G. Beasley, (2009). Diethylene glycol poisoning, Clinical Toxicology, 47, 525–535.

[51] Abhijit Das, Prakash Mahanwar, (2020) A brief discussion on advances in polyurethane applications, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 3, 93-101.

[52] Christian Six, Frank Richter, (2003) Isocyanates, Organic, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 20, 63-82.

[53] Hawa AqilahHamuzana and Khairiah Haji Badri, (2016) The role of isocyanates in determining the viscoelastic properties of polyurethane, AIP Conference Proceedings, 1784, 030019-1–030019-6.

[54] K. S. Creely, G. W. Hughson, J. Cocker And K. Jones, (2006) Assessing Isocyanate Exposures in Polyurethane Industry Sectors Using Biological and Air Monitoring Methods, British Occupational Hygiene Society, 50(6), 609–621.

[55] Sigma-Aldrich Química S de RL de CV, (2021) Ficha de datos de seguridad Isophorone diisocyanate, Merck KGaA, Versión 6.5, 1-11.

[56] Sayyeda M. Hasan, Jeffery E. Raymond, Thomas S. Wilson, Brandis K. Keller, Duncan J. Maitland, (2014) Effects of Isophorone Diisocyanate on the Thermal and Mechanical Properties of Shape-Memory Polyurethane Foams, Macromolecular Chemistry and Physics, 215 (24), 2420-2429.

[57] V.H. Antolín Cerón, K.A. Barrera-Rivera, M.A. Fuentes-García, S.M. Nuño Donlucas, A. Martínez-Richa, (2018). Preparation and Characterization of Nanocomposites Made From Chemoenzymatically Prepared Polyester Urethanes and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Polymer Composites*, 39, 697-709.

[58] Víctor Hugo Antolín-Cerón, Sergio Manuel Nuño-Donlucas, Karla Alejandra Barrera-Rivera y Antonio Martínez-Richa. (2019). Synthesis, characterization, and mechanical performance of various functionalized carbon nanotubes-polyurethanes nanocompositos, *Applied Polymer Science*, 136(14), 47319-47332.52

[59] Lima, M. M. D., & Borsali, R. D. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771–787.

[60] Beck, S., Bouchard, J., & Berry, R. (2011). Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 12, 167–172.

[61] Anna Carlmark, Emma Larsson, Eva Malmström, (2012) Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review, *European Polymer Journal*, 48, 1646-1659.

[62] De Mesquita, J. P., Donnici, C. L., & Pereira, F. V. (2010). Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules*, 11, 473–480.

[63] Mendoza, Guadalupe; Rodríguez-López, José Luis, (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso, *Perfiles Latinoamericanos*, 29, 161-186.

[64] Etzael Espino-Perez, Sandra Domenek, Naceur Belgacem, Cecile Sillard and Julien Bras, (2014) Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids, *Biomacromolecules*, 15, 4551-4560.

[65] Djalal Trache, Ahmed Fouzi Tarchoun, Mehdi Derradji, Tuan Sherwyn Hamidon, Nanang Masruchin, Nicolas Brosse, M Hazwan Hussin, (2020) Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications, *Frontiers in Chemistry*, 8, 392-425.

[66] Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications, *Carbohydrate Polymer*, 94, 154–169.

[67] Subrata Mondal, (2018) A review on nanocellulose polymer nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57, 1377-1391.

[68] Szczesna-Antczak, M., Kazimierczak, J., & Antczak, T. (2012). Nanotechnology methods of manufacturing cellulose nanofibers. *Fiber and Textile in Eastern Europe*, 20(2(91)), 8–12.

[69] Youssef Habibi, Anne-Lise Goffin, Nancy Schiltz, Emmanuel Duquesne, Philippe Dubois and Alain Dufresne, (2008) Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization, *The Royal Society of Chemistry*, 18, 5002-5010.

[70] Ping Lu, You-Lo Hsieh, (2010) Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals: Rods, Spheres, and Network, *Carbohydrate Polymers*, 82, 329-336.

[71] Arindam Chakrabarty y Yoshikuni Teramoto, (2018) Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them, *Polymers*, 10(5), 517-563.

[72] Hossein Khanjanzadeh, Rabi Behrooz, Nader Bahramifar, Wolfgang Gindl-Altmatter, Markus Bacher, Matthias Edler, Thomas Griesser, (2018) Surface Chemical Functionalization of Cellulose Nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 1288-1296.

[73] Ning Lina, Jin Huang, Peter R. Chang, Jiwen Feng, Jiahui Yu, (2011) Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid), *Carbohydrate Polymers*, 83, 1834-1842.

[74] Zaman M, Xiao H, Chibante F, & Ni Y, (2012) Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose, *Carbohydr Polym*, 89, 163–170.

[75] Habibi Y, Chanzy H & Vignon MR, (2006) TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers, *Cellulose*, 13, 679–687.

[76] Taipina MDO, Ferrarezi MMF, Yoshida IVP, & Goncalves MDC, (2013) Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent, *Cellulose*, 20(1), 217–226.

[77] Yonggui Wang, Xiaojie Wang, Yanjun Xie & Kai Zhang, (2018) Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application, *Cellulose*, 25, 3703–3731.

[78] Michael S.Reid, Maria Karlsson, Tiffany Abitbol, (2020) Fluorescently labeled cellulose nanofibrils for detection and loss analysis, *Carbohydrate Polymers*, 250, 116943.

[79] Rajesh Sunasee, (2021) Nanocellulose: Preparation, Functionalization and Applications, *Comprehensive Glycoscience*, 4, 506-537.

[80] Igor Rocha, Natalia Ferraz, Albert Mihranyan, Maria Strømme & Jonas Lindh, (2018) Sulfonated nanocellulose beads as potential immunosorbents, *Cellulose*, 25, 1899–1910.

[81] De Volder MF, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ (2013) Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*, 339(6119), 535–539.

[82] Christian J. Cabello, Aidé Sáenz, Catalina Pérez¹, Lluvia López, Leticia Barajas, Liliana Cantú Sifuentes, Carlos Ávila, (2015) Modificación de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWNTC'S) usando ácido acético y anilina mediante radiación ultrasónica, *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 35 (1), 27-33.

[83] Mohammad Eskandari, Seyed Hassan Hosseini, Mohsen Adeli, Ali Pourjavadi, (2014) Polymer-functionalized carbon nanotubes in cancer therapy: a review, *Iran Polymer and Petrochemical Institute*, 23, 387-403.

[84] Lili Fuhr, Fundación Heinrich Böll y Matthew Franklin of association Break Free from Plastic, (2020). Datos y cifras sobre el mundo de los polímeros sintéticos, *ATLAS DEL PLÁSTICO*, 2, 1-58.

[85] Nguyen Duc Vu Quyen, Dinh Quang Khieu, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin and Bui Thi Hoang Diem, (2019) Carbon Nanotubes: Synthesis via Chemical Vapour Deposition without Hydrogen, Surface Modification, and Application, *Journal of Chemistry*, 2019, 1-19.

[86] A. Oyewemi · A. S. Abdulkareem, J. O. Tijani, M. T. Bankole, O. K. Abubakre, A. S. Afolabi · W. D. Roos, (2014) Controlled Syntheses of Multi-walled Carbon Nanotubes from Bimetallic Fe–Co Catalyst Supported on Kaolin by Chemical Vapour Deposition Method, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5411–5432.

[87] Magrez, A. Seo, J.W. Smajda, R. Catalytic, (2010) CVD synthesis of carbon nanotubes: towards high yield and low temperature growth, *Materials*, 3, 4871–4891.

[88] Chao Wang, Na Li, Li Huo, Jungang Gao, (2015) Effect of carbon nanotube on the mechanical, plasticizing behavior and thermal stability of PVC/poly(acrylonitrile–styrene–acrylate) nanocomposites, *Polym. Bull*, 72, 1849–1861.

[89] Bakhshali Massoumi & Mina Ramezani & Mehdi Jaymand & Mahsa Ahmadinejad, (2015) Multi-walled carbon nanotubes-g-[poly(ethylene glycol) -b-poly(ϵ -caprolactone)]: synthesis, characterization, and properties, *J Polym Res*, 22, 214-223.

[90] Sravendra Rana, Hye Jin Yoo, Jae Whan Cho, Byoung Chul Chun, Jong Shin Park, (2011) Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(ϵ -caprolactone) Using Click Chemistry, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 31–37.

[91] L. James Lee, Changchun Zeng, Xia Cao, Xiangming Han, Jiong Shen, Guojun Xu, (2005) Polymer nanocomposite foams, *Composites Science and Technology*, 65(15), 2344-2363.

[92] H.P.S. Abdul Khalil, Y. Davoudpour, Md. Nazrul Islam, (2013). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665.

[93] Ning Lin, Alain Dufresne, (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect, *European Polymer Journal*, 59, 302-325.

[94] Priyanka Pandey, Smita Mohanty and Sanjay K. Nayak, (2014) Improved flame retardancy and thermal stability of polymer/clay nanocomposites, with the incorporation of multiwalled carbon nanotube as secondary filler: evaluation of hybrid effect of nanofillers, *High Performance Polymers*, 26(7), 826–836.

[95] Qizhi Chena, Shuling Lianga, George A.Thouas, (2013) Elastomeric biomaterials for tissue engineering, *Progress in Polymer Science*, 38(3), 584-671.

[96] Scott A. Guelcher, Ph.D, (2008) Biodegradable Polyurethanes: Synthesis and Applications in Regenerative Medicine, *Tissue Engineering*, 14(1), 3-17.

[97] Hanieh Kargarzadeh, Marcos Mariano, Jin Huang e, Ning Lin, Ishak Ahmad, Alain Dufresne, Sabu Thomas, (2017) Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review, *Polymer*, 132, 368-393.

[98] Lin, C.-Y.; Kang, J.-H. (2021) Mechanical Properties of Compact Bone Defined by the Stress-Strain Curve Measured Using Uniaxial Tensile Test: A Concise Review and Practical Guide, *Materials*, 14(15), 4224-4240.

[99] S. Senthil Murugan, (2020) Mechanical Properties of Materials: Definition, Testing and Application, International Journal of Modern Studies in Mechanical Engineering (IJMSME), 6(2), 28-38.

7. ANEXO

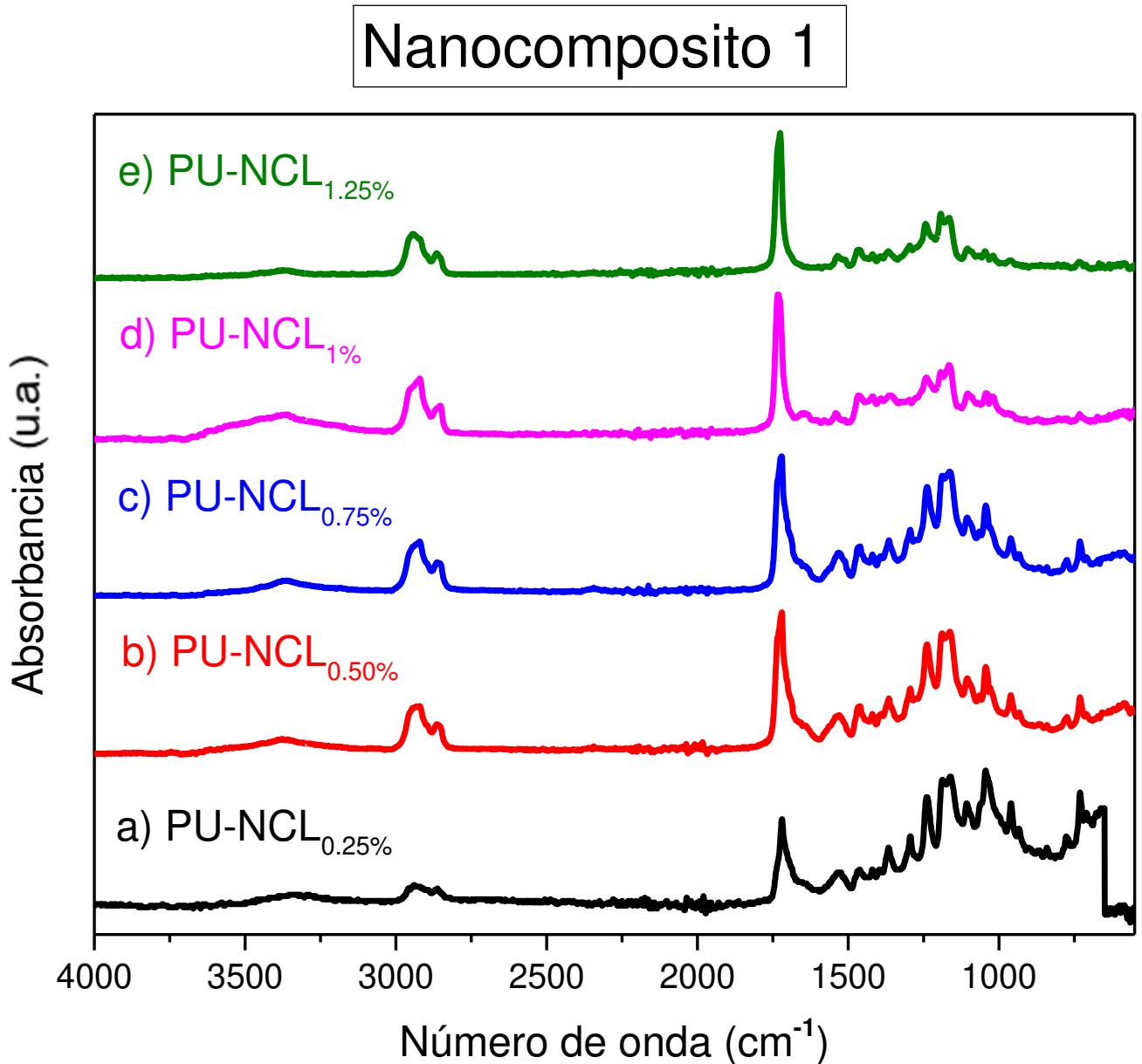


Figura 52. Espectro de nanocompuesto 1 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.

Nanocomposito 3

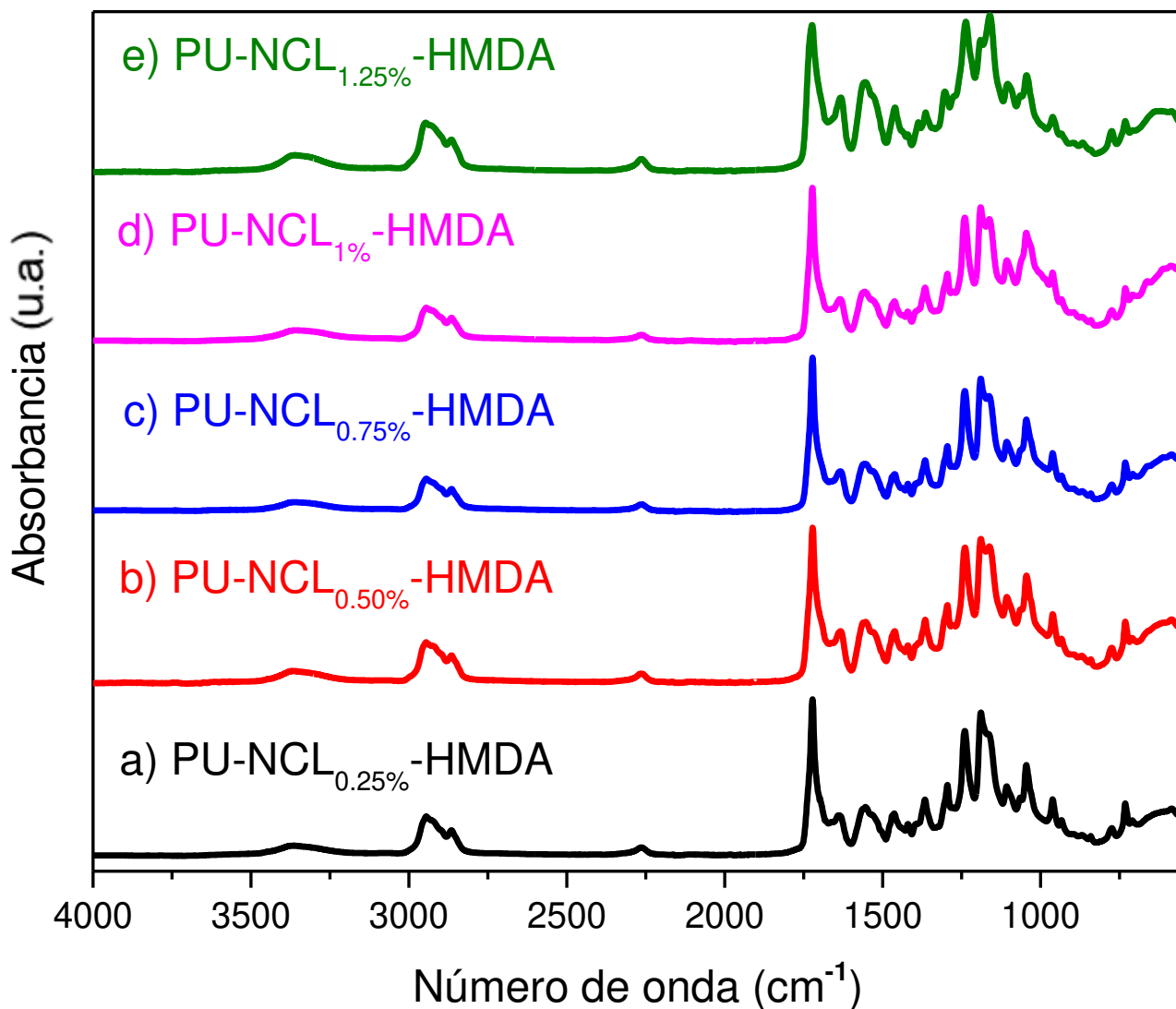


Figura 53. Espectro de nanocompuesto 3 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extensor de cadena con a) 0.25% en peso de nanocelulosa, b) 0.50% en peso de nanocelulosa, c) 0.75% en peso de nanocelulosa, d) 1.00% en peso de nanocelulosa y e) 1.25% en peso de nanocelulosa.

Nanocomposito 4

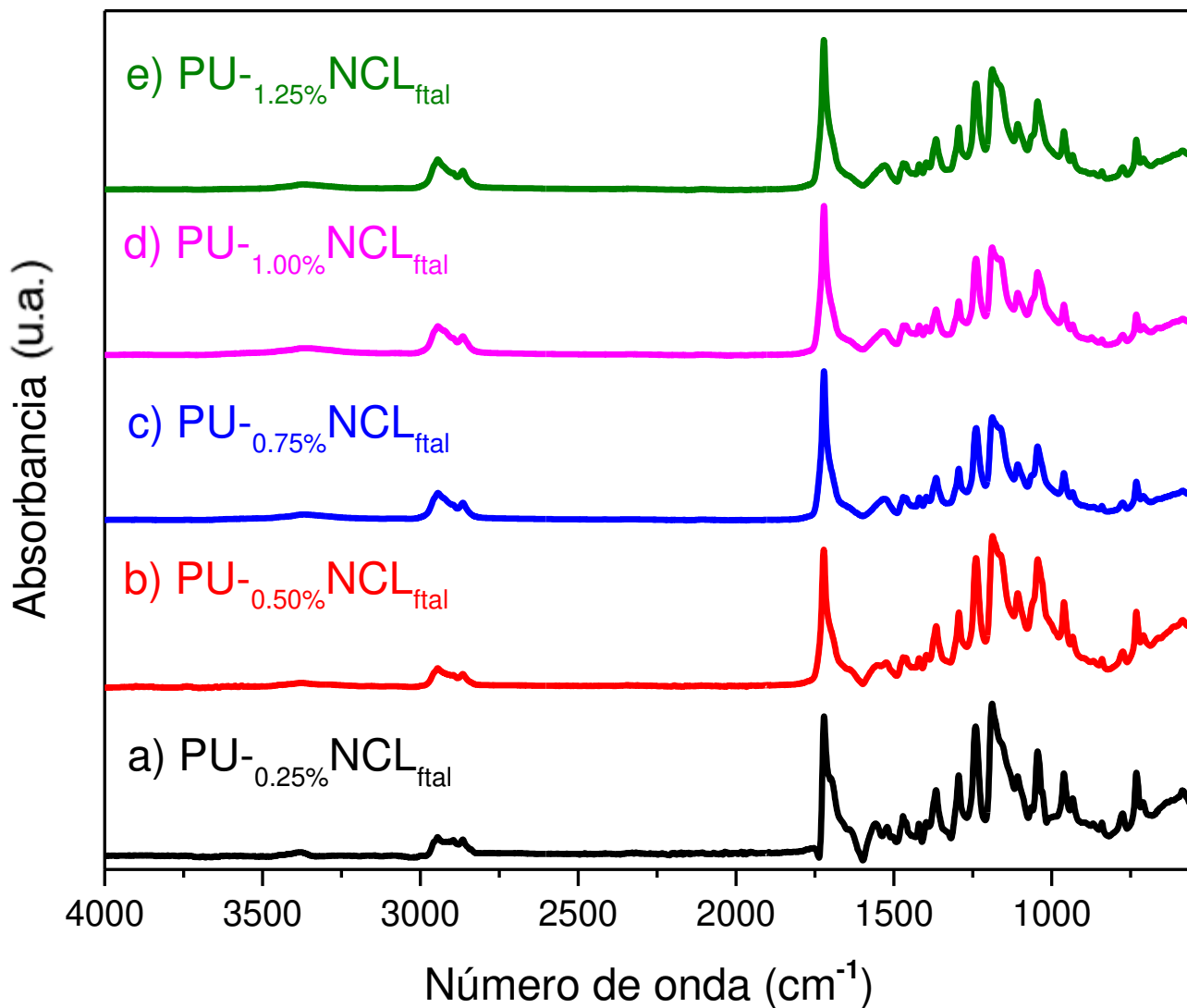


Figura 54. Espectro de nanocompuesto 4 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de NCL_{ftal}, b) 0.50% en peso de NCL_{ftal}, c) 0.75% en peso de NCL_{ftal}, d) 1.00% en peso de NCL_{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL_{ftal}.

Nanocomposito 5

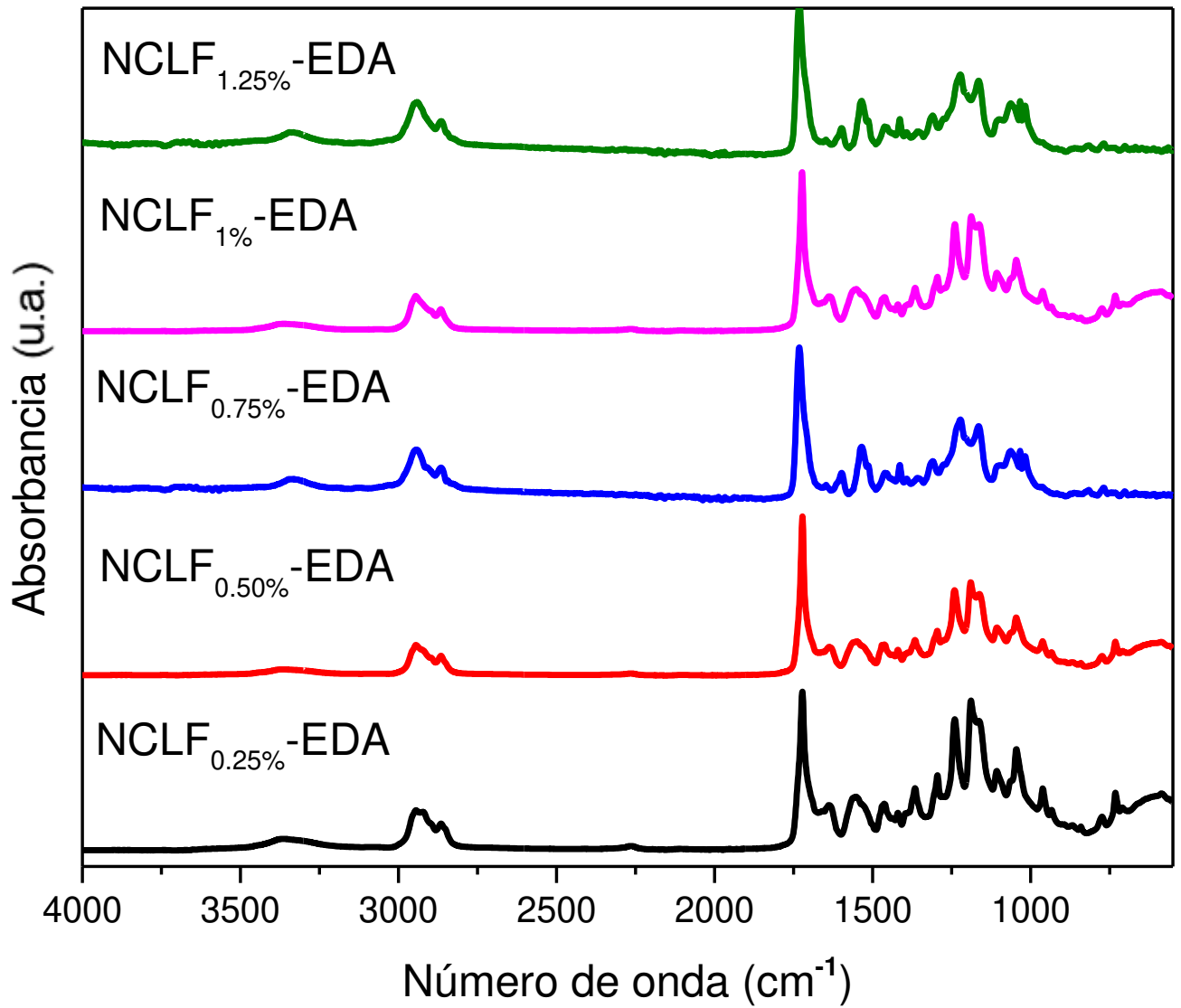


Figura 55. Espectro de nanocompuesto 5 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL_{ftal}, b) 0.50% en peso de NCL_{ftal}, c) 0.75% en peso de NCL_{ftal}, d) 1.00% en peso de NCL_{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL_{ftal}.

Nanocomposito 6

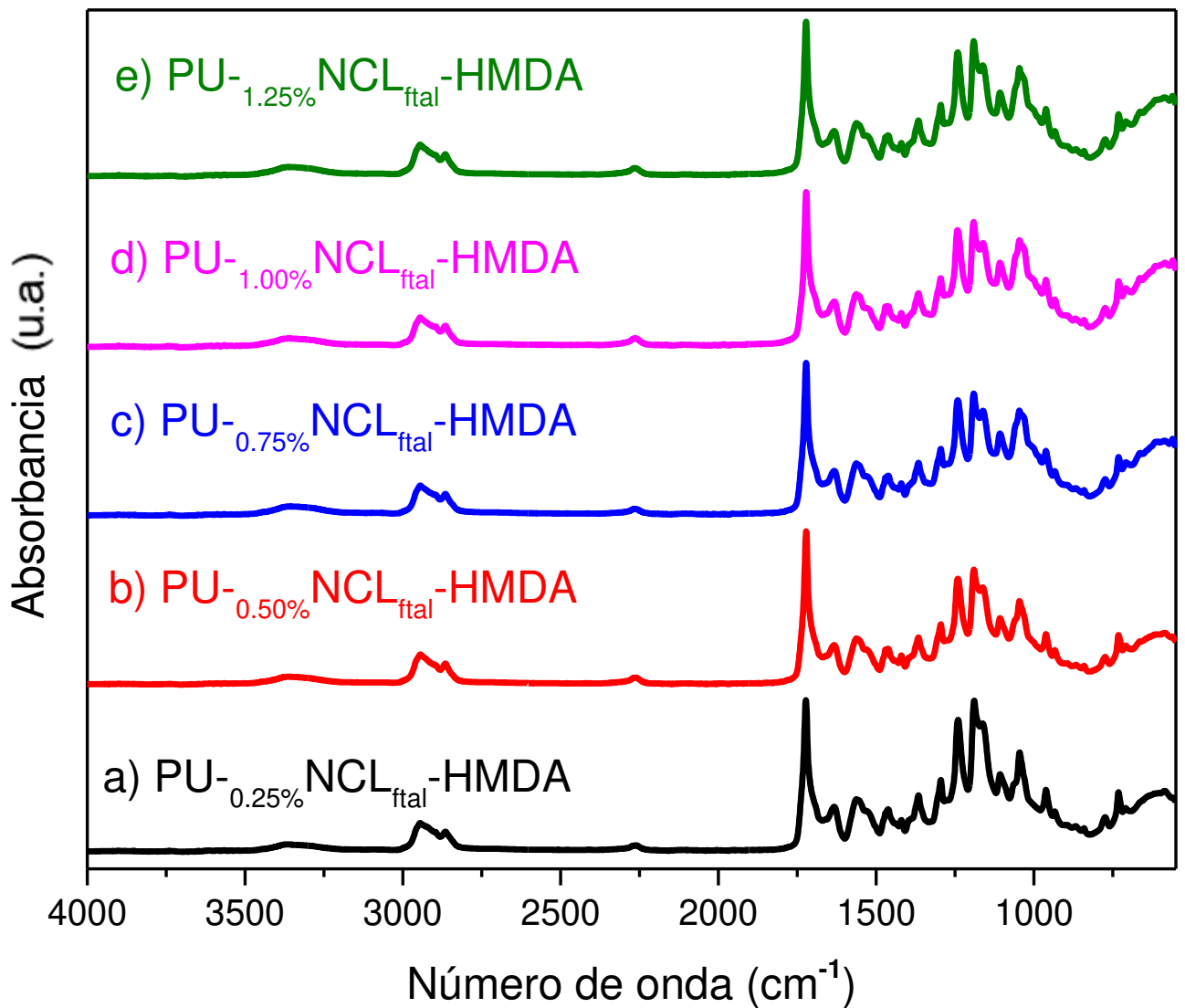


Figura 56. Espectro de nanocompuesto 6 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL_{ftal}, b) 0.50% en peso de NCL_{ftal}, c) 0.75% en peso de NCL_{ftal}, d) 1.00% en peso de NCL_{ftal} y e) 1.25% en peso de NCL_{ftal}.

Nanocomposito 7

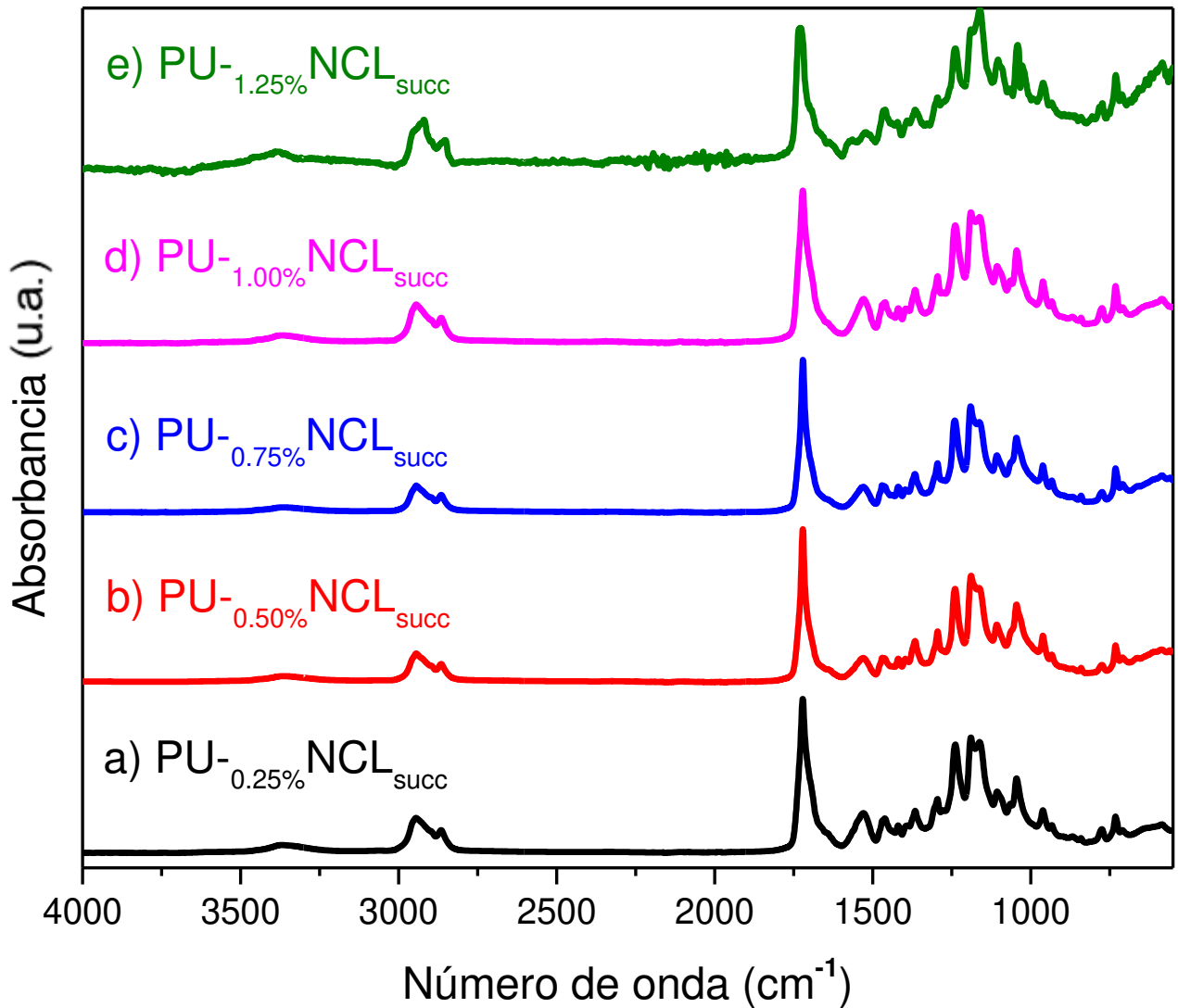


Figura 57. Espectro de nanocompuesto 7 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de NCL_{succ}, b) 0.50% en peso de NCL_{succ}, c) 0.75% en peso de NCL_{succ}, d) 1.00% en peso de NCL_{succ} y e) 1.25% en peso de NCL_{succ}.

Nanocomposito 8

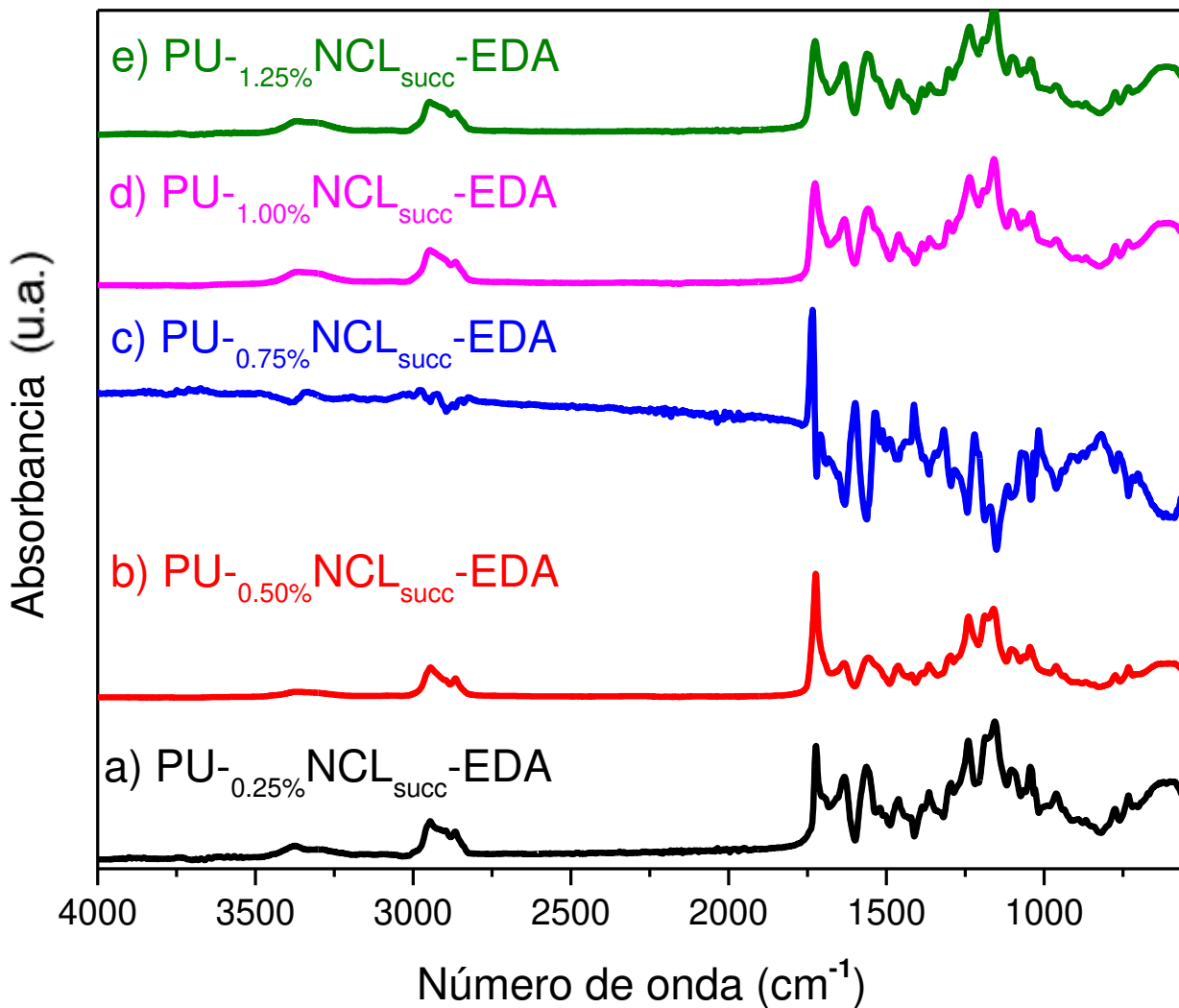


Figura 58. Espectro de nanocompuesto 8 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extensor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL_{succ}, b) 0.50% en peso de NCL_{succ}, c) 0.75% en peso de NCL_{succ}, d) 1.00% en peso de NCL_{succ} y e) 1.25% en peso de NCL_{succ}.

Nanocomposito 9

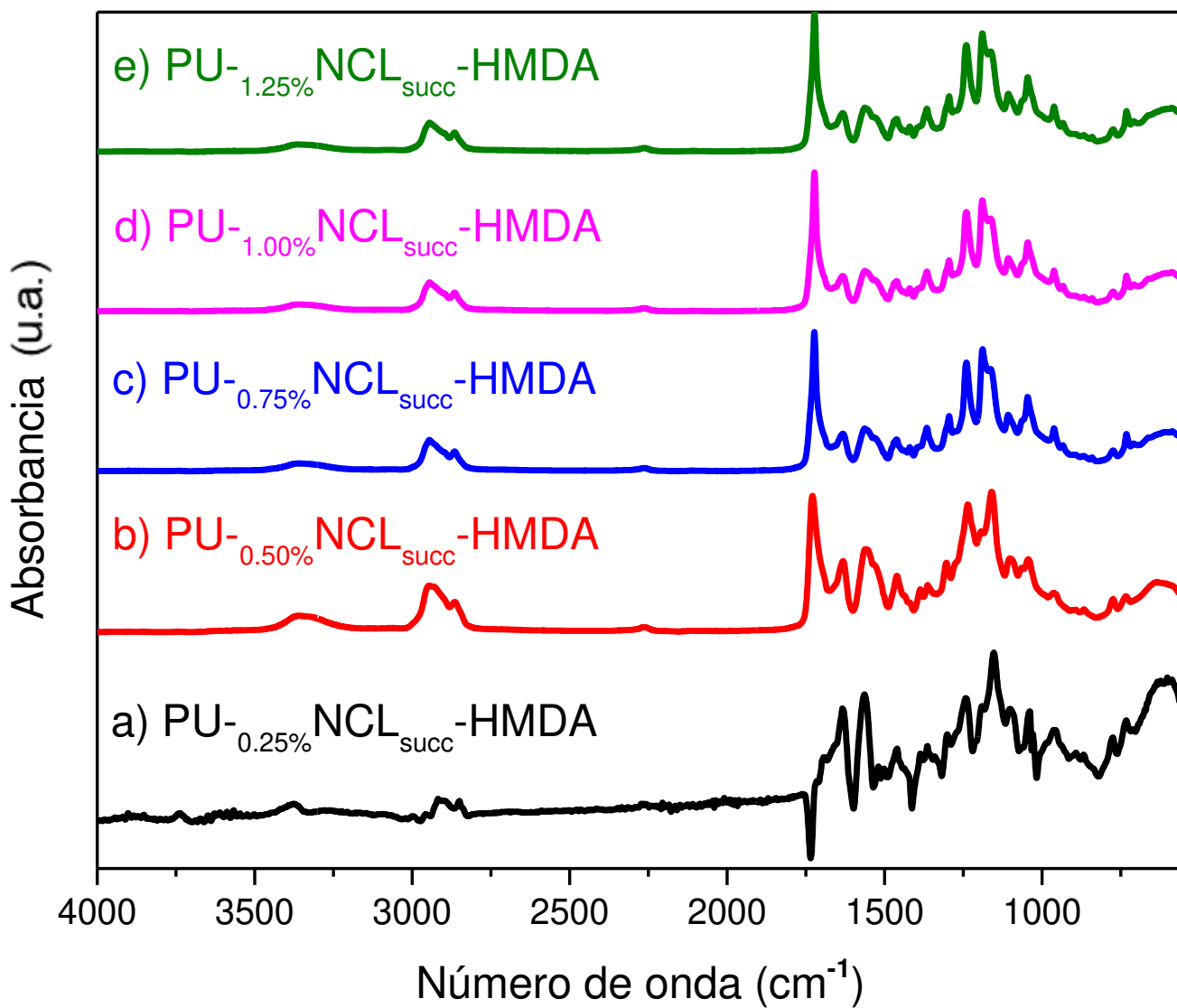


Figura 59. Espectro de nanocompuesto 9 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de NCL_{succ}, b) 0.50% en peso de NCL_{succ}, c) 0.75% en peso de NCL_{succ}, d) 1.00% en peso de NCL_{succ} y e) 1.25% en peso de NCL_{succ}.

Nanocomposito 10

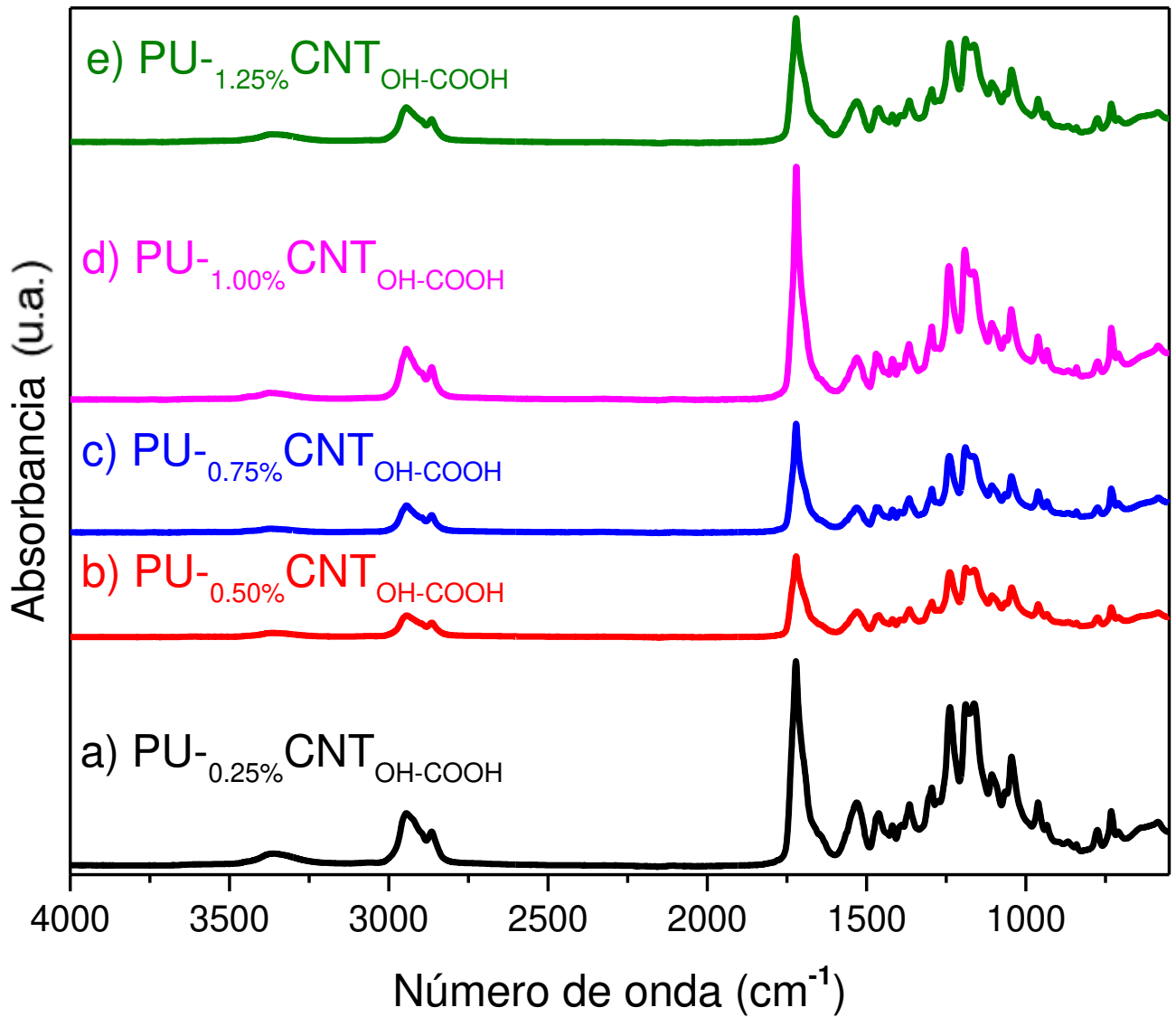


Figura 60. Espectro de nanocompuesto 10 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT_{OH-COOH}, b) 0.50% en peso de CNT_{OH-COOH}, c) 0.75% en peso de CNT_{OH-COOH}, d) 1.00% en peso de CNT_{OH-COOH} y e) 1.25% en peso de CNT_{OH-COOH}.

Nanocomposito 11

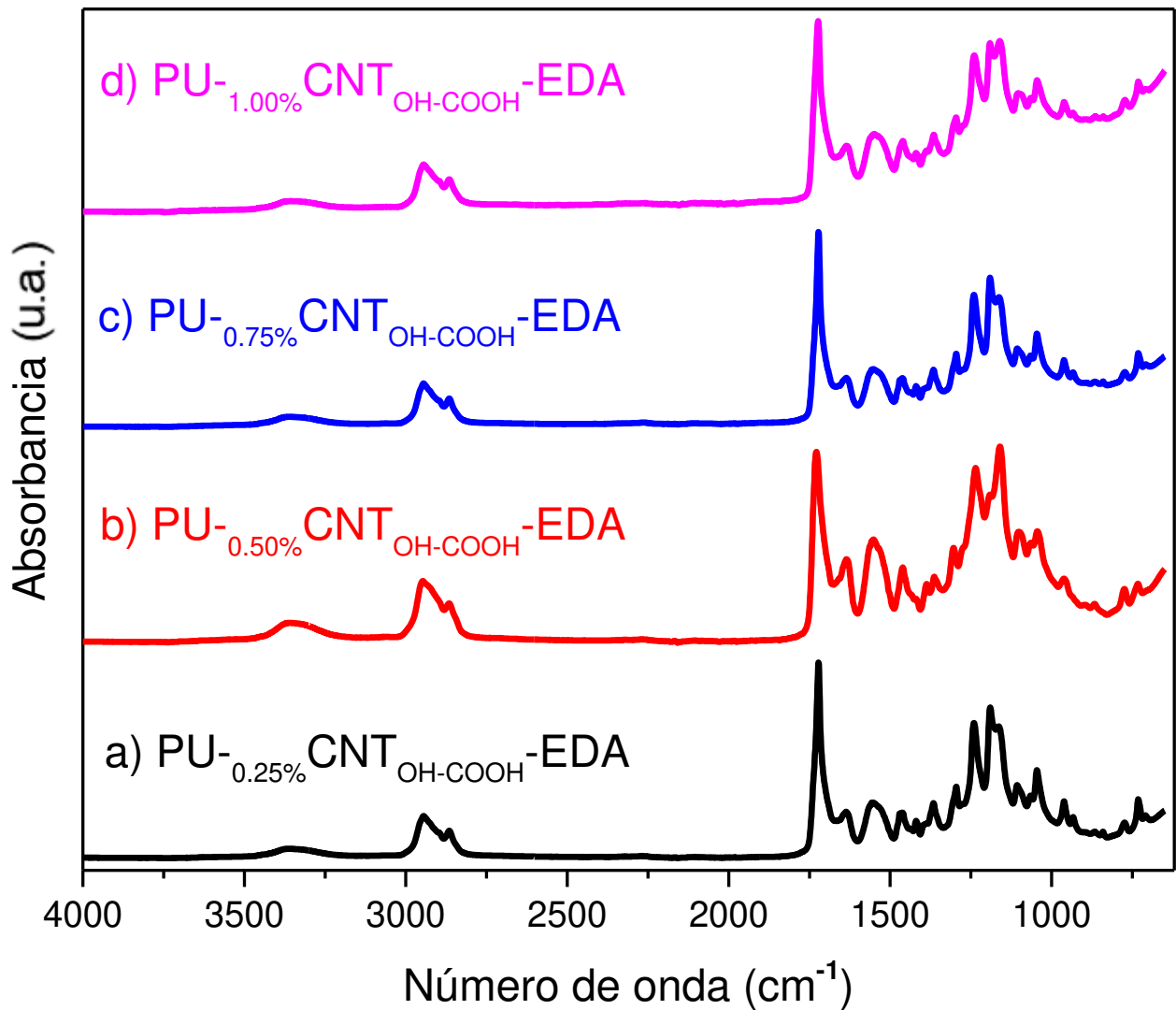


Figura 61. Espectro de nanocompuesto 11 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT_{OH-COOH}, b) 0.50% en peso de CNT_{OH-COOH}, c) 0.75% en peso de CNT_{OH-COOH}, d) 1.00% en peso de CNT_{OH-COOH}.

Nanocomposito 12

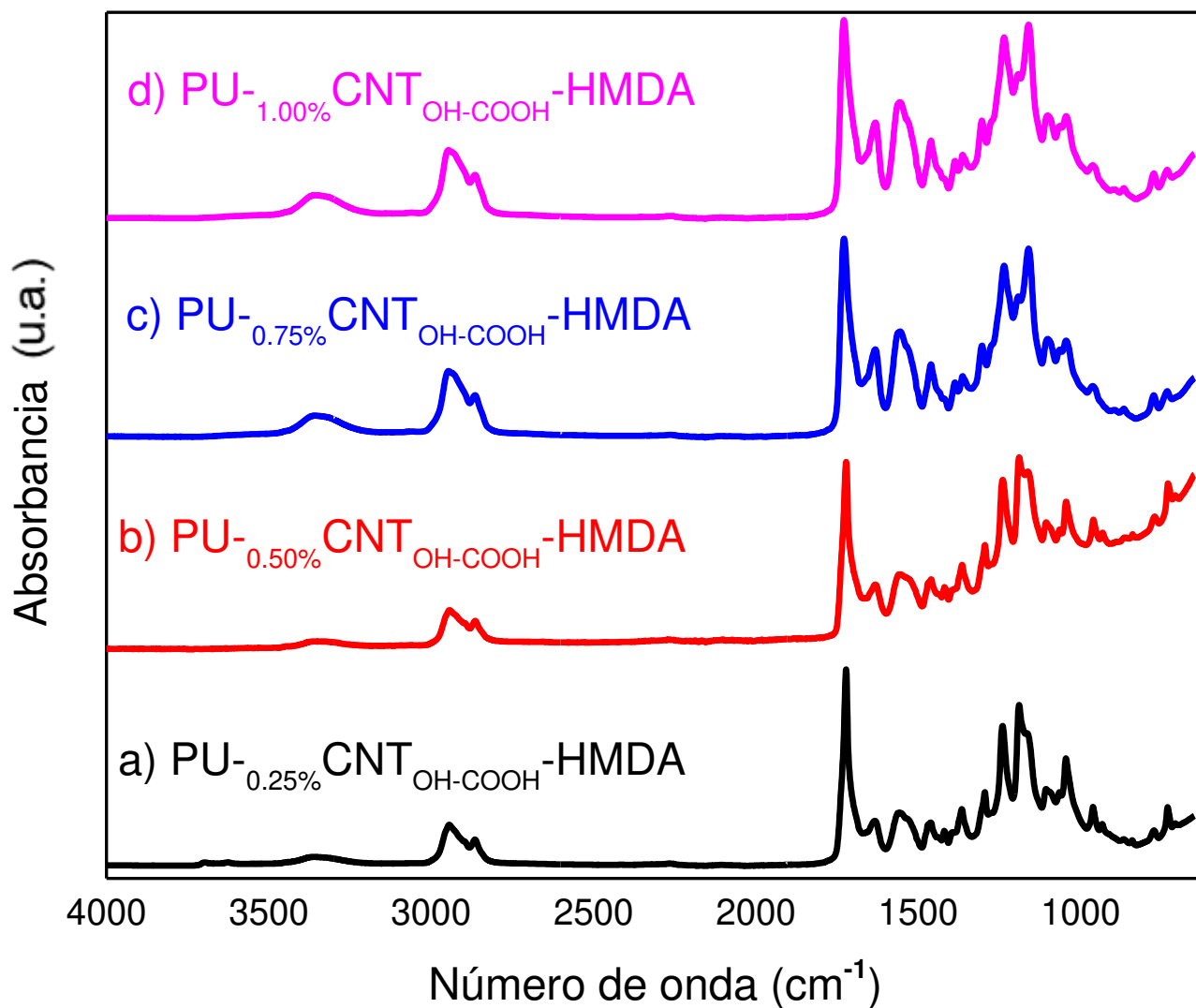


Figura 62. Espectro de nanocompuesto 12 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT_{OH-COOH}, b) 0.50% en peso de CNT_{OH-COOH}, c) 0.75% en peso de CNT_{OH-COOH}, d) 1.00% en peso de CNT_{OH-COOH}.

Nanocomposito 13

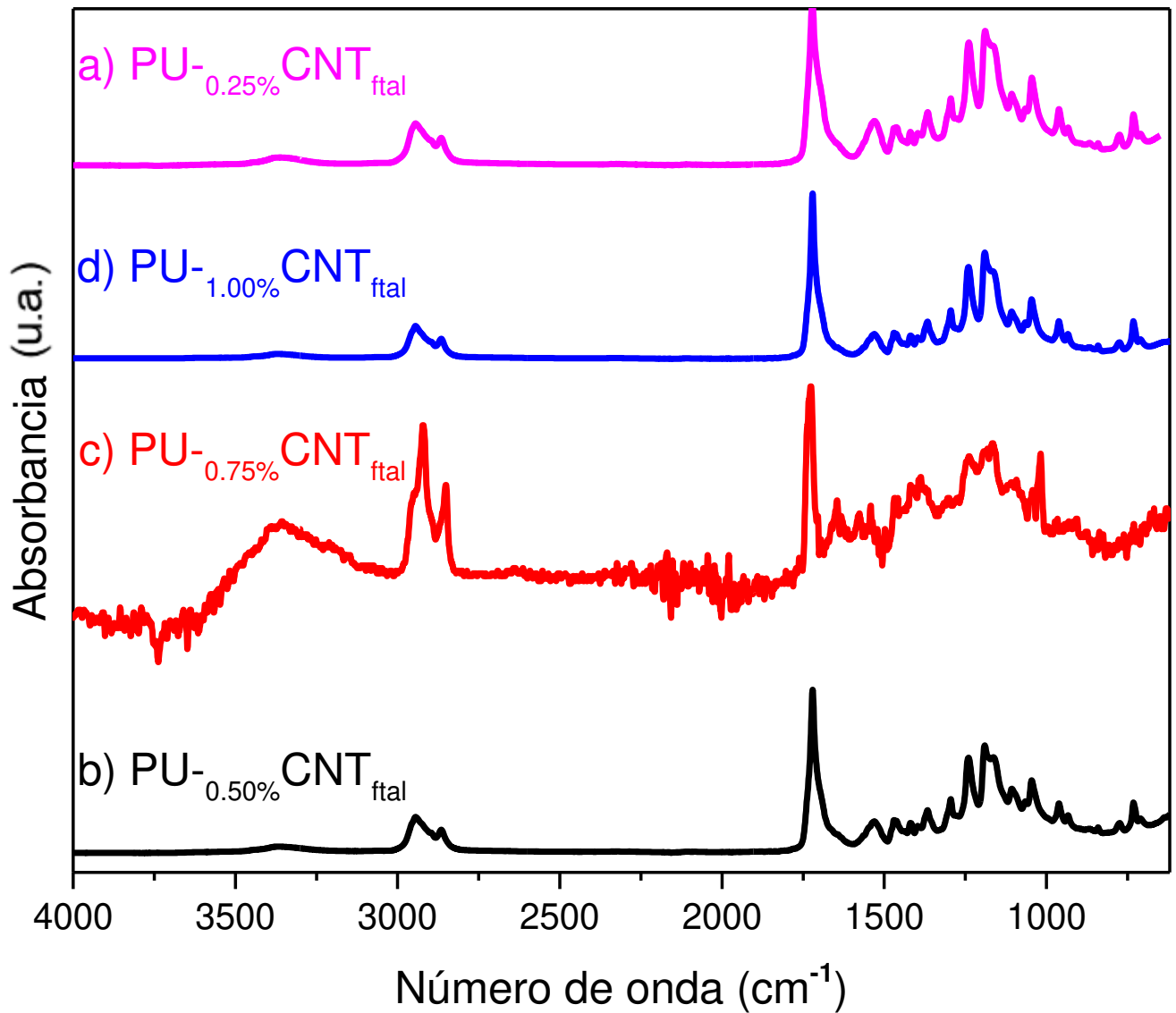


Figura 63. Espectro de nanocompuesto 13 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT_{ftal}, b) 0.50% en peso de CNT_{ftal}, c) 0.75% en peso de CNT_{ftal}, d) 1.00% en peso de CNT_{ftal}.

Nanocomposito 14

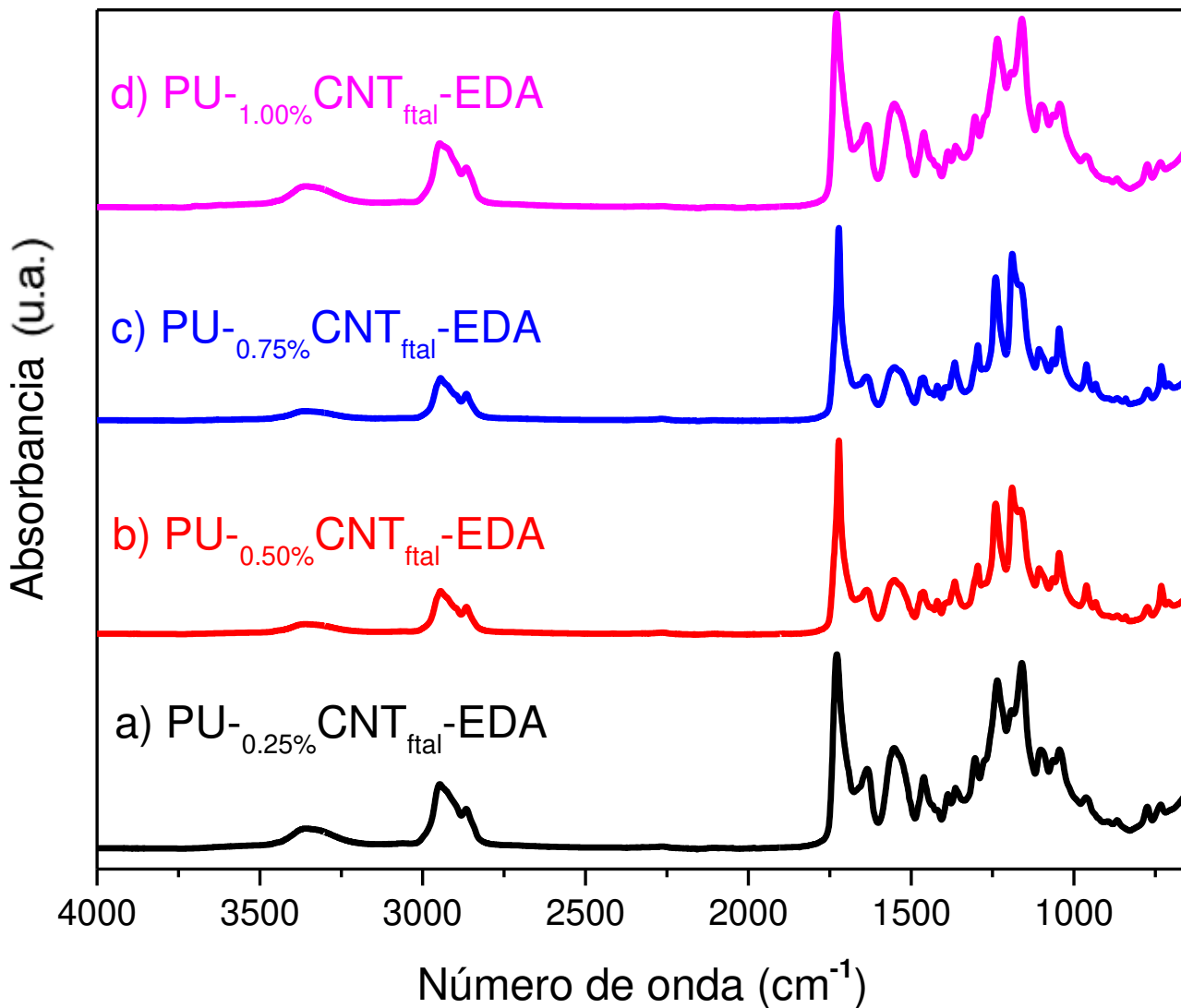


Figura 64. Espectro de nanocompuesto 14 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT_{ftal}, b) 0.50% en peso de CNT_{ftal}, c) 0.75% en peso de CNT_{ftal}, d) 1.00% en peso de CNT_{ftal}.

Nanocomposito 16

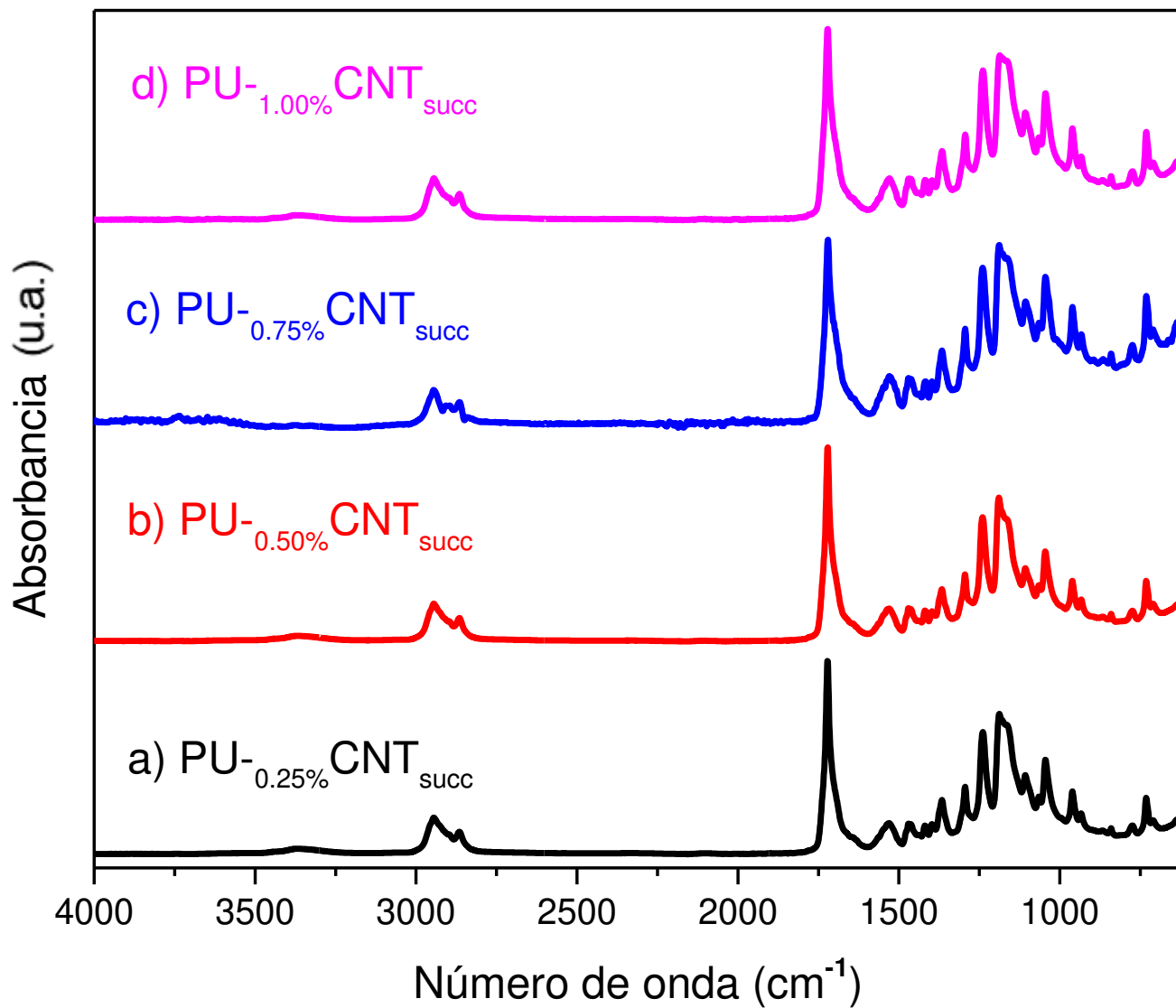


Figura 65. Espectro de nanocompuesto 16 con la ruta de un paso del poliuretano con a) 0.25% en peso de CNT_{succ}, b) 0.50% en peso de CNT_{succ}, c) 0.75% en peso de CNT_{succ}, d) 1.00% en peso de CNT_{succ}.

Nanocomposito 17

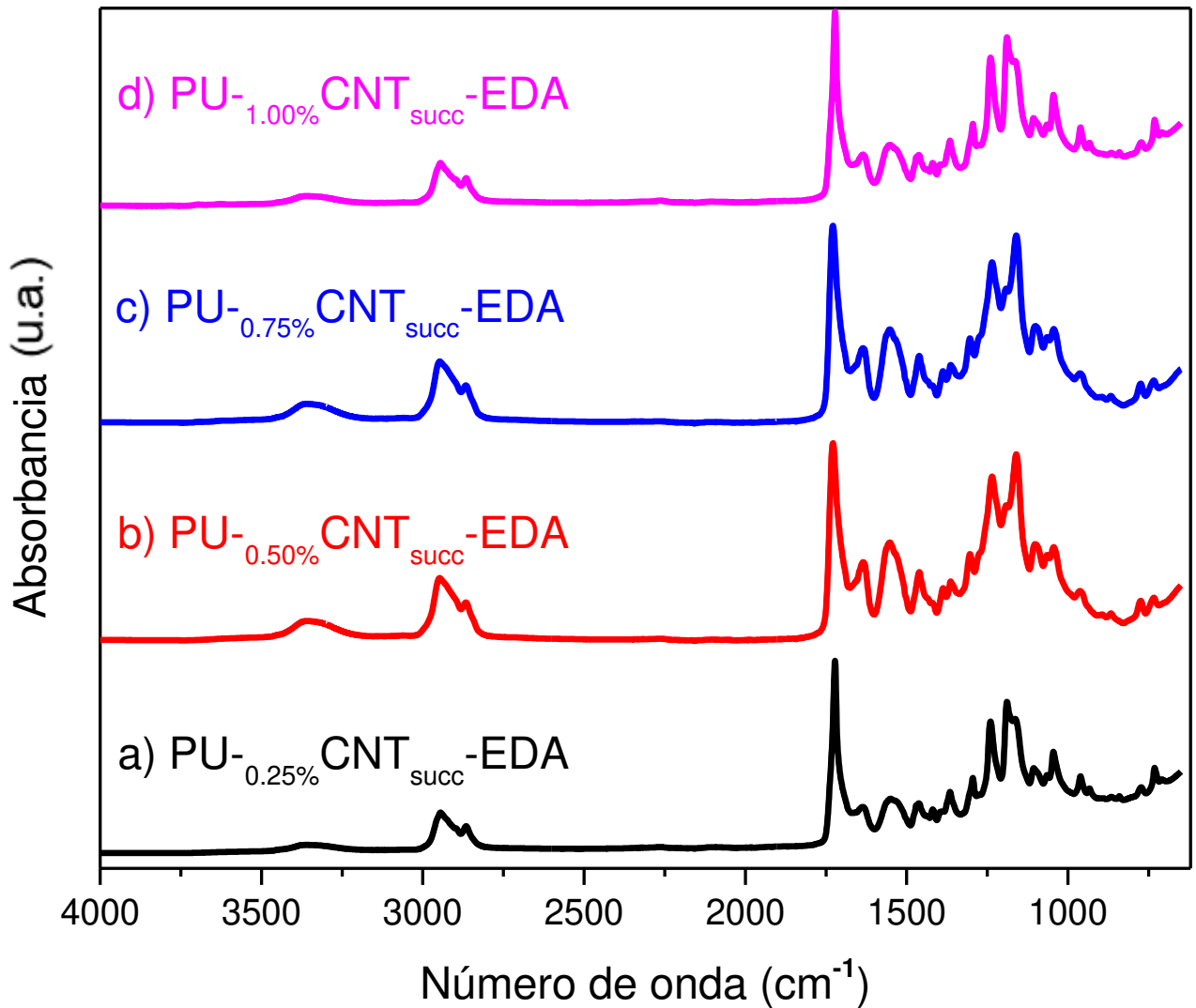


Figura 66. Espectro de nanocompuesto 17 con la ruta de dos pasos del poliuretano, EDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT_{succ}, b) 0.50% en peso de CNT_{succ}, c) 0.75% en peso de CNT_{succ}, d) 1.00% en peso de CNT_{succ}.

Nanocomposito 18

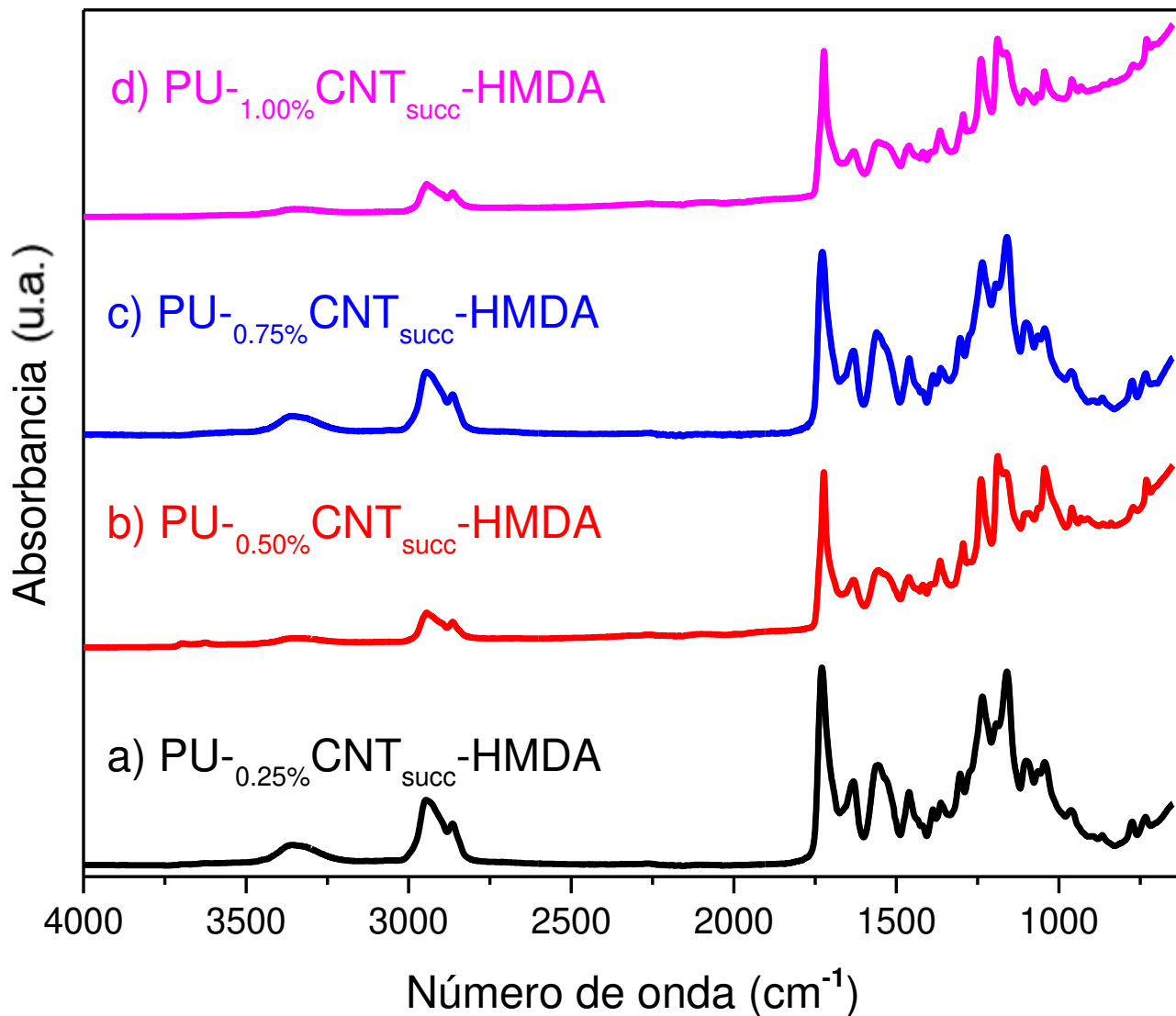


Figura 67. Espectro de nanocompuesto 18 con la ruta de dos pasos del poliuretano, HMDA como extendedor de cadena con a) 0.25% en peso de CNT_{succ}, b) 0.50% en peso de CNT_{succ}, c) 0.75% en peso de CNT_{succ}, d) 1.00% en peso de CNT_{succ}.

DSC PARA LA RUTA SINTÉTICA DE 2 PASOS CON EDA

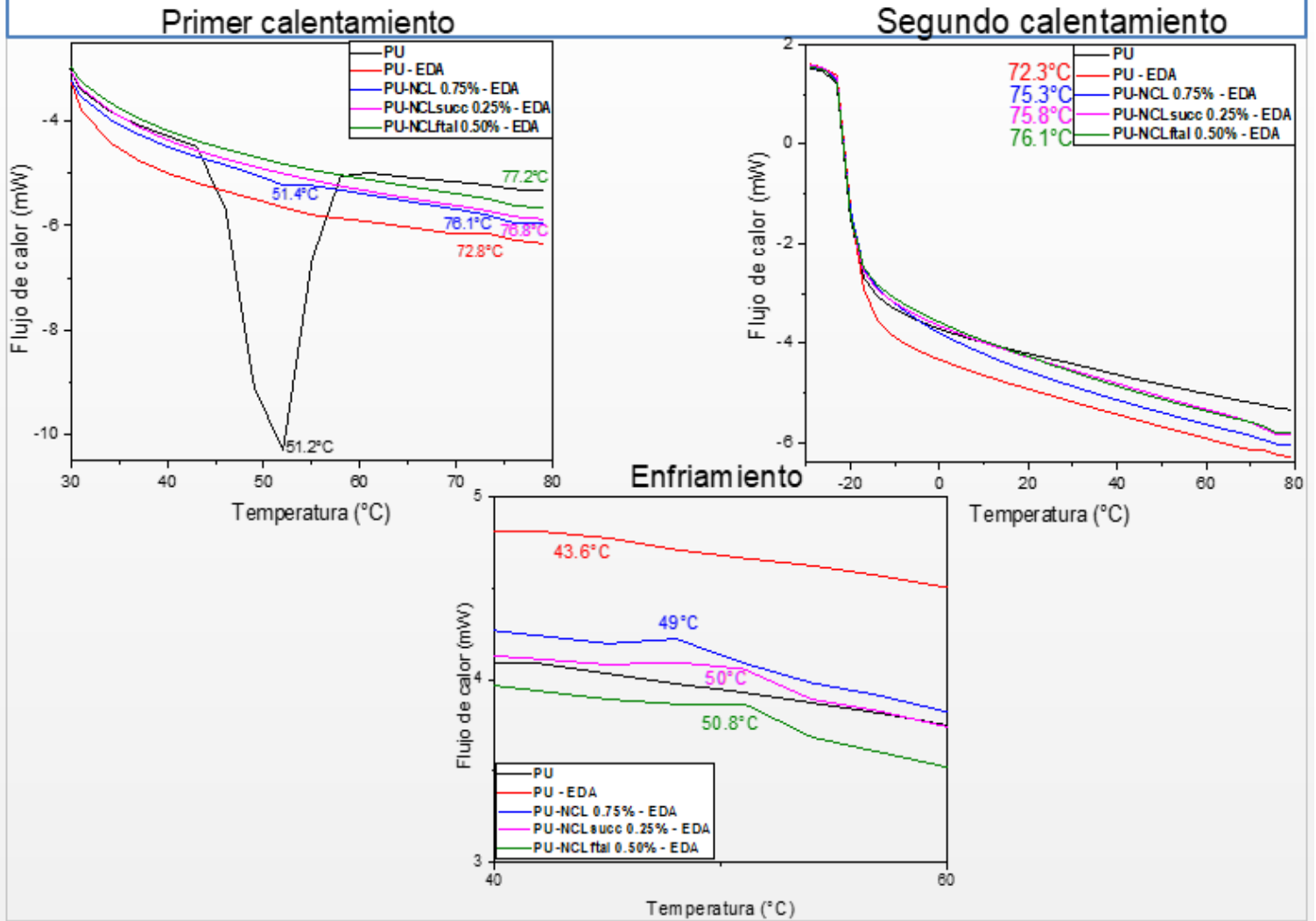


Figura 68. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanocelulosa, poliuretano y extendedor de cadena EDA.

DSC PARA LA RUTA SINTÉTICA DE 2 PASOS CON HMDA

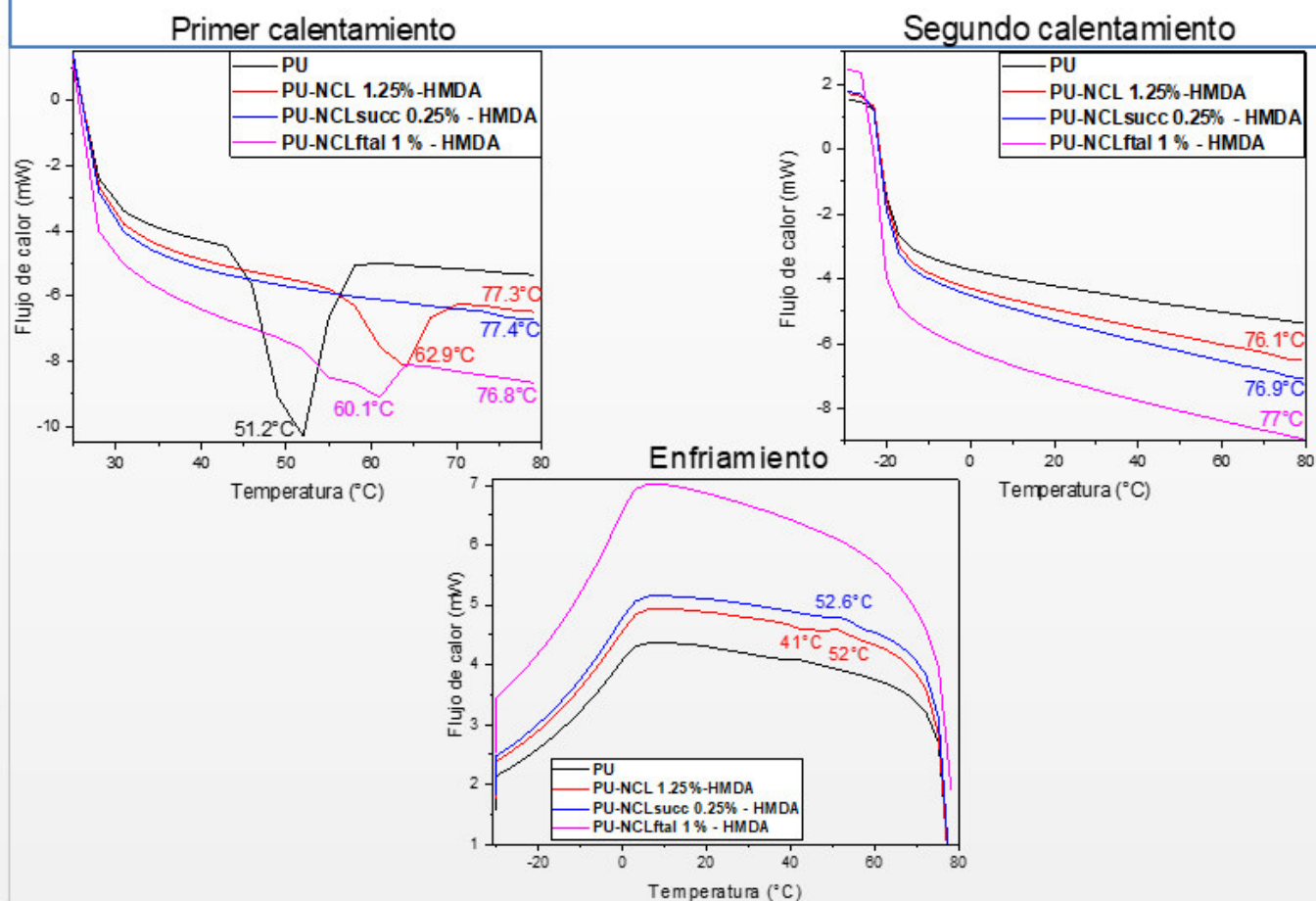


Figura 69. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanocelulosa, poliuretano y extendedor de cadena HMDA.

DSC PARA LA RUTA SINTÉTICA DE 1 PASO

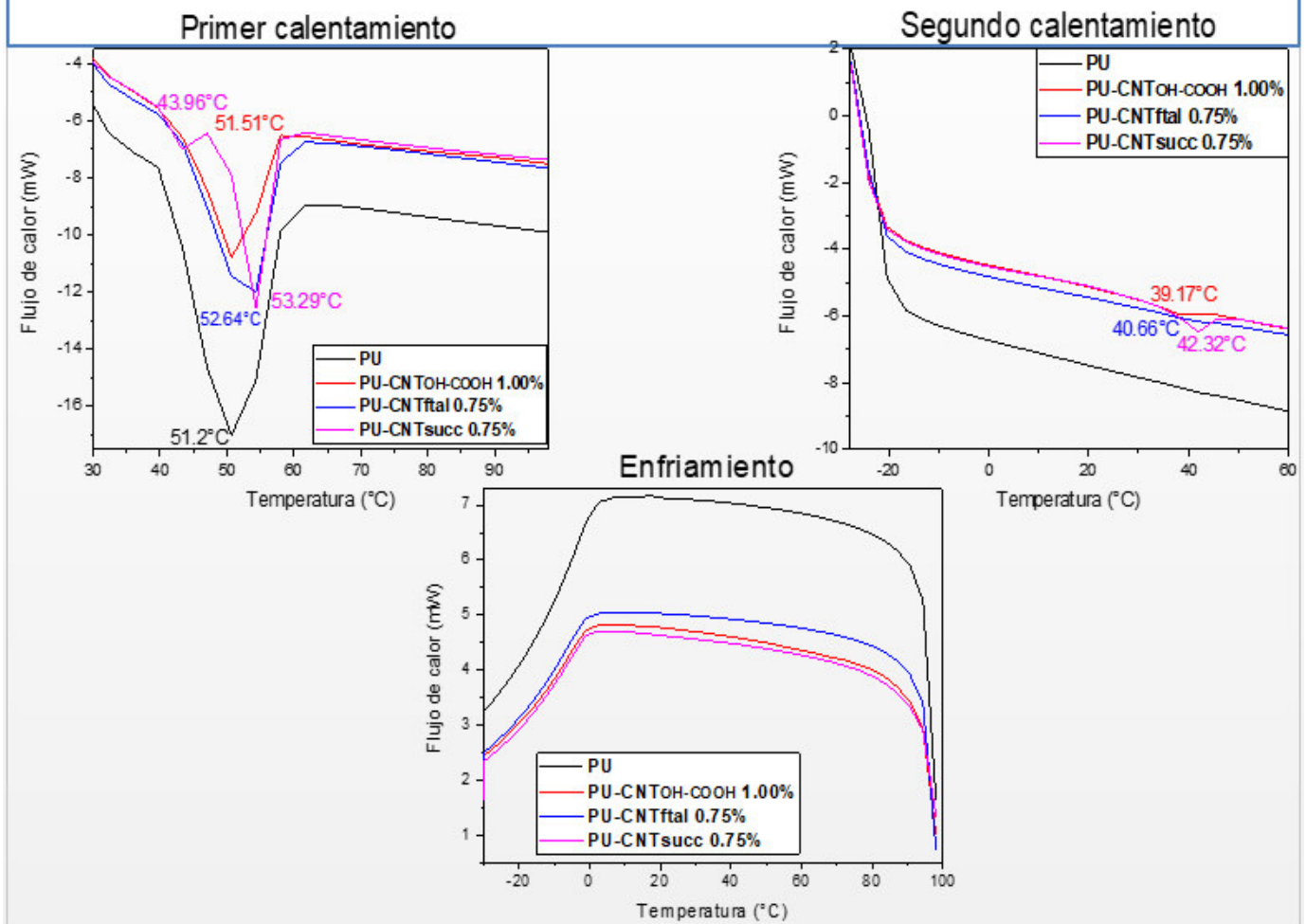


Figura 70. Termogramas DSC para la ruta sintética de los nanocompuestos de Nanotubos de carbono de pared múltiple y poliuretano.

DSC PARA LA RUTA SINTÉTICA DE 2 PASOS CON EDA

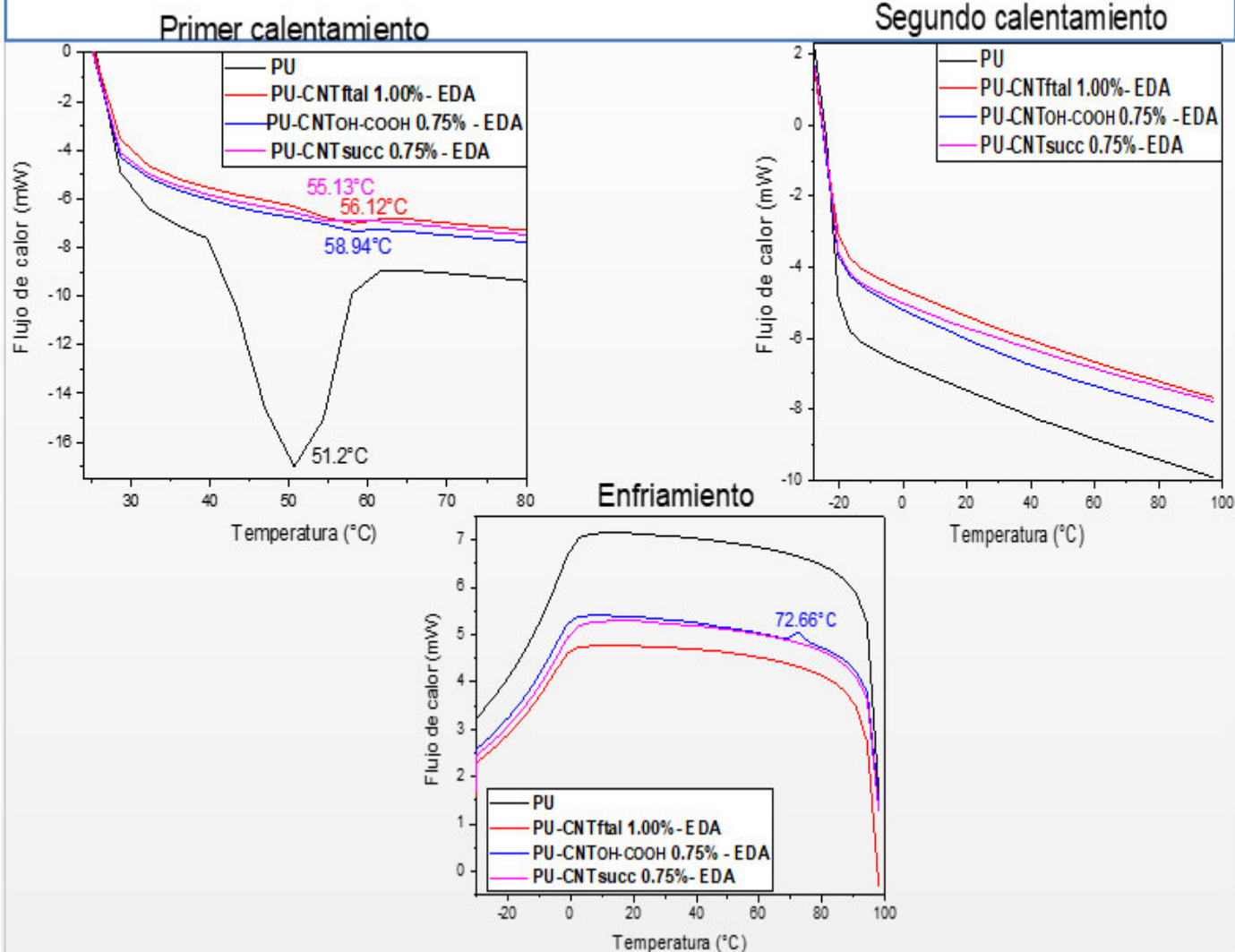


Figura 71. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanotubos de carbono de pared múltiple, poliuretano y extendedor de cadena EDA.

DSC PARA LA RUTA SINTÉTICA DE 2 PASOS CON HMDA

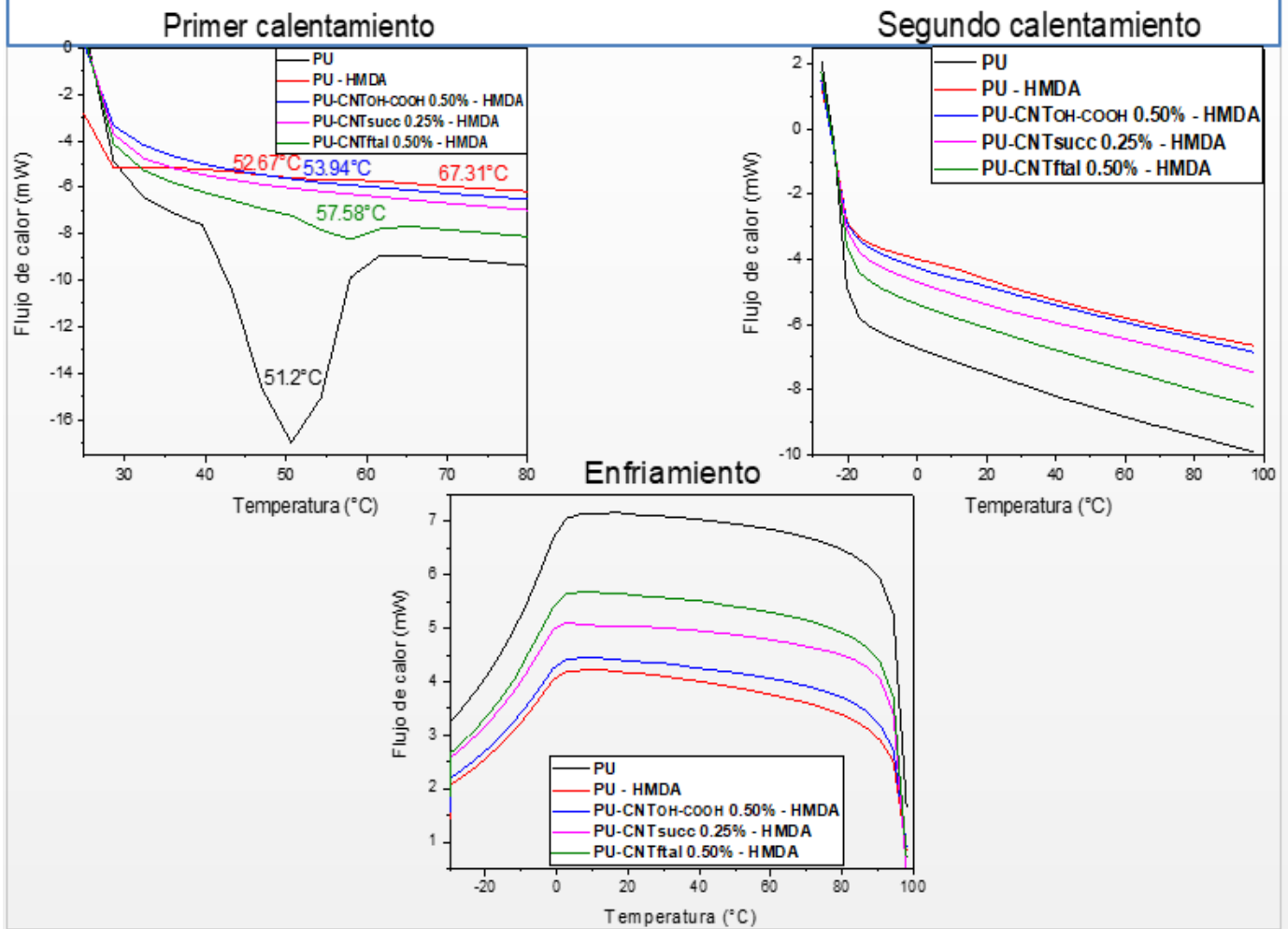


Figura 72. Termogramas DSC para la ruta sintética de dos pasos de los nanocompuestos con Nanotubos de carbono de pared múltiple, poliuretano y extendedor de cadena HMDA.