

COPOLÍMEROS HIDROSOLUBLES CON ALTA DENSIDAD DE URETANO

Borja Fernández-d' Arlas,^{1,2,*} Ricardo Arpad Pérez-Camargo,^{2,3} Jordana K. Palacios,^{2,4} Alejandro J. Müller^{2,5,§}

1: Evolgene Genómica S.L, Avenida de Tolosa 76, E-20018, San Sebastián, España.

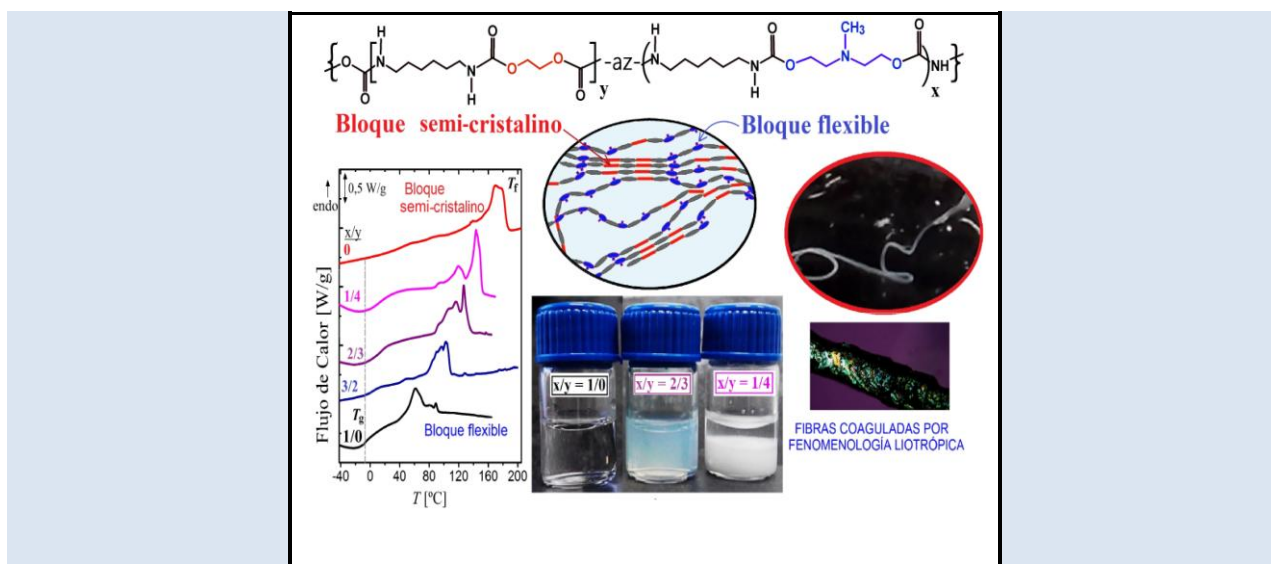
2: POLYMAT y Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018, Donostia-San Sebastián, España.

3: Laboratorio Nacional de Pekín para Ciencias Moleculares, Laboratorio de Ingeniería del Plástico, Instituto de Química.13 Academia China de las Ciencias. Pekín, 100190, China

4: Fundación Centro Tecnológico Miranda de Ebro (CTME), Departamento de I+D Materiales, Miranda de Ebro, 09200, 15 Burgos, España.

5: IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, Plaza Euskadi 5, 48009, Bilbao, España.

*e-mail: b.fernandez-darlas@evolgene.com; §e-mail: alejandro.muller@ehu.es



RESUMEN

Con el objeto de mimetizar las propiedades físico-químicas de la seda se han desarrollado copolímeros basados en uretanos con segmentos semi-cristalinos de diisocianato de hexametileno (HDI) y etilen glicol (EG), y segmentos amorfos cuaternizables formados por HDI y metilen dietanolamina, (MDEA). Los segmentos amorfos dotan a las macromoléculas de poliuretano (PU) de solubilidad en medio acuoso mediante la cuaternización de la MDEA, siendo soluble cuando la relación entre bloques cristalinos y amorfos es menor a 4. En presencia de sales, la solubilidad de los PU solubles responde a una serie inversa de Hofmeister, lo cual ha sido aprovechado para la formación de fibras mediante la fenomenología cosmotrópica de éstas, de manera análoga al proceso natural de hilado de las sedas por gusanos o arañas. Estos polímeros, además, tienen potencial como adhesivos basados en agua o como agentes encapsulantes de fármacos.

Palabras clave: Biomimesis, copolímeros, poliuretano, seda; fibras

HYDROSOLUBLE COPOLYMERS WITH HIGH URETHANE DENSITY**ABSTRACT**

With the aim of mimicking silks physico-chemical properties, here we developed urethane copolymers based on semi-crystalline segments formed by hexamethylene diisocyanate (HDI) and ethylen glycol (EG), and quaternizable amorphous segments formed by HDI and methylene diethanolamine (MDEA). The polyurethane (PU) amorphous segments provide water solubility in aqueous media upon MDEA quaternization, once the ratio between crystalline to amorphous segments is lower than 4. In the presence of salts, these PUs follow an inverse Hofmeister series, which has been used to synthesize fibers based on the kosmotropic phenomena, analogous to silk fibers formation in nature. These polymers have the potential to be used as waterborne adhesives or drugs encapsulating agents.

Keywords: *Biomimicry, copolymers, polyurethane, silk, fibers*

1. INTRODUCCIÓN

Las fibras estructurales presentes en la naturaleza, tales como las sedas de araña, se caracterizan por tener una estructura macromolecular compuesta de dos bloques diferenciados, uno cristalino y otro amorfo [1]. La combinación y distribución apropiada de ambos bloques proporciona a sus macromoléculas una conjunción excepcional de rigidez, elasticidad, plasticidad, resistencia y tenacidad a la fractura [2-4]. Por ello, en el campo de la biomimesis de las sedas, el estudio de bloques macromoleculares con distinta naturaleza [5,6] y su combinación [7] es una buena estrategia para analizar el impacto de cada uno de ellos y sus combinaciones en las propiedades finales de los materiales sintéticos.

Entre los materiales sintéticos con semejanzas estructurales a las sedas se encuentran las poliamidas [8-10] o los poliuretanos [4]. La química relativamente sencilla y versátil de síntesis de los poliuretanos segmentados (PUs) hacen de ellos unos materiales atractivos para analizar el impacto de la naturaleza de distintos bloques macromoleculares en las propiedades ulteriores. Los PUs pueden considerarse como copolímeros con una estructura tipo $-[D-G]_x-b-(D-M)_y-n-$, donde D, G y M representan las estructuras de los diisocianatos, glicol de baja masa molecular, y macrodioles de masas moleculares media o alta, respectivamente. La distinta alternancia de bloques puede favorecerse mediante el control de la reactividad de los distintos glicoles y macrodioles, y su adición secuencial.

La naturaleza del diisocianato determina el autoensamblado y propiedades finales de estos copolímeros [11]. La influencia de la naturaleza de los macrodioles ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, el estudio de copolímeros de uretano formados por distintos glicoles, de baja masa molecular, no ha sido ampliamente reportado, con excepción de algunos ejemplos. Por ejemplo, el estudio de la familia de copolímeros de uretano formados a partir de la polimerización de HDI con 1,4-butanodiol (BD) y MDEA han mostrado la gran versatilidad de respuestas térmicas que pueden obtenerse variando la estequiometría entre bloques, constituyéndose prácticamente amorfos los formados por HDI-MDEA, y altamente cristalinos los formados por HDI-BD. Asimismo, la relación entre bloques BD/MDEA influye notablemente en las propiedades mecánicas resultantes, obteniéndose

materiales con distinto grado de elasticidad, resiliencia, tenacidad y resistencia, aumentando, por ejemplo, tanto la rigidez como la resistencia cuando la proporción de BD se incrementa respecto a la de MDEA [22]. Por otro lado, trabajos anteriores han demostrado mediante microscopia de fuerza atómica, que el módulo elástico de los PUs aumenta según aumenta su cristalinidad y su densidad de puentes de hidrógeno. Segmentos como los formados por HDI-EG presentan módulos elásticos, en la nanoescala, de hasta 20 GPa, mientras que los formados por HDI-BD, con inferior densidad de uretano y HDI-MDEA, con dificultades geométricas para formar estructuras cristalinas y con una relativamente alta flexibilidad de sus cadenas, presentan módulos inferiores en torno a 3,8 y 0,4 GPa, respectivamente [4].

La incorporación de unidades cuaternizables como el MDEA propicia la solubilidad de los copolímeros de PUs al azar de tipo $\{[HDI-BD]_x-az-(HDI-MDEA)_y\}$ en medio acuoso cuando la relación de BD/MDEA no excede de 2/3 [12]. Este tipo de copolímeros son atractivos en la química coloidal, puesto que disponen de una alta densidad de puentes de hidrógeno y a la vez, al igual que la seda de araña, pueden mantenerse en disolución acuosa en una alta concentración. Su solubilidad, además, al igual que las sedas puede verse modificada mediante la adición de distintas sales, exhibiendo estos PUs una fenomenología liotrópica inversa o serie inversa de Hofmeister [13]. Así, tanto por su estructura macromolecular como por su comportamiento físico-químico en medio acuoso, estos PUs tienen cierta semejanza a las sedas, que con una alta densidad de puentes de hidrógeno son capaces de mantenerse de manera soluble en las glándulas segregadoras mientras que se coagulan en el aducto, todo ello facilitado por un adecuado ambiente iónico [14]. Es por ello que el estudio de copolímeros con segmentos ionizables y con una alta densidad de puentes de hidrógeno es de gran interés en el contexto de la biomimesis de la seda para imitar el procesado y rendimiento mecánico, respectivamente.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización térmica, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), estructural, por medio de difracción de rayos X, y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), así como el análisis físico-químico en medio acuoso de unos

nuevos copolímeros al azar de uretano formados por HDI y MDEA, como componentes de los segmentos flexibles ionizables, y HDI y etilenglicol (EG) como componentes de segmentos cristalizables, con una estructura simplificada como $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El 1,6-hexametileno diisocianato o diisocianato de hexametileno (HDI, Sigma-Aldrich) se secó en campana de vacío a 110 °C durante 14 h, antes de ser usado. La N-metil-dietanolamina (MDEA, Riedel de Haën) y el 1,2-etilen glicol (EG, Panreac) fueron secados en rotavapor durante 2 h a 80 °C, bajo presión reducida y constante flujo de aire.

2.2 Síntesis de copolímeros

Todos los poliuretanos han sido sintetizados en viales cilíndricos de 15 mL, en condiciones estequiométricas entre grupos isocianato e hidroxilos. El segmento flexible puro, (HDI-MDEA), ha sido sintetizado añadiendo gota a gota el MDEA al vial en el que se había pesado la cantidad correspondiente de HDI, mientras se agitaba vigorosamente a temperatura ambiente. Los copolímeros $\text{-(HDI-MDEA)-[HDI-EG]-}$ han sido sintetizados mezclando previamente la cantidad elegida de MDEA y EG y añadiendo ésta a un vial en el que previamente se había pesado la cantidad estequiométrica de HDI. En todos los casos, cuando

se elevaba repentinamente la temperatura, los viales se sumergían en un baño de hielo, para evitar reacciones laterales que ocurren a temperaturas superiores a 120 °C, aproximadamente. Tras la solidificación, los viales fueron recocidos a 90 °C durante 2 h con el objeto de facilitar la finalización de la reacción. El estudio cinético para la estimación de la constante K_{AB} (ver texto) se ha llevado a cabo mezclando en un vial sumergido en hielo, en este orden EG, MDEA y HDI en relación molar: HDI/MDEA/EG: 2/1/1. La mezcla se ha homogeneizado y una alícuota de ~ 5 mg ha sido pesada en una cápsula de Al que ha sido cerrada y llevada inmediatamente al calorímetro para determinar el flujo de calor en función del tiempo a 40 °C.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de las muestras mediante DSC ha sido llevado a cabo con muestras que tras la síntesis fueron recocidas en un horno a 100 °C durante 4 h y enfriadas hasta temperatura ambiente lentamente. Los barridos de calentamiento han sido realizados en un DSC 8500 de *Perkin Elmer*, conectado a un enfriador *Intracooler III*. Las muestras estudiadas fueron encapsuladas en cápsulas de aluminio (aproximadamente 5 mg de muestra), y los barridos de calentamiento se llevaron a cabo calentando a 20 °C/min en una atmósfera de N_2 (flujo constante de 20 mL/min de N_2 ultrapuro) El equipo fue previamente calibrado con indio y estaño

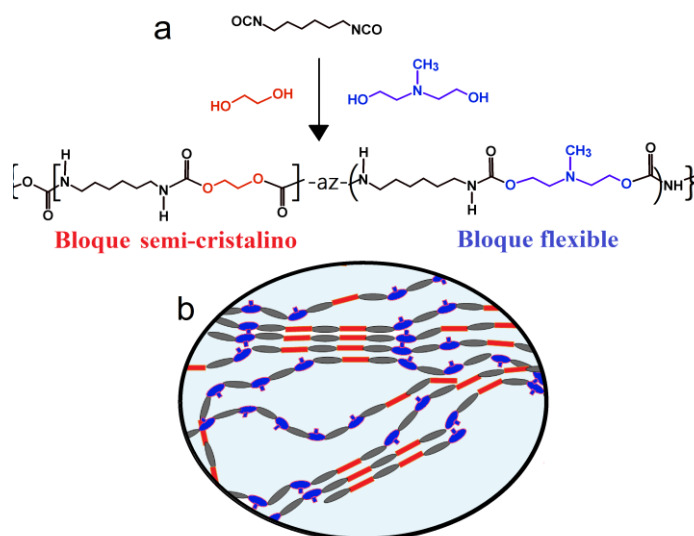


Figura 1. a) Estructura de monómero empleados y de los copolímeros formados, esquematizables como $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$. b) Esquema de la microestructura de los PUS formados basada en las propiedades de sus segmentos.

2.4 Difracción de rayos X de radiación sincrotrón.

Se ha llevado a cabo un análisis estructural de los copolímeros mediante calentamiento de muestras fraccionadas térmicamente y adquiriendo simultáneamente la dispersión a ángulos altos y bajos. El fraccionamiento se ha llevado a cabo previamente realizando recocidos sucesivos cada 10 °C enfriando desde la temperatura de autonucleación ideal (i.e. la más baja posible en el dominio de autonucleación, ver ref. 15) del copolímero con mayor proporción de segmentos HDI-EG. Esta técnica de fraccionamiento, se conoce como Autonucleación y recocidos sucesivos o SSA (por sus siglas en inglés *Successive Self-Nucleation and Annealing*), y ha sido desarrollada por Müller y col. [15], quienes han publicado recientemente una revisión sobre la misma. De esta manera se ha conseguido intensificar las señales de difracción de cada especie cristalina. Por tanto, las muestras se han tratado térmicamente en cápsulas de aluminio en el DSC siguiendo la técnica de SSA antes de su análisis en el sincrotrón. Las muestras fraccionadas han sido analizadas en la línea 11 del sincrotrón español ALBA, en Barcelona, calentando desde 75 a 165 °C a 5°/min, y simultáneamente tomando espectros cada 0,5 °C con una exposición de 1 s. El valor del vector de dispersión definido como $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, ha sido empleado para determinar los interespaciados de Bragg, d , mediante la relación $d = 2\pi/q_{\max}$, a partir de la posición de los picos.

2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los PUs sintetizados han sido analizados mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) empleando un sistema de reflexión atenuada (ATR) para analizar directamente las muestras sólidas. Se empleó un ATR-FTIR (Nicolet Magna 6700) y se realizó un promedio de 20 espectros por muestra adquiridos con una resolución de 2 cm⁻¹ en el rango entre 4000-500 cm⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y secuencias esperadas en función de una copolimerización al azar.

Las estructuras químicas de los reactivos y los copolímeros se representan en la Figura 1, donde se esquematiza la reacción de polimerización que se ha llevado a cabo para la formación de esta familia de

poliuretanos. Dado el protocolo de síntesis empleado, es de esperar que los copolímeros dispongan de una distribución al azar de sus bloques flexibles (HDI-MDEA) y semi-cristalinos [HDI-EG] a lo largo del esqueleto macromolecular, pudiendo ser considerados copolímeros multibloques. Tal y como ha sido demostrado con anterioridad mediante estudios cinéticos, la reactividad entre el HDI y el MDEA es en torno a 10 veces la reactividad entre el HDI y el EG, lo cual ha sido atribuido a la capacidad catalizadora del MDEA al disponer de una estructura de amina terciaria, sabida catalizadora de la formación de uretanos a partir de isocianatos y alcoholes [16]. De esta manera puede considerarse que la reacción entre el HDI y el MDEA se encuentra autocatalizada en comparación con la reacción entre el HDI y EG. Sin embargo, en un medio en el que ambos glicoles están presentes es de esperar que el MDEA también catalice, en cierto grado, la reactividad frente a EG. En base a modelos estadísticos para una copolimerización ideal, es posible estimar el número de secuencias, $N(n)$, con n secuencias de un monómero similar mediante:

$$N(n) = p^{n-1}(1-p) \quad (1)$$

donde p es la probabilidad de adición del monómero en cuestión. Basándose en la reactividad de monómeros de distintas especies, se puede derivar un modelo terminal en el que la probabilidad se expresa como [17]: $p\{A/A^*\}$ = velocidad de producción de AA^* / (suma de todas las reacciones de A^*). Para el caso de un sistema con dos monómeros:

$$p\{A/A^*\} = \frac{K_{AA}[A][A^*]}{K_{AA}[A][A^*] + K_{AB}[B][A^*]} \quad (2)$$

siendo $[A]$, $[B]$ y $[A^*]$, las concentraciones de los monómeros A , B y de los grupos terminales de A , respectivamente. Dividiendo todo por $K_{AB}[B][A^*]$:

$$p\{A/A^*\} = \frac{r_A x}{1 + r_A x} \quad (3)$$

donde x es el ratio entre monómeros, $[A]/[B]$, y $r_A = K_{AA}/K_{AB}$. Basándose en las relaciones anteriores se llega a la ecuación de fracción en peso

de secuencias de A y B:

$$P_A(n) = n \cdot \left(\frac{r_A x}{1+r_A x} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{r_A x}{1+r_A x} \right)^2 \quad (4)$$

y

$$P_B(n) = n \cdot \left(\frac{r_B / x}{1+r_B / x} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{r_B / x}{1+r_B / x} \right)^2 \quad (5)$$

Anteriormente se ha reportado y estudiado las reacciones equimoleculares del HDI con distintos glicoles, entre ellos el MDEA y el EG, empleando el modelo autocatalítico de Kamal-Sorour [18]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, k_1 y k_2 son constantes cinéticas, y m y n los órdenes de reacción. Los parámetros k_2 , n y m pueden estimarse mediante distintos métodos iterativos mientras que k_1 puede obtenerse experimentalmente a partir de los datos calorimétricos teniendo en cuenta que:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cong k_1 \quad (7)$$

Para la estimación de la constante K_{AB} correspondiente a la formación de dímeros A-B, aquí se ha realizado un experimento consistente en medir el flujo de calor liberado en la reacción de formación de un polímero con estequiometría HDI/MDEA/EG = 2/1/1. Tal y como se esquematiza en la Figura 2a es de esperar que a tiempos cortos la reacción más probable en circunstancias de equimolaridad entre el EG y MDEA sea la correspondiente a dímeros HDI-EG (A) con HDI-MDEA (B). Bajo esta premisa se puede estimar que con estas condiciones $k_1 \sim K_{AB}$. En las Figuras 2b y 2c se muestran las curvas de conversión y de velocidad de reacción frente a la conversión para la reacción con estequiometría HDI/MDEA/EG = 2/1/1 a 40 °C. Así, se ha obtenido un valor de $k_1 \sim K_{AB} = 0,035 \text{ min}^{-1}$. Este valor se acerca mucho al valor obtenido a 40 °C para la homopolimerización de HDI-MDEA, de $k_1 = 0,041 \text{ min}^{-1}$, mientras que difiere mucho de la constante de homopolimerización de HDI-EG, de $k_1 = 0,001 \text{ min}^{-1}$ [16].

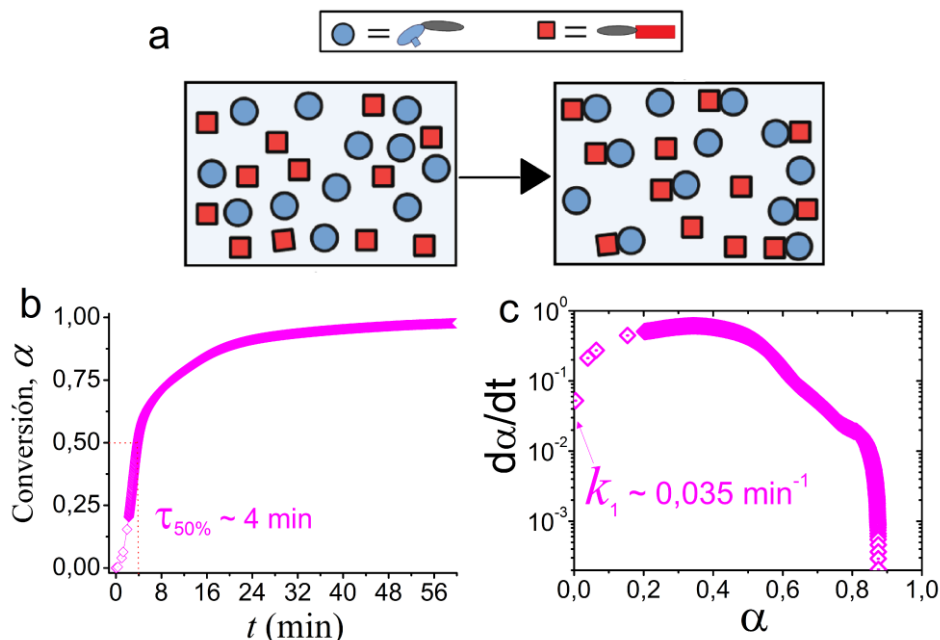


Figura 2. Reacción equimolecular entre MDEA y EG, HDI/MDEA/EG = 2/1/1 para la estimación de K_{AB} . a) Esquema de la reacción a tiempos cortos. b) Curva de conversión frente a tiempo obtenido por calorimetría a 40 °C. c) Curva de velocidad de reacción frente a conversión.

Como aproximación, tomando las constantes de homopolimerización de HDI-EG y de HDI-MDEA como K_{AA} y K_{BB} , respectivamente se obtiene a 40 °C $r_A = K_{AA}/K_{AB} = 0,028$ y $r_B = K_{BB}/K_{AB} = 1,17$. En el caso presente, de copolimerización simultánea, es de suponer, sin embargo, que la reacción HDI-EG también se encuentre catalizada y que la verdadera r_A sea mayor y esté comprendida en el rango 0,028-1, al estar ambos glicoles homogéneamente mezclados y produciendo una mezcla de viscosidad y densidad constantes.

En la Figura 3 se muestra las distribuciones $p_A(n)$ y $p_B(n)$ en función de n , para los distintos ratios $[A]/[B]$ estudiados aquí (*i.e.*: 4, 3/2 y 2/3) y para los casos extremos de $r_A = 0,028$ y $r_A = 1$ ambos con una $r_B \sim 1$.

En todos los casos se observa que las distribuciones son anchas, indicando que las secuencias son variables. Los valores de la secuencia, n , más probable según la teoría del modelo terminal, $l_A = 1 + r_A x$ y $l_B = 1 + r_B/x$, se listan en la Tabla 1.

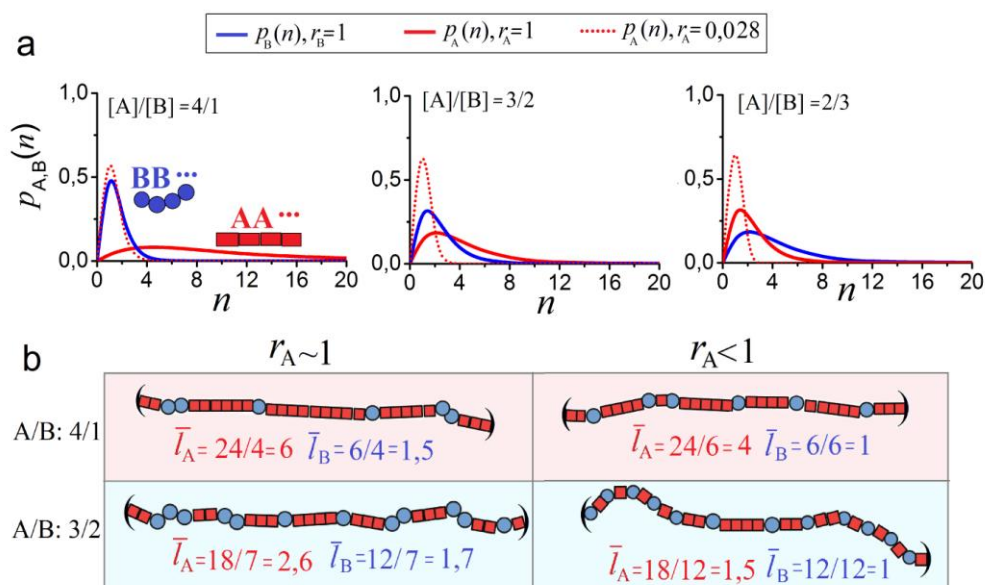


Figura 3. a) Fracción en peso de las secuencia AA... y BB..., $p_A(n)$ y $p_B(n)$, según las ec. 4-5, en función del valor de polimerización de la secuencia, n , para los ratios indicados y con los casos extremos de $r_A = 0,028$ y $r_A = 1$. b) Esquemas ilustrativos para dos copolímeros de cómo la disminución de la r_A da lugar a una mayor alternancia de los bloques y a valores de 1 menores que los puramente estequiométricos (*i.e.* con $r_A \sim 1$).

En el modelo de copolimerización terminal descrito por las ec. 4-5, además, la azarosidad de los bloques en los copolímeros, χ , viene dada por:

$$\chi = \frac{r_A x + 2 + r_B/x}{r_A x + 1 + r_A r_B + r_B/x} \tag{8}$$

Este valor también se ha incluido en la Tabla 1, en función de los valores de r_A y r_B considerados. Puede observarse que el valor de la secuencia más probable para los segmentos cristalizables, HDI-EG

varía de $l_A \sim 5$ a 1 considerando $r_A = 1$ y que no supera el valor de $l_A \sim 1$ cuando $r_A = 0,028$. Como se verá más abajo para los segmentos cristalizables, experimentalmente se han obtenido valores de l_A comprendidos en este rango, e inferiores a los marcados únicamente por la estequiometría (*i.e.*: los dados por $r_A \sim 1$). Ello sugiere que la mayor reactividad del HDI hacia el glicol MDEA también se da, en cierto grado, en mezclas homogéneas con EG. También, como sugieren los datos cinéticos, que la alternancia está favorecida frente a la formación de segmentos HDI-EG.

Tabla 1. Valores l de longitud de secuencias A = HDI-EG y B = HDI-MDEA más probables considerando la estequiometría y los casos extremos de $r_A = 1$ y $r_A = 0,028$.

| | $[A]/[B] = 4/1$ | | $[A]/[B] = 3/2$ | | $[A]/[B] = 2/3$ | |
|----------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| | $r_A = 1$ | $r_A = 0,028$ | $r_A = 1$ | $r_A = 0,028$ | $r_A = 1$ | $r_A = 0,028$ |
| l_A | 5,0 | 1,1 | 2,5 | 1,0 | 1,7 | 1,0 |
| l_B | 1,2 | 1,2 | 1,7 | 1,7 | 2,5 | 2,5 |
| χ^* | 1,0 | 1,7 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 1,4 |

*Según la ec. 8 y recordando que según la teoría:
 $\chi \cong 0$, Copolímero en bloque. $\chi < 1$, Tendencia a bloques
 $\chi = 1$, Totalmente al azar. $\chi = 1-2$, Tendencia alternante
 $\chi = 2$, Totalmente alternante

3.2 Disrupción de la cristalinidad monitorizada por calorimetría diferencial de barrido.

La Fig. 4a muestra los barridos de calentamiento de los poliuretanos sintetizados. Se observa que todos ellos presentan una transición vítrea y una fusión, cuyas temperaturas dependen de la relación entre bloques. Por comparación con las Fig. 4b-c también se observa que la velocidad de enfriamiento repercute notablemente en la cristalinidad. En las condiciones de síntesis, tras un enfriamiento lento, los materiales cristalizan, lo cual se ve reflejado en su fusión durante el primer calentamiento, mientras que en un enfriamiento controlado a 20 °C/min en el DSC, el copolímero con $x/y = 3/2$ no llega a cristalizar. Asimismo, la entalpía de fusión es proporcional a la cantidad de EG e inversamente proporcional a MDEA, por lo que puede interpretarse que la fusión es únicamente debida a cristales de segmentos cristalizables [HDI-EG]. Por lo tanto, la formación de cristales de estos segmentos se ve influenciada por la intercalación de segmentos flexibles (HDI-MDEA), tanto por la alternancia en el copolímero como por su intercalación entre cadenas macromoleculares.

La depresión del punto de fusión en equilibrio termodinámico de un copolímero multibloque aleatorio en función de la proporción de segmentos

amorfo (que interrumpen las secuencias cristalizables), $T_f^0(X_1)$, puede ser evaluado mediante modelos como el representado por la ecuación modificada de Sánchez-Eby [19]. Esta es una ecuación modificada [20] de la ecuación original propuesta por Sánchez y Eby (válida para copolímeros aleatorios convencionales, no multibloques) derivada de la ecuación original de Flory. La ecuación modificada de Sánchez-Eby se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T_f^o} - \frac{1}{T_{fc}^o} = \frac{R}{\Delta H_c^0} \left[\frac{\gamma \cdot \beta}{R \cdot T_{fc}^o} + (1 - \beta) + \beta \cdot \ln \beta \right] \cdot X_1 \tag{9}$$

donde $T_{f,c}^o$, representa la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico (en este trabajo, se ha usado como una aproximación la temperatura al final de la endoterma de fusión de cada material) del segmento cristalino puro; ΔH_c^0 , la entalpía de fusión del bloque cristalino puro 100% cristalino; R , la constante de los gases ideales; y X_1 , la fracción molar del bloque amorfo (HDI-MDEA); β corresponde a la fracción de unidades amorfas incluidas en la fase cristalina, $\beta = X_{c,1}/X_1$, y γ representa la entalpía libre de los defectos introducidos, estimada de la pendiente de una representación de ΔH_f frente a X_1 (Fig. 4d):

$$\Delta H_f/f_c = \Delta H_c^0 - \gamma X_1 \tag{10}$$

en donde f_c representa la fracción másica del bloque cristizable. En nuestro caso para el homopolímero [HDI-EG], $\Delta H_c = 80$ J/g, muy inferior al obtenido por Kajiyama y MacKnight de 180 J/g [21]. Mediante la metodología de contribución de grupos desarrollada por Van-Krevelen [22] se obtiene para el equilibrio termodinámico, un valor de $\Delta H_c^0 = 165$ J/g [23]. Es en este punto, es interesante realizar una comparación con el comportamiento de copolímeros con 1,4-butanodiol (BD) en lugar de con etilenglicol, de tipo $\{[HDI-BD]_y\text{-}az\text{-}(HDI-MDEA)_x\}$, anteriormente reportados [24].

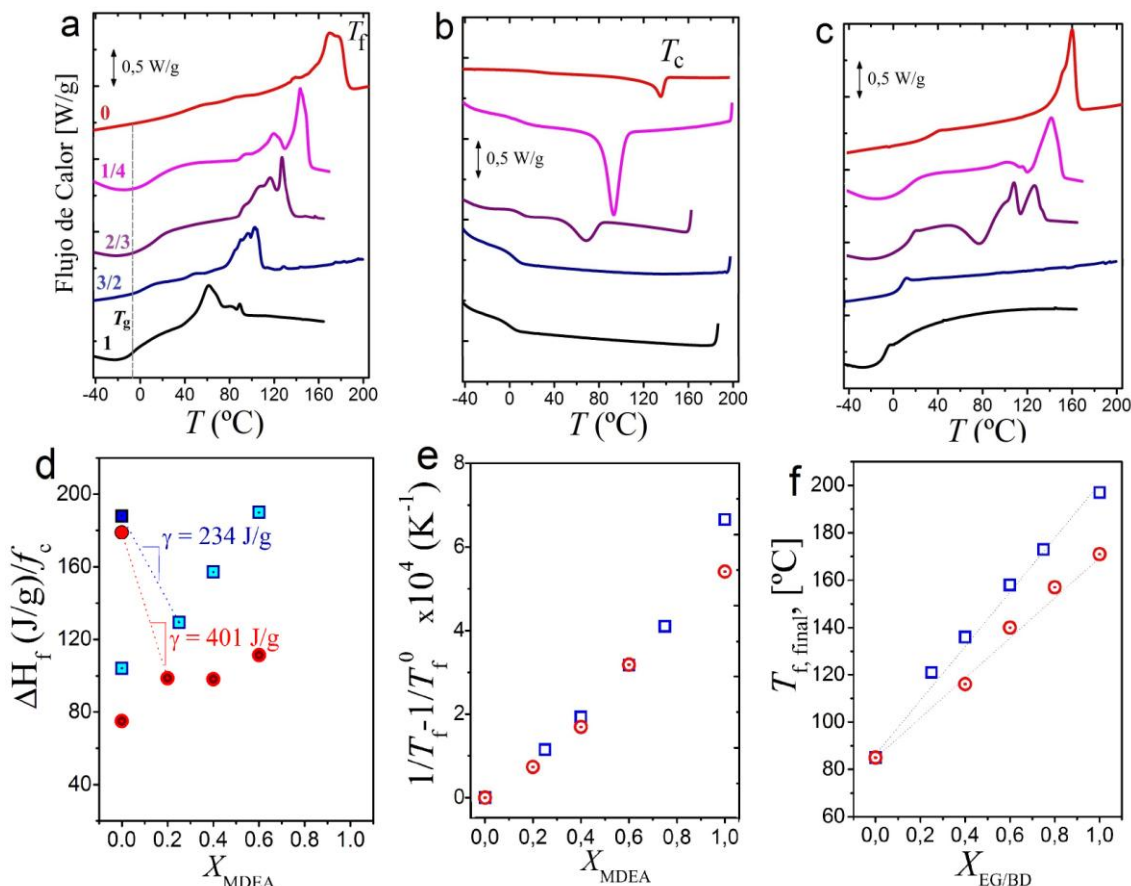


Figura 4. Curvas de a) primer calentamiento, b) de enfriamiento y c) segundos calentamientos de los copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-}a\text{z-}[\text{HDI-MDEA}]_x\}$ sintetizados, con distintos ratios x/y . d) Entalpías normalizadas de fusión de las endotermas mostradas en (a) en función de la fracción molar de segmentos MDEA en los PUS y ajuste a la ec. 10. e) Evolución de la depresión de la temperatura de fusión con la inclusión de segmentos MDEA. f) Evolución del punto de fusión final en función de la fracción molar del bloque cristalino, basado en EG, y la evolución del modelo modificado de Sánchez-Eby en función de distintos parámetros de β .

Con el objeto de comparar la morfología de los copolímeros basados en bloques cristalinos HDI-EG con los copolímeros basados en [HDI-BD] se han tomado como aproximación los valores reportados por Kajiyama and MacKnight para ΔH_c^0 de 180 y 189 J/g, respectivamente. Como se indica en la Fig. 4d, a partir de la pendiente a $X_1 < 0,2$ se ha obtenido valores de $\gamma = 401$ y 234 J/g para los copolímeros basados en [HDI-EG] y [HDI-BD], respectivamente. Esto sugiere que la introducción de unidades MDEA entre los segmentos de [HDI-BD] tiene un menor impacto en el orden estructural que su inclusión entre segmentos [HDI-EG].

La (ec.9) supone un modelo generalizado, en el que con $\beta = 0$ (exclusión total de los segmentos amorfos de la fase cristalina) se reduciría al modelo de Flory

[25], mientras que si $\beta = 1$ se daría una inclusión total y uniforme de las fases amorfas entre las unidades cristalizables [18]. La Fig. 4e muestra la representación de $1/T_f - 1/T_{f,c}^0$ frente a X_1 , de acuerdo con la ec.9. Puede verse que la pendiente para los datos de los copolímeros basados en [HDI-BD] es ligeramente superior a la de los datos de los copolímeros basados en [HDI-EG]. Teniendo en cuenta, además, que el valor de la entalpía de defectos introducidos, γ , es mayor para los copolímeros [HDI-EG], esto sugiere que la inclusión de unidades amorfas, dada por el valor de β para los copolímeros basados en [HDI-BD] es significativamente mayor que para los copolímeros basados en [HDI-EG].

La mayor inclusión de segmentos amorfos en el caso de copolímeros con BD, puede deberse, tal y como se esquematiza en la Fig. 5, a la mayor densidad de probabilidades de formación de puentes de hidrógeno por longitud de cadena entre los segmentos [HDI-EG] entre sí respecto a los segmentos [HDI-BD] (Fig. 5a,b), y a la mayor probabilidad de éstos últimos de interaccionar con segmentos (HDI-MDEA), tal y como se representa en las Fig. 5c,d. Esta propiedad geométrica favorecería que los segmentos [HDI-EG] se auto-

asocien entre sí más que los segmentos [HDI-BD], los cuales tendrían también la capacidad de formar estructuras de baja energía libre en conjunto con los segmentos (HDI-MDEA). Así, la geometría de los monómeros podría explicar el mayor grado de inclusión de segmentos (HDI-MDEA) en cristales de [HDI-BD] que en cristales de [HDI-EG].

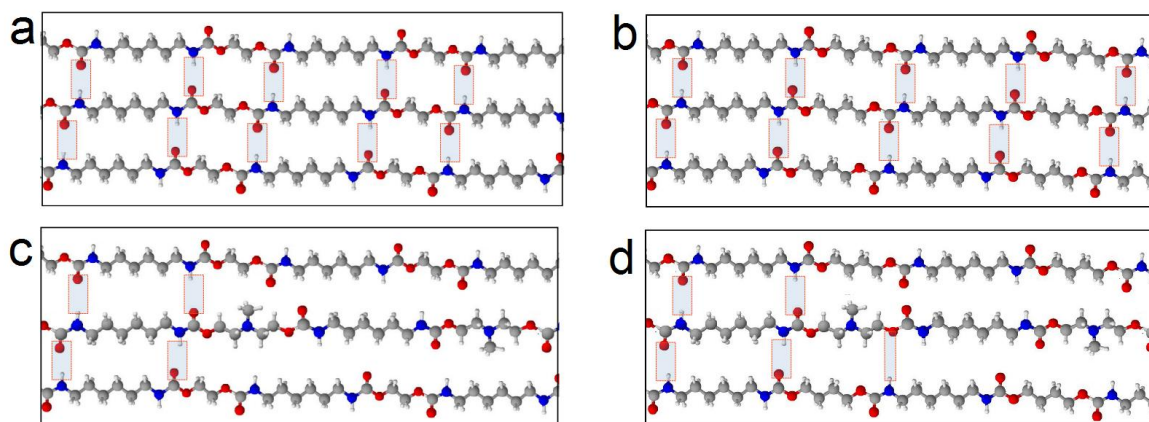


Figura 5. Estructuras extendidas de las cadenas macromoleculares de los segmentos considerando una configuración *cis* y distancia del enlace C-C fijada para distintos segmentos. Esquemas de Interacción entre a) segmentos [HDI-EG] entre sí, b) entre segmentos [HDI-BD], c) entre segmentos [HDI-EG] y (HDI-MDEA) y d) entre segmentos [HDI-BD] y (HDI-MDEA).

3.3 Difracción de rayos-X de radiación sincrotrón

La monitorización continuada de los espectros de difracción de rayos-X a alto ángulo (Fig. 6a-f) según los distintos copolímeros son calentados progresivamente hasta su fusión, nos revela la naturaleza de los cristales que son fundidos a distintas temperaturas. Los difractogramas revelan la existencia de cristalinidad con la presencia de distintas reflexiones correspondientes a distintos planos cristalinos (*hkl*). Las reflexiones mostradas por el PU con $x/y = 1/4$ a 75 °C coinciden con las reportadas previamente para el segmento [HDI-EG] puro [6]. Esto indica que independientemente de la presencia del bloque flexible [HDI-MDEA] los cristales de [HDI-EG] siguen formándose. También se aprecia la variación de la cristalinidad con la composición, como era de esperarse. Más detalladamente, los copolímeros con alta proporción

de segmentos cristalizables [HDI-EG] muestran picos más definidos y de mayor área cristalina a mayor q , un claro signo de mayor proporción de zonas cristalinas. El PU con $x/y = 1/4$ presenta un máximo de difracción correspondiente a una distancia interplanar (calculada con la Ley de Bragg) de $d = 3,9 \text{ \AA}$ ($q = 1,59 \text{ \AA}^{-1}$), mientras que en los otros dos PUs el máximo corresponde a $d = 4,1 \text{ \AA}$. Los copolímeros con $x/y = 1/4$ y $2/3$ muestran hombros y picos definidos correspondientes a $d = 3,9$ y $3,6 \text{ \AA}$, mientras que en el caso del copolímero con $x/y = 3/2$ son menos definidos e intensos.

Las reflexiones cristalinas desaparecen en función de la temperatura sin variar la estructura cristalina durante el proceso de fusión, ya que no se presentan nuevas reflexiones ni variaciones significativas de d . Ello sugiere, por tanto, que estos materiales no son polimórficos bajo las condiciones empleadas en el presente estudio. Todos los copolímeros muestran

un pico claro correspondiente a $d = 4,1 \text{ \AA}$. Se observa nítidamente que a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ únicamente los copolímeros con alta proporción de segmentos cristalizables siguen presentando una difracción significativa, en forma de pico de los planos a $d = 4,1 \text{ \AA}$, mientras que el copolímero con $x/y = 3/2$ pierde, prácticamente, toda difracción en este rango. De igual manera, a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ el copolímero con $x/y = 1/4$ sigue presentando una difracción significativa a $d = 4,0 \text{ \AA}$ mientras que los copolímeros con menos [HDI-EG] solo presentan hombros tenues.

El análisis de los datos de dispersión a bajo ángulo a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ revela que los copolímeros presentan reflexiones interespaaciados lamelares, d^* , menores al incrementar la proporción de segmentos cristalinos [HDI-EG] (Tabla 2).

La combinación de datos calorimétricos con los valores de interespaaciados lamelares, d^* , obtenidos a bajos ángulos nos permite estimar el espesor lamelar promedio, l_c , a partir de la siguiente relación:

$$l_c = d^* \cdot X_c \quad (11)$$

donde X_c representa la fracción de cristales en el polímero. Dado que los segmentos cristalizables de [HDI-EG] no cristalizan al completo, esta fracción puede expresarse como:

$$X_c = X_{c,Rig} / (X_{c,Rig} + X_{A,Rig} + X_{A,Flex}) \quad (12)$$

donde $X_{c,Rig}$ y $X_{A,Rig}$ son las fracciones cristalinas y amorfas de la fase rígida (i.e., [HDI-EG]) y $X_{A,Flex}$ la fracción de segmentos flexibles (HDI-MDEA) con la condición de que $X_{c,Rig} + X_{A,Rig} + X_{A,Flex} = 1$. La fracción $X_{c,Rig}$ puede calcularse a partir de los datos de entalpía observados, ΔH_c , y comparándolos con los de un homopolímero [HDI-EG] cristalizado al 100% mediante:

$$X_{c,Rig} = \Delta H_c / (\Delta H_{c,f}^0 \cdot f_c) \quad (13)$$

tomando $\Delta H_{c,f}^0 = 165 \text{ J/g}$, la entalpía de fusión de la celdilla un homopolímero [HDI-EG] 100% cristalino, según el valor obtenido por la

metodología de contribución de grupos, mencionada arriba, y f_c la fracción de segmentos cristalizables [HDI-EG] en el polímero. La normalización de la ec. 13 con f_c , depende de si los cristales se segregan a una fase o por el contrario se distribuyen uniformemente a lo largo de la muestra.

En caso de no normalizar, el ratio $\Delta H_c / \Delta H_{c,f}^0$ se aproximaría al valor de la cristalinidad total, X_c . Ambos casos extremos han sido considerados y los datos de $X_{c,Rig}$, $l_{c,Rig}$ y X_c , l_c así calculados se listan en la Tabla 2. Los valores de $l_{c,Rig}$ obtenidos mediante la normalización de la ec. 10 (i.e., considerando una segregación de los cristales), crecen con el ratio x/y composicional, lo cual no concuerda con los datos calorimétricos en donde se observa que la T_f aumenta, indicando espesores lamelares mayores. Los datos de l_c obtenidos sin la normalización disminuyen, de acuerdo con una disminución de la T_f con el aumento de x/y . Al contrario de lo que ocurre con PU en los que existe una fase amorfa larga de tipo macrodiol [26], en estos PUs la segregación de la fase cristalina estaría más impedida por la gran densidad de uretano, la alternancia de bloques y las pequeñas distancias del bloque amorfo.

Como puede verse, el espesor lamelar de los cristales asociados a lamelas de [HDI-EG] disminuye desde $l_c \sim 35 \text{ \AA}$ para una composición con ratio $x/y = 1/4$ hasta $l_c \sim 15 \text{ \AA}$ para $x/y = 3/2$. De esta manera la tendencia se corresponde con lo observado mediante DSC en el primer calentamiento (i.e., lamelas más grandes funden a temperaturas mayores).

Considerando una celdilla triclinica como la propuesta por Saito y col. [27] para los cristales HDI-EG, tal y como se muestra en la Figura 7a, es posible estimar el grado de polimerización promedio, n , del isocianato HDI en la unidad cristalizable HDI-EG en cada PU.

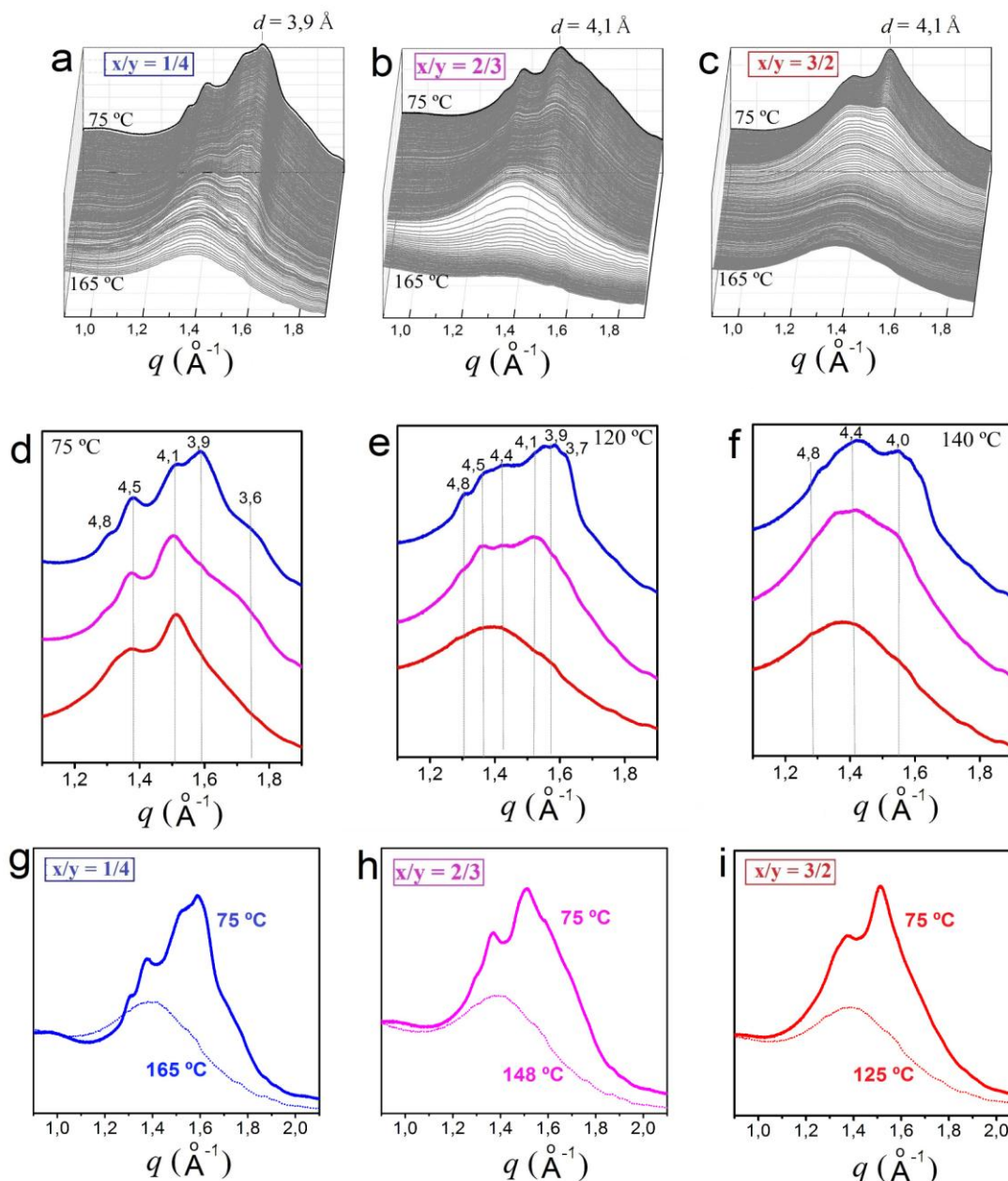


Figura 6. Difractogramas de rayos-X de ángulo alto de radiación sincrotrón adquiridas durante el calentamiento en el rango entre 75-140 °C, para los copolímeros con distinta composición, según la relación x/y indicada (a-c). Difractogramas a d) 75 °C, e) 120 °C y f) 140 °C de los copolímeros con la fracción x/y indicada. En (d-f) los picos están indicados en Å. Difractogramas de rayos-X de ángulo alto a 75 °C y a Tf + 10 °C de los copolímeros con ratio g) x/y = 1/4 h) x/y = 2/3 y i) x/y = 3/2.

El parámetro de celda c coincide con la longitud de un segmento extendido de HDI-EG, $c \sim l_{c(n=1)}$, =17 Å. De esta manera n se puede estimar a partir de la relación $l_c = n \cdot l_{c(n=1)}$, l_{EG} (Figura 7b). Los valores de n también se listan en la Tabla 2 y entran dentro del rango esperado según los valores de longitud de secuencia, l_A , extraídos de los estudios cinéticos

reportados arriba (Compárense los datos de la Tabla 1 con los de la Tabla 2). El valor de n tiende a ser mayor en copolímeros con mayor proporción de HDI-EG pero en general puede verse que el grado de polimerización de los segmentos HDI-EG es bajo, seguramente debido a la tendencia a la alternancia entre segmentos HDI-EG y HDI-MDEA.

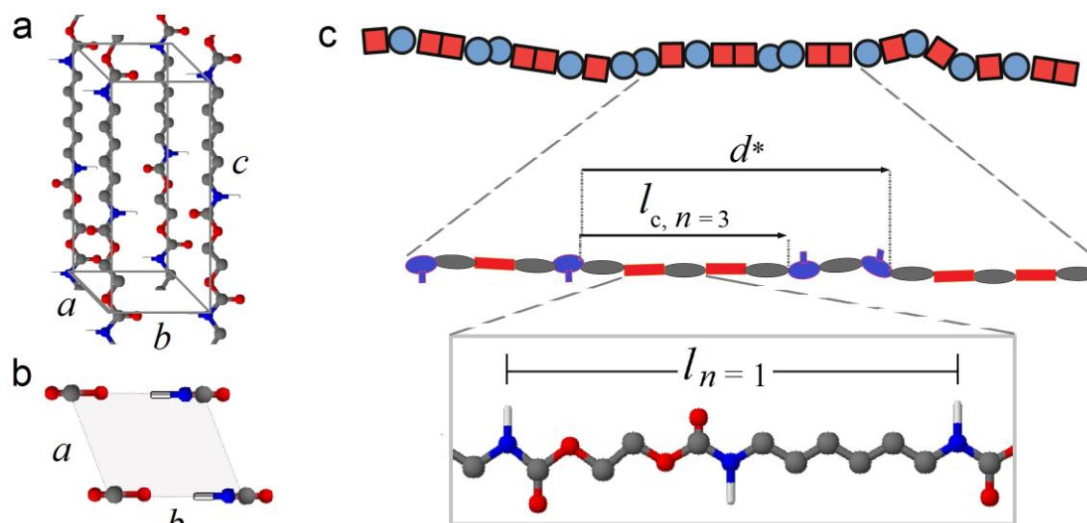


Figura 7. Parámetros geométricos de a-b) la celda cristalina HDI-EG, según Saito y col. y c) definición de interespaciado lamelar, d^* , y espesor lamelar l_c , en función del grado de polimerización del diisocianato HDI, n .

Tabla 2. Datos composicionales y microestructurales (interespaciado d^* , y espesor lamelar, l_c) obtenidos a partir de la combinación de datos de calorimetría diferencial de barrido y de dispersión de rayos-x de bajo ángulo a una temperatura de 75 °C.

| PU | SAXS | | | DSC | | | | | WAXS | | |
|-----|------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------|-------|-----------|------------|
| | αf_{rig} | d^* (Å) | $\beta \Delta H_f$ (J/g) | $X_{c,rig}$ | $l_{c,rig}$ (Å) | X_c | l_c (Å) | γ_n | X_c | l_c (Å) | δb |
| 1/4 | 0,76 | 77 ^ϕ (122) ^ε | 75 | 0,60 | 46 ^ϕ (73) ^ε | 0,45 | 35 ^ϕ (55) ^ε | 2,3 (3,4) ^ε | 0,65 | 49 | 0,69 |
| 2/3 | 0,54 | 70 ^ϕ (-) ^η | 53 | 0,59 | 41 ^ϕ (-) ^η | 0,32 | 22 ^ϕ (-) ^η | 1,5 (-) ^η | 0,64 | 52 | 0,50 |
| 3/2 | 0,35 | 64 ^ϕ (90) ^ε | 39 | 0,67 | 43 ^ϕ (60) ^ε | 0,24 | 15 ^ϕ (22) ^ε | 1,1 (1,5) ^ε | 0,63 | 53 | 0,38 |

^αDefinido como % en masa de unidades HDI-EG. ^βDado que los datos de SAXS se han adquirido con muestras fraccionadas, se ha considerado para los cálculos de X_c y l_c que las entalpías de las muestras sin fraccionar y fraccionadas son similares, tal y como se ha comprobado para el PU_{1/4} y como se ha reportado en trabajos anteriores [26]. ^γNúmero de HDI en la unidad cristalina a partir de la relación $l_c = n \cdot l_{c,n=1} - l_{EG}$, tomando $l_{c,n=1} = 17$ Å y $l_{EG} = 3,54$ Å. Estos valores se han estimado considerando cadenas extendidas con $l_{C-C} = 1,54$ Å; $l_{C-O} = 1,40$ Å; $l_{C-N} = 1,50$ Å y ángulos de enlace de 110°. ^δDefinido como $b = X_{c,DSC} / X_{c,WAXS}$. ^ϕCalculado a partir de una representación con intensidad corregida, Iq^2 vs. q . ^εCalculado a partir de una representación de I vs. q . ^ηNo mostraba pico claro en una representación I vs. q .

La cristalinidad también ha sido calculada mediante rayos-X de alto ángulo, restando a cada espectro obtenido a una temperatura dada, el halo amorfo obtenido a $T_f + 10\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 6g-i.). Estos valores son significativamente más altos que los obtenidos por DSC y la diferencia puede deberse a que los segmentos amorfos HDI-MDEA también difractan en la región $1\text{-}2\text{ \AA}^{-1}$ y a la dificultad de tomar un halo amorfo representativo. Sin embargo la evolución respecto a la temperatura, observada mediante rayos X ha sido normalizada a los valores de DSC mediante la introducción de un factor de corrección, $b = X_{c, \text{DSC}}/X_{c, \text{WAXS}}$. Los datos de cristalinidad así estimados en función de la temperatura se muestran en la Figura 8a. La evolución del interespaciado largo, d^* , obtenido del pico de difracción a bajo ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés), y tomado de la curva corregida Iq^2 frente a q , se muestran en la Figura 8b. En la Figura 8c se muestra la evolución del espesor lamelar, l_c , calculado a partir de los datos de las Figuras 8a y 8b mediante la ec. 11.

En la Figura 8 puede verse como la disminución de X_c , y l_c , y el aumento de d^* se dan a temperaturas menores en copolímeros con menor proporción de segmentos [HDI-EG]. Además, como se indica en la Figura 8c la disminución brusca de l_c se da en temperaturas coincidentes con el final de la endoterma de fusión, observada mediante calorimetría y reportadas en la Figura 4.

3.4 Caracterización espectroscópica (FTIR).

Como puede verse en la Fig. 9 La ausencia de bandas de isocianato en torno a 2140 cm^{-1} sugiere que la reacción se ha dado satisfactoriamente dándose la transformación a enlaces uretano ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$). También la presencia de bandas típicas de poliuretanos se puede interpretar como consecuencia de una apropiada consecución de la polimerización. Algunas de estas incluyen la banda Amida A de tensión N-H ($3320\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), la vibración en tensión del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ o Amida I ($1600\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$), la banda de flexión N-H combinada con la tensión C-N y denominada Amida II ($1480\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$), y la Amida III asociada a la tensión de la banda C-N del esqueleto ($1230\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$).

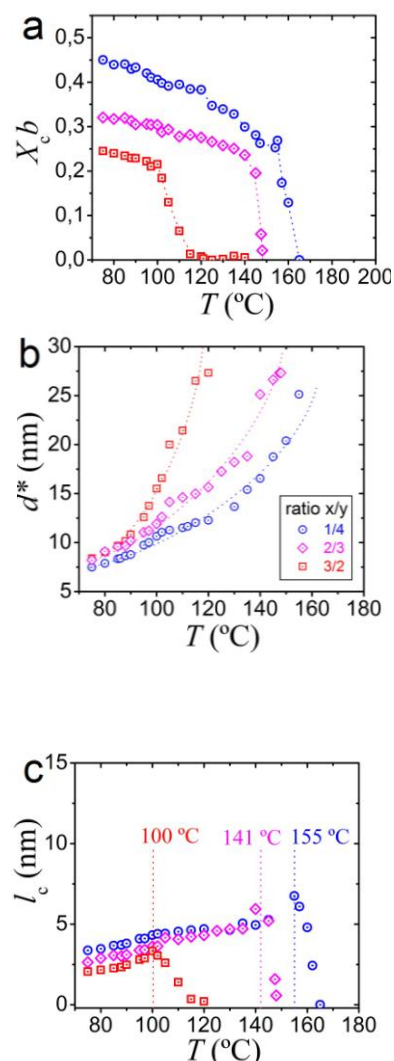


Figura 8. Evolución con la temperatura de a) la cristalinidad corregida observada por WAXS, b) el interespaciado lamelar observado por SAXS y c) el espesor lamelar calculado mediante $l_c = d^* \cdot X_c$. La leyenda es igual en todas las gráficas.

Como puede verse en la Figura 9b la banda asociada a la tensión N-H presenta un mayor hombro alrededor de 3500 cm^{-1} , asociado a la vibración del N-H libre o amorfo [28], en los PUs con menor porcentaje de EG. Asimismo el pico de la banda de tensión N-H asociada parece disminuir conforme aumenta la proporción de EG (de 3326 cm^{-1} para el PU sin EG, hasta 3321 cm^{-1} para el PU1/4) sugiriendo una mayor proporción de especies N-H asociadas más fuertemente por puentes de hidrógeno. Otras bandas que sufren ligeros desplazamientos en función de la proporción de EG son las bandas de la Amida II, Amida III y la banda

en torno a 1140 cm^{-1} , vinculada con la vibración de enlaces alcoxi tipo C-O-C. Ésta última banda y la Amida II parecieran desplazarse hacia mayores frecuencias de vibración al aumentar la proporción

de EG mientras que la Amida III pareciera desplazarse hacia frecuencias menores, tal y como se observa en las Figuras 9c y 9d.

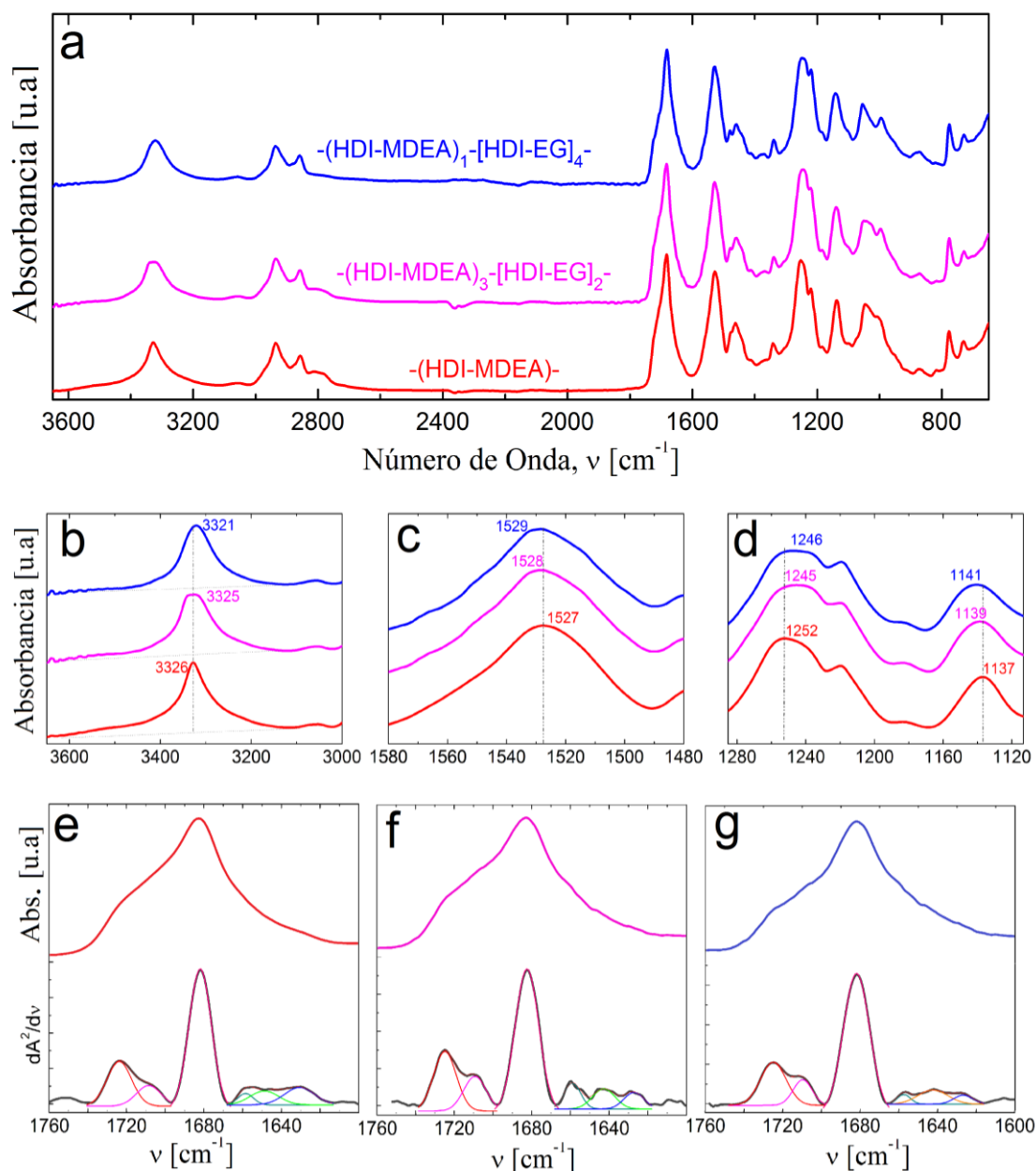


Figura 9. a) Espectros IR del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$ con $x/y = 3/2$ y $1/4$. b) Detalle de la región de tensión N-H. Detalles de las regiones c) Amida II y d) Amida III. e-g) Región carbonilo y segunda derivadas de la misma para e) el homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$ con f) $x/y = 3/2$ y g) $1/4$, respectivamente.

Tabla 3. Posición de picos y porcentaje de las áreas respecto al total para las bandas resueltas a partir de la segunda derivada de la región carbonilo del espectro IR para películas del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros {[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x} con x/y = 3/2 y 1/4.

| Asignación | (HDI-MDEA) | | (HDI-MDEA) ₃ -[HDI-EG] ₂ | | (HDI-MDEA) ₁ -[HDI-EG] ₄ | |
|--------------------------|--------------------------|----------|--|----------|--|----------|
| | Pico (cm ⁻¹) | Área (%) | Pico (cm ⁻¹) | Área (%) | Pico (cm ⁻¹) | Área (%) |
| C=O, libre | 1725 | 18,7 | 1725 | 20,1 | 1725 | 18,5 |
| C=O, asociado, amorfo | 1708 | 8,6 | 1709 | 11,6 | 1710 | 8,1 |
| C=O, asociado, láminas β | 1682 | 53,9 | 1682 | 50,1 | 1682 | 61,2 |
| C=O, asociado, giros β | 1658 | 3,0 | 1658 | 6,4 | 1657 | 2,1 |
| C=O, asociado, hélices α | 1649 | 6,8 | 1643 | 6,8 | 1642 | 7,1 |
| C=O, ovillos | 1630 | 8,9 | 1627 | 4,9 | 1627 | 2,9 |

La región de vibración carbonilo, C=O (1600-1730 cm⁻¹), es conocida por ser sensible a la conformación de las macromoléculas y su grado de inter-asociación por puentes de hidrógeno. Es por ello que se ha desarrollado un análisis particular de esta banda descomponiéndola en seis absorciones diferenciadas basadas en los hombros de la señal original, así como en los picos de la segunda derivada de la misma (Figuras 9f-g). Los resultados de esta deconvolución se muestran en la Tabla 3. Tal y como puede concluirse al analizar los datos de la posición de los picos, éstas se mantienen, prácticamente invariables en todas las muestras indicando la presencia de las distintas especies de carbonilo en los copolímeros analizados. El análisis de las áreas también proporciona datos relevantes. La suma de las áreas correspondientes a carbonilos libres y a carbonilos en ovillos parece disminuir progresivamente al aumentar la proporción de EG, de 28% para el bloque (HDI-MDEA), 25% para el {[HDI-EG]₂-az-(HDI-MDEA)₃} y 21% para el {[HDI-EG]₄-az-(HDI-MDEA)₁}. También es significativa la gran área que presenta este último PU de la banda asociada a carbonilos en láminas β, del 61% frente al 54 y 51% para el (HDI-MDEA) y el {[HDI-EG]₂-az-(HDI-MDEA)₃}, respectivamente. Esto, nuevamente está en línea con los resultados de DSC, indicando que los segmentos [HDI-EG] proporcionan cristalinidad y ordenamiento macromolecular derivada de estructuras cristalinas tipo láminas β, las cuales se ven progresivamente alteradas con la presencia de MDEA, según lo descrito en el apartado de caracterización térmica.

3.5 Solubilidad y propiedades liotrópicas.

La protonación de la amina terciaria de los segmentos flexibles (HDI-MDEA) en medios ligeramente ácidos da lugar a la solubilización de los copolímeros con una relación EG/MDEA < 3/2 (Figura 10). Estos copolímeros admiten una mayor proporción de segmentos no ionizables [HDI-EG], en comparación con los copolímeros {[HDI-BD]_y-az-(HDI-MDEA)_x}, reportados con anterioridad [12]. Esto puede deberse a la mayor proporción de metilenos, -CH₂-, hidrofóbicos en el caso del BD en comparación con el EG, y también a lo discutido en los apartados anteriores respecto a la mayor probabilidad de interacción de los segmentos [HDI-BD] con (HDI-MDEA) (amorfos y solubles) en comparación con segmentos [HDI-EG].

El comportamiento del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros {[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x} en medio acuoso en presencia de sales ha sido estudiado con anterioridad por nosotros y ha sido reportado recientemente [13]. Su interacción frente a aniones monovalentes responde a una serie inversa de Hofmeister. Para una revisión exhaustiva de la fenomenología liotrópica o de Hofmeister en macromoléculas se remite a una reciente revisión [29] y sus respectivas referencias. Así, los segmentos flexibles (HDI-MDEA) cuaternizados tienden a interactuar con aniones voluminosos, de baja densidad de carga, apantallando su carga mediante la formación de pares iónicos poco hidratados, disminuyendo su solubilidad y favoreciendo su precipitación.

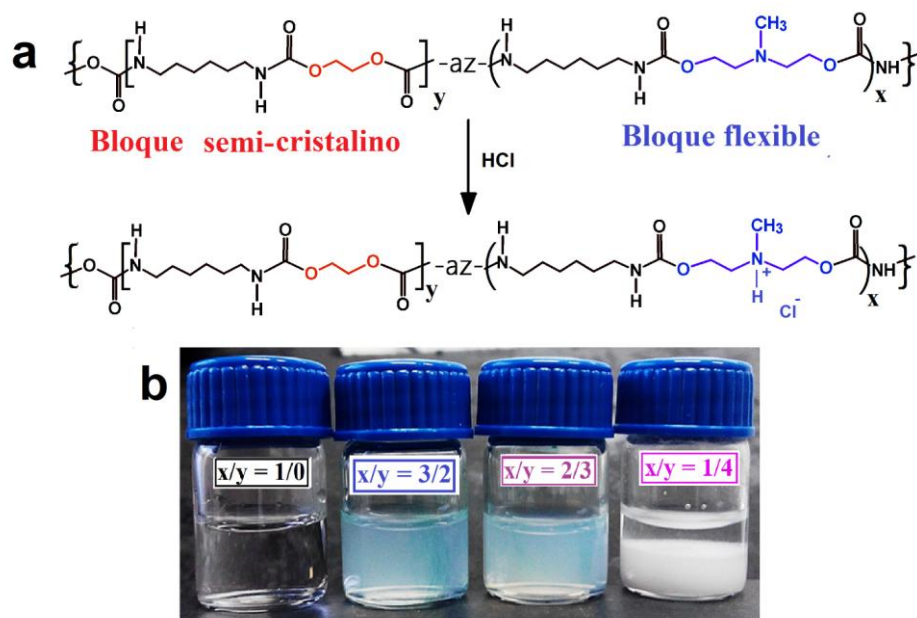


Figura 10. a) Cuaternización de los segmentos flexibles (HDI-MDEA) en medio ácido (adición de HCl) y b) Disoluciones acuosas en medio ácido del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x\}$ con $x/y = 1/0, 3/2, 2/3, 1/4$.

De esta manera ha sido observado que el anión perclorato, ClO_3^- también tiende a precipitar los copolímeros, fenómeno que ha sido empleado para tratar de fabricar fibras mediante hilado por coagulación, tal y como se muestra en la Figura 11a. La Figura 11b muestra una imagen de microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida mediante coagulación con $KClO_3$. Puede observarse una alta birrefringencia, seguramente proveniente de un exceso de cristales remanentes de $KClO_3$ embebidos en la fibra del poliuretano. La Figura 11c muestra una micrografía de una fibra obtenida mediante coagulación en un baño alcalino ($NaOH$). El mecanismo de coagulación en este caso es diferente al liotrópico y se debe únicamente a la neutralización de la carga del polímero y, por lo tanto, a la disminución de su solvatación y fuerzas repulsivas entre sus macromoléculas. El mecanismo da lugar a la descuaternización de los segmentos (HDI-MDEA) y a la formación estequiométrica de $NaCl$. Mediante este método las fibras no resultan tan birrefringentes, posiblemente debido a la neutralización del polímero y por lo tanto a una desfavorecida inclusión de exceso de $NaOH$ (o $NaCl$ resultante) en su seno al no existir ya la posibilidad de interacciones iónicas directamente con las

macromoléculas.

Desafortunadamente estas fibras carecían de la adecuada estabilidad mecánica como para ser pinzadas o manipuladas, y analizadas mecánicamente. La razón de esto no está clara, y teniendo en cuenta la diversidad de factores que afectan e influyen las propiedades mecánicas de materiales hilados, inclusive las sedas [30-32], sería infructuoso atribuir su fragilidad arbitrariamente a una u otra razón. Se puede hipotetizar que, tal vez, la masa de los copolímeros no sea suficientemente adecuada, pero puede que ello no sea una razón suficiente para explicar las pobres propiedades mecánicas observadas. Otra razón podría relacionarse con la disposición de las macromoléculas de los copolímeros en la disolución acuosa y una inefectiva asociación entre ellas a la hora de la coagulación. Factores como la temperatura, el régimen hidrodinámico (i.e. laminar o turbulento), viscosidad o densidad son determinantes en los efectos de favorecer un apropiado ensamblaje macromolecular para la formación satisfactoria de fibras poliméricas. Por todo ello, este trabajo puede considerarse únicamente como preliminar y demostrativo de la potencialidad de la fenomenología liotrópica para la

formación de fibras, de manera análoga a las sedas naturales[33].

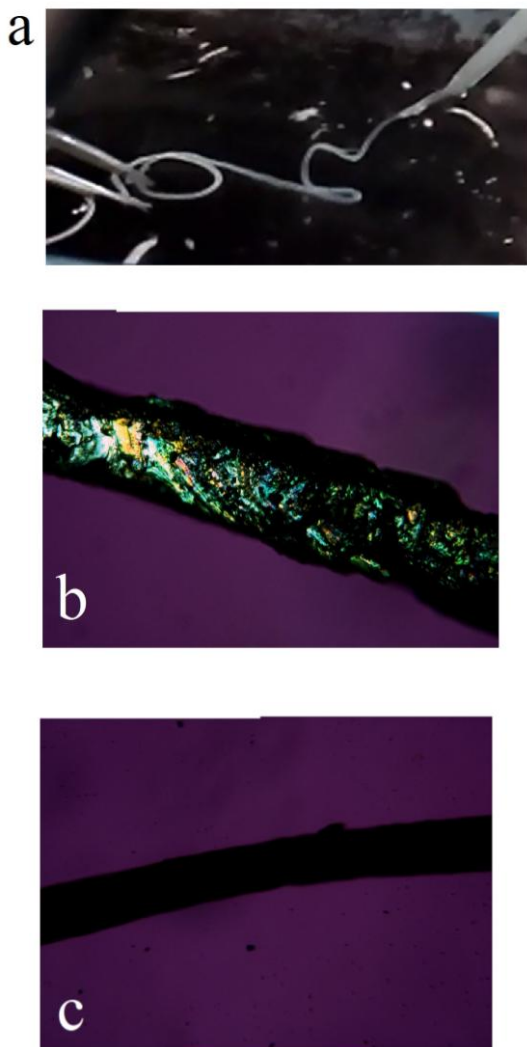


Figura 11. Fibras obtenidas mediante hilado por coagulación de una mezcla de copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-(HDI-MDEA)}_x\}$ con $x/y = 2/3$ y $3/2$. a) Formación de fibra mediante fenomenología liotrópica en un baño con KClO_3 . b) Microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida en a) en la que se aprecia la birrefringencia de los cristales de KClO_3 embebidos en la fibra. c) Microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida mediante coagulación por neutralización con NaOH .

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado y caracterizado por primera vez

copolímeros alternantes acuosolubles de uretano descriptibles por una familia del tipo $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-(HDI-MDEA)}_x\}$. Por medio de la caracterización térmica, ha podido determinarse que el grado de inclusión de los segmentos (HDI-MDEA) entre los cristales [HDI-EG] resulta menor que entre los cristales [HDI-BD], reportados con anterioridad. El análisis de los espectros de infrarrojo determina la presencia de bandas comunes a otros poliuretanos, caracterizadas en este caso por la predominancia de la banda centrada en 1680 cm^{-1} , atribuible a estructuras altamente empaquetadas tales como láminas β . También mediante infrarrojo se ha determinado que el ratio entre MDEA y EG resulta en ligeras diferencias espectrales que pueden ser correlacionadas con los cambios morfológicos observados por DSC. Con una relación EG/MDEA $< 3/2$ estos copolímeros pueden solubilizarse en medios ácidos y procesarse en fibras mediante coagulación en base a su neutralización en medio alcalino o mediante la fenomenología liotrópica propiciada por la precipitación salina inducida por aniones de baja densidad de carga.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del grupo de Polímeros Multifásicos Avanzados de la Facultad de Químicas y al personal del Grupo ‘‘Materiales+Tecnologías’’ (GMT) de la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa, ambos de la UPV/EHU, por facilitarnos la consecución de esta investigación mediante la generosa cesión de instalaciones y algunos de los reactivos utilizados. Asimismo, se agradece el apoyo del Gobierno Vasco a través del Proyecto IT1309-19. Los autores también agradecen el apoyo del sincrotrón ALBA, en la realización de los experimentos de rayos X en la línea BL11-NCD-SWEET (Número de Propuesta 2018022683). R.A.P-C. agradece el soporte PIFI de la Academia de Ciencias China para investigadores postdoctorales (2019PE0004).

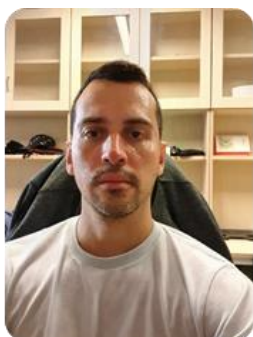
6. REFERENCIAS

- [1]. Simmons AH, Michael CA, Jelinski LW. *Science* 1996; 271: 84-87.
- [2]. Vollrath F. *Invest. Cien.* 1992; 188: 52-59.
- [3]. Elices M, Pérez-Rigueiro JP, Plaza GR, Guinea GV. *Invest. Cienc.* 2011; 419: 28-35.
- [4]. Pérez-Rigueiro J, Elices M, Antón J, Guinea GV. *Anal. Mecan. Fract.* 2003; 20: 421-425.
- [5]. Fernández CE, Bermúdez M, Muñoz-Guerra S, León S, Versteegen RM, Meijer EW. *Macromolecules* 2010; 43: 4161-4171.
- [6]. Fernández-d'Arlas B, Eceiza A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2015; 54: 739-746.
- [7]. Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza A. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2015; 35 (1): 39-48
- [8]. Cannepin A, Chametier G, Parisot A. *J. Polym. Sci. A2: Polym. Phys.* 1952; 8(1): 35-49.
- [9]. O'Brien JP, Fahnestock SR, Termonia Y, Gardner KCH. *Adv. Mat.* 1998, 10(15). 1185-1195.
- [10]. Pérez-Rodríguez, CA; Ferrás-Santisteban, E; Pérez-Pérez, M; Fernández-Saantín, JM. *Rev. Cuban. Quím.*, 2014; 26: 166-180.
- [11]. Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralegi A, Corcuera M, Mondragon I, Eceiza A. *Macromolecules* 2012; 45: 3436-3443.
- [12]. Fernández-d'Arlas B, Corcuera MA, Eceiza A. *Avanc. Quím.* 2014; 9(3): 115-123.
- [13]. Fernández-d'Arlas B, Müller A. *Rev. Iberoam. Polím.* 2017; 18(1): 9-20.
- [14]. Knight DP, Vollrath F. *Naturwissenschaften* 2001; 88: 179-182.
- [15]. Müller, A. J.; Michell, R. M.; Pérez, R. A.; Lorenzo, A. T. *European Polymer Journal*, 2015, 65, 132-154.
- [16]. Fernández-d'Arlas B, Eceiza A. *Afinidad*, 2015; 572:262-268.
- [17]. Areizaga J, Cortázar M, Elorza JM, Iruin JJ. 'Cap. 4: Copolímerización'. En: 'Polímeros', Ed. Síntesis, S.A., (Madrid, España). 2002, p. 141.
- [18]. Kamal MR, Sourour S. *Polym. Eng. Sci.* 1973; 13: 59.
- [19]. Sánchez IC, Eby RK. *Macromolecules*, 1977; 8: 638-641.
- [20]. Martínez-Salazar J, Sánchez-Cuesta M, Balta-Calleja FJ. *Coll. Polym. Sci.*, 1987; 265: 239-245.
- [21]. Kajiyama T, MacNight WJ. *Polym. J.* 1970; 1(5): 548-554.
- [22]. Van Krevelen DW, Nijenhuis K. *Properties of Polymers*. Ed. Elsevier. Amsterdam, 2009.
- [23]. La estructura corresponde a: $2x(-O-)+2x(-CO-NH-)+8x(-CH_2-)$ y da lugar a: $\Delta H_{m0} = 2x(1 \text{ KJ/mol})+2x(2 \text{ KJ/mol})+8x(4 \text{ KJ/mol}) = 38 \text{ KJ/mol} = 9,1 \text{ Kcal/mol}$ o 165 J/g.
- [24]. Fernández-d'Arlas B, Müller AJ. *Rev. Plást. Modern.* 2016; 112(718): 23-28.
- [25]. Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, (NY, EE.UU), Cornell University Press. 1953.
- [26]. Fernández-d'Arlas B, Maiz J, Pérez-Arpad R, Müller AJ. *Polym. Crystall.* 2021; 4(1): 1-12.
- [27]. Saito Y, Nansai S, Kinoshita S. *Polym. J.* 1972; 3(2):113-121.
- [28]. Barbeau PH, Gerard JF, Magny B, Pascault JP. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B.*, 2000; 38: 2750-2768.
- [29]. Fernández-d'Arlas B, *An. Quím.*, 2016, 112(2): 79-94.
- [30]. Plaza, G. R., Corsini, P., Pérez-Rigueiro, J., Elices, M., Marsano, E., Guinea, G. V. *An. Mec. Fract.*, 2007, 1: 315-320.
- [31]. An B., Jenkins J. E., Sampath S., Holland G. P., Hinman M., Yarger J. L., Lewis R. *Biomacromolecules* 2012, 13: 3938-3948.
- [32]. Vollrath F., Porter D., Holland C. *Soft Matter*, 2011, 7: 9595-9600.
- [33]. Knight, D. P., Vollrath, F. *Naturwissenschaften* 2001, 88: 179-182.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



Borja Fernández-d'Arlas Bidegain. Doctor por la Universidad del País Vasco (2010), Licenciado en Ciencias Químicas-Ciencia Macromolecular (2005). Su área de investigación es el desarrollo de nuevos materiales basados en polímeros sintéticos y naturales. También en bio-composites conductores con partículas de grafeno o nanotubos de carbono. Ha trabajado en laboratorios de Noruega (NTNU, 2004-2005), Irlanda (TCD, 2009), Pensilvania (PennState, EE.UU, 2012) y Argentina (INTEMA, 2014). Ha publicado más de 55 artículos, tanto en inglés como en español, 1 capítulo de libro y 3 patentes. En España ha trabajado en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), la Universidad Pública de Navarra (UPNA), el centro de Investigación CIC-NanoGUNE y actualmente en la empresa Evolgene Genomics S.L (San Sebastián, España), desarrollando biotintas conductoras, entre otros. <https://orcid.org/0000-0001-5209-5089>



Ricardo Arpad Pérez Camargo is a Materials Engineer with an M.Sc. also in Materials Engineering (from Simón Bolívar University (USB) in Caracas, Venezuela), and a PhD. in Applied Chemistry and Polymers Materials at the University of the Basque Country (UPV-EHU) in San Sebastián, Spain. In 2019, he won the President's International Fellowship Initiative (PIFI) to perform his post-doctoral research, for two years, at the Chinese Academy of Science (ICCAS) in Beijing, China. Then, from 2021 to today, he continues his research, supported by the China Postdoctoral Science Foundation and the National Natural Science Foundation of China (NSFC). His research deals with the structure, morphology, and crystallization kinetics of homopolymers (linear and cyclic), random copolymers, nanocomposites, and blends, leading to more than 35 published articles in Q1 journals. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4500-530X>.



JORDANA K PALACIOS GUTIÉRREZ. Doctora en Química Aplicada y Materiales Poliméricos por la Universidad del País Vasco UPV/EHU, España. Máster en Ingeniería Mecánica aplicado a polímeros e Ingeniero de Materiales Opción Polímeros de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. Experiencia como profesional asociado a la investigación en el Laboratorio de Polímeros del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y en POLYMAT-UPV/EHU, durante la realización de la tesis doctoral. Proyecto de investigación postdoctoral de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), Francia. Actualmente Investigadora del Área de Materiales Plásticos del Centro Tecnológico de Miranda de Ebro, España. Líneas de investigación en mezclas de materiales poliméricos, biodegradables, biobasados y sostenibles, así como en materiales compuestos termoplásticos y reciclados. Análisis de la relación estructura – procesos – propiedades. [ORCID: 0000-0003-0763-2812](https://orcid.org/0000-0003-0763-2812).



Alejandro J. Müller . Prof. A.J. Müller holds an IKERBASQUE (Basque Foundation for Science) Research Professorship at POLYMAT and the Department of Polymers and Advanced Materials: Physics, Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU in Donostia-San Sebastián, Spain. He is an Editor for POLYMER (Elsevier), IF (2020): 4.430 (Q1), in the joint areas of Polymer Physics and Physical Chemistry. He is a Corresponding Member of the “Academia Nacional de la Ingeniería y del Hábitat de Venezuela (ANIH)”. In 2021 he was elected as corresponding member of the “Academia de Ciencias de America Latina (ACAL). He has co-authored more than 500 publications and achieved an h index of 70 and 16000+ citations to his publications. He has won several awards including the international "Paul J.

Flory Polymer Research Prize." (2011). [ORCID: 0000-0001-7009-7715](https://orcid.org/0000-0001-7009-7715).