



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MATERIALES FUNCIONALES Y
NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS
HÍBRIDOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

MATERIALES - METALURGIA

P R E S E N T A :

M. en. C. ESTEFANÍA HUITRÓN RATTINGER

TUTOR:
Dr. ANGEL ROMO URIBE

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Rafael Herrera Nájera
SECRETARIO: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal: Dr. Roberto Olayo Gonzalez
1er Suplente: Dra. María Josefa Bernad Bernad
2do Suplente: Dr. Ángel Romo Uribe

Lugar o Lugares donde se realizó la Tesis:

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS DE LA UNAM (CAMPUS CHAMILPA, CUERNAVACA, MORELOS)

SYRACUSE BIOMATERIALS INSTITUTE, SYRACUSE UNIVERSITY, NEW YORK.

TUTOR DE TESIS

Dr. ANGEL ROMO URIBE

ABSTRACT:

A series of multiblock polyurethanes (PU2K and PU3K) with alternating sequence structures of a poly(ϵ -caprolactone) (PCL) segment of 2,000 or 3,000 g/mol and a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) segment with multiple POSS moieties was synthesized through two-step polymerization. Differential scanning calorimetry and simultaneous wide- and small-angle X-ray scattering measurements were performed to study the nanostructures of those samples. The multiblock and alternating sequence structures provided nano-confined environments for PCL and POSS domains, which significantly suppressed crystallinity of the PCL phase, while nano-sized crystallites were formed in the POSS phase. PU2K and PU3K samples were also proved to have lamellar, cubic, or cylindrical hexagonal phase-separated nanostructures depending on the PCL block length as well as the PCL/POSS ratio. It was also found that repeated thermal treatments under a nitrogen atmosphere that did not change the molecular weights of those samples caused larger and more ordered PCL and POSS crystalline structure formations for PU3K. Possible recombination of PCL and POSS moieties based on reversibility of urethane bond and the resulting increases in PCL and POSS block lengths in the PU chains are discussed.

RESUMEN:

Se sintetizaron dos series de poliuretanos (PUR2K y PUR3K) cuya estructura contenía secuencias alternadas de segmentos de Poli(ϵ -CaproLactona) (PCL) de 2,000 y 3,000 g/mol, y segmentos de SilSesquixano Polihédrico Oligomérico (POSS) con múltiples funcionalidades de POSS. La polimerización se llevó a cabo en dos pasos (“end-capping”). La nanoestructura de las muestras se analizó por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y de Rayos X en ángulo grande (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS) - obtenidos éstos simultáneamente. La secuencia alternada y de multibloque en la que se encuentran POSS y PCL genera ambientes nano-confinados para los dominios de PCL y de POSS, lo cual restringió significativamente la cristalinidad de PCL, mientras que POSS formó cristalitos nanométricos. Las muestras PUR2K y PUR3K mostraron separación de fases con morfologías lamelar, cúbica o cilíndrica hexagonal a escala nanométrica, dependiendo ello de la longitud del segmento de PCL (2K o 3K) así como de la relación PCL/POSS presente. Se encontró también que cuando las muestras se sometieron a ciclos térmicos de forma repetitiva y bajo atmósfera de Nitrógeno, se promovió el crecimiento del orden molecular y por tanto el crecimiento de las regiones cristalinas de PCL y POSS en la serie PUR3K, todo ello sin afectar el peso molecular de las muestras. A continuación se discute la posible recombinación de segmentos de PCL y la fracción de POSS que generó el incremento en la longitud de la secuencia de éstos en las cadenas poliméricas, todo ello basado en la reversibilidad (formación/ruptura) del puente uretano.

Índice		Página
	Agradecimientos	i
	Lista de abreviaturas	iii
Capítulo 1	INTRODUCCION Y PRELIMINARES	1
	Parte I: INTRODUCCION.....	1
	Estructura de la tesis.....	5
	Parte II: PRELIMINARES.....	6
	Polímeros.....	6
	Copolímeros.....	6
	Segregación de fases	8
	Autoensamblaje.....	9
	Poliuretanos.....	12
	Correlación estructura-propiedades.....	14
	La química de PUR.....	15
	Materias primas para la síntesis de PUR.....	16
	Métodos de síntesis.....	25
	PUR segmentados.....	26
	Ionómeros.....	29
	Degradación.....	30
	Bibliografía Capítulo 1.....	33
Capítulo 2	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	36
	Caracterización de los polímeros.....	36
	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	38
	Análisis Termo-Gravimétrico (TGA).....	39
	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	40
	Infrarojo por transformada de Fourier (FTIR).....	41
	Ángulo de contacto.....	43
	Difracción de Rayos X (WAXS/SAXS).....	44
	Bibliografía Capítulo 2.....	49

Índice		Página
Capítulo 3	ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	50
	Antecedentes	50
	Motivación.....	56
	Hipótesis.....	58
	Objetivos generales.....	59
	Objetivos específicos.....	59
	Bibliografía Capítulo 3	60
Capítulo 4	SINTESIS Y CARACTERIZACION	62
	Reactivos.....	62
	Materiales.....	62
	Procedimiento.....	63
	Caracterización.....	64
Capítulo 5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
	Parte I, ANÁLISIS PREVIO AL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	67
	Parte II: ANÁLISIS POSTERIOR AL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	75
	Ciclos térmicos a $T < T_{m,POSS}$	75
	Ciclos térmicos a $T > T_{m,POSS}$	84
	Bibliografía Capítulo 5	98
Capítulo 6	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	99
	Parte I: CONCLUSIONES.....	99
	Parte II: PERSPECTIVAS.....	102

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a la vida el haber tenido la fortuna de realizar mis anhelados estudios de Doctorado en la Institución Educativa Pública más prestigiosa de México, y la mejor de Latinoamérica: **La UNAM**. Gracias también a mis padres y hermano por acompañarme en esta travesía y por brindarme su apoyo.

De manera particular y con una profunda admiración y respeto, quiero agradecer en primer lugar a mi asesor, **el Dr. Ángel Romo Uribe**, quien por su gran conocimiento, paciencia, visión, experiencia, ayuda, consejo, apoyo y confianza, merece la mayor parte del crédito de éste trabajo que ahora culmina esta etapa. Durante estos 3 años de Doctorado, el Dr. Romo no sólo me brindó la oportunidad de aprender sobre el fascinante mundo de los materiales poliméricos, sino que puso a mi alcance oportunidades valiosísimas cuyo impacto en mi vida me han marcado indeleblemente. Admiro enormemente que aún tenga la capacidad de asombrarse ante los resultados obtenidos. Su pasión por la ciencia permea a todos sus estudiantes quienes aprendemos a mirar con emoción nuestros resultados. Gracias por inspirar mi vida. Gracias por ser el artífice de ésta sueño hecho realidad que hoy vivo. Gracias! Gracias! Gracias!

Deseo agradecer también a los doctores, **Dr. Bernardo Campillo y al Dr. Osvaldo Flores**, fantásticos colaboradores quienes durante todo el programa de doctorado, apoyaron este proyecto de investigación abonando con comentarios que lo enriquecieron enormemente. De forma ajena al proyecto, siempre encontré en ellos el valioso recurso de la experiencia que está siempre al alcance de todos los que les solicitan consejo. Muchísimas gracias por compartir conmigo su tiempo y su conocimiento. Gracias también al **Maestro Anselmo**, fue un privilegio que me otorgó la vida, el conocerle primero y quererle enormemente después.

El laboratorio de Biomateriales del Instituto de Biomateriales de la Universidad de Syracuse a cargo del **Dr. Patrick T. Mather** ha sido pieza clave en el desarrollo y éxito de éste trabajo y deseo hacer palpable mi eterno agradecimiento por haberme permitido llevar a cabo mi proyecto ahí. El Dr. Mather me brindó la confianza de poder trabajar en su laboratorio teniendo como compromiso que habría de hacerlo arduamente. A él, junto con el Dr. Romo, les debo los mejores 9 meses de mi vida, al ser esa estancia doctoral, la experiencia más enriquecedora de mi existencia.

De especial manera quiero agradecer también al **Dr. Kazuki Ishida**, quien en mi estadía en el Instituto de Biomateriales de la Universidad de Syracuse, me mostró las técnicas de síntesis y me permitió además familiarizarme con la mayoría de los equipos. Sin duda, su valiosa participación, ayuda permitió que los resultados que ahora se muestran, se dieran de manera casi continua, logrando además un trabajo de gran calidad.

A todo el equipo que labora administrando Coordinación Académica de Posgrado, en el Edificio B de la Fac. de Química. **Gracias Patricia Vargas. Gracias Gloria García. Gracias Adriana Martínez.** Gracias a todas ustedes!!!

A toda el staff del ICF-UNAM campus Chamilpa con quienes conviví día tras día, durante todo este tiempo. **Paty, Adrian, Lina, Magnolia, Lety, Hilario, Ana, Arnulfo, Javier, José “el patrón”, Betzaida, a todas Las Macías, El Jefe Arturo, La Jefaza Oralia, Ulises, Nelly, Anayeli,...**

Finalmente pero no por ello menos importante, gracias a la **Maestra Adriana Reyes Mayer**... simplemente no te puedo agradecer lo suficiente tu amistad, tu comprensión, tu respaldo y tu ayuda. Gracias Ady!

Lista de Abreviaturas

<i>2D</i>	2 dimensiones
\AA	Angstroms
\AA^{-1}	Angstroms
<i>DSC</i>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<i>HDI</i>	Hexameten diisocianato
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
<i>NCO</i>	Isocianato (grupo funcional)
<i>NMEDA</i>	N-metileten diamina
<i>NMR</i>	Resonancia Magnética Nuclear
<i>OH</i>	Oxidrilos (grupo funcional alcohol)
<i>PCL</i>	Policaprolactona
<i>PDI</i>	Índice de Polidispersidad
<i>POSS</i>	Silsesquioxano poliédrico oligomérico
<i>SD</i>	Segmento Duro
<i>PUR</i>	Poliuretano
<i>SS</i>	Segmento Suave
T_{dec}	Temperatura de descomposición
T_g	Temperatura de Transición vítrea
<i>TGA</i>	Análisis Termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
$T_{m,POSS}$	Temperatura de fundido de POSS

Lista de Abreviaturas

ΔH_{cc}	Entalpía de cristalización en frío
ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔH_{mc}	Entalpía de cristalización en estado fundido
T_{mc}	Temperatura de cristalización en estado fundido
$T_{m,PCL}$	Temperatura de fundido de policaprolactona
T_{cc}	Temperatura de fusión
SAXS	Difracción de Rayos X a Ángulo Pequeño
WAXS	Difracción de Rayos X a Ángulo Grande

Capítulo 1, Parte I: Introducción

En los últimos 60 años, los polímeros han venido a revolucionar nuestras vidas. Su invención, producción y aplicación, han contribuido enormemente al rápido crecimiento en la calidad de vida. Por su bajo costo, su alta procesabilidad y excepcionales propiedades mecánicas, los polímeros han llegado a un número cada vez mayor de sofisticadas aplicaciones. Tal desarrollo ha acarreado a su vez un serio impacto al medio ambiente: aire, agua y suelos están siendo contaminados severamente, dañando un sinnúmero de ecosistemas y poniendo en riesgo la vida en el planeta. Por ello, las sociedades han comenzado a tomar consciencia del significativo daño ocasionado y ha volteado sus ojos a los plásticos biodegradables como una manera de darle la vuelta a éste problema que, hoy por hoy, es uno de los desafíos de salud más grandes que enfrentan las sociedades modernas.

Debido a que las reservas probadas de petróleo están pronosticadas a terminarse en los próximos 100 años, se ha creado una mayor consciencia acerca de la sustentabilidad de los materiales que se destinan a uso doméstico y tecnológico. La mayoría de las mercancías plásticas (commodity plastics) como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), Polietileno-tereftalato (PET) y cloruro de polivinilo (PVC) se obtienen de materias primas derivadas del petróleo al igual que importantes polímeros de ingeniería como Nylons, poliésteres y Poliuretanos (PU).

Por lo anterior es evidente que las dificultades y retos que la industria química habrá de enfrentar para solventar los problemas de contaminación y sustentabilidad son cuestiones que surgen como demandas sociales que urge atender desarrollando nuevos materiales poliméricos de alta duración, excepcional desempeño y amigables con el ambiente, y ello a partir de fuentes renovables.

Las respuestas a estos retos empieza a desentramarse cuando se comprende y racionaliza que los productos manufacturados están compuestos de átomos y moléculas y que las propiedades de tales productos dependen enormemente de la manera en que dichos átomos y moléculas están ordenados. Gracias a los avances en la Ciencia de Materiales, las materias primas son modificadas para lograr arquitecturas atómicas que satisfacen estructuras previamente concebidas para una aplicación en particular. Este control que se tiene sobre la posición de un átomo o molécula con respecto a los átomos o moléculas vecinas es aplicado por la nanotecnología para la creación de materiales y sistemas a escala nanométrica. En el mundo de la Química, el diseño racional de estructuras moleculares y el conocimiento de las condiciones óptimas que favorecen el ensamblaje de la materia, ha permitido controlar la morfología final del producto, alcanzando con gran precisión¹ dimensiones de 1-100 nm.

Los materiales con características nanométricas a menudo tienen propiedades diferentes de las de sus contrapartes macroscópicas. La habilidad de trabajar a nivel atómico para crear estructuras macroscópicas con ordenamiento molecular fundamentalmente nueva nos permite:

- Diseñar materiales/productos en donde el lugar de cada átomo está predeterminado
- Hacerlo de manera económica
- Crear cualquier tipo de arreglo atómico consistente con las leyes físicas.
- Lograr productos más ligeros, más fuertes, inteligentes, más baratos, más limpios, más eficientes y más precisos
- Reducir el impacto negativo en el medio ambiente, desarrollando materiales a partir de fuentes renovables y que pueden ser biodegradables bajo condiciones específicas.

de esta forma, es posible mejorar (*hasta por órdenes de magnitud*) las propiedades de casi cualquier material, utensilio, instrumento, producto o aparato creado hasta la fecha^{2,3,4}.

Hoy por hoy es cada vez más común encontrar ejemplos de materiales poliméricos nano-estructurados. Entre ellos, los nano-polímeros híbridos representan un importante campo de estudio y aplicación y se definen como aquellos polímeros que contienen un componente inorgánico a escala nanométrica. El resultado final es un polímero reforzado en alguna de sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas ó electrónicas^{5,6,7,8,9,10,11}.

El nano-reforzamiento de polímeros se logra mediante la inclusión de un componente nanométrico bien sea embebido/disperso en la matriz polimérica o como parte de la cadena. Entre las nano-partículas más comúnmente utilizadas en el reforzamiento de polímeros encontramos las nano-arcillas, nanotubos de carbono, nano-fibras y la forma más pequeña de sílica llamada POSS¹² (por sus siglas en Inglés, Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane). En el caso particular de este proyecto de investigación, la nano-partícula POSS ha sido incluida como grupo colgante en un monómero de polialcohol que será puesto a reaccionar en presencia de un diisocianato para producir un poliuretano.

La nano-partícula POSS (**Figura 1.1**) es una estructura poliédrica discreta compuesta de Si y O solubilizada mediante la inclusión de sustituyentes orgánicos. El tamaño de una molécula de POSS es de aproximadamente 1.5 nm de diámetro y unos 1000 D de masa, por lo que las nanoestructuras de POSS están en el rango de tamaño equivalente al de la mayoría de los polímeros pero mucho menores que el radio de giro⁴. Además contiene al menos un sitio reactivo que puede ser utilizado para unir covalentemente la molécula a una cadena de polímero. Esta estrategia permite la síntesis de polímeros híbridos que contienen grupos inorgánicos en la cadena principal y nos permite estudiar el efecto que tienen los agregados que éste forma en la dinámica molecular, las propiedades del polímero y su morfología.

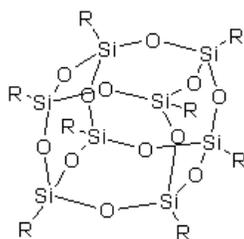


Figura 1.1. Molécula de POSS

Los derivados de POSS han encontrado un gran número de aplicaciones por su amplia versatilidad¹³, la nanopartícula POSS ha sido utilizada en la síntesis de polímeros termofijos^{14,15} elastómeros^{16,17,18} y cristales líquidos poliméricos^{19,20}

Los termoplásticos modificados con POSS^{21,22,23} tienden a mostrar un incremento en su T_g (poseen una mayor estabilidad térmica) y en el valor del módulo elástico así como una menor tendencia a la flamabilidad^{24, 25}. Sin embargo, no sólo las propiedades térmicas del material se ven modificadas²⁶; Los cambios en las propiedades reológicas²⁷ están relacionadas y derivadas de la interacción que existe entre los agregados que forman las moléculas de POSS y el esqueleto del polímero. Los tiempos de relajación del polímero progenitor se incrementan y se ha encontrado evidencia de formación de microdominios de POSS los cuales intervienen directamente en la dinámica molecular de las cadenas^{6,28,29}. Este trabajo doctoral involucra el estudio de las propiedades térmicas y estructurales de poliuretanos modificados con POSS.

En esta tesis se subraya el efecto que tiene la nanopartícula POSS en la estructura y propiedades de un polímero de caprolactona (PCL). De manera particular, este trabajo está enfocado en el desarrollo de series de poliuretanos (PU) biodegradables a partir de dos dioles de policaprolactona de 2,000 y otro de 3,000 g/mol. Para ambos casos, la cadena polimérica crece cuando PCL reacciona con un monómero de polialcohol que incluye la funcionalidad POSS como grupo

colgante. Los puentes uretano del PUR se logran a partir de la reacción de éstos polialcoholes con hexametilen-diisocianato, un diisocianato simétrico de cadena alifática flexible.

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la síntesis de éstos nuevos PUR, se modificará la concentración de nanopartícula POSS para obtener dos series de PUR. Obtenidas estas series, el objetivo final se centrará en elucidar la micro y nanoestructura que permita establecer la correlación estructura-propiedades de estos polímeros y explorar su potencial aplicación como nuevos recubrimientos biodegradables inteligentes nanoestructurados.

Estructura de la tesis

Esta tesis está conformada por 6 capítulos, cada uno seguido por una lista de referencias bibliográficas. El capítulo 1 es una introducción al objetivo del trabajo que incluye una revisión de conceptos a los que se hace referencia constantemente durante el desarrollo así como una breve descripción de lo que son los PU, su química, sus propiedades y sus aplicaciones. Este capítulo provee de información importante para el entendimiento de este trabajo doctoral. El capítulo 2 consta de una síntesis de las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización y estudio de los materiales sintetizados. El capítulo 3 describe el planteamiento del problema, las hipótesis de las que partimos y los objetivos generales y particulares que nos hemos fijado. El capítulo 4 describe la síntesis y caracterización de los PU obtenidos. El capítulo 5, de resultados y discusión, está dividido en dos partes, una parte A que describe lo observado en el análisis calorimétrico, y una parte B que da cuenta de los resultados obtenidos a partir de rayos X. El capítulo 6 muestra las conclusiones a las que se han llegado durante el análisis cuidadoso de los resultados obtenidos, así como las perspectivas de trabajo futuro.

Capítulo 1, Parte II: Preliminares

Polímeros

Los polímeros son estructuras químicas constituídas de pequeñas unidades repetitivas llamadas monómeros, que se encuentran reaccionando entre sí para formar largas cadenas que van desde los cientos hasta los miles de gramos por mol. La longitud y peso de la cadena, la identidad química del monómero o monómeros involucrados y la conectividad entre ellos determinarán las propiedades físicas del material.

Mientras que muchos de los polímeros naturales y sintéticos son **homopolímeros** (sintetizados a partir de un solo tipo de monómero), la gran mayoría de polímeros con aplicaciones industriales son **copolímeros**. Entre ellos destacan el caucho sintético (SBR) el cual es un copolímero de estireno (S) y butadieno (B) y el plástico ABS, una mezcla de polímeros de acetonitrilo, butadieno y estireno. Otro destacado ejemplo es una fibra de alta resistencia y durabilidad llamada Spandex^{TM*} comercializada por DUPONT, y la cual es un copolímero de poliuretano rígido y un poliéster flexible.

Copolímeros

Los copolímeros, también llamados heteropolímeros, pueden encontrarse como (**Figura 1.2**):

- **Copolímeros alternados (a):** en los que los monómeros, referidos de aquí en adelante como A y B, se encuentran reaccionando de manera alternada para dar una estructura tipo: ABABABABAB
- **Copolímeros aleatorios (b):** donde se pueden encontrar secuencias de A y B de forma totalmente al azar y donde la estructura es de tipo ABBABAABBB
- **Copolímeros ramificados (c):** donde extensiones del segundo monómero, B, se suceden como brazos o ramificaciones a partir de una cadena principal compuesta por el monómero A.
- **Copolímeros de bloque (d):** se encuentran largas secuencias de la misma unidad (A o B) alternando con largas secuencias del otro monómero, de tal forma que AAABBBAAABBB

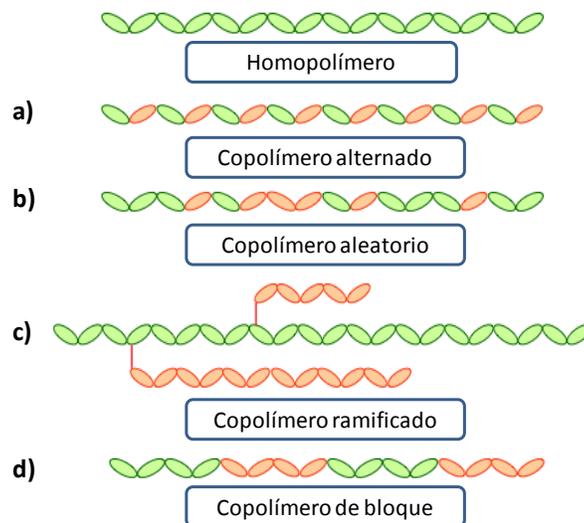


Figura 1.2. Tipos de copolímeros

Los **copolímeros de bloque** son macromoléculas compuestas de arreglos lineales o no-lineales de secuencias de monómeros químicamente distintos unidos **covalentemente**. En la mayoría de las ocasiones, éstas unidades monoméricas se encuentran formando bloques que son inherentemente incompatibles entre sí. Debido a que forman parte de una misma cadena polimérica, estos bloques inmiscibles buscan agruparse con bloques similares excluyéndose mutuamente

originando una gran variedad de estructuras auto-ensambladas bien definidas mediante interacciones no covalentes o “supramoleculares”³⁰ (**Figura 1.3**).

Segregación de fases

La segregación de fases aparece siempre que existe una condición de incompatibilidad termodinámica entre los monómeros que forman la cadena polimérica; sean éstos por simplicidad M_A y M_B . La incompatibilidad entre M_A y M_B puede estar dada por factores geométricos -estéricos- (grupos sustituyentes voluminosos como isobutilos, tertbutilos, ciclohexilos, ciclopentilos, norbornenos, anillos bencénicos, átomos de cloro, etc) o de naturaleza electrónica, como en el caso de moléculas apolares unidas covalentemente a moléculas polares, ligeramente polares o con interacciones dipolo-dipolo inducido. Mientras que el polímero se encuentra por arriba de su $T_{transición}^i$ o en soluciones lo suficientemente diluídas, se observa a las cadenas poliméricas migrar e interdifundirse libremente formando regiones desordenadas (**Figura 1.3a**)^{31,32}.

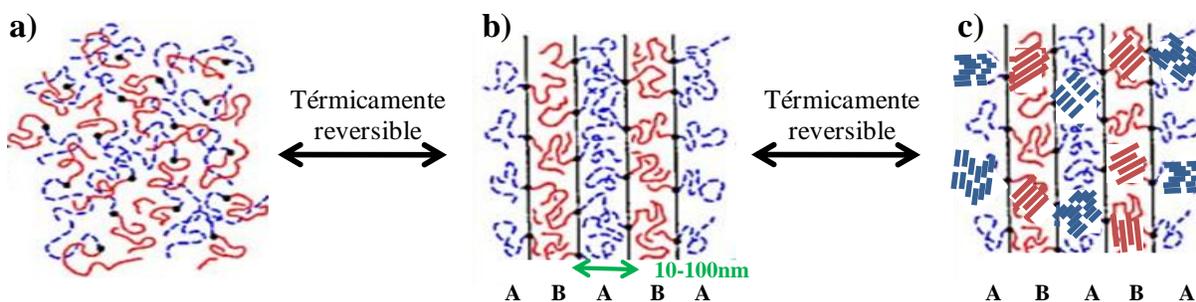


Figura 3. Un copolímero de bloque en estado fundido a) con ambos bloques de la cadena A y B en desorden, difundiéndose libremente y tendiendo a formar regiones de segmentos similares A y B. Al reducir la temperatura, la difusividad de las cadenas se reduce pero se ha logrado a la migración de segmentos similares A o B dando como resultado la formación de dominios. El ordenamiento de orden mayor que se da en c) está regido por el peso molecular de los segmentos y su longitud. Si alguno o ambos segmentos reúnen las condiciones necesarias para la cristalización, el resultado es un polímero con propiedades de respuesta.

ⁱ Temperatura por encima de la cual un polímero pasa de un estado rígido de poca movilidad molecular, a un estado semifluido en el cual la difusión de las cadenas se manifiesta en una disminución en la viscosidad

Por tanto encontramos bloques que se agrupan espontáneamente formando dominios y regiones ricas en segmentos M_A , mientras que el resto de la cadena, rica en regiones de M_B , se pliega para minimizar el número de interacciones poco favorecidas con M_A (**Figura 1.3b**). Los enlaces covalentes que se encuentran uniendo los bloques se localizan en la vecindad de la interface del microdominio. Si los factores geométricos y electrónicos son los correctos, el sistema terminará auto-ensamblándose formando estructuras de mayor orden (**Figura 1.3c**).

La segregación de fases y su consecuencia, la formación de estructuras auto-ensambladas, es un fenómeno bien conocido^{33, 34, 35} y por tanto puede ser medido, manipulado y utilizado bajo el principio de que todas las propiedades de los materiales dependen de su estructura química y varían con ella de manera sistemática³⁶.

El auto-ensamblaje

El auto-ensamblaje es la propiedad de algunos materiales de auto-organizarse en estructuras de mayor orden partiendo de un sistema inicialmente “caótico”, pudiendo éste ocurrir a distintas escalas de longitud (**Figura 1.4**). Se destaca como un aspecto importante en un sinnúmero de aspectos biológicos y tecnológicos, y se constituye en la base para el estudio de proteínas y materiales sensibles a los estímulos (memoria de forma³⁷), hasta dispositivos para almacenamiento de datos^{38,39} y sistemas de liberación de fármacos^{40,41}.

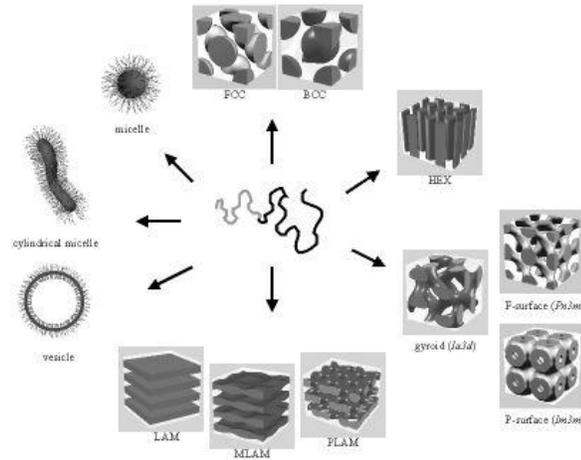


Figura 1.4. Ordenamientos posibles para un copolímero de bloque resultado de auto-ensamblaje espontáneo. Debido a que las interacciones que dan lugar a estos arreglos son de bajo potencial, la materia suave condensada tiene una limitada coherencia cristalina y por ende son altamente susceptibles a la deformación.⁴²

La existencia de estructuras auto-ensamblables influye directamente la nano y micro-estructura de un polímero, lo que condiciona las propiedades macroscópicas (mecánicas) del material, ya sea en estado sólido y/o en el estado fundido. Esto tiene un profundo efecto en la T_g ⁴³ y en aquellas propiedades asociadas con transiciones sub- T_g ⁴⁴ como son la flexibilidad, movilidad, difusividad y la morfología del material en el estado vítreo.

La formación de estructuras ordenadas puede dar lugar al desarrollo de sofisticados materiales poliméricos sensibles a un determinado estímulo, lo que les confiere propiedades de “respuesta”⁴⁵. Estos materiales se han desarrollado en base a la natural tendencia de la materia a formar agregados que minimicen su energía mediante la mutua exclusión y la segregación de fases. La clave en diseño de materiales con propiedades de respuesta es la **reversibilidad** de interacciones no covalentes, las cuales conllevan un cambio en las propiedades del material. La respuesta estructural que presenta un polímero con memoria de forma (SMP) está dada por su capacidad de llevar a cabo de manera reversible los procesos de ensamblaje/des-ensamblaje mientras que éstos a su vez, están condicionados por la presencia de un estímulo intermitente que detona uno u otro proceso.

El estudio de la estructura y mecanismos de auto-ensamblaje es competencia de la Química Supramolecularⁱⁱ que algunos autores refieren como *la Química más allá del enlace covalente*⁴⁶. Esta disciplina que comenzó su desarrollo a principios de 1960 y encontró su auge hasta 1987; Está fuertemente inspirada por la existencia de interacciones intermoleculares reversibles (temporales) y altamente específicas que pueden ser:

- puentes de Hidrógeno
- complejación iónica
- cristalización⁴⁷

La síntesis de polímeros con propiedades de auto-ensamblaje radica en la estructura misma del copolímero sintetizado^{48,49}, lo cual depende enormemente de la ruta sintética utilizada y si ésta se llevó a cabo con un método de polimerización controlado, mientras que el éxito en la síntesis de polímeros con propiedades de memoria de forma está dado por la alta cristalinidad de al menos una de sus fases a temperatura ambiente (en PUR típicamente el segmento “suave”) y la formación de dominios “duros” estables que actúan como entrecruzamientos físicos en el rango de temperatura que está por encima de la temperatura de fusión de los cristales del segmento suave.

Entre los factores que deben ser considerados al sintetizar un copolímero de bloque encontramos:

ⁱⁱ Se refiere al área de la química que se enfoca en los sistemas químicos compuestos de un número discreto de componentes o subunidades moleculares que se mantienen ensamblados mediante interacciones débiles no covalentes. Las fuerzas responsables de esta organización pueden variar desde fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno, Fuerzas de dispersión de London, fuerzas de Van der Waals, e interacciones π - π . Algunos aspectos importantes a considerar por la química supramolecular incluyen: el auto-ensamblaje, el reconocimiento molecular, arquitecturas moleculares en forma de eslabón, plegamiento e interacciones anfitrión-huésped

- el tipo de monómero,
- el orden de adición de los monómeros,
- la reactividad de cada monómero respecto a los demás participantes
- la formación de cadenas que poseen grupos funcionales en las regiones terminales.

El tamaño y número de dominios que se formen dependen de la naturaleza de los monómeros y el grado de segregación de fases. Por ello es posible que cada dominio presente su propia T_g .⁵⁰ Esta importante característica da cuenta de la existencia de “puntos de fijación” o “puntos de anclaje”ⁱⁱⁱ. Cuando un material se encuentra “fijo”, “congelado” o “anclado” por estos puntos de fijación, las especies asociadas se complementan interactiva y geoméricamente⁵¹. Las características electrónicas como: cargas, polaridad y polarizabilidad del entorno químico de las especies asociantes así como el tamaño, la forma, el número de arreglos posibles y su eventual reactividad, son factores que favorecen la formación de un arreglo supramolecular surgido de la asociación espontánea de un gran número de entidades que comparten al menos una característica interactiva o geométrica. Este fenómeno de memoria de forma se basa en la capacidad de un sistema específico de almacenar información molecular basada en interacciones altamente específicas⁵².

Poliuretanos: Generalidades⁵³

Los poliuretanos (PUR) son polímeros cuya propiedad más importante es su gran versatilidad y por ello, su gran variedad de aplicaciones. La amplia gama de

ⁱⁱⁱ La naturaleza de interacción en estos puntos de fijación es no-covalente.

materias primas de las que se dispone para su síntesis permite obtener polímeros “sobre diseño”, con propiedades y características previamente definidas.

El primer poliuretano fue sintetizado por Otto Bayer en 1937 y aunque cada día se encuentran nuevas y sofisticadas aplicaciones para éstos materiales, la química que subyace para su elaboración es la misma desde entonces: la reacción estequiométrica de un polioliol con un diisocianato o un isocianato polimérico. Por su dureza, flexibilidad y ligereza, los poliuretanos se encuentran como:

- Espumas flexibles: tapicerías, colchones, colchonetas, embalajes.
- Fibras y textiles: tapetes, cuero sintético, suelas para zapato, fibra spandex^R.
- Autopartes: defensas, molduras, tableros.
- Recubrimientos: pinturas, selladores, lacas, impermeabilizantes, aislantes térmicos (espumas rígidas), adhesivos.
- Equipo para deportes: surf, alpinismo, ciclismo, tenis etc.
- Equipos médicos: catéteres y extremidades artificiales.

Por su estructura química, los PUR se encuentran naturalmente reforzados por la presencia de puentes de hidrógeno que se presentan entre grupos uretanos de cadenas vecinas. Esto asemeja en mucho al Nylon y no sólo en su estructura, sino en su dureza. La elasticidad del PUR está dada típicamente por la longitud de la cadena del polioliol. Siguiendo intuitivamente este concepto por ejemplo, uno podría esperar que el 1,10-decanediol presentara una elasticidad mayor que si se utilizara el 1,4-butanediol, como efectivamente sucede.

Correlación entre estructura y propiedades

Los poliuretanos ofrecen buenas propiedades elásticas debido a su microestructura específica dada por su estructura química. Dependiendo de los reactivos utilizados en su síntesis y de su composición (homogénea o no homogénea), la estructura molecular de los PUR varía de rígida, a lineal, a elastomérica. Se le llama composición homogénea cuando un diisocianato reacciona con un diol y la micro-estructura en el estado sólido puede ser amorfa o semicristalina.

Por otra parte, cuando el polirol es un poliéter o poliéster con grupos hidroxilo terminales, se obtienen poliuretanos segmentados, pues la composición de la estructura está dada por dos fases inmiscibles. Típicamente, esta microestructura está conformada por segmentos de cadena rígida (segmentos duros, SD) y segmentos de cadena flexible (segmentos suaves, SS) (**Figura 1.5**). Los SS están conformados por la estructura del polirol que por su carácter no polar, su bajo punto de fusión y su movilidad, confieren al PUR características elastoméricas^{iv} mientras que los SD funcionan como puntos de anclaje, conformados por puentes de hidrógeno (carácter polar) entre grupos uretano C=O-H-N de cadenas vecinas y/o por la presencia de grupos voluminosos (ciclohexilos, ciclopentilos, isobutilios, terbutilos, de carácter no-polar; fenilos, POSS etc) que restringen la movilidad de la cadena. Debido a que los SS y los SD se encuentran covalentemente unidos, la deformación plástica de las cadenas poliméricas se ve impedida generándose resiliencia elastomérica^v.

^{iv} La palabra "elastómero" proviene del inglés "elastic polymer" lo que significa que el polímero tiene la capacidad de retornar a su forma original después de haber sido removido un esfuerzo deformante. El término agrupa dos subtipos de polímeros: los *termofijos* (aquellos que han sido vulcanizados y poseen enlaces covalentes que unen a dos cadenas vecinas restringiendo su movilidad. Cuando son calentados no funden y no fluyen) y los *termoplásticos* (polímeros que se vuelven líquidos por arriba de su T_g y vítreos cuando se enfrían por debajo de ésta). La elasticidad de los elastómeros está regida por factores termodinámicos más que por enlaces covalentes.

^v Propiedad física de los materiales de regresar a su forma original después de remover un esfuerzo deformante, siempre que éste esfuerzo no exceda el límite elástico.

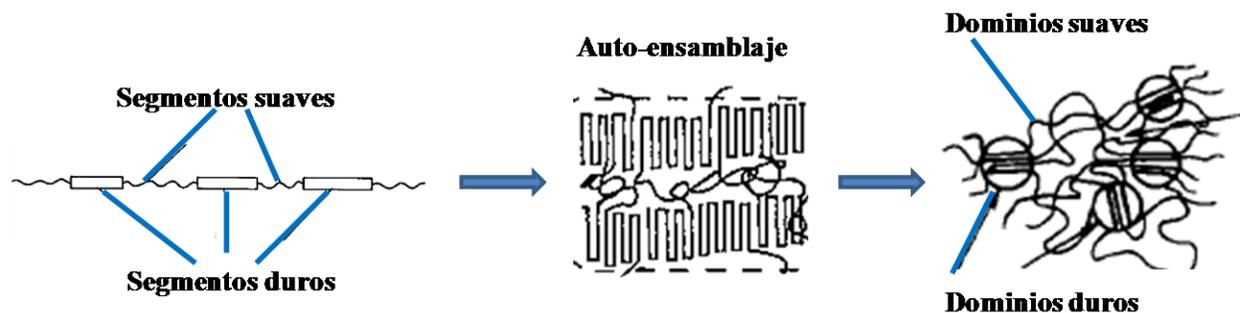


Figura 1.5. Segregación de fases y formación de dominios a raíz de la incompatibilidad entre segmentos duros y blandos⁵⁴.

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos pueden ser optimizadas mediante la cuidadosa selección de los monómeros de polioli e isocianatos tomando en cuenta el peso molecular, la distribución de pesos moleculares de los dos componentes, el método sintético a seguir, la relación estequiométrica entre ellos y una vez sintetizado, el grado de separación (tamaño) de las fases y la interconectividad de los segmentos duros (perfección de su morfología).

La Química de Poliuretanos⁵⁵

Desde el punto de vista químico, los poliuretanos son una amplia clase de polímeros que tienen un aspecto en común: la presencia de un puente uretano en cada unidad constitutiva (**Figura 1.6**)

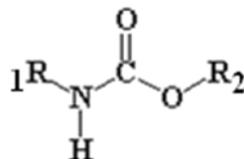
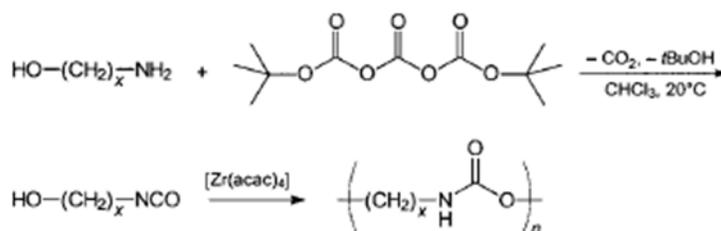


Figura 1.6. Estructura química del puente uretano presente en cada unidad repetitiva de un *poliuretano*

donde R1 puede ser una cadena alifática, un grupo aromático, o radical alicíclico proveniente del monómero de isocianato, y R2 es un grupo complejo derivado del alcohol utilizado. En la mayoría de los casos, la estructura macromolecular de un poliuretano lineal está basado en la reacción de poliadición de moléculas dihidroxi con diisocyanatos, resultando en copolímeros tipo ABAB ó en nomenclatura de PUR, [m,n]-poliuretanos. El primer estudio detallado de la estructura de los [m,n]-poliuretanos se llevó a cabo por Otto Bayer en 1947⁵⁶ y mientras que éstas novedosas estructuras fueron comparadas en su tiempo con los [m,n]-nylons, el análogo [n]-poliuretano del [n]-nylon no se pudo reproducir, esto debido principalmente a que se carecía de los monómeros adecuados. No fue sino hasta 1999 que Meijer et al⁵⁷ reportaron la síntesis de [n]-poliuretanos a partir de la polimerización in situ de isocianatoalcoholes. (**Esquema 1.1**)

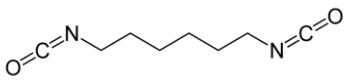
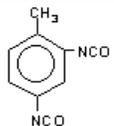
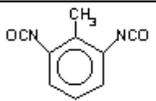
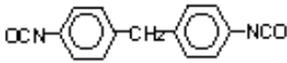
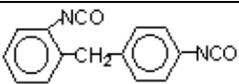
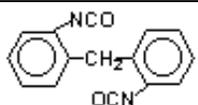
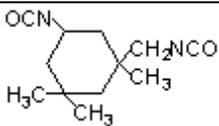
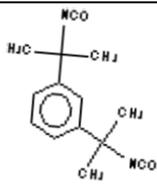
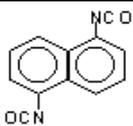


Esquema 1.1. Síntesis de un [n]-poliuretano

Materias primas para la síntesis de poliuretanos lineales

Isocianatos

Los isocianatos son moléculas que poseen grupos NCO que reaccionan con compuestos que poseen átomos de H activos o lábiles, como alcoholes, ácidos carboxílicos y agua. Casi todos los isocianatos comerciales son bifuncionales y todos son tóxicos, causando reacciones severas en vías respiratorias. En la **Tabla 1.1** se muestran las características de los isocianatos más comúnmente utilizados en la síntesis de PUR:

Nombre	Estructura	Mw (g/mol)	P.F. (°C)	P.E. (°C)
Hexametildiisocianato (HDI)		168.2	-67.0	127.0
Toluen 2,4-diisocianato (TDI)		174.2	21.8	121.0
Toluen 2,6-diisocianato (TDI)		174.2	18.2	120.0
Metilen 4,4- difenil diisocianato (MDI)		250.3	39.5	208.0
Metilen 2,4- difenil diisocianato (MDI)		250.3	34.5	154.0
Metilen 2,2- difenil diisocianato (MDI)		250.3	46.5	145.0
Isoforona diisocianato (IPDI)		222.3	-60.3	158.0
m-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)		244.3	-	150.0
Trifenilmetano 4,4,4 triisocianato		367.4	91.0	-
Naftalen 1,5- diisocianato		210.2	127.0	183.0

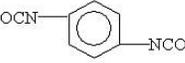
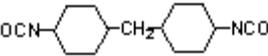
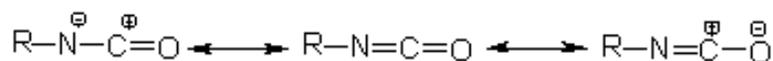
p-fenileno diisocianato (PPDI)		160.1	96.0	111.0
Diciclohexilmetano 4,4 diisocianato (HMDI)		262.3	19.2-23.0	179.0

Tabla 1.1. Algunos de los isocianatos comerciales de mayor importancia y aplicación en la industria de poliuretanos.

En la industria, más del 95% de los isocianatos utilizados para la síntesis de PUR son aromáticos⁵⁸. Los PUR a base de MDI o TDI muestran una marcada tendencia al pardeamiento aunque sin pérdida de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando la retención del color es importante, como en recubrimientos o lacas, la utilización de un isocianato alifático, como el HDI, IPDI o HMDI resulta una mejor opción. El 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) es comúnmente utilizado en elastómeros sólidos de alto desempeño; el bi-tolileno diisocianato (TODI) se utiliza en la síntesis de poliuretanos termoplásticos que resisten altas temperaturas mientras que el p-fenileno diisocianato (PPDI) es usado en la síntesis de PUR que presentan sus propiedades dinámicas y termomecánicas superiores y las conservan aún a altas temperaturas.

Reactividad de isocianatos y diisocianatos

La estructura electrónica del isocianato es un factor determinante en la comprensión de la reactividad del grupo NCO (**Esquema 1.2**).



Esquema 1.2. Estructuras resonantes posibles para el fragmento isocianato. La reactividad de un isocianato se ve incrementada por sustituyentes que aumentan la carga positiva localizada en el átomo de carbono del NCO, razón por la cual los isocianatos alifáticos (de cadena abierta) son menos reactivos que los unidos a un anillo aromático.

En el caso de isocianatos aromáticos, el carácter activador del anillo aromático favorece la reactividad del fragmento NCO. Por regla general, mientras más electronegativo sea el carácter del grupo aromático, mayor será la deficiencia electrónica del carbono y por tanto, más reactivo. El carácter electronegativo del anillo aromático puede incrementarse por la presencia de grupos electroattractores que “secuestrarán” la densidad electrónica del anillo, haciendo al isocianato más reactivo.

Además del efecto electrónico, el efecto estérico juega un papel primordial en la reactividad del grupo. Por ello, los grupos NCO del IPDI, ligados a átomos de carbono primario y secundario, poseen reactividades distintas. Un caso similar es el del 2,4-TDI, donde el NCO en posición 4 es aproximadamente cuatro veces más reactivo que el 2-NCO y es a su vez cuatro veces más reactivo que el 4-NCO del MDI. Debido a que TMDI es un isocianato terciario y con un alto impedimento estérico, los grupos NCO ligados al átomo de carbono presentan una reactividad muy baja, aún con agua, por lo que su uso es posible aún en sistemas reactivos dispersos en agua o en presencia de humedad, inhibiendo reacciones secundarias de formación de grupos alofanatos, biureas e isocianuratos. La presencia de grupos sustituyentes voluminosos cerca del sitio de reacción no sólo impide el acoplamiento de las especies reaccionantes, sino que afecta también la especificidad de los catalizadores y la velocidad de la reacción. Debido a que los catalizadores deben encontrarse cerca del sitio de reacción para que lleven a cabo el efecto catalizador, este hecho puede comprometer la eficiencia de toda la reacción.

Existen 5 reacciones importantes en la química de isocianatos, que son:

1. Isocianato + alcohol = poliuretano



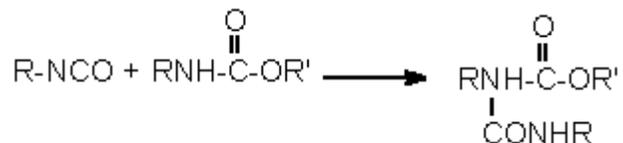
2. Isocianato + amina = urea



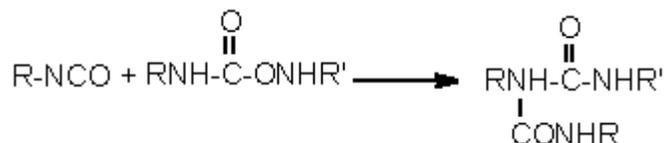
3. Isocianato + agua = urea



4. Isocianato + uretano = alofanato

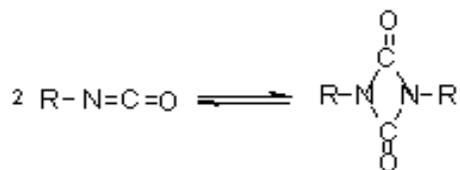


5. Isocianato + urea = biureato

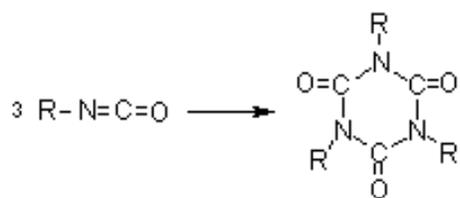


Los isocianatos también pueden sufrir reacciones de condensación entre ellos, dando como resultado los siguientes compuestos:

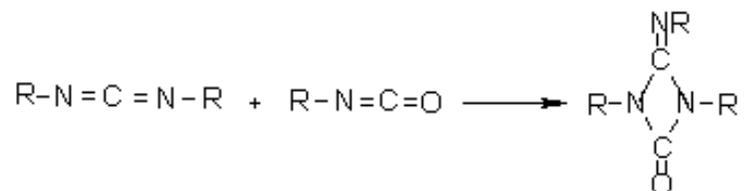
6. Dimerización: uretidinadiona



7. Trimerización : isocianurato



8. Formación de carboimididas



9. Formación de uretanoimididas

Los grupos NCO reaccionan a velocidades distintas según el tipo sustrato, es decir, la cantidad de átomos de hidrógeno lábiles con los que puedan reaccionar. La **Tabla 1.2** muestra algunas velocidades relativas de isocianatos frente a compuestos que poseen hidrógenos activos.

Compuesto	Estructura	Velocidad relativa @25°C
Amina alifática 1°	R-NH ₂	100.000
Amina alifática 2°	RR'NH	20.000 – 50.000
Amina aromática 1°	Ar-NH ₂	200 – 300
Hidroxilo 1°	RCH ₂ -OH	100
Agua	HOH	100
Ácido carboxílico	RCOOH	40
Hidroxilo 2°	RR'CH-OH	30
Urea	R-NH-CO-NH-R	15
Hidroxilo 3°	RR'R''C-OH	0,5
Uretano	R-NH-CO-O-R	0,3
Amida	RCO-NH ₂	0,1

Tabla 1.2. La velocidad de reacción de un isocianato está dada en función de la acidez del hidrógeno del alcohol

No obstante lo anterior, es importante señalar que la reactividad de diisocianatos está fuertemente influenciada por la simetría del compuesto. Los diisocianatos simétricos como HDI, 4,4 TDI y 4,4 MDI reaccionan a la misma velocidad mientras que en el caso de diisocianatos que contienen dos grupos NCO en el mismo anillo aromático, la reactividad de uno depende del efecto activador o

desactivador de otro grupo sustituyente. Por ejemplo, para el caso 2,6-TDI el grupo NCO en la posición *para* reacciona mucho más rápido que el NCO en posición *orto*. Si asignáramos arbitrariamente un valor 100 a la reactividad del *p*-NCO a t.a., tendríamos una reactividad del *o*-NCO de 12. Sin embargo, a 100°C, los factores estéricos se sobreponen y la reactividad de ambos grupos puede considerarse igual. Para los diisocianatos con NCO en anillos distintos la reactividad es igual para ambos grupos, como sucede en el caso de 4,4-MDI.

Poliol

El término polirol aplica a una amplia variedad de compuestos que contienen más de un grupo hidroxilo, capaces de reaccionar con isocianatos para producir PUR. Generalmente, los polirols que dan origen a espumas flexibles y elastómeros poseen PM de entre 1000 y 6000 g/mol. Se sabe que los polirols alifáticos con PM menores a 3000 g/mol presentan una escasa o nula cristalinidad, mientras que aquellos de más de tres mil, tienden a ser medianamente cristalinos. Esto tiene que ver con la longitud y flexibilidad de la cadena y con la cantidad de veces que la cadena puede plegarse. Los polirols de cadena corta (PM 250-1000 g/mol) pueden poseer varios grupos reactivos que producen cadenas rígidas con un gran número de entrecruzamientos y son utilizados en la producción de espumas rígidas, y tintas de alto desempeño.

Poliéter

Los polirols más comúnmente utilizados para la síntesis de PUR se obtienen de la reacción de conversión de óxido de etileno y óxido de propileno a dioalcoholes, produciendo polietilén glicol y polipropilén glicol. El aumento en la longitud de la cadena resulta en una mayor estabilidad hidrolítica, flexibilidad y reducción de la polaridad.

Poliésteres

Los polioles de ésteres y poliésteres reaccionan con un diisocianato para dar un PUR de baja viscosidad y medianamente cristalino con un punto de fusión que oscila los 50 y 60°C. El comportamiento químico de los poliésteres en la química de poliuretanos está determinada por los grupos hidroxilo terminales. Debido a que éstos son grupos OH primarios, la reacción procede rápida y cuantitativamente. La estabilidad a la hidrólisis de puente éster es, por mucho, inferior a los éteres. Además, durante el proceso de hidrólisis del poliéster, el ácido carboxílico liberado tiene un efecto auto-catalítico que aumenta sensiblemente la tasa de hidrólisis. Incrementando la hidrofobicidad y la cristalinidad del poliéster, se aumenta la resistencia de la cadena al ataque hidrolítico.

Los poliésteres lineales sintetizados a partir de ácido adípico y dioles alifáticos son ceras cristalinas. La cristalinidad es un factor que determina y caracteriza la resistencia ténsil que presentan los PUR de poliéster. Sin embargo, la dureza debido a la cristalización inducida por deformación de estiramiento a baja temperatura puede ser desventajosa⁵⁹

Extensores de cadena

Los extensores de cadena desempeñan un papel importantísimo en las propiedades elásticas, térmicas, resistencia química y la morfología del polímero: las propiedades de fibras de poliuretano, elastómeros y adhesivos dependen de la identidad del extensor utilizado. Los PUR no segmentados se obtienen de la reacción de un diisocianato con un diol de cadena corta y bajo peso molecular. Adicionalmente a ello, éstos dioles de cadena corta pueden ser utilizados como extensores de cadena, agentes curadores y entrecruzantes, para mejorar las propiedades del PUR. Generalmente se utilizan en la producción de PUR

elastoméricos. Algunos extensores comunes son el etilen glicol, dietilen glicol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, N-metildietanol amina. Las diaminas 1,2-etilendiamina y 1,6-hexametilendiamina pueden ser utilizadas para éste fin, la diferencia estriba en que el poliuretano contendrá también puentes urea, convirtiéndose en un poliuretano-poliurea.

Catalizadores y Aditivos

La importancia de los catalizadores en la síntesis de poliuretanos biocompatibles ha sido estudiada por Ryszkowska et al⁶⁰. Poliuretanos Segmentados basados en poli(ϵ -caprolactona)diol (PCL) y un diisocianato cicloalifático se obtuvieron de dos distintos tipos de catalizadores: dibutilestaño dilaurato (DBTDL) y acetil-acetonato de Fe(III) (Fe-acac). Se encontró que tanto la estructura, el comportamiento térmico y la hidrofiliidad del material eran distintas cuando se utilizaba uno u otro. El PUR obtenido de Fe-acac poseía T_g y T_m más baja en comparación con el PUR obtenido con DBTDL, a su vez que los valores de adsorción de agua estaban de 1 ó 2% por arriba para los PUR sintetizados con Fe-acac. Las observaciones de SEM mostraron que el catalizador utilizado afecta directamente la estructura del PUR.

Los catalizadores más comúnmente utilizados en la síntesis de PUR son el 1,4-diazobiciclo-[2-2-2]-octano (DABCO), el dibutilestaño dilaureato y el dibutilestaño dioctanato (**figura 1.7**) Estos compuestos son la base para sistemas catalíticos muy específicos.

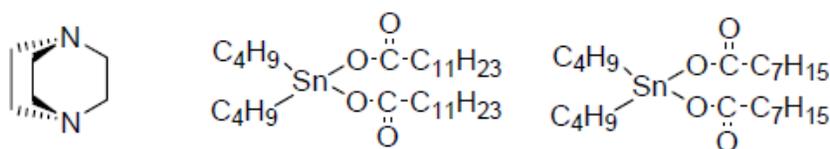


Figura 1.7. Catalizadores utilizados en la síntesis de PUR. Izquierda: DABCO, centro: Dibutilestaño dilaureato, derecha: dibutilestaño dioctanato.

Existen estudios de catalizadores metálicos de Cu y Cr, en los que además se analiza la cinética de reacción para la síntesis de PUR, aunque ello queda fuera del alcance de este estudio.

Aunado a los componentes principales mencionados anteriormente, existen un número de aditivos pueden ser utilizados para la manufactura de PUR. Estos aditivos pueden ser necesarios para el proceso o pueden contribuir convenientemente a las propiedades finales, entre ellos encontramos: estabilizadores⁶¹, agentes espumantes⁶², retardantes de flama⁶³, y otros más que protegen al poliuretano de la degradación hidrolítica⁶⁴, térmica⁶⁵, oxidativa⁶⁰ e incluso, UV^{66, 67}.

Métodos de síntesis de poliuretanos: Método del pre-polímero o “end-capping”

Existen varios métodos para la síntesis de PUR, sin embargo, por la alta tasa de conversión que se alcanza con el uso de éste método, el proceso de end-capping fue el método sintetizado elegido para el desarrollo de las series 2 y 3K.

En la síntesis de PUR, el método del pre-polímero (**Figura 1.8**) es un recurso común cuando se desea lograr la conversión completa de los polioles poco reactivos en ausencia de catalizadores. Numerosos poliuretanos elastoméricos y casi todos los poli(urea-uretano) son sintetizados es ésta manera. El método consiste en dividir el proceso de poli-adición en dos etapas. Dependiendo del pre-polímero así como del Mn deseados, las cantidades requeridas de isocianato o hidroxilo deben ser ajustadas para que exista mayor cantidad de uno con respecto del otro en una relación 2:1. El extensor de cadena expande el pre-polímero en una segunda etapa cuando el pre-polímero reacciona con los compuestos que contienen al menos dos grupos reactivos. Dependiendo de los grupos funcionales del

extensor de cadena y la relación de grupos funcionales en él ($r = \text{NCO}:\text{OH}$) se pueden obtener polímeros lineales o entrecruzados.

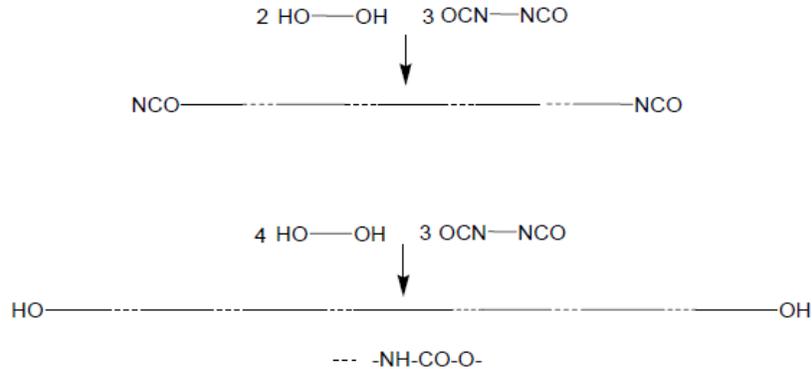


Figura 1.8. Pre-polímeros de NCO y OH

Existe la posibilidad de escoger y controlar los materiales de partida para con ello predecir PUR con propiedades variadas y específicas^{68,69,70}. La adición de otros componentes puede dar como resultado características especiales al PUR, por ejemplo, la incorporación de segmento rígido mesogénico hace posible obtener poliuretanos elastoméricos con cualidades de cristal líquido.

Poliuretanos segmentados

La mayoría de los PUR segmentados están hechos de 3 componentes básicos:

- Polioles de poliéter o poliéster de alto peso molecular (>2000 g/mol)
- Diisocianato
- Extensores de cadena: diol de bajo peso molecular, diamina o agua.

Los PUR segmentados poseen actividad elastomérica la cual se caracteriza por su estructura de copolímero de bloque de la cadena principal, mientras que las estructuras secundarias y terciarias están condicionadas por el tipo y longitud de los bloques^{71,72,73}

Los PUR sintetizados a partir de 1mol de polioli de cadena larga (e.g. PCLdiol) 1 mol de un diol de cadena corta (e.g. NMEDA) y 2 moles de diisocianato (HDI), tendrán la siguiente estructura -idealizada (**Figura 1.9**)

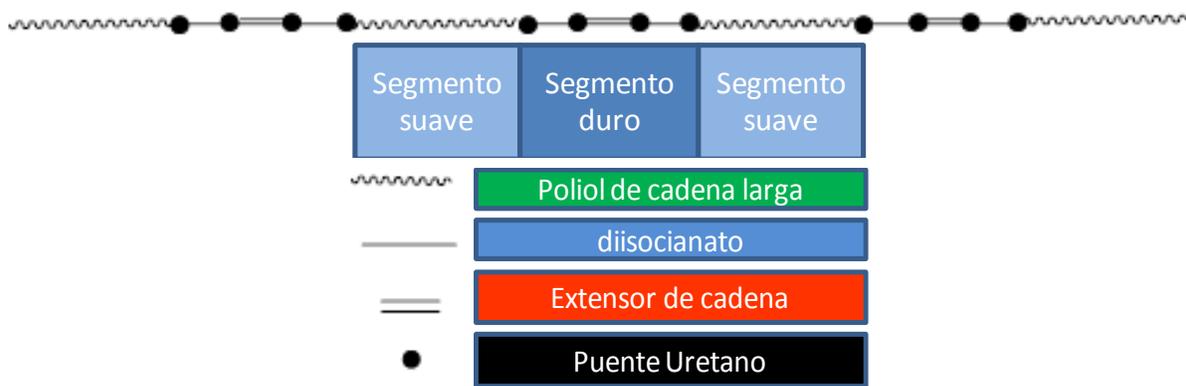


Figura 1.9. Representación idealizada de un poliuretano segmentado

Las propiedades elastoméricas de estos materiales se derivan de la separación de fases de los SS y SD, de manera que los dominios duros sirven de entrecruzamientos físicos entre los dominios suaves del poliéter o poliéster amorfo. Esta separación de fases ocurre porque los SS, en su mayoría no polares y con un bajo punto de fusión, son incompatibles con el carácter polar y alto punto de fusión de los SD. Típicamente, los SS, formados por polioles de alto peso molecular, presentan movilidad y flexibilidad y generalmente se encuentran adoptando conformación aleatoria, mientras que los segmentos duros, formados por diisocianatos se encuentran inmovilizados por una enorme cantidad de puentes de hidrógeno. En nuestro caso, los segmentos duros están conformados por agregados de POSS, cuyo punto de fusión, excede los 150°C. La unión covalente entre SD y

SS evita el flujo plástico de las cadenas y por consecuencia el material presenta resiliencia elastomérica. Después de la deformación mecánica, una porción de los SS se encuentra sometida a esfuerzo por el desenrollamiento de los SS, mientras que los SD se alinean en dirección del esfuerzo aplicado. La alineación de los SD impacta la dureza del material mismo que se incrementa con la formación de múltiples nuevos puentes hidrógeno, lo que contribuye a la dureza, elongación y resistencia al desgarre.

Las curvas de esfuerzo-deformación de una serie de PUR sintetizados de PCL⁷⁴ en el segmento suave (M_n 750 – 2800 g/mol) y 1-4 butanediol y tatrabutildisocianato en el segmento duro, se muestran en la **Figura 1.10**. El incremento en la longitud de los segmentos suaves conduce a un decremento en la cantidad de segmentos duros, lo que trae a su vez un decremento en el valor del módulo de Young. La figura muestra que el comportamiento a diferentes tasas de deformación es puramente elástico; comportamiento típico de elastómeros regulares. La síntesis de éstos PUR fue llevada a cabo a distintas temperaturas, observándose que, a bajas temperaturas (por debajo de la T_m del SD) resulta en una polidispersidad más baja que cuando se lleva a cabo a altas temperaturas (por arriba de T_m SD), lo que sugiere que hay un mayor número de reacciones secundarias cuando la reacción ocurre a alta temperatura puesto que los sitios reactivos está más disponible para reaccionar.

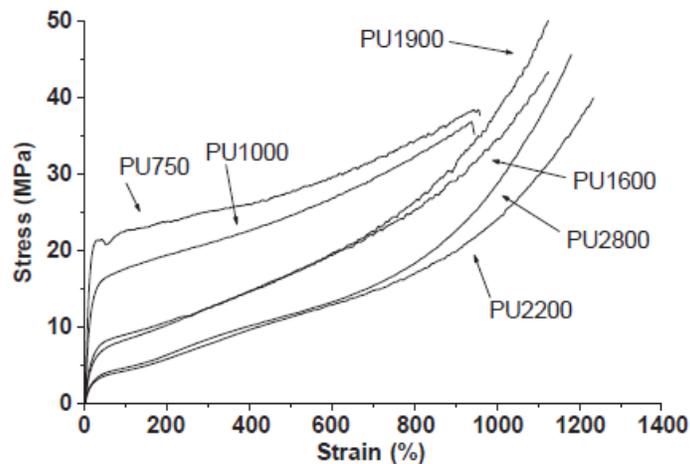


Figura 1.10. Respuesta elástica de varios PUR con distintas longitudes de SS.

La presencia de SD acciona un mecanismo de “candado” que reacciona específica y selectivamente ante diferentes estímulos: cambios de temperatura, solventes, pH, radiación UV, corriente eléctrica, campo magnético mismos que pueden eliminar reversiblemente el candado, permitiendo la deformación del material. El grado de deformación entre los segmentos duros y blandos depende de la interacción que haya entre SD-SD y SS-SS. Sin embargo, modificar la morfología de un PUR no sólo se limita a esfuerzos mecánicos que alinean los SS o SD induciendo así la cristalización del sistema. También se puede promover y manipular la cristalinidad del sistema suministrando la energía suficiente que permita la migración por difusión de las cadenas poliméricas tal que promueva la formación de distintas poblaciones cristalinas.

Ionómeros

Los ionómeros son un tipo de polímero que tienen incorporado hasta un 2% de especies iónicas en la estructura del polímero. Estas especies tienden a formar agregados cuya naturaleza electrónica no encuentra análogo con sus contrapartes no-iónicas, por ello, Estas interacciones tienen un profundo efecto en las propiedades mecánicas del polímero. Los centros iónicos pueden ser hidratados para formar dispersiones estables con buena dispersabilidad, hidrofiliidad, adhesión y buenas propiedades mecánicas, térmicas, de flujo. La razón por la cual éstos PUR modificados poseen éstas cualidades excepcionales radica en la posibilidad de crear interacciones intermoleculares iónicas entre cadenas poliméricas vecinas. Existen varios reportes que citan la síntesis^{75,76,77,78,79} y la aplicación³⁴⁻⁸⁰ que encuentran estos PUR en artículos comerciales.

Degradación

Aún que el estudio de la degradación de los PUR escapa a los alcances de ésta tesis, no es menos pertinente hacer una mención general de los mecanismos involucrados en la pérdida de propiedades mecánicas de éstos versátiles materiales.

Se tienen identificados 5 métodos de degradación:

- Hidrolítica
- Oxidativa
- Calcificación (mineralización)
- Enzimática
- Variabilidad en la composición

Aunque no se tienen elucidada la manera en la que comienzan los procesos de degradación, es generalmente aceptado que procede por rutas complejas, y que más de uno de ellos se encuentran involucrados y es una mera cuestión de circunstancias las que determinan cuál mecanismo de ataque es el que tuvo lugar en primera instancia. Sin embargo, la composición química de la superficie del PUR es de crucial importancia puesto que las interacciones entre el polímero y el medio ambiente que lo rodea son fenómenos de superficie.

Aunque los PUR de poliéster son considerados estables a la hidrólisis química simple^{81, 82} (agua o soluciones salinas no fuertemente ácidas o alcalinas) tanto los enlaces uretano y urea son inherentemente hidrolizables bajo las condiciones adecuadas, por lo que la estabilidad a largo plazo se ve especialmente

comprometida sobre todo para aplicaciones a la intemperie, donde la humedad y las altas temperaturas aceleran la falla del material.

La degradación oxidativa⁸³ ocurre mayormente en el segmento poliéter al ser éste el elemento estructural más susceptible a romperse oxidativamente mientras que contrastantemente, es el más resistente a la hidrólisis. El mecanismo parece proceder por una reacción que involucra la formación de radicales libres en cadena, muy similares a los que ocurren en poliolefinas^{84,85}. En algunos casos, la degradación oxidativa se ve catalizada por la presencia de iones metálicos. Los iones metálicos presentes en el PUR pueden provenir de los mismos catalizadores con los que fueron sintetizados, por impurezas que fueron incorporadas durante el proceso de manufactura o por difusión. Son muchos los tipos de metales en trazas encontrados en los PUR^{78,86} y se cree que éstos catalíticamente descomponen los peróxidos en radicales libres⁷⁸.

La calcificación opera mediante el acomplejamiento de iones metálicos por grupos (ligandos) específicos presentes en el PUR. El depósito de minerales en la superficie de los polímeros deteriora las propiedades mecánicas y disminuye su estabilidad química^{87,88,89}.

La degradación enzimática ha sido ampliamente documentada^{90,91,92} naturalmente para PUR cuyo fin utilitario es biológico. Existen reportadas⁹³ tanto enzimas hidrolíticas como oxidativas. Entre las enzimas a las que se les ha encontrado actividad degradativa en PU son la papaína⁹⁴, tripsina⁷⁶, ureasa⁹⁵, y leucino amino-peptidasas⁷⁶. La degradación de PUR para fines biomédicos es de especial interés puesto que la degradación puede dar lugar a la liberación de partículas o sustancias peligrosas al organismo y poniendo en riesgo la vida del paciente.

Es bien sabido que la variabilidad en la composición y condiciones de manufactura de polímeros puede ocurrir, lo que afecta las propiedades de los productos poliméricos⁹⁶. Fallas en la reproducibilidad de la fabricación puede ocasionar que la composición química o la topografía de/en la superficie sean distintas de un batch de producción a otro. La existencia de microburbujas y cráteres⁹⁷ así como la de pequeñas fisuras⁹⁸ producto de una mala manufactura, son ejemplos de defectos que pueden inducir degradación en un PUR. Tres mecanismos para la introducción de defectos son:

- **Extrusión a muy baja temperatura:** no sólo crea grandes regiones de estrés en el polímero, sino que genera radicales libres por ruptura de cadena (mecano-química). Este fenómeno es bien conocido en poliolefinas donde se generan puntos de inicio para la reacción en cadena de procesos oxidativos⁹⁹ por estrés mecánico.
- **Extrusión a muy alta temperatura:** Las reacciones de oxidación en cadena se conocen para polímeros como PP¹⁰⁰, mientras que en PUR, estas reacciones producen diaminas de bajo peso molecular¹⁰¹, que se conoce, son carcinogénicas¹⁰².
- **Impurezas/oligómeros de bajo peso molecular:** Estos contienen una fracción pequeña pero significativa de grupos poliéter que se concentran cerca de la superficie¹⁰³ y que pueden ser ancla para iones metálicos, enzimas, ácidos y bases.

Bibliografía

- ¹ Advances in Polymer Science Self-Assembled Nanomaterials I DOI 10.1007/978-3-540-85103-5 Advances in Polymer Science ISSN 0065-3195
- ² Ling Yang¹, Yuan Hu,*, Hong Guo Lei Song, Zuyao Chen, Weicheng Fan. Volume 102, Issue 3, pages 2560–2567, 5 November 2006,
- ³ S. Fujiwara, T. Sakamoto, Japanese Kokai Patent Application No. 109998 assigned to Union Oil Co.),
- ⁴ Y. Fukushima, S. Inagaki, J. Inclusion Phenomena 5, 1987, 473-482. A. Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, Inagaki, S. Usuki, A. Sugiyama, S. Kuraunch, T. Kamigaito, O. United States Patent No. 4739007(1998) Toyota Motor Co. Japan. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, Okada, A. Fukushima, Y. Kurauch, T. O, Kamigaito. J. Mater. Res. 8, 1993, 1179-1184
- ⁵ ME Romero-Guzmán, A Romo-Uribe, E Ovalle-García, R Olayo, C Cruz-Ramos, “Microstructure and Dynamic Mechanical Analysis of Extruded Layered Silicate PVC Nanocomposites”, Polym. Adv. Technol. 19, 1168-1176 (2008)
- ⁶ ME Romero-Guzmán, A Romo-Uribe, BM Zárate-Hernández, R Cruz-Silva, “Viscoelastic properties of POSS-styrene nanocomposite blended with polystyrene”, Rheo. Acta. 48 (6) 641-652 (2009)
- ⁷ ME Romero-Guzmán, O Flores, A Flores, A Romo-Uribe, B Alvarado-Tenorio and B Campillo, “Cold-drawn induced microstructure in PVC-bentonite nanocomposites”, Polym. Adv. Technol. 22, 836-846 (2011)
- ⁸ B Alvarado-Tenorio, A Romo-Uribe, PT Mather, “Microstructure and phase behavior of POSS/PCL shape memory nanocomposites”, Macromolecules, 44 (14), 5682-5692 (2011)
- ⁹ J Cardoso, A Romo-Uribe, A Flores, “Nanostructure and viscoelasticity of layered silicate nanocomposite-electrolyte supports”, J Appl Polym Sci 123, 944-955 (2012)
- ¹⁰ A. Romo-Uribe, A.; Mather, P. T.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J.D. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 36, 1857–1872 (1998)
- ¹¹ Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Uribe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. Macromolecules 1999, 32, 1194–1203.
- ¹² Guizhi Li,¹ Lichang Wang,¹ Hanli Ni,¹ and Charles U. Pittman Jr Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, Vol. 11, No. 3, September 2001
- ¹³ Feher F J, Terroba R, Jin R-Z, Lucker S, Nguyen F, Brutchey R and Wyndham K D 2001 Proc. Materials Research Society Symposium, 628(Organic/Inorganic Hybrid Materials) CC2.1.1
- ¹⁴ Li G Z, Wang L, Toghiani H, Daulton T L, Koyama K and, Pittman C U Jr 2001 *Macromolecules* **34** 8686
- ¹⁵ Lee A and Lichtenhan J D 1999 *J. Appl. Polym. Sci.* **73** 1993
- ¹⁶ Fu B X, Hsiao B S, Pagola S, Stephens P, White H, Rafailovich M, Sokolov J, Mather P T, Jeon H G, Phillips S, Lichtenhan J and Schwab J 2000 *Polymer* **42** 599
- ¹⁷ Fu B X, Hsiao B S, White H, Rafailovich M, Mather P T, Jeon H G, Phillips S, Lichtenhan J and Schwab J 2000 *Polym. Int.* **49** 437
- ¹⁸ Hsiao B S, Fu X, Mather P T, Chaffee K P, Jeon H, White H, Rafailovich M, Lichtenhan J D and Schwab J 1998 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **79** 389
- ¹⁹ Kim K-M and Chujo Y 2001 *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **39** 4035
- ²⁰] Mather P T, Chaffee K P, Haddad T S and Lichtenhan J D 1996 *Polym. Preprints* **37** 765
- ²¹ L, Kasi R M, Farris R J and Coughlin E B 2002 *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40** 885
- ²² Zheng L, Waddon A J, Farris R J and Coughlin E B 2002 *Macromolecules* **35** 2375
- ²³ Zheng L, Farris R J and Coughlin E B 2001 *Macromolecules* **34** 8034
- ²⁴ K. Pielichowski, J. Njuguna, B.; Janowski, J.; Pielichowski. Adv Polym Sci (2006) 201: 225–296 DOI 10.1007/12_077.
- ²⁵ Lichtenhan J D and Schwab J J 2000 *Polym. Preprints* **41** 527
- ²⁶ Wenhua Zhang, Bruce X. Fu, Y. Seo, Eric Schrag, B. Hsiao, Patrick T. Mather, Nan-Loh Yang, Dayi Xu, Harald Ade, Miriam Rafailovich, Jonathan Sokolov. *Macromolecules* **2002**, 35, 8029-8038
- ²⁷ Romo-Uribe A, Mather P T, Haddad T S and Lichtenhan J D 1998 *J. Polym. Sci., Part B: Poly. Phys.* **36** 1857
- ²⁸ A. Romo-Uribe, P. T. Mather, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 36, 1857–1872 (1998)
- ²⁹ Andre Lee, and Joseph D. Lichtenhan *Macromolecules* 1998, 31, 4970-4974
- ³⁰ L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, and R. P. Sijbesma. *Chem. Rev.* 2001, 101, 4071-4097

- ³¹ Frank S. Bates ~Glenn H. Fredrickson *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41:525-57
- ³² C.M. Koo, L. Wu, L.S. Lim, M.K. Mahanthappa, M.A. Hillmyer and F.S. Bates, *Macromolecules*, 38, 6090 (2005). DOI: 10.1021/ma0501794 S. Jain, M.H.E. Dyrda, X. Gong, L.E. Scriven and F.S. Bates, *Macromolecules*, 41, 3305 (2008). DOI: 10.1021/ma702322b
- ³³ <http://www.nanoword.net/library/weekly/aa051400a.htm>
- ³⁴ Tom F. A. De Greef, Maarten M. J. Smulders, Martin Wolfs, Albert P. H. J. Schenning, Rint P. Sijbesma and E. W. Meijer *Chem. Rev.*, 2009, 109 (11), pp 5687–5754
- ³⁵ Fiona C. Meldrum and Helmut Colfen *Chem. Rev.*, 2008, 108 (11), pp 4332–4432
- ³⁶ Samuel I. Stupp *Chem. Rev.*, 2005, 105 (4), pp 1023–1024, Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed *Chem. Rev.*, 2005, 105 (4), pp 1025–1102
- ³⁷ W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali *Materials Today* JULY-AUGUST 2010 | VOLUME 13 | NUMBER 7-8 ISSN:1369 7021 © Elsevier Ltd 2010
- ³⁸ Richard A Bissell, Emilio Córdova, Angel E. Kaifer & J. Fraser Stoddart, *Nature* **369**, 133 - 137 (12 May 1994); doi:10.1038/369133a0
- ³⁹ Shouheng Sun, Simone Anders, Hendrik F. Hamann Jan-U. Thiele, J. E. E. Baglin, Thomas Thomson, Eric E. Fullerton, C. B. Murray, and Bruce D. Terris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (12), pp 2884–2885 DOI: 10.1021/ja0176503
- ⁴⁰ Lendlein, A.; Langer, R. “AB-polymer networks based on oligo(ϵ -caprolactone) segments showing SMP, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2001, 98, 842,847
- ⁴¹ Lendlein, A; Kelch, S. “shape Memory Polymers” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2034-2057
- ⁴² Foto tomada de S. Förster, T. Plantenberg, "From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials", *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002), 41, 688
- ⁴³ V. K. Datye, and Philip L. Taylor. *Macromolecules*, 1984, 17 (7), 1414-1415
- ⁴⁴ www.perkinelmer.com
- ⁴⁵ Julie A. Crowe-Willoughby, Derrick R. Stevens, Jan Genzer, and Laura I. Clarke DOI: 10.1021/ma100470w
- ⁴⁶ Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Materials today*. April 2004. 34- 39
- ⁴⁷ Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. *Macromolecules* 1991, 24, 4701-4707
- ⁴⁸ Ryan C. Hayward, and Darrin J. Pochan, *Macromolecules* 2010, 43, 3577–3584
- ⁴⁹ Kenichi Takizawa, Chuanbing Tang, Craig Hawker. *Jour Amer. Chem. Soc.* 2008, 130, 1718-1726
- ⁵⁰ Li-Bong W. Lee[†] and Richard A. Register *Macromolecules*, 2004, 37 (19), pp 7278–7284
- ⁵¹ Zigon, M.; Ambrozic, G. *Materiali in Tehnologije*. 37, 2003, 5. 231- 236
- ⁵² J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry: Concept and perspectives*. VCH Weinheim, 1995
- ⁵³ *The Polyurethanes Book*. David Randall, Steve Lee. Ed. Wiley 2002, 434 pp.
- ⁵⁴ John P. Bishop and Richard A. Register* *Macromolecules*, 2010, 43 (11), pp 4954–4960
- ⁵⁵ *Polyurethane handbook:: chemistry, raw materials, processing, application, properties*. Gunter Oertel. Ed. Hanser. 1994. 688pp.
- ⁵⁶ Bayer, O. *Angew. Chem. A.* 1947, 59, 257-272
- ⁵⁷ Versteegen, R M.; Sibjesma, R. P, Meijer, E. W. *Angew Chem Int. Ed.* 1999, 38, No. 19, 2917-2919
- ⁵⁸ *The Polyurethanes Book*. David Randall, Steve Lee - Distributed by J. Wiley (2002)
- ⁵⁹ Viviane de Lima¹, Nicole da Silva Pelissoli², Jeane Dullius^{1,2}, Rosane Ligabue^{1,2}, Sandra Einloft^{1,2,*}. *Journal of Applied Polymer Science* Volume 115, Issue 3, pages 1797–1802, 5 February 2010
- ⁶⁰ Joanna Ryszkowska et al., 2006, *Materials Science Forum*, 514-516, 887
- ⁶¹ *Silicon Chemistry Volume 3, Numbers 1-2, 1-10*
- ⁶² *Blowing Agents for Polyurethane Foams* Dr. S.N. Singh, Huntsman Polyurethanes
- ⁶³ Jincheng Wang, Guang Li, Shenglin Yang, Jianming Jiang. *Journal of Applied Polymer Science* Volume 91, Issue 2, pages 1193–1206, 15 January 2004
- ⁶⁴ James M. Anderson Rick McVenes Ken Stokes *J Biomater Appl* April 1995 vol. 9 no. 4 321-354
- ⁶⁵ Jian Wu,^{†,§} Qing Ge,[†] and Patrick T. Mather*,^{†,‡,^} *Macromolecules* 2010, 43, 7637–7649
- ⁶⁶ Kasanen, J., Suvanto, M., Pakkanen, T. *Polymer Testing* 30 (4), pp. 381-389
- ⁶⁷ Xu Dong Chena, b, Zhi Wang, Zheng Fu Liaob, Yu Liang Maic, Ming Qiu Zhanga, *Polymer Testing* Volume 26, Issue 2, April 2007, Pages 202–208
- ⁶⁸ Du, H.; Zhao, Y; Li, Q.; Wang, J.; Kang, M.; Wang, W.; Xiang, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 1396
- ⁶⁹ Nanda, A.K.; Wicks, D.A.; Madbouly, S.A.; Otaigbe, J.U. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 2541

- ⁷⁰ Oprea, S.; Vlad, S.; Stancliu, A. *Polymer*, 2001, 42, 7257.
- ⁷¹ Rogulska, M.; Kultys, A.; Pikus, S. *J Appl Polym Sci* 2008, 110, 1677.
- ⁷² Pukanszky, B.Jr.; Bagdi, K.; Tovolygi, Z.; Varga, J.; Botz, L.; Hudak, S.; Doczi, T.; Pukanszky, B. *Eur Polym J* 2008, 44, 2431.
- ⁷³ Yoshihara, N.; Ishihara, H.; Yamada, T. *Polym Eng Sci* 2003, 43, 1740.
- ⁷⁴ Heijkants, R. G.; Van Calck, R.V.; Van tinen, T. G.; De Groot, J.H.; Buma, P.; Pennings, A.J.; Veth, R.P.H.; Schouten, A.J. *Biomaterials* 2005, 26, 4219.
- ⁷⁵ Chen, H.; Chen, D.Z.; Fan, Q.L. *et al. J Appl Polym Sci* 2001, 76, 2049.
- ⁷⁶ Chen, K.Y.; Kuo, J.F.; Chen, C.Y. *Biomaterials* 2000, 21, 161.
- ⁷⁷ Hsieh, K.H.; Wu, M.L. *J Appl Polym Sci* 1989, 37, 3471
- ⁷⁸ Chen, S.; Chan, W. *Polymer* 1991, 32, 656
- ⁷⁹ Rutkowska, M.; Eisenberg, A. *J Appl Polym Sci* 1987, 33, 2833.
- ⁸⁰ S. van der Zwaag (ed.), *Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries 95of Materials Science*, 95–114. 2007 *Springer*.
- ⁸¹ Paynter, R. W., Askill, I. N., Glick, S. H. & Guidoin, R. J. *Biomed. Mater. Res.* 22, (1988) 687.
- ⁸² Atsushi Takahara†, Robert W. Hergenrother, Arthur J. Coury, Stuart L. Cooper *Journal of Biomedical Materials Research Volume 26, Issue 6, pages 801–818, June 1992.*
- ⁸³ Ratner, B. D., Gladhill, K. W. & Horbett, T. A., *J. Biomed. Mater. Res.*, 22, (1988) 509.
- ⁸⁴ Hansen, R. H., Russell, C. A., DeBenedictis, T., Martin, W. M. & Pascale, J. V., *J. Polym. Sei. A*, 2 (1964) 587.
- ⁸⁵ Osawa, Z., *Poly. Deg. and Stab.* 20, (1988) 203.
- ⁸⁶ Ulrich, H. & Bonk, H.W. In *Progress in Biomedical Engineering, Vol. 1: Polyurethanes in Biomedical Engineering*, ed. H. Planck, G. Egbers & I. Syre, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 165
- ⁸⁷ Thoma, R. J., Tan, F. R. & Phillips, R. E., *J. Biomater. Appl.*, 3, (1988) 180.
- ⁸⁸ Thoma, R. J., Phillips, R. E. & Smith, M. C., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 59 (1988) 674.
- ⁸⁹ Ivan Alferiev1,†, Stanley J. Stachelek1,†, Zhibin Lu1, Angela L. Fu2 Tiffany L. Sellaro2, Jeanne M. Connolly1, Richard W. Bianco3, Michael S. Sacks2, Robert J. Levy1,* *Journal of Biomedical Materials Research Part A Volume 66A, Issue 2, pages 385–395, 1 August 2003*
- ⁹⁰ Gianluca Ciardelli1, Alfonsina Rechichi2, Piero Cerrai2, Mario Tricoli2, Nicoletta Barbani1, Paolo Giusti1,2 *Macromolecular Symposia Special Issue: Current Topics in Polymer Science and Technology Volume 218, Issue 1, pages 261–272, November 2004*
- ⁹¹ Xinzhu Gu, Jian Wu, and Patrick T. Mather *Biomacromolecules*, 2011, 12 (8), pp 3066–3077
- ⁹² D. Himel, D. P. Norwood, and W. F. Reed *Biocatalysis in Polymer Science*, Chapter 23, 2002, pp 286-296 *ACS Symposium Series, Volume 840*
- ⁹³ Williams, D. F., *Proc. Conf. Inst. of Metals and Mater. Aust.*, Sydney, May 1988, p. 137.
- ⁹⁴ Williams, D.F., Smith, R. & Oliver, C. In *Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials*, ed. P. Christel, A. Meunier & A. J. C. Lee, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 239.
- ⁹⁵ Phua, S. K., Castillo, E., Anderson, J. M. & Hiltner, A., *J. Biomed. Mater. Res.*, 21 (1987) 231.
- ⁹⁶ Gilding, D. K. & Reed, A. M., *Life Support Systems*, 5 (1987) 19.
- ⁹⁷ Hennig, E. & Biicherl, E.S. In *Progress in Biomedical Engineering, Vol. 1: Polyurethanes in Biomedical Engineering*, ed. H. Planck, G. Egbers & I. Syre, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 109.
- ⁹⁸ Coleman, D. L., Lim, D., Kessler, T. & Andrade, J. D., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 27 (1981) 97.
- ⁹⁹ Scott, G. In *Stabilization and Degradation of Polymers*. ed. D. L. Allara & W. L. Hawkins, *ACS Adv. Chem. Ser.* 169 *Amer. Chem. Soc.*, Washington (1978) p. 30.
- ¹⁰⁰ Chien, J. C. W. & Kiang, J. K. Y. In *Stabilization and Degradation of Polymers* ed. D. L. Allara & W. L. Hawkins, *ACS Adv. Chem. Ser.* 169, *Amer. Chem. Soc.*, Washington (1978) p. 175.
- ¹⁰¹ Frommelt, H., *MakromoL Chem., Macromol. Symp.*, 12 (1987) 281
- ¹⁰² Darby, T. D., Johnson, H. J. & Northrup, S. J., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 46, (1978) 449.
- ¹⁰³ Grobe, G. L., Gardella, J. A., Hopson, W. L., McKenna, W. P. & Eyring, E. M., *J. Biomed. Mater. Res.*, 21 (1987) 211.

Capítulo 2: Caracterización de los Polímeros

El estudio de polímeros reviste un interesante reto. Hay muchas razones por las cuales es necesario caracterizar un material: análisis forense, tipo y calidad de componentes, dureza, reciclaje, falla y fractura, degradabilidad, durabilidad, etc. Los polímeros suelen ser de composición y estructura variada, por lo que una sola técnica analítica no nos permite conocer a fondo y con suficiente detalle las características de material.

Existen muchas y variadas técnicas espectroscópicas que brindan a los científicos la información pertinente y necesaria del material de estudio. El uso de determinada técnica radica en la naturaleza del material polimérico. Los materiales poliméricos se dividen en dos clases:

- **Termoplásticos:** indicando que el material tiene la habilidad de ser reprocesado llevándolo por encima de su temperatura de fundido
- **Termofijos:** indicando que el proceso de formación genera una estructura que no puede ser reprocesada mediante calentamiento a alta temperatura.

Los polímeros pueden, además existir como materiales altamente organizados o “semi-cristalinos”, ó completamente desorganizados, en cuyo caso se les denomina “amorfos”. La mayoría de los polímeros raramente son completamente cristalinos o totalmente amorfos, sino que existe casi siempre un porcentaje de cristalinidad, aunque éste sea muy mínimo. El nivel de

organización molecular en un polímero tiene un efecto importantísimo en las propiedades físicas, por lo que el estudio de la morfología es esencial para llevar a cabo una buena caracterización.

Algunas de las características esenciales que deben ser caracterizadas en un polímero son¹:

- La composición química del monómero
- La secuencia de los monómeros en el esqueleto del polímero
- La temperatura de transición vítrea para la parte amorfa del polímero y la temperatura de fusión de la parte cristalina (de ser un material semicristalino)
- El peso molecular de los polímeros
- La microestructura del material en fase sólida (tanto amorfo como semicristalinos)
- Las propiedades mecánico-dinámicas del sólido
- La estabilidad térmica del polímero
- Las propiedades de flujo del material en estado fundido
- La presencia de grupos funcionales en el polímero.

Mientras más detallada sea la información que se obtenga del material, mejor y más factible será la correlación de la estructura con sus propiedades. A continuación se enlistan las técnicas utilizadas para la caracterización de los poliuretanos sintetizados:

- DSC (calorimetría diferencial de barrido)
- TGA (Análisis termo-gravimétrico)
- GPC (Cromatografía de Permeación en Gel)
- FTIR (Infrarojo por Transformada de Fourier)
- Ángulo de contacto
- Rayos X: WAXS/SAXS (wide angle/small angle X-ray Scattering)

DSC

Los métodos de análisis de materiales poliméricos más comunes son los métodos termoanalíticos que son DSC (calorimetría diferencial de Barrido) y TGA (análisis termogravimétrico). Recientemente Hemminger y Sarge^{2,3}, definen el análisis térmico como el método de análisis del *cambio en la propiedad de una muestra, como resultado de una alteración a su temperatura.*

Para aplicaciones prácticas, lo que interesa es el cambio de entalpía entre dos estados físicos. Los procesos que incrementan la entalpía tal como el fundido, la evaporación o la temperatura de transición vítrea se dicen procesos endotérmicos, mientras que los que la reducen son la cristalización, curado y descomposición y son procesos exotérmicos.

El cambio de entalpía se mide con ayuda de un calorímetro grabando el desplazamiento del flujo de calor Q a partir de una línea base. La línea base es una sección lineal de la curva que representa condiciones en la cuales no ocurre reacción o transición alguna. Se asume por tanto que el calor de reacción o transición de ambos es igual a cero.

Una curva típica de DSC correspondiente a un polímero termoplástico se muestra en la **Figura 2.1**.

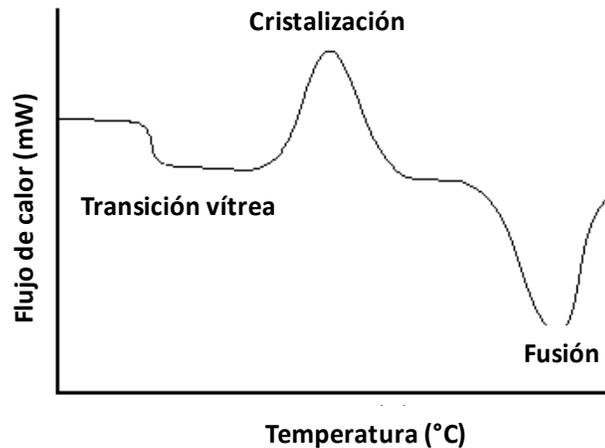


Figura 2.1. Curva de DSC para un polímero semicristalino que muestra la Temperatura de transición vítrea (T_g , parte amorfa), la Temperatura de fusión (T_m , parte cristalina), y la Temperatura de cristalización (T_c , parte cristalina)

Análisi termogravimétrico (TGA)

El análisis TermoGravimétrico es una más de las técnicas calorimétricas utilizadas para caracterizar materiales. La termogravimetría mide el cambio de masa en la muestra como función de la temperatura. Este cambio de masa ocurre durante la sublimación, evaporación, descomposición o reacción química. Una gráfica típica de TGA se muestra en la **Figura 2.2**.

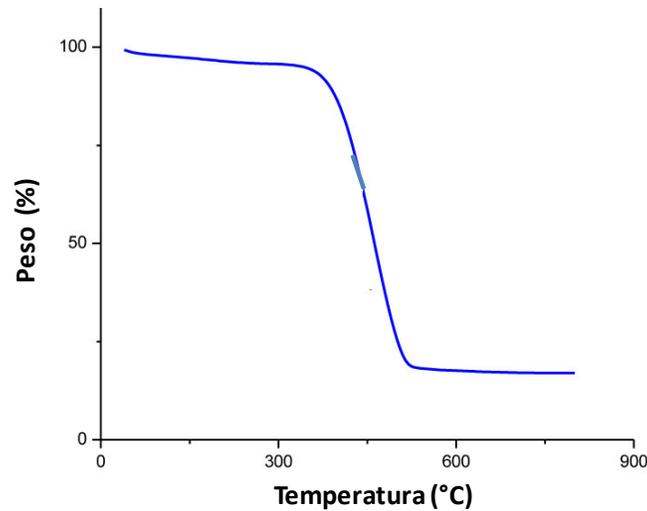


Figura 2.2. Perfil termogravimétrico de nanotubos de carbono⁴.

GPC

Los polímeros son macromoléculas que frecuentemente están compuestos de mezclas de cadenas de distintas longitudes. Dado que las propiedades de los polímeros están esencialmente influenciadas por el tamaño molecular de las cadenas que lo conforman, determinar su longitud y peso constituye la razón principal por la cual los polímeros han encontrado uso en innumerables y variadas aplicaciones. Las masas relativas de los polímeros están relacionadas a su grado de polimerización (el número de unidades repetitivas “*mer*” en la cadena) y la masa molecular relativa del *mer*. Tanto los polímeros lineales como los termoplásticos, elastómeros y resinas termofijas consisten en un arreglo de moléculas que poseen distinta distribución de pesos moleculares, es decir, son polidispersos. Para poder caracterizar estos materiales, es primordial tener maneras para definir y determinar sus masa molar y su distribución de masas moleculares.

La Cromatografía de Permeación en Gel o GPC (por sus siglas en Inglés) es la técnica que nos permite conocer los 3 parámetros más

importantes que determinan las propiedades de los polímeros de acuerdo a su peso molecular (**Figura 2.3**):

- M_n : Masa molecular promedio en número
- M_w : Masa molecular promedio en peso
- PDI: índice de polidispersidad, calculado a partir de M_w/M_n

La masa molecular y la distribución de pesos moleculares son esenciales para medir las propiedades físicas de los polímeros como la viscosidad, la T_g y la T_m

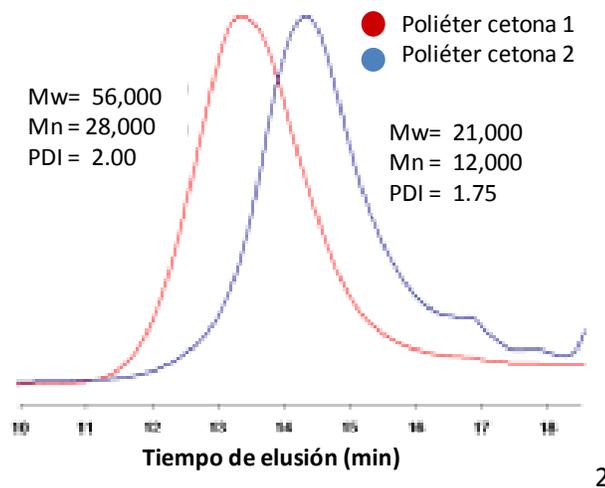


Figura 2.3. Gráfica de GPC para dos muestras de poliéter cetona de distinto peso molecular.⁵

FT-IR

La espectroscopía infra-roja utiliza radiación de longitud de onda infra-roja para atravesar una muestra ocasionando que una parte de la radiación sea absorbida y otra transmitida. El resultado es un espectro que representa la

cantidad de radiación absorbida y transmitida por las moléculas que componen la muestra, lo cual crea un patrón único para cada muestra. Debido a que cada material posee una combinación específica de átomos, este patrón es como una huella digital donde dos estructuras únicas no producen nunca un mismo espectro. (Figura 2.4)

Los picos de absorción se corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos que componen la muestra. El tamaño de los picos del espectro es además una indicación directa de la cantidad de determinado tipo de grupos funcionales presentes en la muestra.

El interferómetro produce un tipo de señal que contiene todas las frecuencias contenidas en el infra-rojo. La señal puede ser medida tan rápido como uno o dos segundos, por lo que el análisis del material es “en tiempo real”.

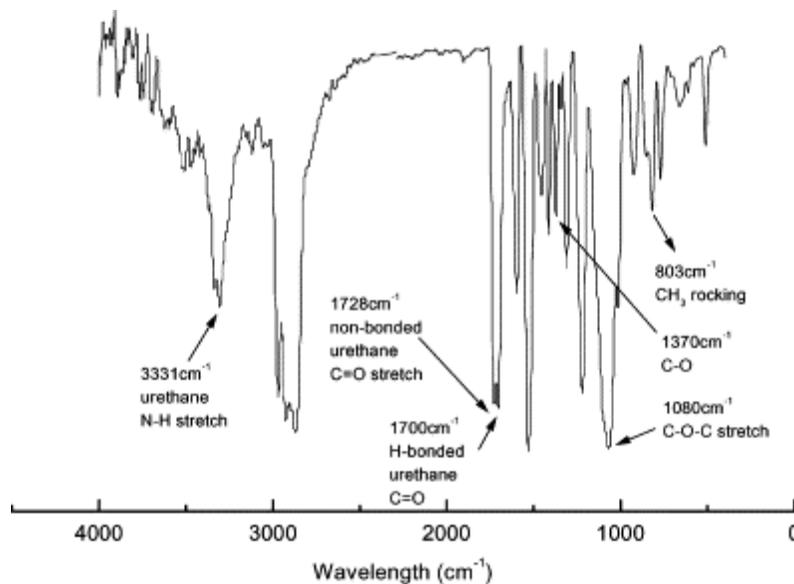


Figura 2.4. Espectro de FTIR que muestra las señales típicas esperadas para un PUR⁶

Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto, θ , es una medida de la hidrofiliidad (capacidad para mojarse) o hidrofobicidad (capacidad de repeler el agua y mantenerse seco) de un material. Se define como el ángulo que se forma cuando una interfase líquido/gas se pone en contacto con una superficie sólida. El ángulo de contacto se obtiene depositando una gota de líquido sobre un sustrato sólido.

Si las moléculas del líquido se ven atraídas por las moléculas presentes en el sólido (sólido hidrofílico) entonces una gota de este líquido se distribuirá fácilmente sobre la superficie correspondiéndose a un ángulo de contacto de 0° . Por el contrario, sólidos hidrofóbicos poseen un ángulo de contacto de 90° lo que quiere decir que la gota mantiene su forma y no puede mojar el material. La mayoría de las superficies hidrofílicas poseen valores de ángulo de contacto de 30° mientras que las superficies hidrofóbicas poseerán un ángulo mayor a 90° .

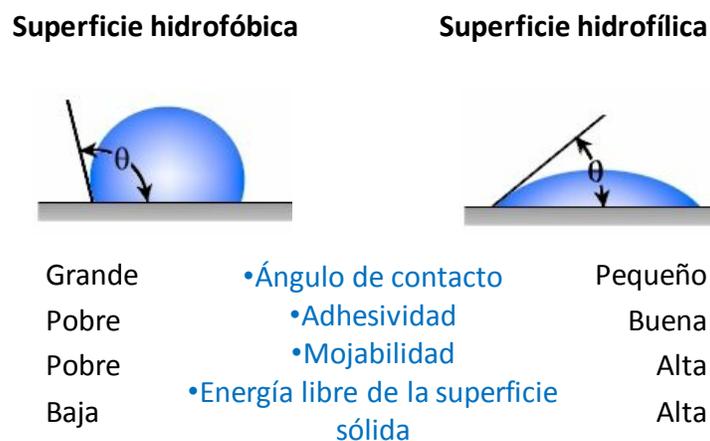


Figura 2.5. Representación de la medición de ángulo de contacto.⁷

Difracción de rayos X (SAXS / WAXS)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para estudiar las características estructurales de la materia. La difracción ocurre cuando una onda interactúa con la estructura regular de un material cuya distancia interplanar repetitiva es casi igual a la longitud de onda de la onda incidente.

Como un polímero puede ser considerado semicristalino, el dominio cristalino arrojará patrones con picos angostos, mientras que el componente amorfo da picos anchos y poco definidos (halo amorfo). De la relación entre la intensidad de éstos dos picos se obtiene la cantidad de cristalinidad del material.

Existen dos técnicas mayormente empleadas para determinar la cristalinidad de un polímero semicristalino

- **WAXS:** Difracción de rayos X a ángulo grande (Wide Angle X-ray Scattering –WAXS).
- **SAXS:** Difracción de rayos X a ángulo pequeño (Small Angle X-ray Scattering –WAXS).

A partir de la ley de Bragg (ver **Ecuación 2.1**) y la información obtenida de los espectros de WAXS podemos conocer:

- Morfología molecular
- Grado preferencial de orientación molecular
- Grado de cristalinidad
- Tamaño de cristal (fórmula de Scherrer, ver **Ecuación. 2.2**)

- Identidad del material (utilizando librerías)

Ecuación 2.1
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n: número entero: 1, 2, 3....

λ : longitud de onda de la onda incidente, en Angstroms.

d: distancia interplanar entre átomos medida en Angstroms

θ : ángulo de difracción medido en grados.

Ecuación 2.2
$$Dv = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde

K: factor de forma, típicamente 1

λ : longitud de onda de la onda incidente, en Angstroms.

β : El ancho de pico a la mitad del pico de máxima intensidad (FWHM) medido en radianes

θ : ángulo de difracción medido en grados (ángulo de Bragg)

Ejemplo de la relevancia de ésta técnica es el estudio estructural de la celulosa⁸ (**Figura 2.6**), un importante polímero cuya aplicación es casi omnipresente en varios aspectos de la actividad económica.

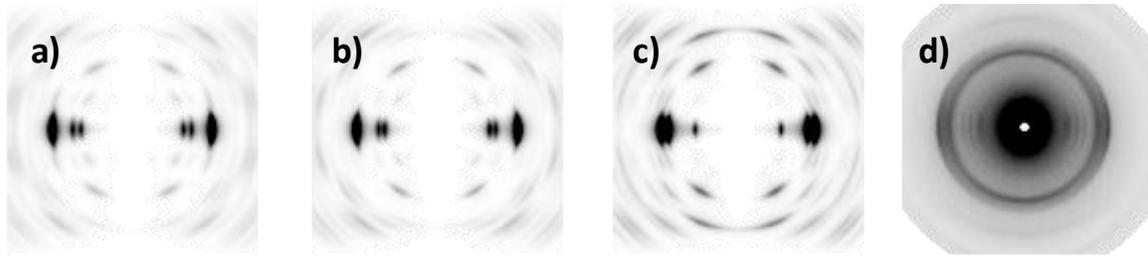


Figura 2.6. Patrones de WAXS de Celulosa: (a) celulosa I_α; (b) celulosa I_β; (c) celulosa II; (d) Celulosa recristalizada parcialmente en el laboratorio⁹

En el caso de fibras naturales y también sintéticas, la orientación preferencial juega un papel importante en la determinación de las características de los patrones de difracción. Los patrones de WAXS son de gran interés tecnológico. Para el caso particular del algodón (el tipo de celulosa más barato y abundante que existe), es importante encontrar las condiciones industriales precisas y el solvente adecuado (amigable con el ambiente) para la disolución y recristalización de ésta fibra en su forma orientada.

Por su parte, SAXS da cuenta de la superestructura presente en un polímero semicristalino. Debido a que las dimensiones analizadas son mucho mayores a las de la longitud de onda típicamente utilizada para rayos X (1.54 Å, para Cu), las dimensiones que ésta técnica se encuentran desde los diez, incluyendo los cientos y hasta los miles de Angstroms. Este patrón se analiza usando el inverso de la relación entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión para determinar el tamaño y forma características de determinada muestra.

De la **Ecuación 2.3** es posible calcular la periodicidad del sistema cristalino por la distancia q a la que aparecen los picos:

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

Ecuación 2.3

La **Figura 2.7** muestra el patrón de difracción en ángulo pequeño de un copolímero elastomérico de 3 bloques alineado a lo largo del campo magnético (H).

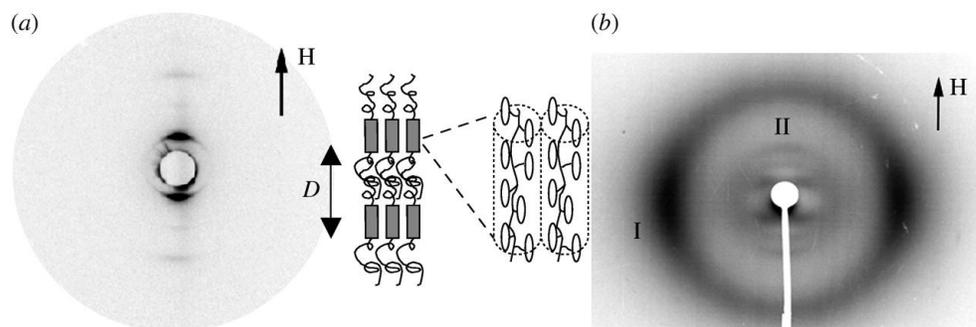


Figura 2.7. (a) SAXS muestra estructura lamelar nanométrica orientada, con un espacio inter-lamelar $D = 15.5$ nm. (b) WAXS muestra la organización del mesógeno en la capa nemática. Las señales I a lo largo del ecuador generan el parámetro de orden nemático $S \approx 0.6$ y el promedio de la distancia lateral entre lamelas (0.44 nm). Las señales más internas meridionales (II) con 3 órdenes claramente visibles, dan una distancia de 2.6 nm, lo que corresponde a la longitud del mesógeno.

La figura anterior muestra el poder del uso de ambas técnicas utilizadas en conjunto, pues permite la posibilidad de correlacionar estructura con propiedades y elaborar predicciones sistemáticas de cómo éstas cambian en función de cambios sufridos en su ordenamiento molecular.

El estudio de la microestructura se hace posible por técnicas como POM (polarized Optical Microscopy) y SALS (Small Angle Light Scattering). POM permite observar el crecimiento dinámico de las esferulitas y con ello, el

proceso de cristalización. SALS provee información tridimensional de la estructura mientras que la POM sólo ofrece una vista bidimensional de las características de la muestra. En la **Figura 2.8** se muestra jerárquicamente la construcción de estructuras cristalinas desde escala atómica hasta escala micrométrica.

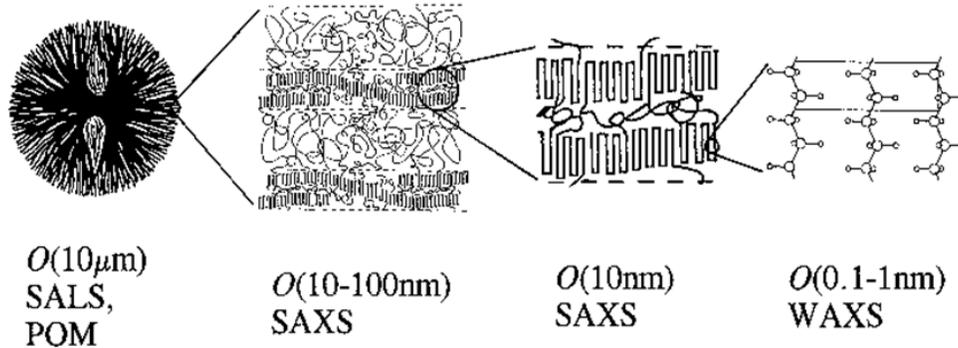


Figura 2.8. Morfología jerárquica que presentan los copolímeros de bloque que cristalizan a partir del estado fundido y técnicas de caracterización para cada caso. De izquierda a derecha se muestran: esferulita (microscopía de luz polarizada, POM) , Microdominios (Difracción de rayos X a ángulo pequeño, SAXS), cristales (SAXS), parámetros de celda unitaria (Difracción de rayos X a ángulo grande, WAXS)

Bibliografía

¹ Polymer Characterization, physical techniques. Second Edition. D. Campbell, R.A. Pethrick, J.R. White. Ed. Stanley Thornes, 2000. 481 pp.

² Hemminger, W.; Sarge, S.M. Handbook of thermal Analysis and Clorimetry, Vol. 1, Ed. M.E. Brown, Elsevier, Amsterdam, 1998.

³Hemminger W. Recommendations of the ICTAC Nomenclature Committee, ICTAC NEWS, December 1998, p. 106-122

⁴ Foto tomada de <http://spie.org/x47315.xml?pf=true&ArticleID=x47315>

⁵ Foto tomada de http://www.farapackpolymers.com/analysis/pics/gpc_of_peek.png

⁶ Ho Bum Park, Young Moo Lee. Journal of Membrane Science. Volume 197, Issues 1–2, 15 March 2002, Pages 283–296

⁷ Foto tomada de <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>

⁸ http://www.wbtworld.net/files/resources/cache/1144047449_c2.pdf Antoinette C. O’Sullivan. Cellulose (1997) 4, 173-207

⁹ Foto tomada de <http://ms.cc.sunysb.edu/~cburger/cbsu8.html>

Capítulo 3: Trabajo Doctoral

Antecedentes del proyecto

El éxito en la síntesis de polímeros con propiedades de auto-ensamblaje recae directamente en la estructura del polímero a sintetizar lo cual a su vez depende enormemente del método de síntesis empleado: proceso de polimerización controlado. Los factores a considerar en la síntesis de dichos polímeros son:

1. El orden de adición de los monómeros
2. La temperatura de la mezcla reaccionante
3. La reactividad de cada uno de los monómeros
4. La formación de cadenas con grupos reactivos en posiciones terminales.

Como quedó establecido anteriormente, debido a que los PUR se sintetizan a partir de la reacción de dos monómeros químicamente distintos, se consideran copolímeros de bloque y es de suponer que la cuidadosa selección de diisocianatos y monómeros de polialcohol, pueda dar como resultado un polímero que no sólo satisfaga demandas específicas tales como el grado de separación de fases la cual influencia directamente la nano y la microestructura del material, tanto en estado sólido como en estado fundido. Esto a su vez tiene un efecto en la flexibilidad, movilidad y morfología del polímero, lo que impacta dramáticamente las propiedades físicas y mecánicas. Aunado a ello, la posibilidad de utilizar extensores de cadena para introducir

otros grupos funcionales, se pueden tener un número casi ilimitado de arquitecturas y aplicaciones; tantas como se deseen.

Distintos autores^{1,2,3} han reportado múltiples endotermas en poliuretanos segmentados cristalizables, donde estas múltiples endotermas están asociadas con la fusión de regiones cristalinas con distinto contenido de segmentos duros. El horneado de tales materiales promueve la reestructuración de los segmentos duros dentro de los dominios duros resultando en cambios en la movilidad molecular de las cadenas y la transformación cristalina del PUR, impactando sus propiedades finales. Estos cambios estructurales no solo son importantes para su aplicación final, sino para determinar las condiciones óptimas bajo las cuales los polímeros deben ser procesados cuando se pretende resaltar una cualidad específica. El proceso de horneado depende de varios factores tales como la estructura química, el peso molecular, distribución de pesos moleculares y la polidispersidad, el grado de cristalinidad, historial termo-mecánico de la muestra, la temperatura de horneado y ya sea que se esté hablando de las propiedades del bulto o las de una sola región cristalina. Existen tres mecanismos moleculares⁴ que se sabe, suceden durante el horneado de las muestras:

- a) Difusión en estado sólido: involucra movimientos moleculares masivos y dislocaciones de la red cristalina para permitir el deslizamiento de cadenas a modo de láminas, con retención de propiedades – tridimensionales – cristalinas.
- b) Fusión selectiva de lamelas internas más delgadas apostadas grupos de lamelas de distintos grosores.
- c) La pre-fusión de la superficie que gradualmente se vuelca sobre sí misma –colapsándose- hacia el centro cristalino de la estructura 3-D,

hasta que toda la lamela (cristalina) se encuentra en estado fundido a una determinada T_m .

El macrómero de POSS^{5,6,7} (Por sus siglas en Inglés, Polyhedral silsesquioxane) es un cluster de átomos bien definido representado por la fórmula $P_1R_7Si_8O_{12}$ con un esqueleto inorgánico de sílica (Si_8O_{12}) rodeado de ocho grupos orgánicos ubicados en los vértices de una estructura cúbica (P_1R_7). Siete de esos ocho grupos son inertes y se utilizan para la compatibilización y solubilización de la nanopartícula en la matriz polimérica, mientras que el octavo grupo restante puede ser sustituido tantas veces se desee –de manera casi infinita- para dar paso a una estructura reactiva o no-reactiva de POSS. De esta forma, POSS puede ser –y ha sido- incorporado en polímeros convencionales vía su copolimerización⁸, injertos^{9,10,11} o mezclas de polímeros^{12,13,14,15}

Las excelentes propiedades ópticas y dieléctricas de POSS en polímeros han sido explotadas para aplicaciones en electrónica^{16,17}. Otras aplicaciones novedosas comprenden ingeniería médica^{18,19} así como aplicación en biomateriales²⁰, y en polímeros con memoria de forma^{21,22}. Wu y Mather²³ revisaron extensamente la diversa y significativa cantidad de investigación llevada a cabo en torno a polímeros que contienen POSS en los últimos años y concluyeron que existen ciertos elementos en la relación estructura-propiedades que prevalecen en todo el amplio espectro que comprende los sistemas poliméricos que incluyen a POSS. En particular, el estado de agregación o cristalización de POSS juega un papel prominente en la determinación de propiedades físicas como viscosidad y elasticidad en el estado fundido. La incorporación de derivados de POSS en materiales poliméricos conlleva al incremento en la temperatura de uso, Resistencia a la oxidación, endurecimiento de la superficie, mejora en las propiedades mecánicas así como en la reducción en la flamabilidad, evolución de calor y reducción de la viscosidad, lo cual es de gran utilidad cuando se trata procesado del material.

Trabajo pionero en la realización de copolímeros de POSS estuvo enfocado mayormente en matrices poliméricas huésped no cristalizables, y los resultados mostraron que a mayor presencia de POSS, había una mayor tendencia de POSS a agregarse^{24,25}. Más aún, estudios recientes llevados a cabo por Coughlin y colaboradores^{26,27} mostraron cristalización diferenciada de POSS y Polietileno (PE) (cada uno en distintos dominios cristalinos) donde POSS cristalizaba como cristales en regiones cristalinas anisotrópicas. Coughlin et al³³ reportaron también que la conectividad molecular entre POSS y PE genera restricciones de movilidad lo que dificulta y frustra la cristalización de ambos. De hecho, dependiendo de la ruta de recristalización seguida (enfriamiento después del estado fundido o precipitación de una solución de ambos) cualquiera de ambas especies dominaría la cristalización. La cristalización competitiva en copolímeros que contienen a POSS y que contienen al menos una entidad cristalizable fue confirmada por primera vez en un copolímero tribloque compuesto de polietileno (PE), óxido de polietileno (PEO) y POSS. En este estudio se observa que los cristales de POSS de hecho confinan la cristalización de PE, dando pie a la formación de cadenas plegadas, contrariamente a lo que sucede cuando la cristalización de PE domina el proceso, donde las cadenas poliméricas permanecen extendidas²⁸.

Trabajo previo en poliuretanos termoplásticos biodegradables ha sido reportado por Mather et al. Con el afán de desarrollar PUR biodegradables con memoria de forma, se sintetizaron una serie de PUR con L-lactida/PEG-POSS (polietilenglicol)¹⁷. La incorporación de PEG de varios pesos moleculares permitió la manipulación de la T_g , del segmento suave, mientras que POSS sirvió para crear los puntos de entrecruzamiento físico que dan pie al comportamiento elástico. Se observó además que la estructura cristalina de POSS era dependiente de la cantidad de segmento suave presente y que a mayor cantidad de POSS en la muestra, las reflexiones cristalinas debidas a su celda unitaria (romboédrica) se hacían más intensas. Estudios de DMA realizados en las muestras obtenidas mostraron que las que contenían una carga más alta de POSS exhibían las propiedades mecánicas más robustas

mientras que a su vez, todas mostraban propiedades de memoria de forma. De forma destacada, cada ciclo térmico promovió mejoras en las propiedades elásticas del material y ello se observó en la capacidad de recuperar su forma original. Mather y colaboradores concluyeron que los ciclos térmicos lograron mayor cristalinidad en los sistemas y con cada uno, mejores propiedades de respuesta.

La habilidad de estos novedosos materiales como sistemas de liberación de fármacos fue investigada probándolas con distintas cargas de Paclitaxel²⁹. El estudio reveló que las interacciones moleculares de tipo Puente de hidrógeno estaban presentes entre la droga y el huésped polimérico, lo que daba cuenta de una buena compatibilidad (miscibilidad) entre ellos. Investigaciones sistemáticas revelaron que cargas más altas de Paclitaxel (amorfo), dificultaban la habilidad de POSS para cristalizar, hasta que ésta fue completamente inhibida cuando la concentración de Paclitaxel en la muestra fue de 80%. Sin embargo, en el caso de otras mezclas de polímeros, una carga tan pequeña como de 5% era suficiente para sostener la cristalización de POSS⁷.

La cristalinidad en sistemas de PUR que incorporan POSS también puede ser inducida por deformación³⁰. Estudios simultáneos de WAXS/SAXS se utilizaron para elucidar los cambios que experimentan los sistemas que incluyen POSS cuando éstos son sometidos a deformaciones del 100 y 200%. Antes de la deformación, los estudios de WAXS mostraron que las moléculas de POSS se encuentran en el segmento duro como nanocristales. Cuando la muestra es estirada, los picos cristalinos debidos a POSS decrecen, esto es indicativo de la destrucción del orden cristalino de POSS, así como la disrupción del segmento duro. Por su parte, las observaciones hechas por SAXS revelaron que cuando se estira la muestra por arriba del 100%, la microfase del PU-POSS se orienta a largo de la aplicación del esfuerzo. Los resultados obtenidos concuerdan bien con lo observado por WAXS, pues también dieron cuenta de la destrucción de los segmentos duros. Cuando la

deformación alcanzó el 200%, los patrones de SAXS mostraron una intensa señal a lo largo de la dirección ecuatorial, lo que se atribuye a una estructura microfibrilar debida a la cristalización inducida de los segmentos suaves. Esto a su vez se corrobora con los resultados obtenidos de WAXS.

La riqueza en la variedad de la micro y nanoestructura que se logra cuando se incorpora POSS en sistemas poliméricos con estereoquímica controlada, fue demostrada recientemente en el trabajo de Alvarado-Tenorio et al.^{31,32} en copolímeros de policaprolactona con POSS –POSS-PCL. En este estudio, cadenas de PCL se encuentran unidas a una sola molécula de POSS, asemejando un copolímero de bloque altamente asimétrico con grupos colgantes cristalizables. El resultado fue un acoplamiento dinámico entre la cristalización de POSS y separación de fases a escala micrométrica. Tal sistema ofreció la posibilidad de ajustar la microestructura a escala nanométrica. Este estudio simultáneo demostró una superestructura nanométrica de alto orden gracias a los entrecruzamientos covalente –red-formada entre moléculas de POSS y de PCL, además estas redes moleculares mostraron propiedades de memoria de forma.

Por lo tanto, esta investigación centra su interés en estudiar sistemas poliméricos (tipo poliuretanos) sintetizados a partir de polímeros policaprolactona –un polímero biodegradable- de varios pesos moleculares incorporando la nanopartícula POSS, donde la micro y nanoestructura será investigada simultáneamente utilizando técnicas WAXS/SAXS. La mayor aportación de este trabajo se centra en el estudio de la influencia de POSS en la matriz polimérica, la cual no se limita sólo a mejorar las propiedades de bulto, sino que al modificar sistemáticamente las concentraciones de los monómeros reactantes, se puede entender cómo éstas propiedades pueden ser moduladas, modificadas, incluso prediseñadas, si se busca una respuesta específica del material.

Actualmente, es deseable desarrollar un polímero cuyas propiedades no solo sean moduladas, sino que pueda ser re-utilizado y una vez que culmine su ciclo de vida útil, éste pueda ser desechado como producto biodegradable – ecológicamente amigable con el ambiente. La amplia gama de posibles arquitecturas moleculares que se pueden lograr con la síntesis de PUR, así como la vasta variedad de aplicaciones que éstos encuentran, los hace los candidatos idóneos para llevar a cabo investigaciones que vayan en ese sentido con la ventaja enorme de estar trabajando con un polímero biodegradable, flexible, de peso molecular variable y semicristalino como lo es policaprolactona (PCL).

Por lo anteriormente mencionado, nano-polímeros híbridos PCL-POSS ofrecen la posibilidad de diseñar polímeros biodegradables con propiedades modulables, como mayor estabilidad térmica, resistencia al impacto específica, biodegradabilidad y biocompatibilidad. Por lo tanto, este trabajo doctoral basa su atención en polímeros de policaprolactona, un polímero semicristalino, reaccionado con dioles de POSS, Metil-dienatol-amina y Hexametilén diisocianato, resultando en una novedosa serie de PUR biodegradables. Este trabajo además busca desarrollar una base de conocimiento científico para el entendimiento de cómo el orden nano y micrométrico permiten establecer correlaciones estructura-propiedades.

Motivación

Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos híbridos orgánico-inorgánicos dependen enormemente del grado de la dispersión del nano reforzante. La morfología y la estructura son factores importantes que gobiernan las propiedades de los materiales y van en función del grado de agregación y la separación de fases.

Conociendo que la natural tendencia de los PUR es la de formar estructuras con separación de fases; y sabiendo que éste mismo comportamiento se espera de las moléculas individuales de POSS, resulta interesante desde el punto de vista científico y reviste una gran importancia a nivel tecnológico el investigar con más de detalle cómo es y en qué grado existe la separación de fases.

Por otro lado, es bien sabido que la falta de degradabilidad, el cierre por saturación de tierras de desperdicio (o basureros), la creciente cantidad de desperdicios plásticos en el mundo y las cada vez mayores restricciones de espacio que se tienen, son factores de stress para las industrias de PVC, PU, PET, entre otras. Los cada vez más preocupantes niveles de contaminación de agua, aire y tierras de cultivo por la presencia de plásticos no-degradables ha impulsado la creación de normas cada vez más estrictas en términos de salud ambiental, como las que entraron en vigor desde 1999¹ en la Unión Europea, y que no en mucho tiempo, leyes similares tendrán que desarrollarse e implementarse en el resto del mundo, incluidos países en vías de desarrollo como el nuestro.

Por la creciente importancia que reviste el implementar tecnologías que permitan el reciclaje también lo es el desarrollo de productos biodegradables, en el caso particular de esta tesis, la síntesis de PUR biodegradables. Estudios serios de degradación de PUR han encontrado que estos materiales pueden ser susceptibles de biodegradación por cierto tipo de microorganismo. La degradación por microorganismos depende de muchos factores como la orientación molecular de las cadenas, la cristalinidad, el grado de vulcanización y de los grupos químicos presentes en el polímero, lo que determina el grado de accesibilidad que tienen las enzimas responsables de la degradación. La degradación en PUR es un proceso que se lleva a cabo primordialmente por hidrólisis de los grupos éster del uretano por enzimas

¹ http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/128168_es.htm

esterasas, y aunque el estudio de la biodegradabilidad de PUR no está dentro del foco de este trabajo doctoral, constituye ciertamente un punto de partida para el estudio de poliuretanos que, sin perder su versatilidad y funcionalidad, sean más amigables con el planeta.

Hipótesis

- Los residuos de isocianato y los dioles reaccionarán para formar un poliuretano segmentado.
- Los puentes uretano presentarán interacciones con grupos similares de cadenas poliméricas vecinas a través de puentes de hidrógeno detectables por espectroscopía de FTIR. Estos a su vez servirán de puntos de fijación temporales.
- A su vez, las moléculas de POSS que se encuentran dispersas en la matriz polimérica, formarán agregados que servirán de entrecruzamientos físicos. Estos dominios impartirán dureza mecánica al sistema y serán detectable por FTIR, DSC, y Rayos X.
- La microestructura de los PUR sintetizados se verá afectada por los ciclos térmicos a los que se someterá a las muestras. Tales cambios serán detectables por FTIR, DSC y Rayos X.
- Las propiedades finales del sistema estarán influenciadas por el grado de separación de fases y la interconectividad de los segmentos duros.

Objetivos Generales

- Sintetizar dos series de novedosos PUR híbridos biodegradables incorporando la nanopartícula POSS.
- Lograr la caracterización estructural de las series sintetizadas.

Objetivos Específicos

- Diseñar la ruta sintética para la obtención de nanocompuestos poliméricos híbridos basados en la partícula POSS.
- Estudiar la relevancia de los ciclos de calentamiento / enfriamiento en la estructura cristalina de los sistemas 2 y 3K.³³
- Determinar el grado de cristalinidad y el tamaño de la estructura que se alcanza cuando las muestras son sometidas a ciclos térmicos.^{34,35}
- Determinar el rol que tiene el contenido de POSS en la estructura de los sistemas sintetizados^{36,37,38,39}
- Entender la tendencia de modificación de la relación estructura-propiedades a partir de ciclos térmicos.¹²
- El establecimiento de correlaciones cuantitativas entre las diversas propiedades de los sistemas poliméricos sintetizados^{12,40.}

Bibliografía

- ¹ Li, Y.; Gao, T.; Liu, J.; Linliu, K.; Desper, C. R.; Chu, B. *Macromolecules* 1992, 25, 7365-7372,
- ² Seymour, R. W.; Cooper, S.L. *Macromolecules*, 1973, 6, 48-53
- ³ Hesketh, T. R.; Van Bogart, J. W. C.; Cooper, S. L. *Polym. Eng. Sci.* 1980, 20, 190-197
- ⁴ Hosemann, J. Loboda-Cackovic and H. Cackovic, G. S. Y. Yeh, *POLYMER*, 1976, Vol 17, April
- ⁵ Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman, C. U. *Journal of Inorganic and organometallic Polymers*, vol 11. No. 3. 2002.
- ⁶ Joshi, M.; Butola, B. S. *Jour Macromolecular Sci. Part C. Polymer Reviews*. Vol 44. No. 4. 389-410. 2004
- ⁷ Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J. *Adv. Polym. Sci.* 2006. 201. 225-296.
- ⁸ Fu, B. X.; Lee, A.; Haddad, T. S. *Macromolecules* 2004, 37, 5211-5218,
- ⁹ Andre Lee, Jun Xiao and Frank J. Feher *Macromolecules*, 2005, 38, 438-444
- ¹⁰ Drazkowski, D. B.; Lee, A.; Haddad, T. S.; Cookson, D. J. *Macromolecules*, 2006, 39, 1854-1863.
- ¹¹ Drazkowski, D. B.; Lee, A.; Haddad, T. S. *Macromolecules*, 2007, 40, 2798-2805
- ¹² Qiongyu Guo, Pamela T. Knight, Jian Wu, and Patrick T. Mather. *Macromolecules* 2010, 43, 4991-4999
- ¹³ Zhang, W.; Fu, B. X.; Seo, Y.; Schrag, E.; Hsiao, B.; Mather, P.T.; Yang, N.L.; Xu, D.; Ade, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Macromolecules* 2002, 35, 8029-8038
- ¹⁴ Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi, D. A.; Gonzalez, R. I. *High Performance Polymers* 2005; 17, 403- 424
- ¹⁵ Francesco Baldi, F.; Bignotti, F.; Fina, A.; Tabuani, D.; Ricco, T. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105, 935-943
- ¹⁶ Lendlein, A.; Jiang, H. Y.; Junger, O.; Langer, R. *Nature* 2005, 434, 879-882,
- ¹⁷ Jiang, H. Y.; Kelch, S.; Lendlein, A. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1471-1475
- ¹⁸ Ghanbari H, de Mel A, Seifalian AM. *Int J Nanomedicine*. 2011, 6, 775-86.,
- ¹⁹ Ghanbari H, Cousins, B.G, Seifalian, A.M. *Macromol Rapid Commun*. 2011, 32, 1032-1046
- ²⁰ Knight, P.T.; Lee, K. M.; Qin, H.; Mather, P.T. *Biomacromolecules* 2008, 9, 2458-2467
- ²¹ Lee, K. M.; Knight, P. T.; Chung, T.; Mather, P. T. *Macromolecules*, 2008, 41, 4730-4738
- ²² Jeon, H. G.; Mather, P.T.; Haddad, T.S. *Polym Int*. 2000, 49, 453-457
- ²³ Wu, J.; Mather, P. T. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2009, 49, 25-63.
- ²⁴ Romo-Uribe, A.; Mather, P. T.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J.D. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1998, 36, 1857-1872.
- ²⁵ Mather, P. T.; Jeon, H. G.; Romo-Uribe, A.; Haddad, T. S.; Lichtenhan, J. D. *Macromolecules*, 1999, 32, 1194-1203.
- ²⁶ Waddon, A. J.; Zheng, L.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Nano Lett.*, 2002, 2, 1149-1155
- ²⁷ Zheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* 2002, 35, 2375-2379
- ²⁸ Miao, J.; Cui, L.; Lau, H. P.; Mather, P. T.; Zhu, L. *Macromolecules* 2007, 40, 5460-5470.
- ²⁹ Qiongyu Guo, Q.; Knight, P. T.; Wu, J.; Mather, P. T. *Macromolecules* 2010, 43, 4991-4999
- ³⁰ Fu, B. X.; Hsiao, B. S.; Pagola, S.; Stephens, P.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Mather, P.T.; Jeon, H.; Phillips, S.; Lichtenhan, J.; Schwab, J. *Polymer*, 2001, 42, 599-611.
- ³¹ Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P.T. *Macromolecules*, 2011, 44, 5682-5692.
- ³² Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P.T. *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2011, 105, 854-856.
- ³³ Yingjie Li, Tong Gao, Jian Liu, Kung Linliu, C. Richard Desper and, Benjamin Chu. *Macromolecules* 1992, 25, 7365-7372
- ³⁴ Wu, J.; Mather, P. T. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2009, 49, 25-63.
- ³⁵ Yingjie Li, Tong Gao and Benjamin Chu. *Macromolecules* 1992, 25, 1737-1742
- ³⁶ Kopesky, E. T, Haddad, T. S.; Gareth H. McKinley, G. H.; Cohena, R. E. *Polymer*, 2005, 46, 4743-4752
- ³⁷ Turan, D.; Sirin, H.; Ozkoc, G. *Jour. App. Polym Sci.* 2011, 12, 1067-1075

³⁸ Jian Wu, Qing Ge, and Patrick T. Mather. *Macromolecules* 2010, 43, 7637–7649

³⁹ Chaoliang He, Jingru Sun, Jia Ma, Xuesi Chen, and Xiabin Jing, *Biomacromolecules* 2006, 7, 3482-3489

⁴⁰ A. J. Waddon, L. Zheng, R. J. Farris, and E. Bryan Coughlin. *NANO LETTERS* 2002 Vol. 2, No. 10 1149-1155

Capítulo 4: Síntesis

Reactivos:

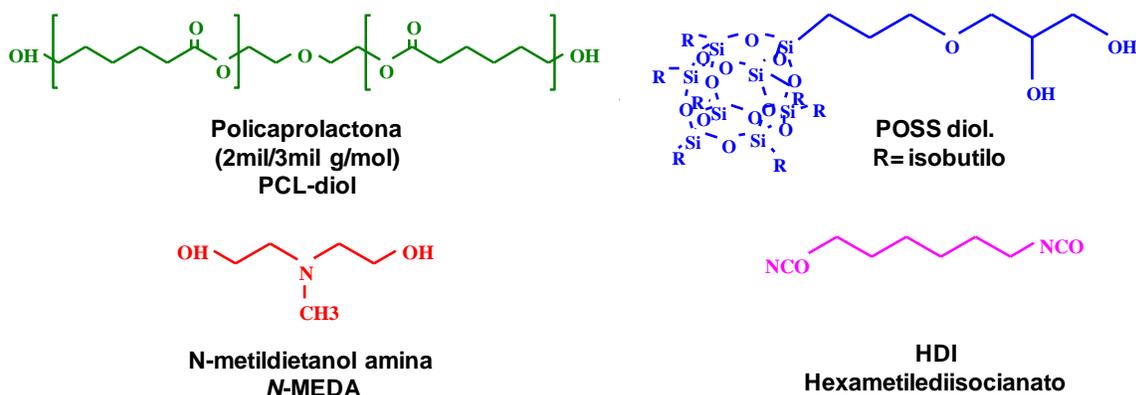


Figura 4.1. Se muestran los reactivos utilizados en la síntesis de las series poliuretano (PUR) 2 y 3 K

Materiales

Dioles de policaprolactona de 2,000 and 3,000 g/mol fueron adquiridos de Aldrich y puestos a vacío a temperatura ambiente por 72 horas previo a su uso. 2-Etilhexanoato de estaño (Aldrich) fue utilizado como catalizador y fue mantenido bajo atmósfera de nitrógeno. 2-etil-2-[3-[[heptaisobutilpentaciclo [9.5.1.13,9.15,15.17,13] octasiloxanil)oxi] dimetilsilil]-propoxi]metil]-1,3-propanediol (o “TMP diolisobutil-POSS”), llamado simplemente POSS diol, fue adquirido de Hybrid Plastics*TM como un sólido puro y cristalino (>99%) y se mantuvo en vacío a temperatura ambiente por espacio de 72 horas antes de usarse. *N*-Metildietanol Amina y ácido glicólico ambos fueron comprados de Aldrich y utilizados sin purificación previa alguna.

Procedimiento

La síntesis química se llevó a cabo de la siguiente manera. 5.00 g de PCL-diol 2,000 g/m, llamado de aquí en adelante simplemente PCL2K, (2.5mmol), fueron disueltos en 10.00 ml de tolueno destilado y mantenido en agitación y purga de nitrógeno a 70°C por 30 min; 0.596 g de *N*-metildietanolamina, *N*-MDEA, (0.50mmol) y 4.75 g (0.50mmol) de POSS-diol se disolvieron en 10ml de tolueno destilado. La reacción fue llevada a cabo por el método del prepolímero, donde PCL2K fue hecho reaccionar con 1.402 (0.83 mmol) de hexametilendiisocianato, dejando los reactantes a 70°C por 20 min. Soluciones de POSS-diol y *N*-MDEA fueron agregados después de ese tiempo y la temperatura se aumentó a 95°C y se mantuvo constante bajo una purga de nitrógeno por 10 horas, manteniendo una vigorosa agitación. Se recuperó un líquido transparente altamente viscoso al término de las 10 horas. El producto se solubilizó en 15ml de THF y se hizo precipitar con hexanos a -78°C. El precipitado fue puesto a secar a alto vacío a temperatura ambiente por 72 horas. Siguiendo este procedimiento, dos series de PUR POSS-PCL con PCL de peso molecular 2,000 y 3,000 g/mol y diferentes concentraciones de POSS fueron sintetizadas; los resultados se muestran en la **Tabla 5.2** (capítulo 5 de resultados y discusión). Las muestras son identificadas con la siguiente notación: PU₂/PU₃K_1225, PU₂/PU₃K_1326, PU₂/PU₃K_1427, donde PUnK_ n=2,000 o 3,000 y los siguientes 4 dígitos indican las relaciones molares de PCLdiol, POSSdiol, NMDEA, HDI respectivamente. La reacción procedió dejando fijas las relaciones molares PCL (1mol) y NMEDA (2moles), variando de manera creciente la concentración de POSSdiol. Para guardar la proporción estequiométrica, la cantidad de moles de HDI se obtuvo de la suma de los coeficientes molares del resto de los reactivos.

Caracterización

Los pesos moleculares y polidispersidades de los PUR fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando el sistema Waters System el cual fue acoplado a un instrumento de difracción de luz miniDAWN TREOS. El difractómetro de luz fue equipado con una celda K5, longitud de onda láser de 658.0 nm y con una constante de calibración de 4.9746×10^{-5} 1/(V cm). Para GPC, tetrahidro furano de alta pureza (THF) fue utilizado como eluente, cuyo índice de refracción es 1.402 y corrió a una tasa de 1.000 mL/min, a 30°C. Cuatro columnas de Phenogel (300 \times 7.8 mm ID; tamaño de partícula 5 mm; tamaños de poro 50, 100, 103, y 104 Å, respectivamente). Standards de poliestireno monodisperso fueron utilizados para construir 1 curva de calibración universal cubriendo un rango de pesos moleculares de 10^2 - 10^5 g/mol.

Las mediciones de difracción de luz (Wyatt miniDAWN) se realizaron a varios ángulos de 45°, 90° y 135°, para la determinación absoluta del peso molecular. Para las mediciones de GPC se prepararon soluciones de THF de aprox. 2mg/mL y se hicieron pasar por un filtro PTFE 0.2 μ m previo a su inyección. La solución inyectada se hizo pasar por una serie de tres columnas de perlas de poliestireno entrecruzado, la primera de las cuales mide 5cm y las otras dos midiendo 30 cm de largo y todas ellas columnas de ResiPore (Polymer Laboratories, Inc.) empacada cada una con partículas de 3 μ m diseñadas para separar polímeros cuyos pesos moleculares no excedan los 400Kg/mol.

La caracterización estructural de los productos finales se realizó por RMN ^1H en un espectrómetro Varian Inova 600MHz. Las muestras se diluyeron CDCl_3 y fueron corridas a temperatura ambiente. ^1H NMR (CDCl_3 , 298K, 600MHz): d (ppm) 0.18 (d) 14H, $^t\text{Bu-CH}_2\text{-C-}$; 0.93 (s), 3H, N-CH_3 ; 0.95 (s), 42H, $^t\text{Bu}(\text{CH}_3)_2$; 1.38 (m) 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; 1.65 (m) 4H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$; 2.35 (t) 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$; 2.7 (t) 2H,

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$; 3.15 (q), 2H, $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; 3.68 (t) 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$; 4.05 (t) 2H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; 4.15 (t) 2H, $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$; 4.22 (t) 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$. En la última sección de ésta tesis se muestra la vista de un espectro de RMN de la muestra PU3K_1225, el cual es válido para todas las muestras sintetizadas. El análisis por integración vía NMR permitió el cálculo del número real de moles reaccionados a partir del número esperado de protones para cada especie.

Información de FTIR se obtuvo de un espectrómetro Thermo Scientific IR Nicolet IS10 con barridos de frecuencia que fueron desde los 500 hasta los 4000 cm^{-1} . Veintin scans fueron corridos por muestra. Los dominios duros de los poliuretanos se caracterizan por puentes hidrógeno entre grupos uretano C=O-H-N vecinos o adyacentes. El pico a 1730 cm^{-1} se asigna al pico del carbonilo libre, mientras que el pico de carbonilo ligado por puente de hidrógeno al grupo N-H aparece a 1700 cm^{-1} . La diferencia en absorbancias entre ambas señales es una característica típica de PUR con separación de fases. Otras vibraciones analizadas son la debida a N-H libre a 3320 cm^{-1} , mientras que la vibración N-H del puente hidrógeno aparece a 3300 . Se encuentran también: C=O 1650 cm^{-1} , y aquellas debidas a POSS son O-Si-O $1120\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$, Si-H $2295\text{-}861\text{ cm}^{-1}$.

Por su parte, las transiciones térmicas fueron determinadas por DSC utilizando un calorímetro Q200™ (TA Instruments, Newcastle, DE, USA). La calibración de temperatura y entalpía se llevó a cabo utilizando un Standard de Indio grado analítico ($T_m = 156.6\text{ }^\circ\text{C}$) y las correcciones se hicieron de acuerdo a la línea base del propio instrumento. Las muestras fueron corridas a una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ mientras que el enfriamiento se llevó a cabo a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por otro lado, las temperaturas de descomposición, T_{dec} , fueron determinadas por análisis termogravimétrico (TGA) con ayuda de un

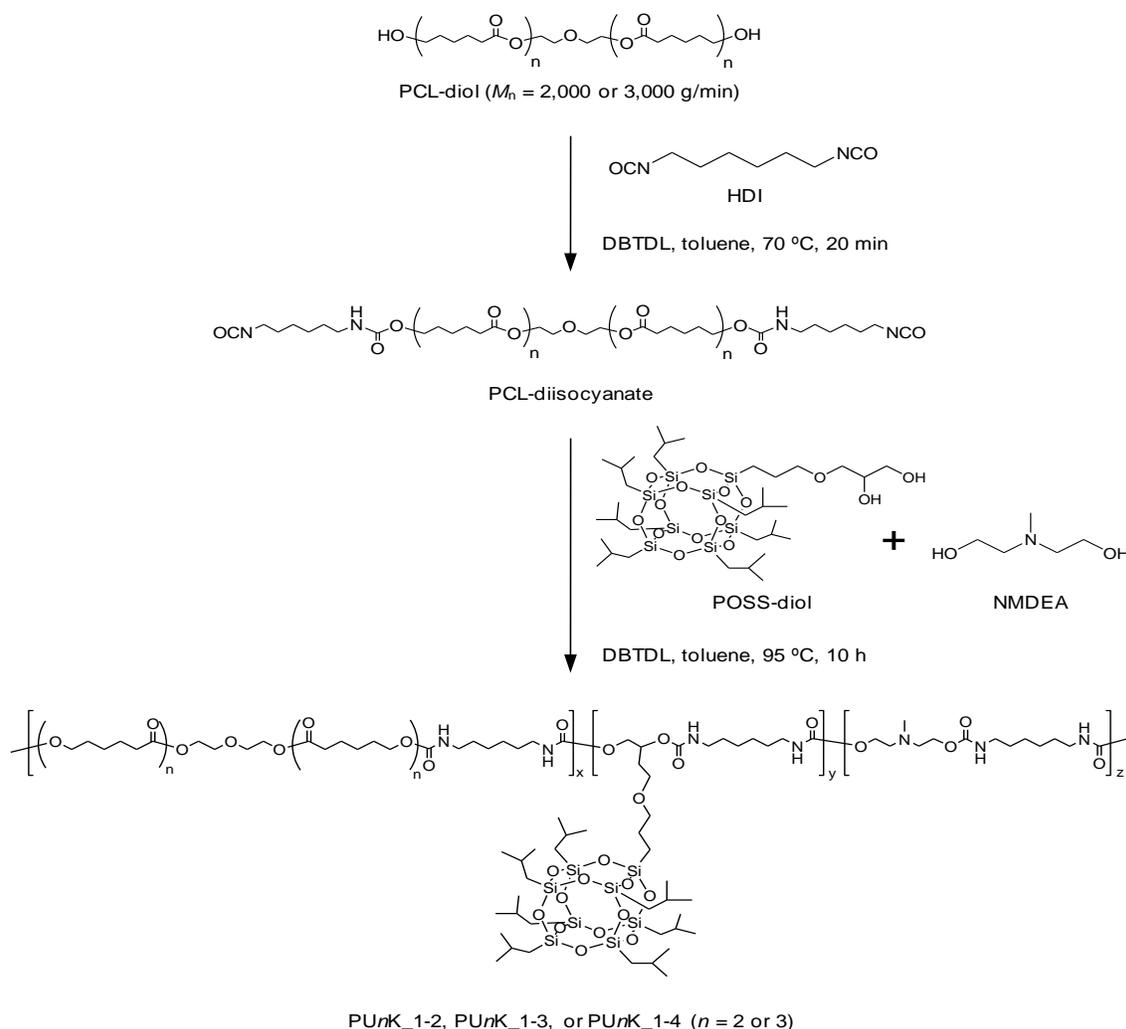
analizador Q500 (TA Instruments, Newcastle, DE, USA), calentando a una tasa de 20 °C/min bajo una atmósfera controlada de nitrógeno.

Patrones de difracción de rayos X en dos dimensiones se obtuvieron utilizando un equipo Rigaku S-Max3000 WAXS/SAXS con un sistema de 3 colimadores. Los patrones de WAXS fueron grabados usando una cámara de placa plana y placas para imágenes Fuji; la distancia detector-muestra fue de 6 cm. Para el caso de SAXS, la distancia muestra-detector fue de 1.5 m. Se utilizó un tiempo de exposición de 45 min. Los patrones fueron analizados con el software especializado para difracción de rayos X POLAR™ v2.6 desarrollado por Stonybrook Technology Inc., NY, USA.

El ángulo de contacto de gotas de agua fue medido utilizando un equipo diseñado en el LNyC el cual está equipado con un microscopio óptico Stereomaster II Fisher Scientific Model SPT-ITH, y una cámara digital Motic 500.

Capítulo 5, Parte I: Análisis Previo al Tratamiento Térmico de las Muestras

La síntesis de los PoliUretanos (PUR) aquí estudiados se llevó a cabo en solución de tolueno a 95°C. La temperatura se mantuvo constante por arriba de la temperatura de fusión de la porción cristalina de policaprolactona (PCL) (tanto 2K como 3K), pero por debajo de la T_m de los agregados cristalinos del silsesquioxano polihédrico oligomérico (POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxano).



Esquema 5.1. Representación esquemática de la síntesis de los PUR2K y 3K

En este estudio, dos series de PUR conteniendo segmentos de PCL de 2,000 y 3,000 g/mol y segmentos de POSS con relaciones molares PCL/POSS de 1:2, 1:3 y 1:4 (PUR_nK_1-2, PUR_nK_1-3, PUR_nK_1-4; n= 2 o 3). Estos poliuretanos fueron sintetizados siguiendo una ruta de dos pasos que incluía i) la reacción de sitios reactivos –OH con HDI para formar OCN-PCL-NCO y ii) la polimerización (crecimiento de cadena) mediante la reacción entre OCN-PCL-NCO, POSSdiol, NMDEA (amina terciaria dihidroxilada como extensor de cadena) y HDI (ver **Esquema 5.1**). Las relaciones molares reales y el contenido en peso de las unidades PCL/POSS/NMEDA fueron determinadas por ¹H NMR mientras que GPC se utilizó para determinar el M_n y polidispersidad (PDI). Los resultados de dichas mediciones se reportan en la **Tabla 5.1**. Se considera que el primer paso para la reacción crecimiento de cadena es la reacción de PCLdiol con HDI en exceso a 70°C por 20min in la presencia de un catalizador de estaño, resultando en la conversión de la terminación hidroxilo (-OH) en grupos isocianato (-NCO). En un siguiente paso (polimerización), POSSdiol y la amina terciaria fueron insertadas entre los segmentos de PCL resultando en cadenas de poliuretano, en donde los grupos adyacentes a cada segmento de PCL deben ser siempre unidades de POSS o unidades de la amina terciaria, mientras que la posibilidad de encontrar secuencias PCL-PCL deben considerarse casi nulas.

Muestra	Relación Molar ^a			Contenido en Peso ^b (wt.%)			M_n^c (g/mol)	PDI ^c	Contenido en peso de POSSdiol residual no reaccionado ^c (wt.%)
	PCL	POSS	NMDEA	PCL	POSS	NMDEA			
PU2K-1-2 ^d	1.0	2.0	2.0	46.1	35.2	3.4	106600	1.1	7.5
	(1.0)	(2.1)	(1.6)	[42.7]	[40.0]	[3.2]			
PU2K-1-3 ^d	1.0	3.0	2.0	38.9	43.4	2.8	43760	1.1	8.2
	(1.0)	(3.0)	(1.6)	[35.7]	[48.0]	[2.6]			
PU2K-1-4 ^d	1.0	4.0	2.0	32.9	49.9	2.2	83020	1.1	10.3
	(1.0)	(4.1)	(1.4)	[29.5]	[55.1]	[1.9]			
PU3K-1-2 ^e	1.0	2.0	2.0	58.2	27.1	2.7	87630	1.1	1.7
	(1.0)	(1.8)	(1.4)	[57.3]	[28.3]	[2.6]			
PU3K-1-3 ^d	1.0	3.0	2.0	45.2	39.7	2.1	52910	1.2	8.0
	(1.0)	(3.4)	(1.5)	[41.6]	[44.5]	[2.0]			
PU3K-1-4 ^d	1.0	4.0	2.0	40.4	45.0	1.7	34580	1.2	6.1
	(1.0)	(4.3)	(1.3)	[37.9]	[48.3]	[1.6]			

Tabla 5.1 Análisis de la composición de los PUR sintetizados por el método de GPC. ^aRelaciones Molares alimentadas y las obtenidas (entre paréntesis) en el producto final determinadas por ¹H NMR. ^bContenido en peso de los componentes en el PUR (arriba) y en el bulto incluyendo el POSSdiol residual (abajo en corchetes) determinado por ¹H NMR y GPC. La sumatoria del contenido en peso se da sin incluir el contenido de HDI. ^cDeterminado por análisis de GPC. ^dObtenido bajando la temperatura con un baño hielo seco/acetona de 50 °C a -65 °. Se mantuvo después a -20 °C por una noche. ^eObtenido goteando solución de THF en solución de acetona (en exceso), mantenida a baja temperatura con un baño frío de hielo seco/acetona.

Dado que la fracción en peso de la amina terciaria no-cristalizable es muy baja (menos del 3.4% en peso), podemos decir que se tiene un copolímero multibloque con una secuencia alternada de segmentos de PCL y

un bloque de unidades consecutivas de POSS –desde 2 y hasta 4 (ver **Figura 5.1**). Se hace notar que las relaciones molares reales son muy similares a las alimentadas en la reacción. Durante el análisis de GPC, notamos que las muestras de PUR contenían unidades de POSSdiol residual no reaccionado. Estos residuos fueron calculados basados en el análisis de GPC y los resultados se muestran en la **Tabla 5.1**. Las cantidades reportadas (en porcentaje en peso) fueron: 1.7% para PU3K_1-2, y de 6-10% para las demás muestras, donde los diferentes métodos de precipitación afectaron fuertemente la eficiencia en la remoción de estos residuos no reaccionados. Sin embargo, este estudio demuestra que el efecto de estos residuos de POSSdiol en la formación de nanoestructuras en el material no es significativo, por lo que las muestras entonces fueron utilizadas sin purificación posterior.

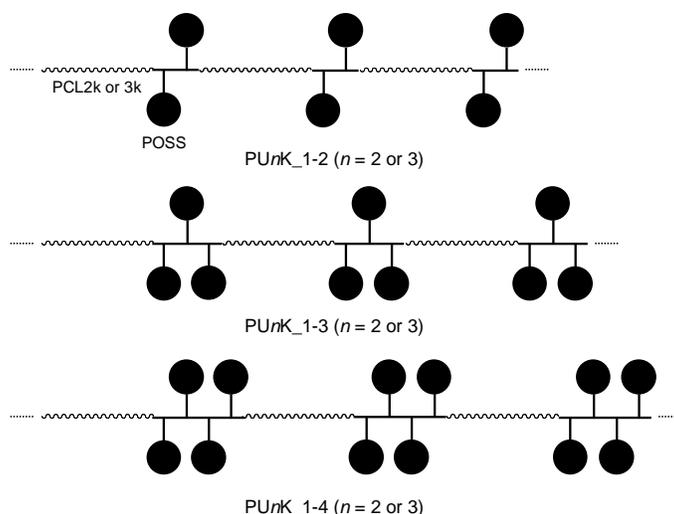


Figura 5.1. Secuencia esquemática de las estructuras propuestas para los materiales sintetizados PUnK_1-2, PUnK_1-3, y PUnK_1-4 ($n = 2$ o 3). La amina terciaria ha sido omitida.

La secuencia alternada en esta estructura conformada por segmentos de PCL y una o más unidades de POSS es de gran interés en términos de formación de nanoestructura que involucra la cristalización de ambos componentes en un ambiente nano-confinado¹ (**Figura 5.1**). La T_{dec} de los reactantes obtenida por TGA a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en

atmósfera de Nitrógeno, PCL2k-diol, PCL3k-diol, y POSS-diol fueron 297 °C, 307 °C, y 231 °C, respectivamente. La relativamente baja T_{dec} de POSS, es debida a su sublimación en atmósfera de Nitrógeno². Las series 2K y 3K presentaron pérdida de peso en el rango 190-200°C (debido a la sublimación de POSS), excepto PUR3K_1-2 que presentó éste fenómeno a 230°C. La serie PUR2K mostró T_{dec} en el rango 285-290 °C. Por su parte, la serie PUR3K mostró T_{dec} a 280°C, excepto la muestra 3K_1-2 que la presentó a 308°C. El primer escalón (primer paso debido a la sublimación de POSS) terminó en el intervalo de 370-390°C. **Figura 5.2, Tabla 5.2.**

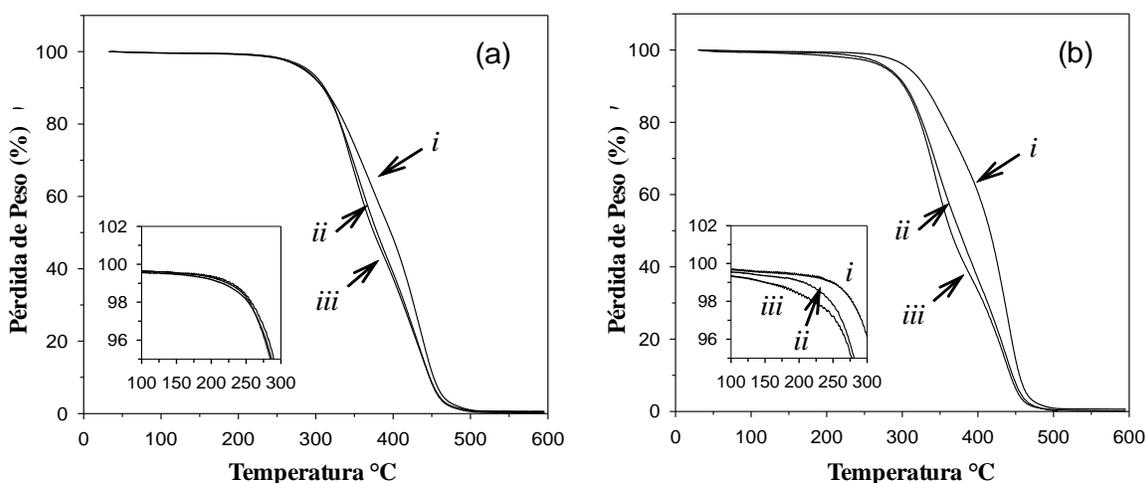


Figura 5.2. Trazas de TGA para (a) PU2K y (b) PU3K. Los barridos corresponden a la composición de PCL/POSS (i) 1-2, (ii) 1-3, and (iii) 1-4. Los scans fueron realizados a 10°C/min y bajo purga de nitrógeno.

La reversibilidad térmica de los puentes uretano está reportada en condiciones de altas temperaturas y bajo atmósferas de nitrógeno, lo que implica la regeneración de hidroxilos e isocianatos terminales^{3,4}. Estudios previos han mostrado que la temperatura de disociación del enlace uretano depende fuertemente de la estructura química en la vecindad del puente uretano. La disociación del enlaces uretano de bajo peso molecular formados entre HDI y moléculas pequeñas de alcoholes alifáticos comienza alrededor de 150°C y muestran el onset de temperatura en el intervalo de 183–185 °C y

luego el máximo de disociación en el intervalo de 230–233 °C, y termina alrededor de 300 °C todo ello durante el calentamiento a 10 °C/min.

El notablemente alto valor de la T_{dec} de la muestra PUR3K_1-2 comparado con aquellas de sus contrapartes, se atribuye principalmente a la mucho menor concentración de POSSdiol, hecho que está de acuerdo con el gradual incremento de las T_{dec} de las demás muestras de las series 2K y 3K, conforme aumentó el contenido en peso de POSSdiol en cada una de la series. Por lo que se observa, POSSdiol comienza su sublimación aproximadamente 190–200 °C, en tanto que el puente uretano en las cadenas poliméricas (o por lo menos los puentes uretano que se encuentran en los segmentos que contienen varios bloques de POSS) debería comenzar su disociación a temperaturas cercanas a los 230 °C durante el calentamiento a 10°C/min –que es la temperatura a la cual la muestra PUR3K_1-2 comienza a perder peso. Por su parte, se racionaliza que los relativamente altos valores de T_{dec} reportados para las muestras PU2K comparados con los de la serie PUR3K (exceptuando la muestra 3K_1-2), dependen del hecho de que existe una mayor concentración local de bloques de POSS por cadena, no tanto así de la concentración de POSS. Esto significa que POSS pudo de hecho incrementar la estabilidad térmica de los puentes uretano muy probablemente a la restricción que impone a la movilidad de las cadenas.

Las transiciones de fase se evaluaron utilizando DSC **Figura 5.3.** La temperatura y entalpía de cristalización en estado fundido (T_{mc} y ΔH_{mc}) durante el barrido a baja temperatura, la temperatura de cristalización en frío y su entalpía asociada (T_{cc} y ΔH_{cc}), la temperatura y entalpía de (T_m y ΔH_m), así como la temperatura de transición vítrea (T_g) durante el segundo escaneo de calentamiento también se enlistan en la **Tabla 5.2.**

Sample	T_{mc} (° C) ^a	ΔH_{mc} (J/g) ^b	T_{cc} (° C) ^c	ΔH_{cc} (J/g) ^d	T_m (° C) ^e	ΔH_m (J/g) ^f	T_g (°C) ^g	T_{dec} (° C) ^h
PU2K_1-2	— ⁱ	0	—	0	—	0	-59	282
	93, 118 ^j	4.2	—	0	128	4.7		
PU2K_1-3	—	0	—	0	—	0	-58	284
	102, 123 ^j	5.7	—	0	131	5.7		
PU2K_1-4	—	0	—	0	—	0	-58	285
	105, 120 ^j	6.7	—	0	129	6.7		
PU3K_1-2	-28	4.7	-34	10.0	35	21.5	-63	280
	116	3.5	—	0	131	3.7		
PU3K_1-3	-8	1.5	-31	3.0	37	9.8	-63	286
	98, 121 ^j	4.1	—	0	130	4.0		
PU3K_1-4	—	0	-31	0.2	34	2.1	-62	292
	101, 119 ^j	5.3	—	0	129	5.3		

Tabla 5.2. Propiedades térmicas de los PUR PCL-POSS. Para los PUR 3K se observan dos picos T_m con sus respectivas entalpías de fusión asociadas. El incremento en la concentración de POSS impacta la T_{dec} de los PUR haciéndolos más estables. Este hecho es cierto para ambas series ^{a,b} Temperatura (a) y calor (entalpía) (b) de cristalización en fundido durante la corrida de enfriamiento de DSC a -10 °C/min (arriba: fase PCL, abajo: fase POSS) ^{c,d} Temperatura (c) y calor (d) de cristalización en frío durante el segundo barrido de calentamiento de DSC a 10 °C/min (arriba: fase PCLm abajo: fase POSS). ^{e,f} Temperatura (e) y calor (entalpía) (f) de fusión durante el segundo barrido de calentamiento de DSC at 10 °C/min (arriba: fase PCL abajo: fase POSS). ^g Temperatura de transición vítra durante el segudno barrido de calentamiento de DSC a 10 °C/min (arriba: fase PCL, abajo: fase POSS). ^h Onset de la temperature de degradación determinada por TGA. ⁱ No se observa. ^j Se observaron dos picos exotérmicos.

Los PUR sintetizados tienen dos componentes cristalizables: PCL and POSS^{5,6,7} cada uno con su propia temperatura de cristalización y ambas separadas por aproximadamente 80 °C. Debido a que ambos están enlazados covalentemente, es altamente probable que su cristalización esté mutuamente influenciada. Más aún, conforme la concentración de POSS se incrementó (y por ende, la longitud de los bloques de POSS), era presumible que la cristalización de PCL ocurriría bajo un ambiente nanoconfinado más restrictivo.

El monómero de POSSdiol utilizado fue copolimerizado en solución con otros monómeros a una temperatura menor a la T_m de los cristales de POSS, cuyo valor determinado por DSC fue de 153.3°C. Por lo tanto, es factible que algunas moléculas de POSS permanecieran en agregados cristalinos (clusters) durante la reacción, mientras que otros tantos estarían sometidos a factores de solubilidad y se encontrarían dispersos en el disolvente, entrando así a la mezcla reaccionante y eventualmente incorporándose a la naciente cadena polimérica. Es entonces presumible que los PUR sintetizados contendrán segmentos de POSS segregados en clusters cristalinos.

La estructura cristalina de POSS y el hecho de que la reacción de polimerización se haya llevado a cabo por debajo de la temperatura de fusión de sus cristales, nos lleva a investigar los procesos de ordenamiento molecular inducidos térmicamente, sean éstos procesos se lleven a cabo por de bajo y por arriba de $T_{m,POSS}$.

Capítulo 5, Parte I I: Análisis Posterior al Tratamiento Térmico de las Muestras

Ciclos térmicos a $T < T_{m,POSS}$

El protocolo seguido para el primer experimento consta de llevar a cabo 3 ciclos consecutivos de calentamiento/enfriamiento: de -20°C a 140°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, manteniéndolo isotérmicamente por 3 min. Las trazas de DSC para los PUR2K y 3K se muestran en la **Figura 5.3(a, b)**. La serie PUR_2K exhibe únicamente una endoterma al rededor de 127°C indistintamente de la composición del comonomero, lo que se asocia a la temperatura de fundido de los cristales de POSS (lo que más tarde se confirma por difracción de rayos X, ver discusión más adelante). Nótese que ésta temperatura de fundido se encuentra 30°C por debajo de la temperatura de fundido del comonomero de POSSdiol, debido a que los grupos POSS covalentemente unidos al PUR podrían formar cristalitas relativamente pequeños comparados con los clusters moleculares de POSS.

Por otro lado, las trazas de DSC de los PUR de la serie 3K muestran dos endotermas, una a ca. 35°C , estos son 10°C por debajo de la temperatura de fusión de la fracción cristalina de PCLdiol reportada ($T_m = 45^{\circ}\text{C}$)^{8,9} y un segundo pico ca. 126°C asociado a cristalitas de POSS. Es claro que ninguna de las dos señales se corresponde a regiones cristalinas netamente de PCLdiol o POSSdiol, lo cual sugiere cristalización mixta y competitiva para ambos comonomeros. Según el trabajo de Seymour y Cooper¹⁰, el templado de muestras de PUR promueve el ordenamiento en el corto y largo alcance en los dominios duros. En esta investigación, el tratamiento térmico cíclico en las muestras tuvo poco impacto en el ordenamiento molecular traducido en mayor cristalinidad, tal y como se evidencia en los valores de Entalpía de fundido, ΔH_m , los cuales permanecieron prácticamente constantes durante todos los ciclos. Sin embargo es importante notal que los valores de las entalpías para

el primer y segundo picos endotérmicos (PCL y POSS respectivamente) varían inversamente conforme el contenido de POSS se incrementa (3K_1225, 3K_1326 and 3K_1427). Los valores promedio de ΔH_m que se encuentran reportados en la **Tabla 5.1**.

Estos resultados muestran la existencia de un sistema que presenta segregación de fases en el cual dos dominios cristalinos están presentes pero corridas sus señales hacia más bajas temperaturas. Este fenómeno puede ser atribuible a un proceso de plastificación inducido por pequeños agregados de POSS^{11,12}.

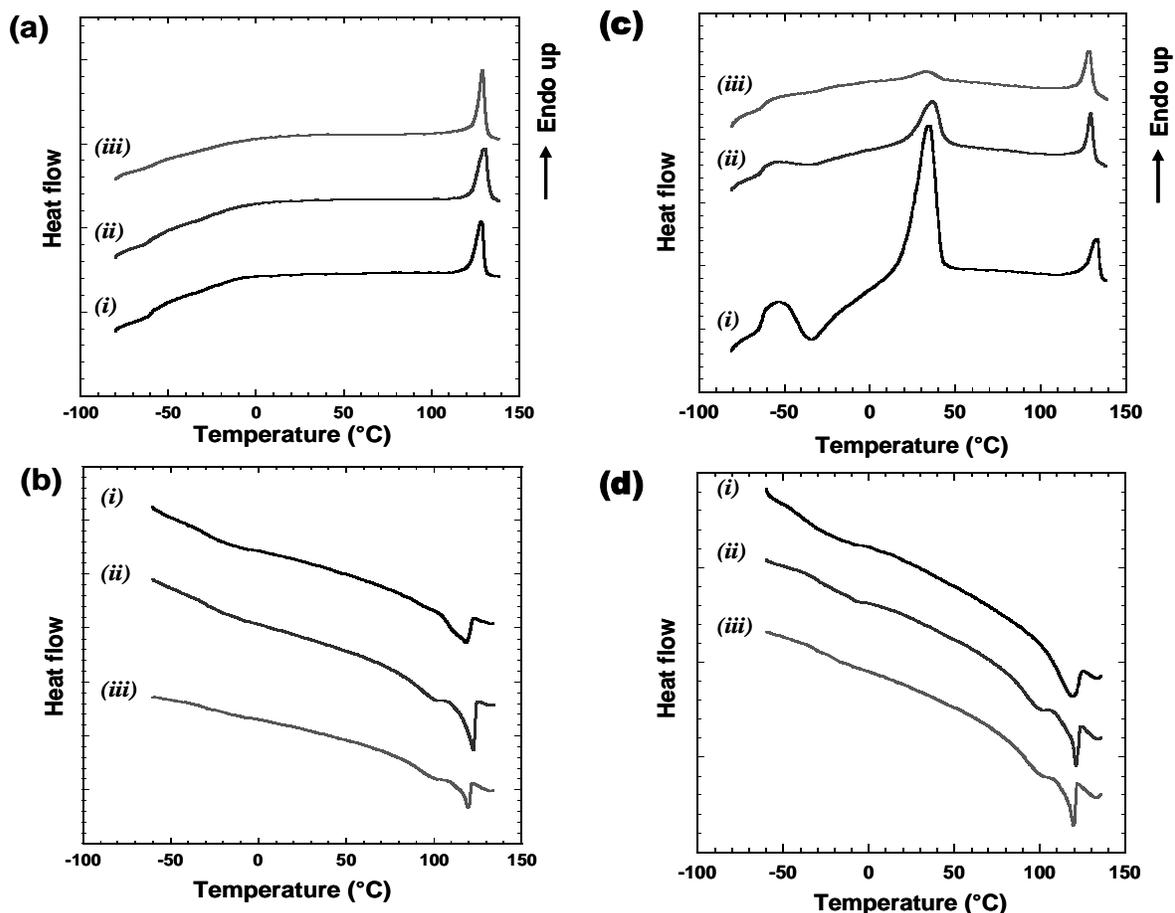


Figura 5.3. Termogramas de las series 2K y 3K. (a) y (b) calentamiento/enfriamiento PU2K, (c) y (d) calentamiento/enfriamiento PU3K obtenidos por DSC. (i) 1-2, (ii) 1-3, (iii) 1-4.

Los resultados de DSC fueron correlacionados con la estructura cristalina del PUR obtenida a partir de rayos X: WAXS y SAXS. Las trazas radiales acimutalmente promediadas de los PUR ciclados térmicamente dos veces se muestran en la **Figura 5.4**. El patrón de WAXS en 2D (fotografía insertada) corresponde a PUR2K_1-2, y es típico de un patrón Debye-Scherrer de un polímero semicristalino sin orientación preferencial. El patrón exhibe reflexiones cristalinas internas y un halo exterior amorfo. La intensidad entorno a la acimutal es uniforme indicando que la muestra es isotrópica y esto es válido para toda la serie 2K. El estudio de las señales obtenidas indica que las reflexiones cristalinas de menor ángulo se corresponden a una estructura romboédrica característica de POSS. Sorprendentemente, no hay evidencia alguna de reflexiones cristalinas para PCL, las cuales deberían estar presentes a $21.4^{\circ}2\theta$, planos 110 correspondiente a una estructura ortorrómbica. Por el contrario, se observa solamente un grueso halo amorfo aproximadamente a $18^{\circ}2\theta$. Estos resultados están de acuerdo con los resultados mostrados en la **Figura 5.3a**, donde se observa una sola endoterma asociada a la fundición de cristales de POSS.

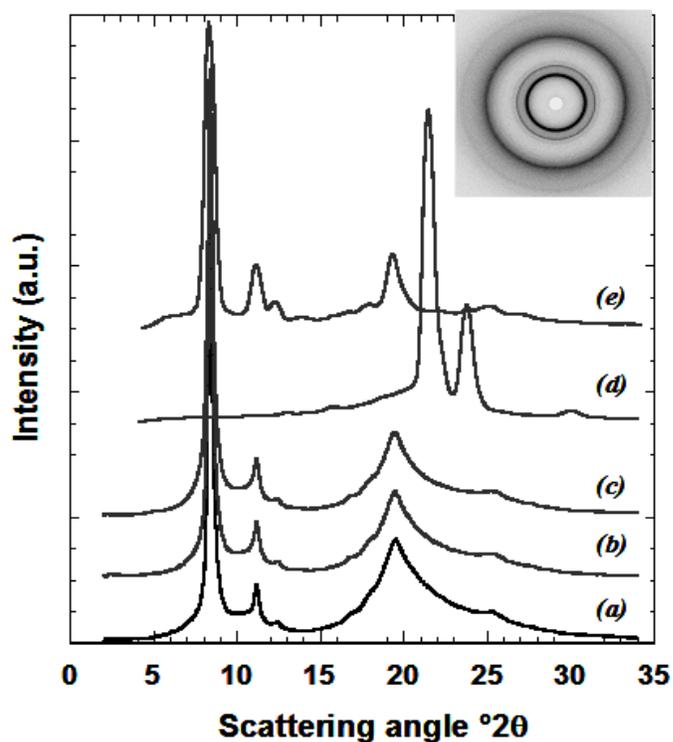


Figura 5.4. Trazas de intensidad de WAXS para las muestras PUR2K: (a) 1-2, (b) 1-3, y (c) 1-4. Trazas de intensidad de WAXS correspondientes a PCLdiol(d) y (e) POSSdiol se muestran para claridad. La imagen insertada muestra el patrón de WAXS para la muestra PUR3K_1225. radiación $\text{CuK}\alpha$.

La nanoestructura de la serie 2K fue investigada por difracción de rayos X en ángulo pequeño (SAXS). Los patrones de difracción para los PUR de la serie 2 K se muestran en la **Figura 5.4**. Estos exhiben difracción débil y ancha de manera discreta, indicando que existe un orden de largo alcance. Lo dicho puede apreciarse fácilmente a partir de las trazas de intensidad acimutalmente promediadas de la **Figura 5.5**. El ordenamiento de largo alcance asociado a los agregados de POSS forma estructuras lamelares. Para la muestra PUR2K_1-2 la máxima intensidad se observa a $q = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ y 0.125 \AA^{-1} , lo que corresponde a los periodos (d) 108 \AA y 50 \AA . Estos se consideran primer y segundo orden de difracción y ésta escala corresponden a un arreglo lamelar a escala nanométrica¹³. Basados en los resultados de DSC y WAXS, se cree que esta nanofase lamelar corresponde a agregados

cristalinos de POSS. Esta morfología es típica de copolímeros de bloque simétricos tipo A-B.

Para una composición más asimétrica como lo es el caso del PUR2K_1-3 las máximas de intensidad se observan a $q= 0.052 \text{ \AA}^{-1}$ y 107 \AA^{-1} , que corresponden a $d= 120 \text{ \AA}$ y 60 \AA . La posición de los picos es de primer y segundo orden. Estos órdenes son, de nueva cuenta, consistentes para un arreglo lamelar nanoestructurado para POSS. Por último, para el PUR2K_1-4 el ordenamiento de largo alcance ha crecido enormemente, teniendo un máximo de intensidad de orden uno a $q = 0.046 \text{ \AA}^{-1}$ que corresponde a $d= 136 \text{ \AA}$. Más aún, las trazas de intensidad obtenidas por corrección de Lawrence, exhibe aún más máximos de difracción a $q= 0.082 \text{ \AA}^{-1}$, 0.120 \AA^{-1} y 0.165 \AA^{-1} correspondiendo a $d = 76 \text{ \AA}$, 52 \AA y 38 \AA . Las posiciones del segundo pico de máxima relativo a la reflexión de primer orden (136 \AA) sigue el orden: $3^{1/2}$, $7^{1/2}$ y $13^{1/2}$. Este escalamiento corresponde a su vez a una nanofase cúbica¹³. La nanofase cúbica compuesta por agregados cristalinos de POSS ha sido reportada previamente para redes altamente simétricas de polímeros compuestos PCL-POSS¹⁴.

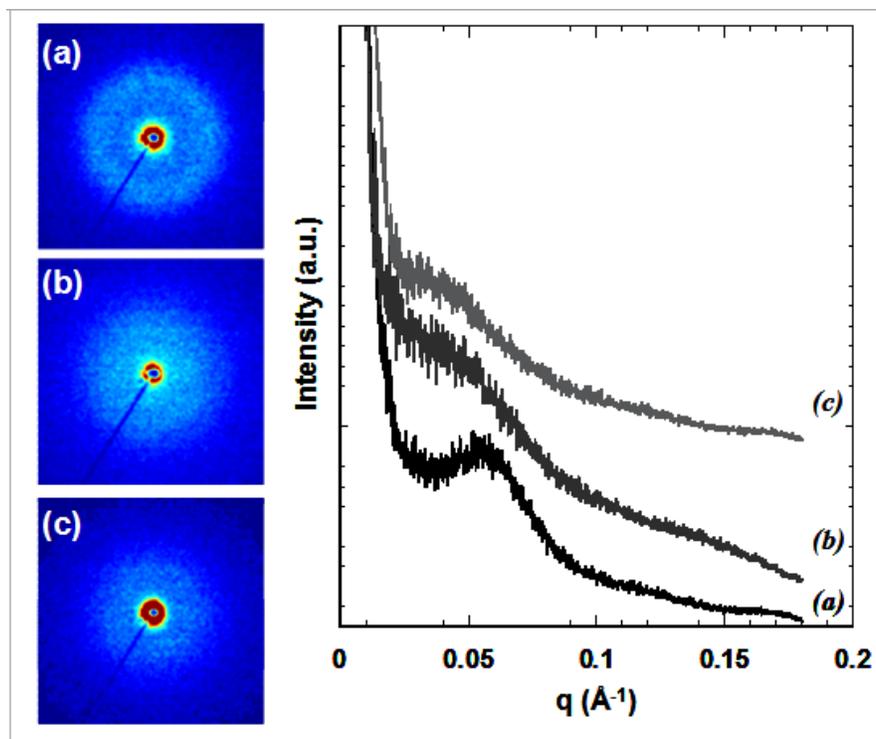


Figura 5.5. Patrones de difracción en ángulo pequeño y trazas de intensidad acimutalmente promediadas para la serie PUR2K cuya composición de monómero es: (a) 1-2, (b) 1-3 y (c) 1-4. Radiación Cu $K\alpha$.

La nanoestructura de la serie PUR3K también fue analizada. La **Figura 5.6** muestra los promedios de las trazas de intensidad acimutalmente promediadas de WAXS. El análisis de WAXS en 2D (figura insertada) corresponde a la muestra PUR3K_1-2. En este caso el patrón exhibe reflexiones cristalinas concéntricas que corresponden a dos fases cristalinas coexistentes, POSS y PCL. La presencia de cristales de PCL es consistente con la doble endoterma observada en DSC (ver **Figura 5.3b**). Estos resultados muestran que mientras la concentración de POSS se incrementa, la cristalinidad de PCL se suprime paulatinamente (ver **Figura 5.3b**, traza iii). De nueva cuenta, los resultados son consistentes con la gradual reducción del pico endotérmico asociado a la región cristalina de PCL, lo que sugiere que la cristalización de POSS opaca la cristalización de PCL conforme la concentración de POSS en la muestra aumenta. El comportamiento de las muestras de ésta serie es sustancialmente distinto al de aquellas de la serie 2K,

y se sugiere que éste cambio es atribuible al mayor peso molecular de PCL. PCL cristaliza mediante plegamientos de cadena, lo que significa que PCLdiol de bajo peso molecular no podrá plegarse y formar regiones cristalinas.

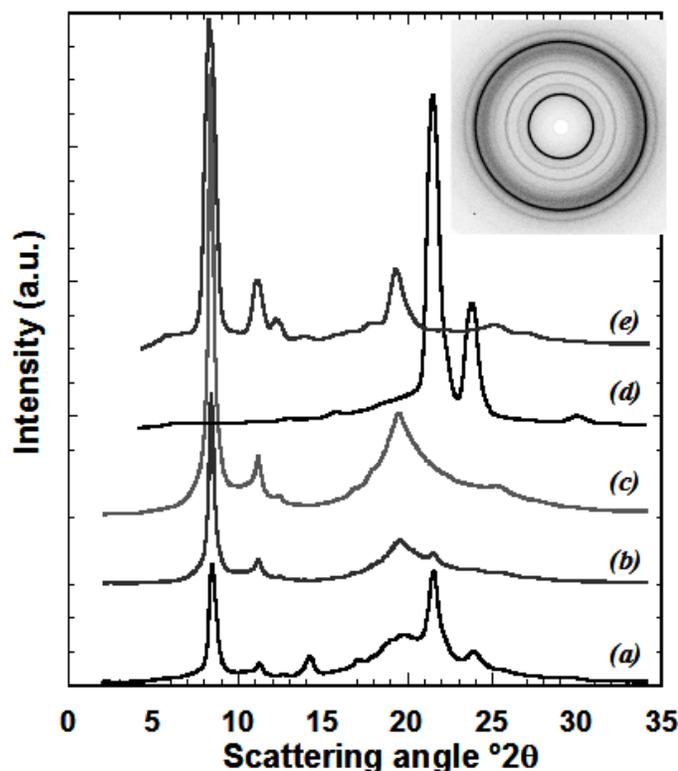


Figura 5.6 Trazas de intensidad de WAXS para las muestras PUR3K: (a) 1-2, (b) 1-3, y (c) 1-4. Trazas de intensidad de WAXS correspondientes PCLdiol (d) y POSSdiol (e) se muestran para claridad. . Radiación $\text{CuK}\alpha$.

La nanoestructura de la serie 3K fue analizada por SAXS y los resultados se muestran en la **Figura 5.7** muestra los patrones de SAXS y las trazas de intensidad acimutalmente promediadas para las muestras de la serie de PUR3K. Estos patrones exhiben máximos discretos de difracción que indican la existencia de una estructura ordenada de largo alcance. Las trazas de intensidad acimutalmente promediadas correspondientes a PU3K_1-2 a 1-4 se muestran como (a), (b) y (c) respectivamente. El orden de las nanoestructuras se resolvió fácilmente mediante corrección de Lorentz. Para

la muestras 3K_1-2 se observan 3 máximos picos de difracción a $q = 0.0409 \text{ \AA}^{-1}$, 0.083 \AA^{-1} y 0.120 \AA^{-1} corresponde a los periodos $d = 153 \text{ \AA}$, 76 \AA y 52 \AA . Estos periodos se consideran de primer, segundo y tercer orden, cuyos escalamientos corresponden a una nanofase lamelar. Los resultados de DSC (Figura 5.3) muestran que el pico endotérmico de PCL es mucho más intensa que la de POSS, por lo que se sugiere que ésta nanofase lamelar corresponde a la estructura cristalina de PCL.

Los resultado de PU3K_1-3 (**Figura 5.7 traza b**) mostró máximas de difracción a $q = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$, 0.119 \AA^{-1} y 0.165 \AA^{-1} correspondientes a los periodos $d = 177 \text{ \AA}$, 53 \AA y 38 \AA . Las posiciones de los máximos de intensidad de segundo orden relativos a la reflexión de primer orden (177 \AA) sigue el escalamiento $12^{1/2}$ y $20^{1/2}$, que corresponde a su vez a una nanofase hexagonal cilíndrica.

Finalmente, para PU3K_1-4 (**Figura 5.7 traza c**) se observan trazas que indican una estructura nanoordenada de largo alcance con máximas de difracción a $q = 0.0468 \text{ \AA}^{-1}$, 0.108 \AA^{-1} y 0.166 \AA^{-1} que corresponden a $d = 134 \text{ \AA}$, 58 \AA y 38 \AA . Las posiciones de las máximas de intensidad de segundo orden relativas a la reflexión de primer orden (134 \AA) siguen el escalamiento $5^{1/2}$ y $12^{1/2}$ que a su vez corresponde a una nanofase hexagonal cilíndrica⁶. Nótese que WAXS (**Figura 5.6, traza c**) muestra no evidencia de fase cristalina de PCL, no así el análisis de DSC (**Figura 5.3, traza iii**) que muestra una endoterma de fundido asociada a PCL. Esta endoterma está mucho más suprimida si se compara con las otras dos muestras de la serie 3K con un contenido de POSS mucho menor. Por lo tanto, parece suficiente decir que POSS domina la nanofase para esta muestra en particular, limitando la habilidad de PCL para cristalizar.

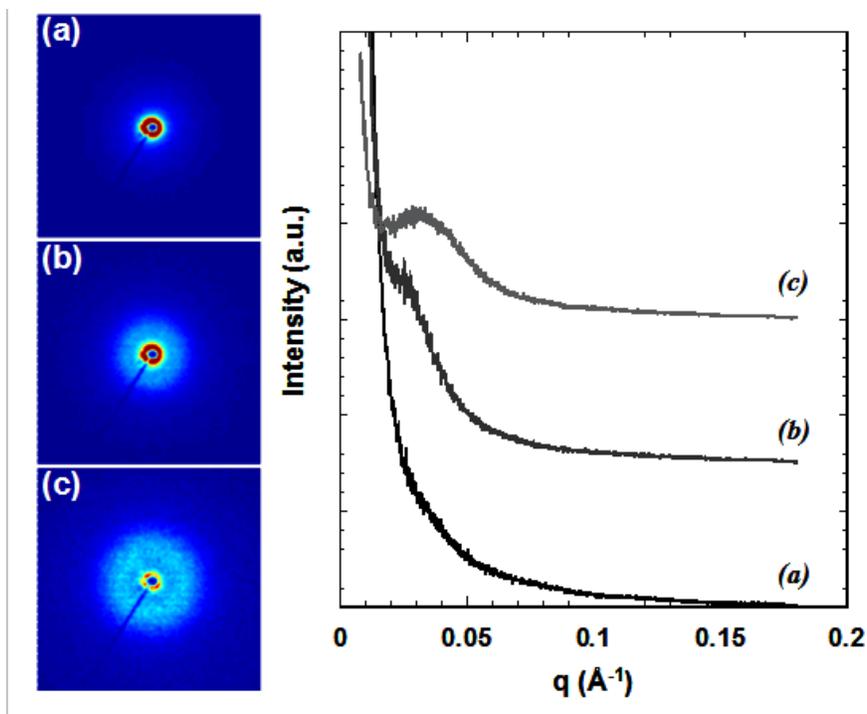
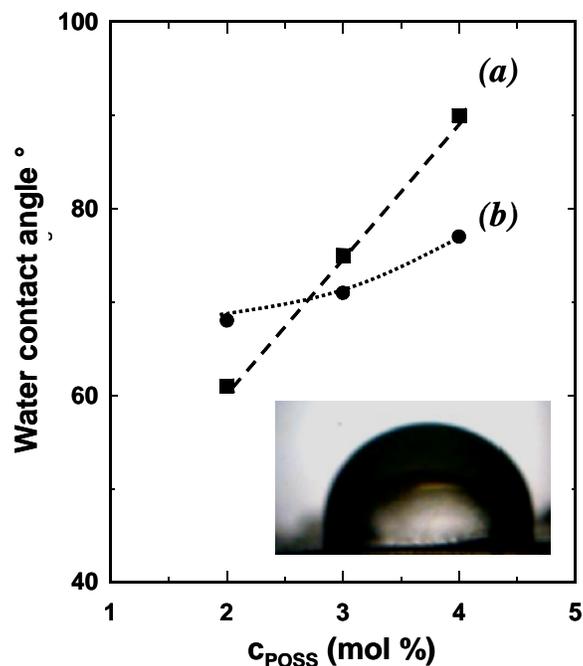


Figura 5.7. Patrones de difracción de rayos X en ángulo pequeño y trazas de intensidad acimutalmente promediadas para la serie PUR3K, con composición de monómero: (a) 1-2, (b) 1-3 y (c) 1-4. Radiación $\text{Cu K}\alpha$.

El incremento en la concentración de POSS se refleja en un incremento en las propiedades de bulto en la hidrofobicidad de la superficie, tal y como experimentos de ángulo de contacto lo demuestran. La **Gráfica 5.1** describe los resultados para ambas series en función de la concentración de POSS. El ángulo de contacto se incrementó más rápidamente para la serie 2K dado que solamente POSS forma agregados cristalinos. Por otro lado, la serie 3K exhibe la coexistencia de PCL y POSS en nanodominios cristalinos. Por lo tanto, el valor de ángulo de contacto sugiere que la nanofase de POSS permea a través del material, dando como resultado un carácter hidrofóbico. Mientras que en la serie 2K los agregados de POSS dominan la morfología, es en la serie 3K que los cristales de POSS y de PCL los que coexisten y compiten a micro y nanoescala.



Gráfica 5.1. Medición del ángulo de contacto como función de la concentración de POSS para (a) serie PU2K y (b) serie PU3K. La foto insertada corresponde a una gota de agua sobre la superficie de la muestra PU2K_1-4.

Tratamiento térmico por arriba de $T_{m,POSS}$

Dada la reversibilidad térmica del puente uretano, el equilibrio de la reacción en la dirección de los reactivos ($R-NCO + HO-R' \leftrightarrow R-NHCOO-R'$), está gobernada enteramente por la temperatura a la cual se encuentra el material. La ecuación de energía libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, indica que la formación del enlace domina a bajas temperaturas, mientras que la disociación ocurre a altas temperaturas. Es solo razonable considerar que en una región intermedia de temperatura, el enlace uretano puede experimentar un equilibrio dinámico entre su formación y su disociación. Para los compuestos de bajo peso molecular como los descritos anteriormente^{3,4} las moléculas disociadas son tan pequeñas que se volatilizan, lo que hace difícil la reformación del enlace con otra sección de la cadena. Por otro lado, se sabe que para materiales poliméricos tales como recubrimientos y pinturas, las

reacciones de curado que involucran la formación de puentes uretano en el bulto, puede ser llevadas a cabo a altas temperaturas, típicamente 150–220 °C,⁴ lo que significa que el equilibrio de la reacción reversible se va hacia la formación del aducto, comparado con compuestos de bajo peso molecular debido a los grupos funcionales incorporados en las cadenas poliméricas. En esos sistemas poliméricos, las temperaturas mayores a la temperatura de curado muy probablemente induce el rompimiento no solo de los puentes uretano, sino que degrada otras secciones del esqueleto hidrocarbonado, por lo que la oportunidad de observar el equilibrio dinámico de estos enlaces, es casi nula.

Por lo que concierne a esta investigación, los PUR sintetizados, se asume y espera que exista el equilibrio dinámico descrito en el párrafo anterior, debido a la estabilidad térmica conferida al PUR por la óde POSS así como la natural tendencia de éste para sublimarse y debido a que las muestras están sometidas a temperaturas dentro del rango en el que se presenta dicho fenómeno dinámico y bajo un flujo de nitrógeno. Si ésta hipótesis es correcta, y la desconexión/reconexión reversible efectivamente induce intercambios moleculares entre segmentos de PCL y unidades de POSS, habría por consecuencia rearreglos en la estructura y secuencia a lo largo de las cadenas poliméricas. Para examinar ésta hipótesis, las series PUR2 y 3K fueron sometidas a 8 ciclos térmicos de hasta 180°C y las propiedades térmicas así como las estructuras cristalinas fueron evaluadas y comparadas con los resultados obtenidos de los tratamientos térmicos hasta 140°C (descritos en la sección anterior). La temperatura de 180°C está bastante cercana a la región en la cual los puentes uretano comienzan a disociarse y sin embargo es mucho menor a aquella en la que la sublimación de POSS comienza a suceder. Por lo anterior, es válido asumir la alta probabilidad de que las cadenas poliméricas de estos PUR experimenten un comportamiento recombinante.

Las muestras fueron calentadas hasta 180 °C a 10 °C/min, y enfriadas a -20 °C a razón de -5 °C/min. Este protocolo se siguió para todos los experimentos. La **Figura 5.8** muestra los termogramas de

calentamiento/enfriamiento obtenidas de la serie 2K. La excelente reproducibilidad de las transiciones de fase observadas se mantuvo a lo largo de todos los ciclos, lo que es indicativo de una misma microestructura que se mantuvo sin cambios. Esto sugiere además que no hubo (o fue despreciable) degradación térmica de puentes uretano y por consecuencia, no hubo modificación en la secuencia.

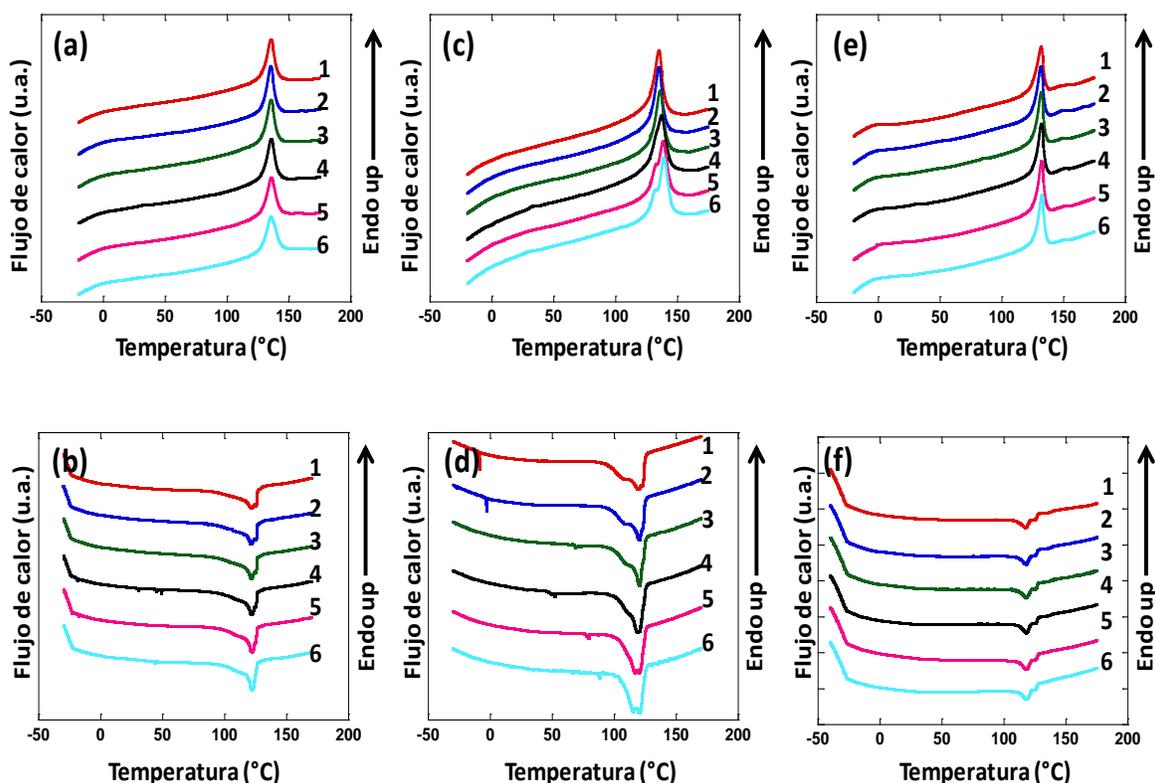


Figura 5.8. Termogramas de calentamiento/enfriamiento de la serie PUR2K. (a), (c), (e) corresponden a los ciclos de calentamiento y (b), (d), (f) corresponden a los ciclos de enfriamiento de 1-2, 1-3 y 1-4 respectivamente

La **Figura 5.9** se obtuvo después de ciclar 5 veces muestras de la serie 3K. Los resultados muestran que los ciclos de calentamiento (hasta 180°C) y su posterior enfriamiento, inducen una serie de cambios estructurales en la fase cristalina, y a su vez, la aparición de una tercera endoterma aproximadamente 10°C por arriba del pico endotérmico originalmente

asignado a POSSdiol. La tendencia es válida para todas las muestras y es altamente reproducible. Para polímeros semicristalinos con morfología lamelar tal como PCL, Cooper et al. Reportaron el surgimiento de una endoterma en la región de alta temperatura (ca. 180°C), junto con una endoterma que se mantiene constante a baja temperatura (ca. 30°C para PCL) evolucionando lentamente haciéndose más angosta en cada ciclo. Estos resultados muestran primeramente, el angostamiento del pico endotérmico a baja temperatura y conforme se repiten los ciclos, se observa la aparición de una tercera. Para abordar la posible situación en la que el material estuviera degradándose, el peso molecular de las muestras fue medido por GPC después de los ciclos térmicos. Para la muestra PU3K_1-3, el peso molecular para la muestra “cruda” (sin tratamiento térmico) era de $\bar{M}_n = 53,000$ g/mol con un índice de polidispersidad (IPD) $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.2$. Después de haber sido sometida a ciclos de hasta 140 °C, 160 °C, y 180 °C, GPC mostró $\bar{M}_n = 57,000$ g/mol, 45,000 g/mol, and 47,000 g/mol, respectivamente, con IPD de 1.1, 1.1, and 1.2. Por lo anterior se puede asumir que las muestras mantienen estabilidad química a lo largo del experimento.

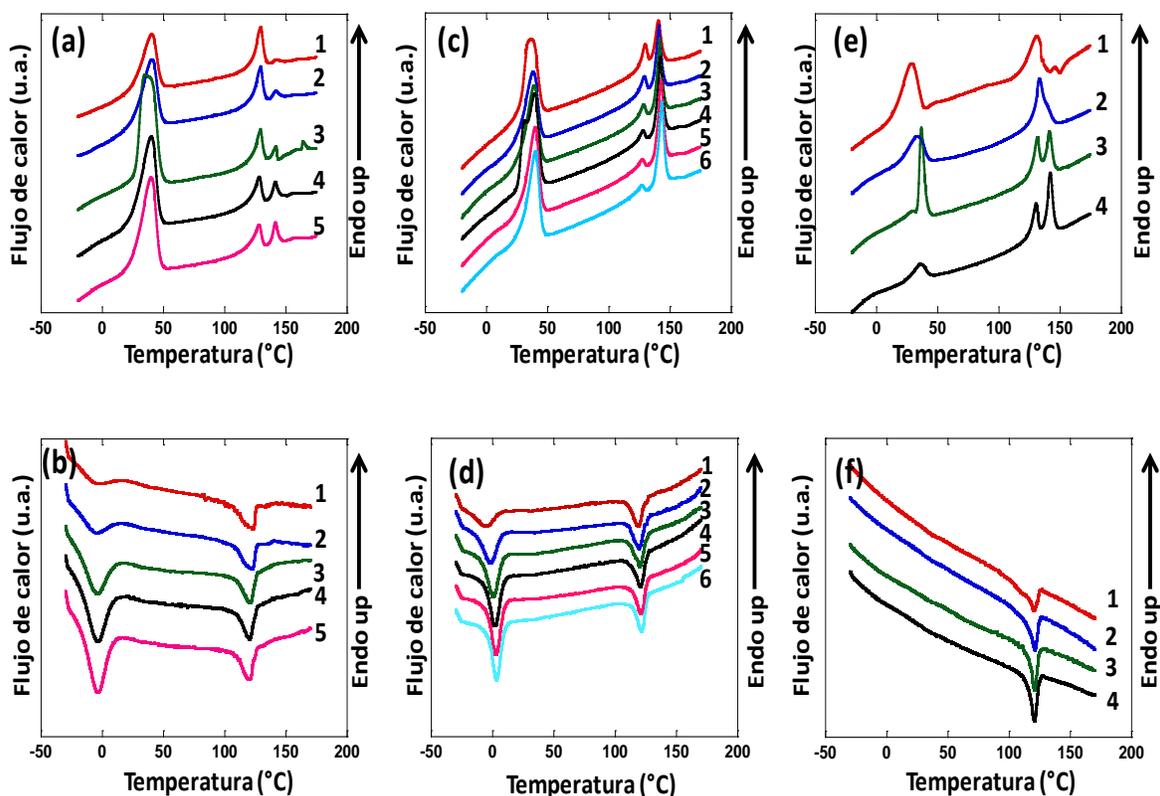


Figura 5.9. Termogramas de calentamiento (a), (c), (e) / enfriamiento (b), (d), (f) de la serie PUR3K; muestras 1-2, 1-3 y 1-4 respectivamente

Más aún, para tener la certeza de que los ciclos térmicos no están degradando el material, se llevaron a cabo análisis de FTIR (**Figura 5.10**) para monitorear los cambios en la estructura en función de los tratamientos térmicos. Se observaron señales típicas para PUR segmentados, consistentes con lo reportado anteriormente por Sung y Schneider¹⁵. Los espectros mostraron que no hay degradación térmica y que los ciclos no impactaron de manera alguna la estabilidad química de las muestras. Estos resultados indican que la microestructura de los sistemas 3K cambió en función de los tratamientos térmicos conducidos hasta una temperatura máxima de 180°C y sugieren rearrreglos de cadena térmicamente inducidos. Es razonable considerar que la aparición de la tercera señal endotérmica, que debiera estar asociada a cristalitas de POSS, y el angostamiento de los picos endotérmicos debidas a las fases de PCL y de POSS, se deben primordialmente a la formación de un orden cristalino mucho mayor para ambos componentes, PCL

y POSS. Lo anterior es presumiblemente debido a rearrreglos inter/intramoleculares que resultaron en bloques de PCL y de POSS de mayor tamaño (incluyendo un mayor número de mismas especies dentro de cada bloque, como ...PCL-PCL-PCL... y ...POSS-POSS-POSS-POSS-POSS...) a lo largo y ancho de toda la matriz polimérica. La diferencia en la influencia que tienen los ciclos térmicos en las series PUR2K y 3K puede ser atribuída a la diferencia en estabilidad térmica de una y otra. La serie PUR3K posee segmentos de PCL de mayor longitud pero también una menor densidad de POSS a nivel local a lo largo de una cadena de polímero, por lo que le permite tener mayor movilidad de cadenas que la serie PUR2K. Esto impacta los valores de la T_g , los cuales son menores en la serie 3K comparadas con los de la serie 2K. (Tabla 5.1). La serie PUR3K es por tanto más sensible al cambio en las condiciones de equilibrio, que son críticos para la disociación de los puentes uretano.

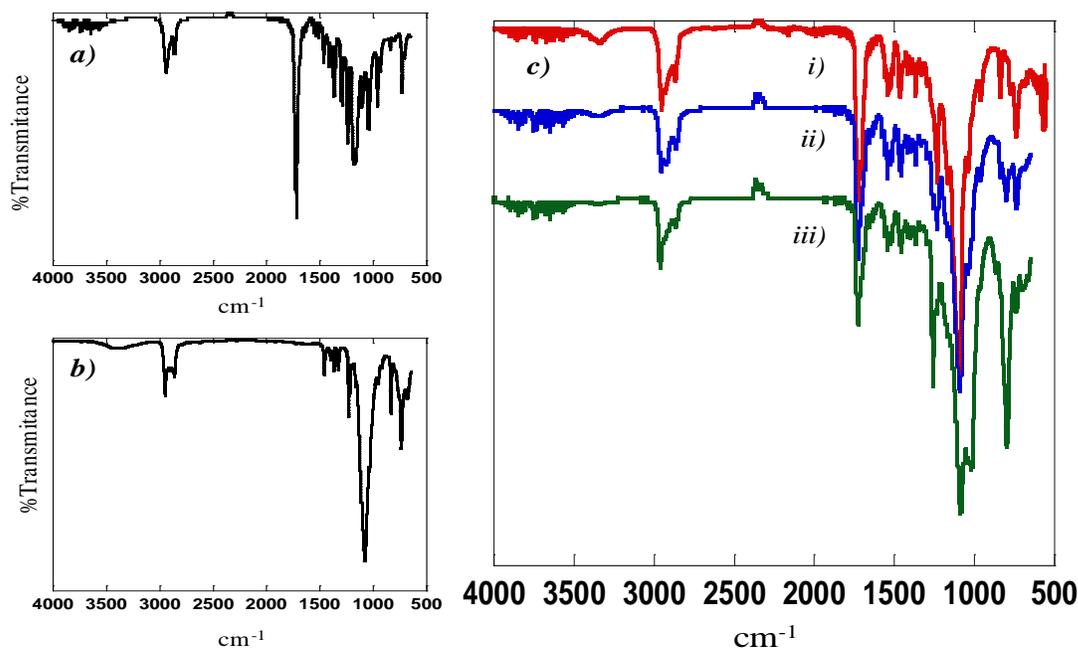


Figura 5.10 FTIR de las materias primas: **a)** PCLdiol 3K, **b)** POSSdiol y **c)** PU3K_1225 con (i)1, (ii) 3 y (iii) 5 ciclos térmicos.

Los resultados de DSC de la serie PUR3K, particularmente los de las muestras 1-2 y 1-3, mostraron que la endoterma asociada a la fusión de PCL se volvió más pronunciada después de cada ciclo térmico. Estos resultados sugieren fuertemente la eliminación de defectos en la red cristalina de PCL después de cada proceso de recristalización. Este hecho fue confirmado por los resultados obtenidos del análisis de rayos X en ángulo grande (WAXS) los cuales se muestran en la **Figura 5.11**, y son discutidos con más detalle a continuación.

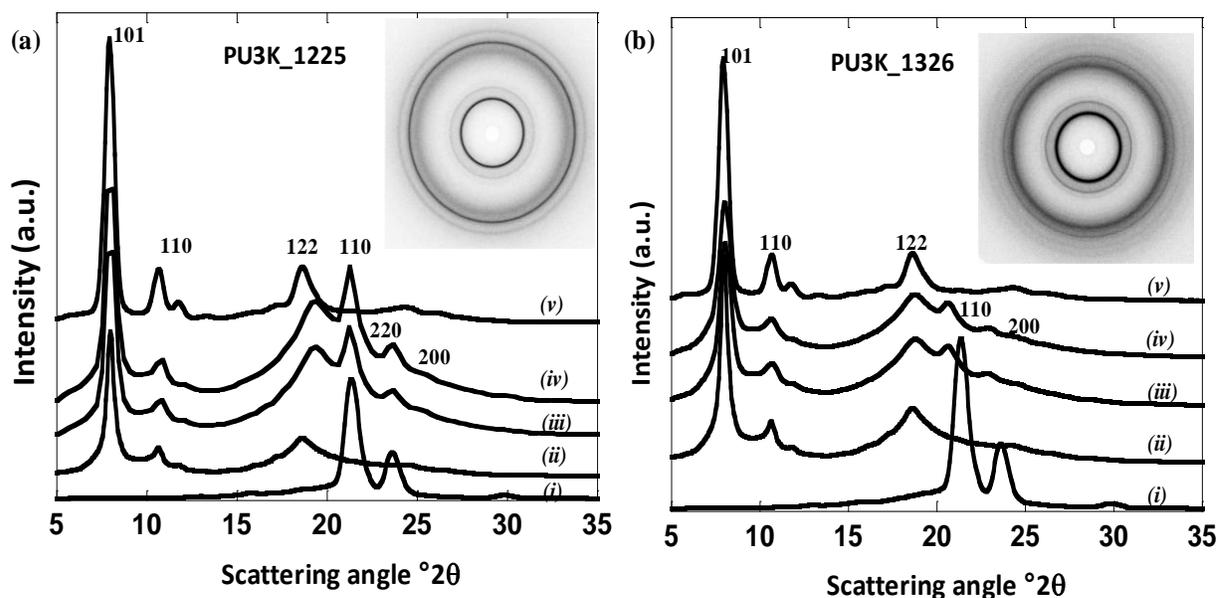


Figure 5.11. Trazas de intensidad de WAXS de (i) PCL 3000g/mol, para las muestras de PU3K1-2 (a) y 1-3 (b) después de (ii) 1, (iii) 3, y (iv) 5 ciclos térmicos. La traza de intensidad para POSS se muestra en (v). Radiación $\text{CuK}\alpha$.

La micro y nanoestructura de la serie PU3K fue investigada por difracción de ángulo pequeño y ángulo grande respectivamente. La **Figura 5.11a** muestra las trazas de intensidad acimutalmente promediadas de la muestra 3K_1-2. Las trazas de WAXS de (a) PCL-diol (3,000 g/mol) y (e) POSS-diol se incluyeron para fines comparativos. La intensidades se obtuvieron después de (ii) 1, (iii) 3 y (iv) 5 ciclos térmicos. La traza (i) muestra la señal debida a PCL-diol: las reflexiones cristalinas observadas

están a $2\theta = 21.4^\circ$ y 23.66° ($d = 4.15 \text{ \AA}$ y 3.76 \AA , respectivamente), correspondiendo éstas a los planos (110) y (200) de la red cristalina de un sistema ortorómbico.¹⁴ Por su parte, la traza de POSS(v) muestra tres reflexiones intensas a $2\theta = 7.9^\circ$, 10.6° , y 18.6° ($d = 11.2 \text{ \AA}$, 8.3 \AA , y 4.8 \AA , respectivamente) que corresponden a una celda unitaria rombohedral.³⁷ Sorprendentemente, estos resultados muestran que el tratamiento térmico indujo la cristalización de PCL (trazas iii y iv); se indujo la coexistencia de dos fases cristalinas, la de POSS y la de PCL. Este fenómeno de coexistencia de fases cristalinas ha sido reportada previamente para redes POSS-PCL altamente asimétricas, estudiada y reportada por Alvarado-Tenorio et al.^{14, 16} Más aún, los resultados muestran que la reflexión original debida a POSS a $18.6^\circ 2\theta$ se ha corrido hacia valores de ángulo de dispersión más altos, $19.57^\circ 2\theta$. Este hecho indica que la celda unitaria de POSS se encuentra distorsionada respecto de sus parámetros de celda para adoptar una morfología constreñida debido a la abrumadora cristalización de PCL. Cabe recordar que los resultados obtenidos de SAXS previamente discutidos (sección anterior) habían mostrado que la morfología lamelar de PCL dominaba la nanofase para ésta muestra en lo particular.

Incrementar la concentración de POSS en la serie PU3K arrojó distintas respuestas cuando fueron sometidas a tratamientos térmicos. La **Figura 5.11b** muestra las trazas de intensidad de WAXS acimutalmente promediadas de la muestra PU3K_1-3 tratada térmicamente. Los patrones obtenidos después de (ii) 1, (iii) 5 y (iv) 7 ciclos térmicos y las trazas de intensidad de (i) PCL-diol (3,000 g/mol) y (v) POSS-diol se incluyen para comparación. Existen dos resultados que resultan particularmente interesantes, el primero es que, al igual que en la muestra anterior (3K_1-2), hay una cristalización térmicamente inducida para PCL (reflexiones 110 y 200), y en segundo lugar, sorprendentemente estas reflexiones están corridas ligeramente a ángulos de difracción más pequeños, significando un incremento en las dimensiones de la red cristalina (recordar que el ángulo de difracción y el d -spacing son recíprocos). La debilidad de la señal denota la dificultad que encuentra PCL para cristalizar, y éste hecho correlaciona bien con las endotermas de fundido observadas en DSC (**Figura 5.9c**). Por otra parte y todavía más significativo,

el incremento en el d -spacing sugieren que la red cristalina de PCL se encuentra estresada. Las reflexiones cristalinas de POSS permanecen a valores de 2θ constantes a lo largo de todos los ciclos térmicos, lo que indica que la fase cristalina de POSS predomina en el PUR, tal y como se discutió en la sección previa. (Ver Figuras 5.4b y 5.7b y la correspondiente discusión de resultados).

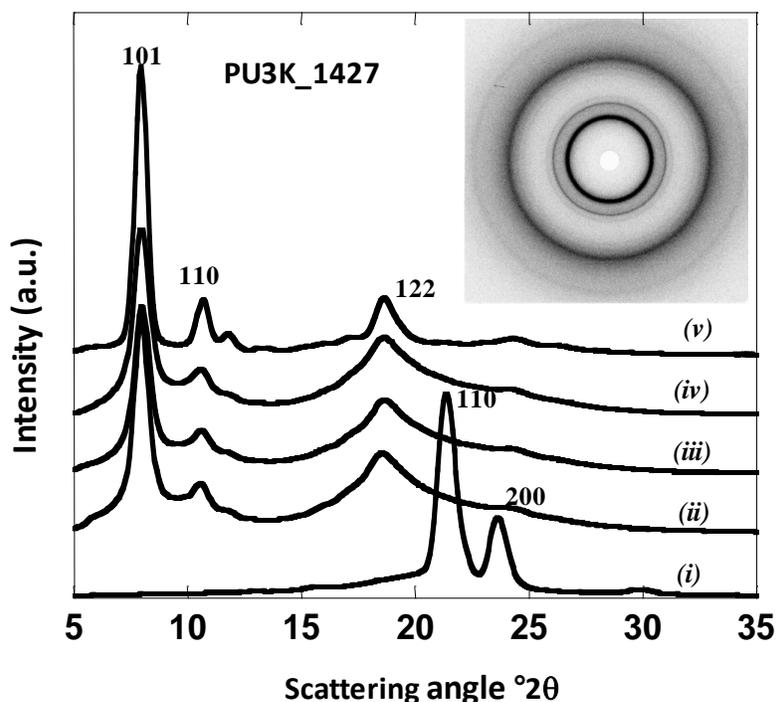


Figura 5.12. Trazas de intensidad de WAXS de (i) PCL 3000g/mol, para la muestra PU3K1-4 (i) después de (ii) 1, (iii) 3, y (iv) 5 ciclos térmicos. La traza de intensidad para POSS se muestra en (v). Radiación $\text{CuK}\alpha$.

Por último, la **Figura 5.12** muestra las trazas de intensidad acimutalmente promediadas de WAXS para las muestras de PU3K_1-4. Los resultados muestran reflexiones cristalinas de POSS, y estas no muestran corrimiento alguno en su posición a 2θ . Más aún, después del 5to ciclo térmico, PCL no muestra señales debidas a su cristalización ya sea por la imposibilidad de hacerlo o por la formación de cristales de tamaño tan pequeño que no permiten la difracción, por lo tanto no son detectables en

rayos X. Las trazas de intensidad para el 1er, 3er y 5to ciclos son idénticas. Los termogramas correspondientes obtenidos por DSC muestran, **Figura 5.9**, sugieren la dificultad que enfrenta PCL para cristalizar en éste ambiente: su endoterma aparece y desaparece como función de los ciclos térmicos.

La cristalización competitiva entre POSS y PCL en los poliuretanos de la serie 3K, se evidencia a lo largo de todos los ciclos de temperatura a los que fueron sometidas las muestras. Ello se logró modificando el contenido de segmentos suaves (CSS) así como la concentración de POSS. Los resultados de WAXS mostrados en las Figuras **5.11 (a y b)** y **5.12** se racionaliza de la siguiente forma: PUR3K_1-2, que posee la menor concentración de POSS, muestra que la reflexión a $2\theta = 18.6^\circ$ se corre a valores de ángulo de difracción mayores de $2\theta = 19.57^\circ$, lo que significa que la celda unitaria de POSS se ha distorsionada porque es la cristalización de PCL la que prevalece y dicta las condiciones de cristalización para POSS. En concordancia, es este sistema el que muestra las reflexiones de PCL más intensas (ver **Figura 5.11a (iii y iv).**)

Para PU3K_1-3, las reflexiones debidas a cristales de POSS se encontraron sin variación, sin embargo, las reflexiones debidas a PCL se encuentran corridas a ángulos más bajo, lo que indica que la celda unitaria está distorsionada con respecto de los parámetros de celda unitaria, presumiblemente debido al arrastre (jalón) que representa la rápida recrystalización de POSS a partir del estado fundido y lo cual restringe el movimiento molecular de PCL limitando su habilidad para plegarse. Por lo tanto, ésta distorsión obedece a las nuevas condiciones de cristalización las cuales ahora están regidas por la cristalización de POSS.

Se aprecia fácilmente en la **Figura 5.11b** que conforme la concentración de POSS aumenta para la muestra PU3K_1-3, el suavizamiento paulatino de las reflexiones cristalinas de PCL (trazas *iii* y *iv*) se hace más evidente; hasta llegar a la muestra PU3K_1-4 (**Figure 5.12**) donde las

reflexiones debidas a PCL se han desvanecido por completo. La tendencia es bastante clara: mientras mayor sea la concentración de POSS presente en la muestra de PUR y las relaciones molares de PCL y NMEDA se mantienen a un valor fijo y constante, entonces la cristalización de POSS se favorece. La **Tabla 5.3** resume los resultados de WAXS. Para la serie PUR3K, el tratamiento térmico promueve el rearrreglo de la estructura a tal grado que estos re-arreglos son totalmente dependientes de las condiciones de calentamiento/enfriamiento. Esto quiere decir, que es posible regular el grado de cristalinidad de estos materiales si se ajustan adecuadamente las condiciones de calentamiento y enfriamiento de los sistemas.

Muestra	CSS%	POSS%	Reflexiones de POSS esperadas (2θ)	Reflexiones de POSS observadas (2θ)	Reflexiones de PCL esperadas (2θ)	Reflexiones de PCL observadas (2θ)
PU3K_1-2	75.34	27.1	18.6	19.57	21.25 23.66	No hay corrimiento
PU3K_1-3	77.74	39.7	18.6	No hay corrimiento	21.25 23.66	20.58 22.91
PU3K_1-4	79.21	45.0	18.6	No hay corrimiento	21.25 23.66	No hay reflexiones de PCL

Tabla 5.3. Resumen de reflexiones esperadas y observadas para los PUR de la serie 3K.

Los patrones de SAXS por su parte, proveen de información concerniente a las relaciones estructurales de escala nanométrica. Para que la nanoestructura de las muestras pueda ser analizada es necesario que posean agregados moleculares ordenados dentro del rango que cubre la difracción a ángulos pequeños, de manera que las dimensiones de la estructura sean del orden de decenas y hasta miles de angstroms. Cuando existe periodicidad en un sistema, aparecen picos de intensidad a partir de un pico de intensidad máxima; éste indica la periodicidad espacial de largo alcance, mientras que el número de picos secundarios al pico principal, indican el grado de perfección o de periodicidad espacial de la nanoestructura. Los patrones de SAXS de la

Figura 5.13 demuestran que POSS y PCL no solo cristalizan de manera conjunta, sino que también lo hacen de manera competitiva (formando agregados a escala nanométrica), y ésta competencia está regulada por las relaciones molares que existan entre ellos. Los resultados muestran que después de cada ciclo térmico, la periodicidad de largo alcance incrementó notablemente (los máximos de intensidad se desplazan hacia valores de q más bajos). En algunos casos el crecimiento de estas fases nano fue más allá del poder de resolución del instrumento. Es importante señalar que el crecimiento de la nanofase cristalina ocurre tanto para las regiones cristalinas de PCL (**Figura 5.13a**) como para los clusters cristalinos de POSS (**Figura 5.13b y 5.13c**). Estos resultados se obtuvieron después de haber ciclado las muestras térmicamente, por lo que un estudio posterior se lleva a cabo actualmente para investigar *in-situ* la influencia que tienen los ciclos térmicos en la micro y nano estructura.

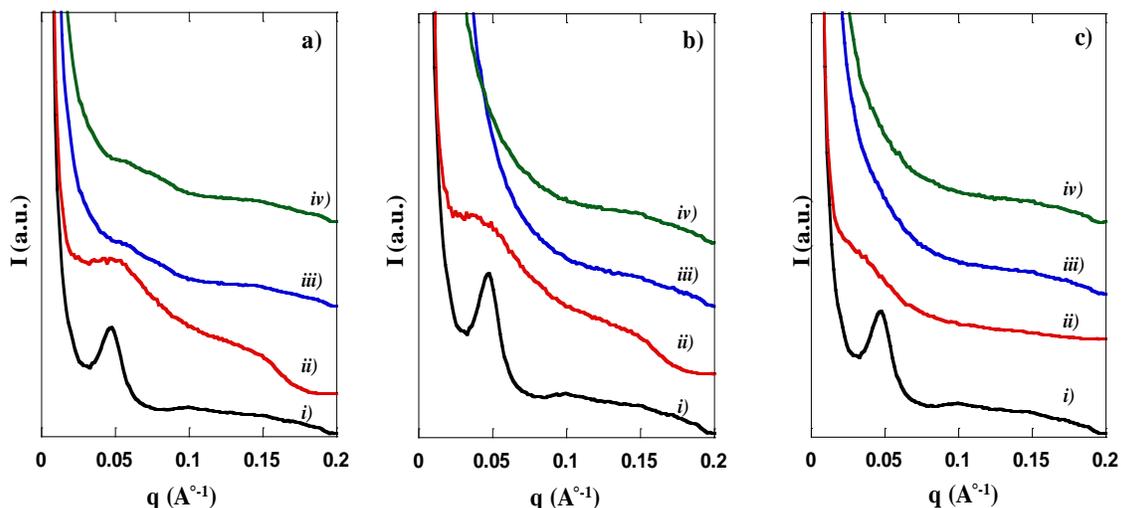
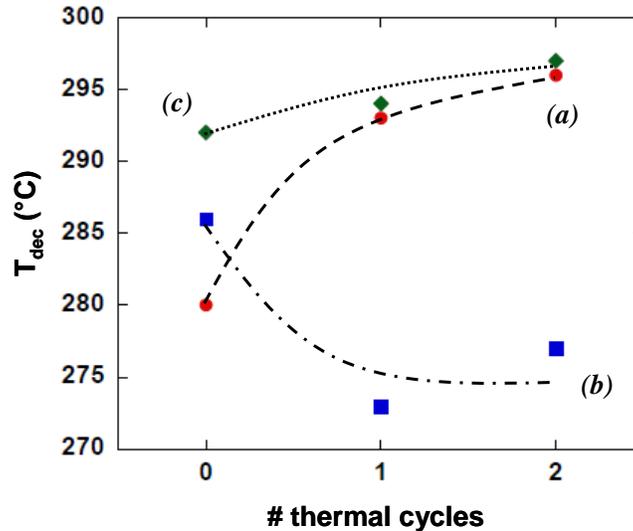


Figure 5.13. Trazas de intensidad de SAXS par a (i) PCL 3000g/mol y las serie PUR3K : (a) 1-2, (b) 1-3 y (c) 1-4 después de (ii) 1, (iii) 3, y (iv) 5 ciclos térmicos. Radiación $\text{CuK}\alpha$.

Cuando a las muestras de las series PU2K y 3K tratadas térmicamente se les analizó de nueva cuenta por TGA, se observó que los ciclos térmicos

tuvieron un impacto en la temperatura de degradación, aumentando los valores de todas las muestras exceptuando la del PU3K_1-3. Los resultados se muestran en la **Gráfica 5.2**. Aún no queda completamente claro el comportamiento anómalo de ésta muestra y las hipótesis que pudieran explicarlo están en vías de ser probadas.

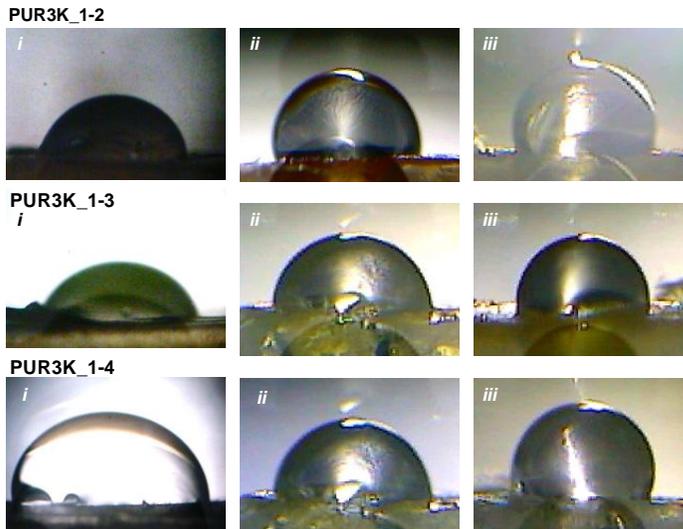


Gráfica 5.2. Temperatura de degradación, T_{dec} , como función del número de ciclos térmicos para la serie PUR3K. La composición del monómero es: (a) 1-2, (b) 1-3 y (c) 1-4.

Finalmente, con el propósito investigar cómo los cambios en nanoestructura de los materiales afectaron las propiedades en el bulto y con el fin de establecer una *correlación estructura-propiedades*, se analizó el comportamiento de la serie 3K mediante la medición de ángulo de contacto, tal y como se hizo para las muestras sin tratamiento térmico en la sección anterior. Los resultados fueron concluyentes, la influencia del grado de cristalinidad alcanzado después de cada ciclo térmico, se reflejó en un incremento en el valor de ángulo de contacto (**Figura 5.14, Tabla contigua 5.4, Gráfica 5.3**). Rayos X había mostrado ya que los ciclos térmicos hasta 180°C indujeron un crecimiento de los nanodominios cristalinos -siendo POSS el nanodominio predominante- era razonable asumir que éstos nanodominios permean a través de la superficie y que al incrementarse el

número de nanodominos después de cada ciclo térmico, el valor del ángulo de contacto de una gota de agua se incrementaría; de ahí el carácter marcadamente hidrofóbico que al final de los ciclos, presentaron las muestras de ésta serie en su superficie.

Figura 5.14



Gráfica 5.3

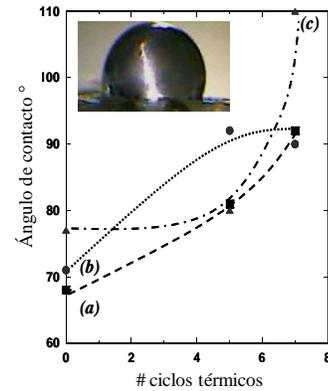


Tabla 5.4

Muestra	1 ciclo (i)	5 ciclos (ii)	7 ciclos (iii)
PU3K_1-2	68°	81°	92°
PU3K_1-3	71°	92°	90°
PU3K_1-4	77°	80°	110°

Figura 5.14. Fotografías del ángulo de contacto de las muestras de la serie 3K con (i) 1, (ii)3 y (iii) 5 tratamientos térmicos. **Tabla 5.4.** Valores de ángulo de contacto reportado.

Gráfica 5.3. Se muestra la evolución en la carácter hidrofóbico en la superficie del material después de haber sido tratado térmicamente. La fotografía insertada corresponde a (iii)1-4

Bibliografía

-
- ¹ Zheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* 2002, 35, 2375-2379
 - ² Hany, R.; Hartmann, R.; Böhlen, C.; Brandenberger, S.; Kawada, J.; Löwe, C.; Zinn, M.; Witholt, B.; Marchessault, R. H. *Polymer* 2005, 46, 5025-5031.
 - ³ Ranjbar, Z.; Montazeri, S.; Najini, M.; Jannesari, A. *Prog. Org. Coatings* 2010, 69, 426-431.
 - ⁴ Gedan-Smolka, M.; Haubler, L.; Fisher, D. *Thermochim. Acta* 2000, 351, 95-105.
 - ⁵ Bittinger, H.; Marchessault, R. H.; Niegisch, W. D. *Acta Cryst.* 1970, 26, 1923-1927.
 - ⁶ Waddon, A. J.; Coughlin, B. E.; *Chem Matter.* 2003, 15, 4555-4561.
 - ⁷ Fu, B. X.; Hsiao, B. S.; Pagola, S.; Stephens, P.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Mather, P. T.; Jeon, H.; Phillips, S.; Lichtenhan, J.; Schwab, J.; *Polym. Int.* 2000, 49, 437-440.
 - ⁸ Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P.T. *Macromolecules*, 2011, 44, 5682-5692.
 - ⁹ Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P.T. *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2011, 105, 854-856.
 - ¹⁰ Seymour, R. W.; Cooper, S.L. *Macromolecules*, 1973, 6, 48-53
 - ¹¹ Kopesky, E. T, Haddad, T. S.; Gareth H. McKinley, G. H.; Cohena, R. E. *Polymer*, 2005, 46, 4743-4752
 - ¹² Turan, D.; Sirin, H.; Ozkoc, G. *Jour. App. Polym Sci.* 2011, 12, 1067-1075
 - ¹³ Romo-Uribe, A. *Revista Mexicana Fisica* 2007, 53, 171-178.
 - ¹⁴ Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P. T. *Macromolecules* 2011, 44, 5682-5692.
 - ¹⁵ Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. *Macromolecules* 1975, 8, 68-73
 - ¹⁶ Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Mather, P. T. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2011, 105, 854-856.

Capítulo 6, Parte I: Conclusiones

- ✓ Se desarrolló con éxito la síntesis de novedosos POSS-PUretanos nanoestructurados biodegradables^{i, ii, iii} y potencialmente solubles en agua debido a la incorporación de grupos amina funcionalizables

- ✓ Resonancia Magnética Nuclear permitió determinar que el número de moléculas de NMEDA (N-Metildietanolamina) por cadena polimérica es de 14 unidades.

- ✓ Se determinó, por TGA, que la nanopartícula POSS confiere mayor estabilidad térmica al poliuretano, además de que POSS induce separación de fases.

- ✓ Los estudios de DSC y difracción de rayos X mostraron que POSS modula la cristalización de PCL. A baja concentración de POSS, PCL

ⁱ La Policaprolactona es un poliéster bioabsorbible ampliaente incorporado en ingeniería de tejidos y otras aplicaciones biomédicas. Por su biocompatibilidad y biodegradabilidad, ha sido aprobada por la FDA para su utilización en sistemas de liberación de fármacos, suturas, stents, biopartes, etc. <http://fiberiotech.com/polycaprolactone-4/>

ⁱⁱ Woodruff, Maria A. and Hutmacher, Dietmar W. (2010) The return of a forgotten polymer: Polycaprolactone in the 21st century. Progress in Polymer Science. <http://eprints.qut.edu.au/>

ⁱⁱⁱ La empresa **Orteq[®] Sports Medicine (OSM)** es una empresa de clase mundial líder en el ramo de la tecnología de polímeros biodegradables aplicados a la medicina y ha puesto ya en el Mercado ACTIFIT[®] que consta de prótesis artroscópicas utilizadas por los médicos deportivos para promover el proceso de sanación de sanación del cuerpo en articulaciones dañadas durante la actividad física. <http://orteq.com>. <http://orteq.com/wp-content/uploads/2011/01/LR-25-5-400174.02-UK-Degradation.pdf>

- ✓ cristaliza de acuerdo a los parámetros de red cristalina ortorómbica. Sin embargo, incrementando la concentración de POSS, se observó que los parámetros de la red de PCL se incrementan (se observaron corrimiento de las reflexiones de PCL a ángulos más bajos). Es decir, existe un crecimiento de la unidad cristalográfica debido, probablemente, a la restricción en cristalización de segmentos de PCL impuesta por los agregados cristalinos de POSS.
- ✓ POSS y PCL son unidades cristalizables. Difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) mostró que la cristalización de ambos se da dependiendo de las relaciones molares de éstos en el polímero. A baja concentración de POSS la cristalización de PCL es dominante. Conforme se aumenta la concentración de POSS en los PUR, se condiciona la cristalización de PCL tendiendo a inhibirse por completo.
- ✓ Difracción de Rayos X a ángulo bajo (SAXS) demostró que los ciclos térmicos modifican la cristalinidad original de los sistemas sintetizados. A medida que se efectuaban éstos, se observó el crecimiento del ordenamiento a largo alcance (long range period): es decir, se infiere un crecimiento de la nanoestructura. La posición de los máximos de intensidad en una y otra serie demuestran que para los sistemas de la serie PUR2K, las geometrías de cristalización son: lamelar para 2K_1-2 y 1-3, y cúbica para 2K_1-4. Por otra parte, para los sistemas de la serie 3K se tiene una estructura lamelar para 3K_1-2, y cilíndrico hexagonal para los sistemas 3K_1-3 y 1-4
- ✓ Estudios de ángulo de contacto mostraron que conforme incrementa la cristalinidad de los PUR, también se obtienen superficies más hidrófobas. Estos resultados sugieren que la nanoestructura de POSS domina la morfología de los nanocompuestos.

- ✓ Experimentos de FTIR utilizados para monitorear los cambios en la estructura del polímero después de cada ciclo térmico, no muestran evidencia alguna de degradación. Esto no sólo muestra la validez de los resultados obtenidos sino que reiteran que POSS confiere estabilidad térmica al sistema.

Capítulo 6, Parte II: Perspectivas

Debido a los alcances de éste proyecto, algunas líneas de investigación que se dejan abiertas para su futuro estudio se exponen a continuación:

- Evaluación de las propiedades dinámico-mecánicas (DMA) de los PUR para evaluar la influencia de POSS sobre el módulo elástico y los relajamientos mecánicos.
- Evaluar el comportamiento de memoria de forma, realizando ciclos termo-mecánicos, que pudieran presentar los PUR.
- Estudiar la relevancia de los ciclos de calentamiento/enfriamiento en los módulos mecánicos de almacenamiento (E') y disipativo (E'') de los PUR. El incremento en los tamaños de los nanodominios inducido por los ciclos térmicos reportados en esta investigación sugiere un incremento en el módulo de almacenamiento E' .
- Evaluar la influencia de la nanopartícula POSS así como de los ciclos térmicos sobre las propiedades mecánicas (por ejemplo, módulo de Young, esfuerzo de cadencia, esfuerzo y deformación a la fractura) de los PUR utilizando pruebas de tensión uniaxial en la máquina de tensión universal, y a partir de datos de esfuerzo-deformación.

- Llevar a cabo reología en flujo laminar (shear flow rheometry), en estado fundido, para determinar la dinámica molecular de los PUR así como la contribución de POSS y PCL (comparando cadenas 2K contra 3K) a los procesos de reptación.
- Llevar a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la distribución de los dominios cristalinos de POSS y PCL en los PUR.
- Realizar la funcionalización del grupo NMEDA mediante la cuaternización de la amina presente en las cadenas poliméricas utilizando el “Método de la Acetona”.
- Obtener soluciones estables de POSS-PUR disueltos en agua.
- Obtener filmes a partir de las soluciones POSS-PUR en agua.
- Conducir estudios de DSC/TGA y Rayos X (ángulo grande y ángulo pequeño) para tener una caracterización completa de los POSS-PUR solubles en agua.
- Someter los POSS-PUR a ciclos térmicos y comparar los resultados con los obtenidos *antes* de la cuaternización de la amina.
- Someter los POSS-PUR a ciclos termo-mecánicos y determinar la capacidad de éstos materiales de presentar el fenómeno de memoria de forma.

- Llevar a cabo estudios de biodegradabilidad para determinar la cinética que sigue este proceso. Compararlo contra los PUR que no incorporan POSS.
- Llevar a cabo incluso, estudios de biocompatibilidad, dadas las condiciones de sustrato necesarias.