

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko  
Unibertsitatea**

**Kimika Zientzien Fakultatea**

***Grado en Química***

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**SÍNTESIS DE DISPERSIONES ACUOSAS DE  
POLIURETANO CON FUNCIONALIDAD DIELS-  
ALDER**

**Autor/a:** Ander Martin Cipitria

**Dirigido por:** Prof. María José Fernández-Berridi Taberna  
Prof. Lourdes Irusta Maritxalar

San Sebastián, Junio de 2016

## RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano con funcionalidad Diels-Alder y la caracterización de las mismas.

En primer lugar, se ha procedido a la síntesis de diversas formulaciones de poliuretanos funcionalizados con compuesto capaces de dar lugar a reacciones Diels-Alder. El seguimiento de la polimerización ha sido realizado por FTIR y su caracterización química física mediante FTIR, RMN y DSC.

Los poliuretanos sintetizados pueden ser dispersados en agua gracias a los grupos ácidos incorporados. La estabilidad de las dispersiones se ha medido mediante DLS.

Finalmente, la reacción Diels-Alder se ha estudiado tras añadir maleimida a las dispersiones. Esta reacción se ha investigado mediante FTIR, RMN y SEC.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of Diels-Alder functionalized waterborne polyurethanes.

First of all, the synthesis of different formulations of polyurethanes with compounds able to lead Diels-Alder reactions has been carried out.

The evolution of the polymerization process has been monitored by FTIR and the synthesized polyurethanes have been characterized by means of FTIR, NMR and DSC.

The incorporation of acid groups into the polymer backbone, has fostered the polymer chains to be dispersed in water. The dispersion stability measurement has been made by DLS.

Finally, Diels-Alder reaction has been studied after addition of maleimide to dispersions by means of FTIR, NMR and SEC.

# ÍNDICE

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introducción .....</b>                                   | <b>4</b>  |
| 1.1      | Polímeros autorreparables.....                              | 4         |
| 1.2      | Reparación en polímeros.....                                | 5         |
| 1.2.1    | Mecanismos de reparación y clasificación .....              | 5         |
| 1.2.2    | Tipos de estímulo .....                                     | 7         |
| 1.2.3    | Reacciones de reparación.....                               | 8         |
| 1.3      | Poliuretanos .....  | 9         |
| 1.3.1    | Síntesis de poliuretanos.....                               | 10        |
| 1.3.2    | Poliuretanos segmentados .....                              | 11        |
| 1.4      | Poliuretanos dispersos en agua.....                         | 12        |
| 1.5      | Poliuretanos autorreparables.....                           | 13        |
| <b>2</b> | <b>Parte experimental.....</b>                              | <b>14</b> |
| 2.1      | Introducción.....   | 14        |
| 2.2      | Síntesis.....   | 14        |
| 2.2.1    | Reactivos .....   | 14        |
| 2.2.2    | Reacciones de polimerización .....                          | 18        |
| 2.2.3    | Proceso de dispersión del polímero en agua .....            | 20        |
| 2.2.4    | Adición funcionalidad Diels-Alder .....                     | 21        |
| 2.2.5    | Formulación .....   | 22        |
| 2.3      | Técnicas instrumentales.....                                | 23        |
| <b>3</b> | <b>Resultados y discusión.....</b>                          | <b>25</b> |
| 3.1      | Caracterización estructural del polímero.....               | 25        |
| 3.2      | Estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano..... | 26        |
| 3.3      | Calorimetría diferencial de barrido.....                    | 28        |
| 3.4      | Estudio de la cinética de la reacción Diels-Alder.....      | 30        |
| 3.5      | Estudio de la reversibilidad y eficiencia del proceso ..... | 33        |
| <b>4</b> | <b>Conclusiones.....</b>                                    | <b>37</b> |
|          | <b>Referencias .....</b>                                    | <b>39</b> |

# 1 Introducción

## 1.1 Polímeros autorreparables

Denominamos auto-reparables a aquellos polímeros con la capacidad de reparar los daños de forma autónoma sin perder propiedades físicas.

La investigación de los materiales reparables se ha promovido tanto en los campos de los polímeros como en los de los metales y cerámicas. Inspirándose en las habilidades de los organismos vivos y productos naturales para auto sanarse, se han intentado imitar los mecanismos en los mencionados materiales, donde los polímeros han resultado ser los más susceptibles a estos cambios [1-3].

Para ello se incorporan elementos activos a lo largo de la cadena polimérica con la capacidad de, tras la fractura del polímero, formar enlaces por sus propios medios o bajo un estímulo externo mínimo, reparando la grieta y recuperando así sus propiedades iniciales.

La fractura se debe a los daños ocasionados al polímero durante su vida útil, los cuales son definidos como cambios en la estructura del material que afectan negativamente a sus propiedades y por ende, a su función. Estos defectos tienen dos causantes principales:

- Condiciones ambientales adversas, agentes o sustancias como el oxígeno, agentes oxidantes, disolventes, calor, luz, animales, etc [4].
- Estímulos negativos recibidos durante su vida útil como el impacto, la fatiga o la fractura [5,6].

La presencia de estos defectos puede desencadenar la degradación del polímero. El proceso de degradación está afectado por la profundidad de la grieta, la geometría del material o de la grieta y la tensión aplicada tanto como por la naturaleza del sistema polimérico [7,8]. La Figura 1.1 muestra diferentes tipos de daños que afectan a los polímeros.

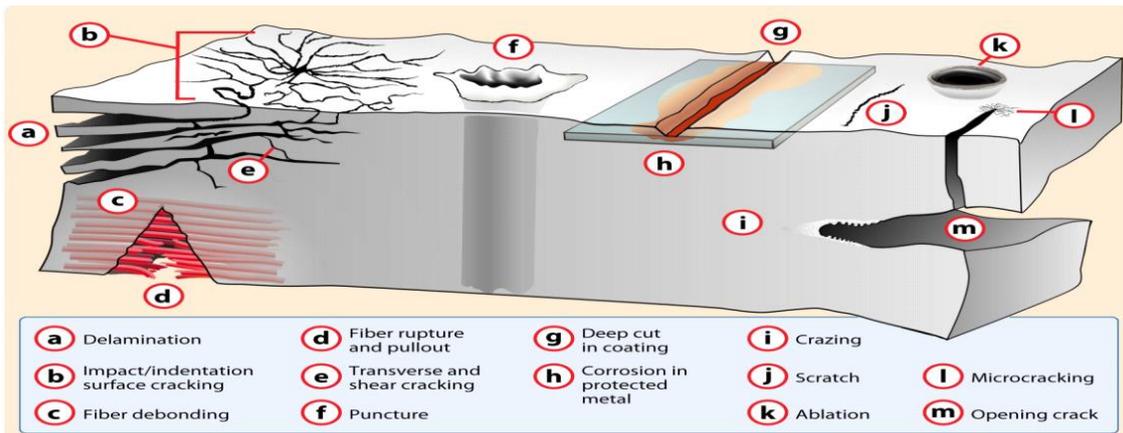


Figura 1.1 Tipos de daños que afectan a los polímeros.

La imagen representa los diversos daños que pueden sufrir los materiales poliméricos, dependiendo de su naturaleza y función. Ante un mismo estímulo, la respuesta será diferente en un recubrimiento o fibra. Por ello es necesario conocer las posibles fracturas de un material por su naturaleza y utilidad.

## 1.2 Reparación en polímeros

### 1.2.1 Mecanismos de reparación y clasificación

El desarrollo de los materiales autorreparables se focaliza mayoritariamente en los aspectos sintéticos; sin embargo, es imprescindible tener en cuenta las propiedades físicas del polímero en el proceso de reparación. Es necesario que en el se genere una fase móvil que contribuya en la difusión de los grupos activos con el fin de poder reaccionar con las superficies dañadas.

La teoría más arraigada sobre el mecanismo de reparación de fracturas es la desarrollada por Wool et al [9,10], quien propuso un modelo de difusión del polímero en cinco etapas: reorganización de la superficie, aproximación de las superficies, contacto, difusión y unión aleatoria entre cadenas (Figura 1.2)

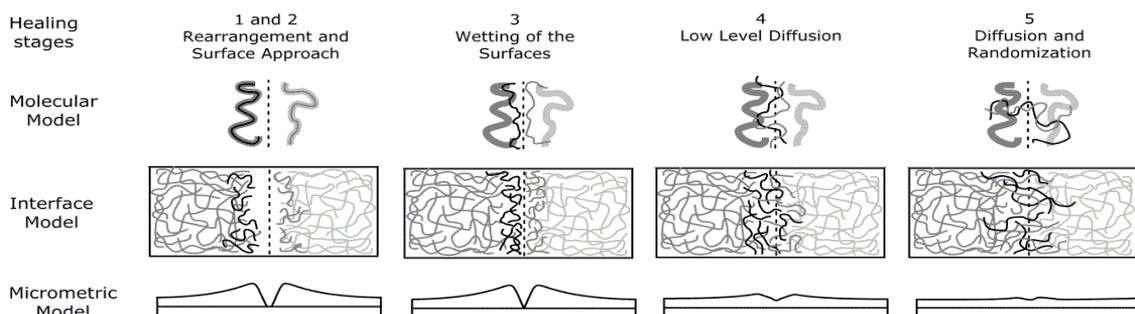


Figura 1.2 Mecanismos de reparación vía interdifusión molecular.

Las dos últimas etapas dependen en gran medida del coeficiente de difusión de las cadenas que se entrecruzan, lo cual está condicionado por la naturaleza del polímero. En el caso de los polímeros termoplásticos, cuando  $T_{\text{reparación}} > T_g$  el proceso de sanación puede darse a lo largo de todo el material. Sin embargo, en el caso de los polímeros vítreos o termoestables, sólo los extremos de cadena generados por la fractura tienen la capacidad para la auto-difusión [11,12].

Tras la unión aleatoria de cadenas, ocurre un proceso de inmovilización, resultado de una restauración parcial o total de las propiedades mecánicas. Esto se debe a la disminución de la temperatura del material o a la reacción química o física producida por los agentes de reparación.

Tan importante como las propiedades del polímero es la naturaleza de la grieta. Dependiendo de la naturaleza, geometría o profundidad de ésta, el grado de éxito de la reparación será distinto. Los daños provocan diferentes procesos de degradación química o física dependiendo de la escala de los daños, desde Angstrom hasta el rango milimétrico. Por ello se han desarrollado diferentes estrategias de sanado basadas en las interacciones capaces de actuar en un largo rango de escalas.

Dependiendo del inductor del proceso de curado, la química implicada y la naturaleza intrínseca o extrínseca de la reversibilidad del proceso, se ha propuesto [1,13-17] una clasificación general en función de estos aspectos (Figura 1.3).

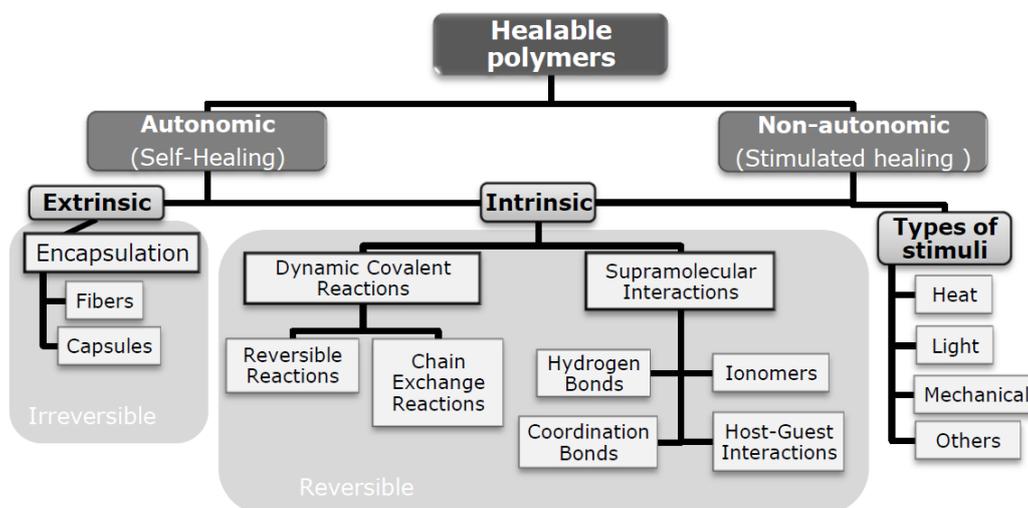


Figura 1.3 Clasificación general de los polímeros auto reparables.

Podemos distinguir dos grupos principales según la acción por la cual tiene lugar el proceso de reparación, los autonómicos y los no autonómicos.

Los autonómicos son aquellos materiales los cuales pueden reparar los daños sin necesidad de ninguna intervención; es decir, la propia generación del daño es la responsable de activar el mecanismo de reparación.

Los no-autonómicos necesitan un estímulo externo para ser reparados. Por ello, se los denomina materiales reparables asistidos ya que el proceso de reparación no comienza por sí mismo sino en respuesta a un estímulo específico.

### 1.2.2 Tipos de estímulo

Como se ha mencionado en la página 5, algunos de los mecanismos de reparación no trabajan de forma autónoma sino que necesitan de un estímulo externo. En los materiales no autonómicos, el proceso de sanación ocurre como consecuencia de una reacción fisicoquímica reversible, la cual es promovida por cierto estímulo.

Los materiales reparables no autonómicos pueden ser clasificados según el tipo de estímulo al que responden. Ofrecen la posibilidad de predecir el cambio en sus propiedades físicas según el estímulo recibido. La siguiente clasificación incluye los tipos de estímulos más comunes [18].

- *Calor*

Muchos de los materiales reparables no autonómicos son aquellos que responden a estímulos en forma de calor. En estos casos, el calor es el responsable del proceso de reparación. Hay que tener en cuenta que la temperatura empleada ha de ser la suficiente para estimular el material pero no excesiva puesto que el polímero puede degradarse.

- *Luz*

Una de las ventajas de utilizar la luz ultravioleta o visible como estímulo, es la capacidad para activar el área dañada de forma selectiva, a pesar de que las reacciones secundarias o la temperatura local pueden afectar de modo adverso al proceso [24]. Esta característica permite la sanación del polímero bajo carga.

- Estimulación mecánica

El proceso de estimulación es consecuencia de la introducción de grupos mecanóforos en la estructura del polímero. Cuando el polímero recibe un estímulo mecánico, los grupos mecanóforos generan moléculas activas que catalizan el proceso de reparación [19].

Además de los ya mencionados, se conocen otras vías para inducir la reparación como los impulsos eléctricos o la presencia de humedad.

### **1.2.3 Reacciones de reparación**

Las reacciones de reparación pueden darse mediante grupos funcionales intrínsecos de la cadena polimérica o mediante la incorporación al polímero de pequeñas cápsulas de monómero que al liberarse tienen la capacidad de migrar hasta la grieta y repararla [20,21].

Actualmente la investigación se centra en el desarrollo de materiales con capacidad intrínseca para repararse. Entre la variedad de mecanismos que existen, en este trabajo nos centramos en las reacciones dinámicas covalentes.

Las reacciones dinámicas covalentes involucran aquellos enlaces covalentes que tienen capacidad reversible tanto de crearse como de deshacerse. Estas estructuras dinámicas, en el caso de los polímeros reticulados, dan a las cadenas la suficiente movilidad para que la reacción de reparación tenga lugar [22].

En el campo de los polímeros reparables se emplean dos tipos de reacciones dinámicas covalentes: las reacciones de extensión de cadena reversibles y las de intercambio de cadenas. En este trabajo nos centramos en la primera.

La formación de estructuras reticuladas mediante reacciones covalentes reversibles ha llevado a la obtención de materiales poliméricos reparables. La mayoría de estos materiales no presentan propiedades de reparación por sí mismos, y necesitan de un estímulo externo, como el calor o la luz.

Uno de los sistemas más estudiados y el empleado en este trabajo es el basado en las reacciones Diels-Alder (DA). El enlace formado entre el furano (dieno) y la maleimida (dienófilo) se utiliza para dar reversibilidad a los diferentes materiales reticulados. También se utiliza la ciclo adición [2+2] foto inducida de los derivados del ácido cinámico tanto como la ciclo adición [4 + 4] reversible que ofrecen los derivados del antraceno [22,23]. Las mencionadas reacciones se reflejan a continuación (Figura 1.4).

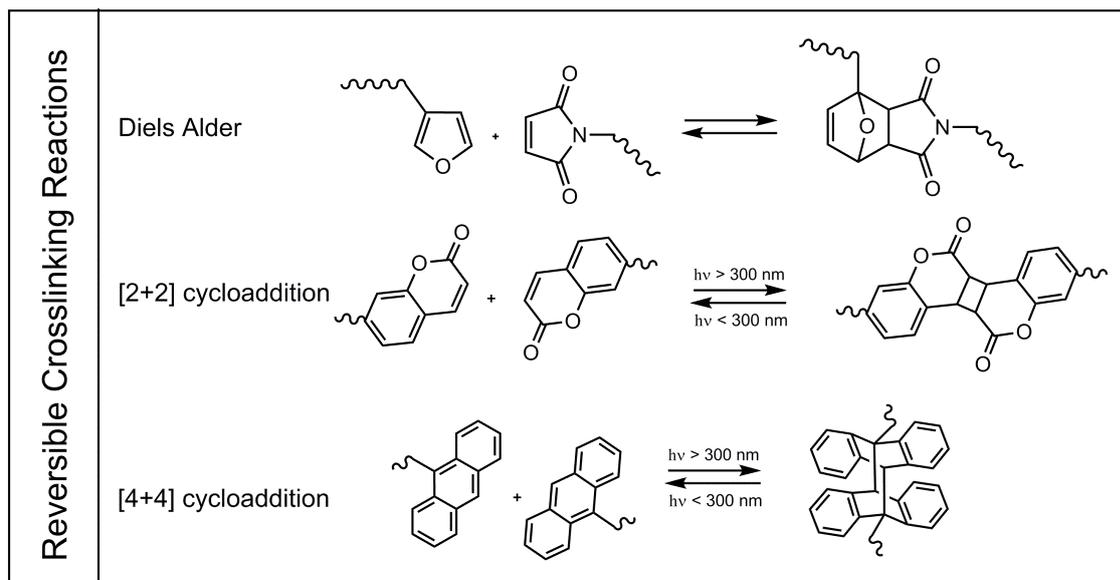


Figura 1.4 Diversas reacciones reversibles.

### 1.3 Poliuretanos

Desde que Otto Bayer sintetizó el primer poliuretano en 1937 mediante la reacción de isocianatos alifáticos con glicoles, se ha fomentado el desarrollo de éstos debido a sus particulares propiedades [24,25].

La síntesis de los poliuretanos implica la reacción entre el di o poliisocianato con el polioliol. Las propiedades de los materiales pueden ser modificadas dependiendo de la naturaleza de los reactivos o cambiando sus proporciones [26-28]. Gracias a esto podemos obtener adhesivos, cueros o recubrimientos con una amplia gama de propiedades basadas en los poliuretanos (Figura 1.5).

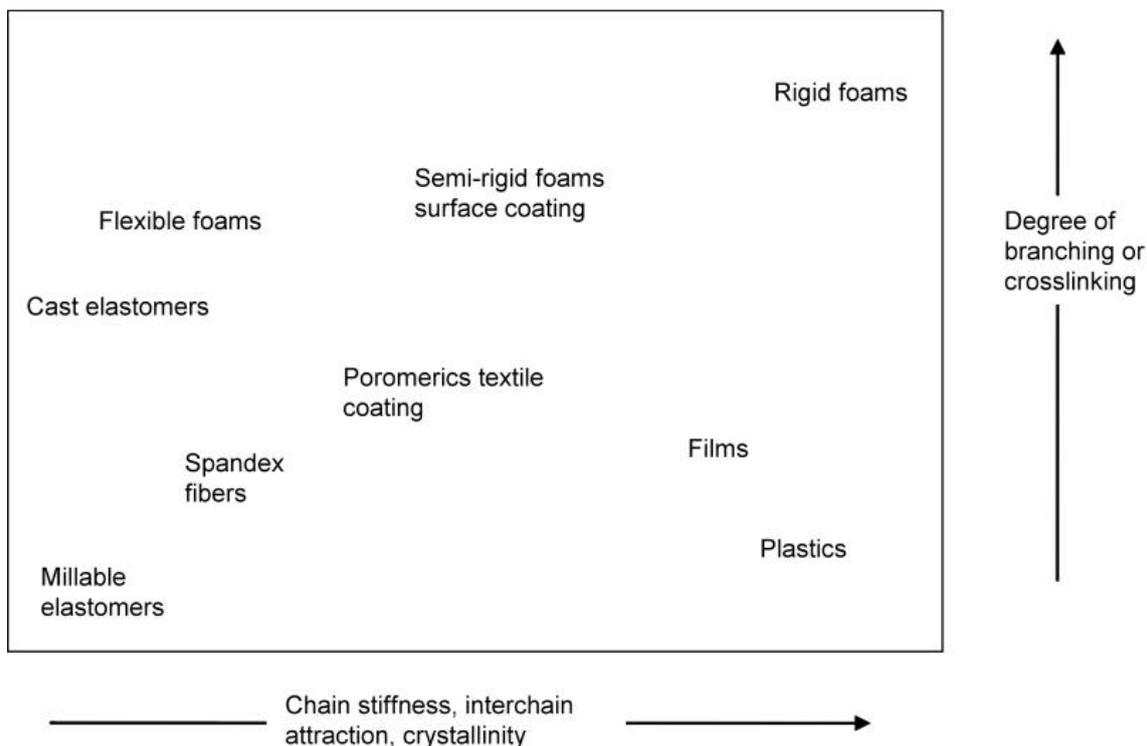


Figura 1.5 Relación entre la estructura y las propiedades en los poliuretanos .

Con el fin de obtener polímeros de alto peso molecular, los poliuretanos se sintetizan en presencia de un disolvente debido a la alta viscosidad del producto final. Sin embargo, en la última década, la preocupación por el medio ambiente ha promovido el desarrollo de compuestos con una mínima presencia de compuestos orgánicos volátiles (VOC), por lo que se ha extendido la obtención de poliuretanos dispersables en agua [29-31].

### 1.3.1 Síntesis de poliuretanos

Se conocen dos vías principalmente para sintetizar poliuretanos: Mediante la reacción de diisocianatos con alcoholes dihídricos o mediante la reacción de biscloroformatos con diaminas a bajas temperaturas [32-34]. La primera reacción no genera ningún subproducto, lo cual es una ventaja respecto a la segunda vía conocida, por lo que es el método más utilizado en la síntesis de poliuretanos comerciales.

Los grupos isocianatos pueden reaccionar con compuestos conteniendo átomos de hidrógeno activos, y su alta reactividad es un gran inconveniente en la síntesis de los poliuretanos. Por ejemplo, los grupos isocianatos pueden reaccionar con

alcoholes, agua, aminas y ácidos entre otros, dando lugar a diferentes productos [35] como se muestra en la Figura 1.6.

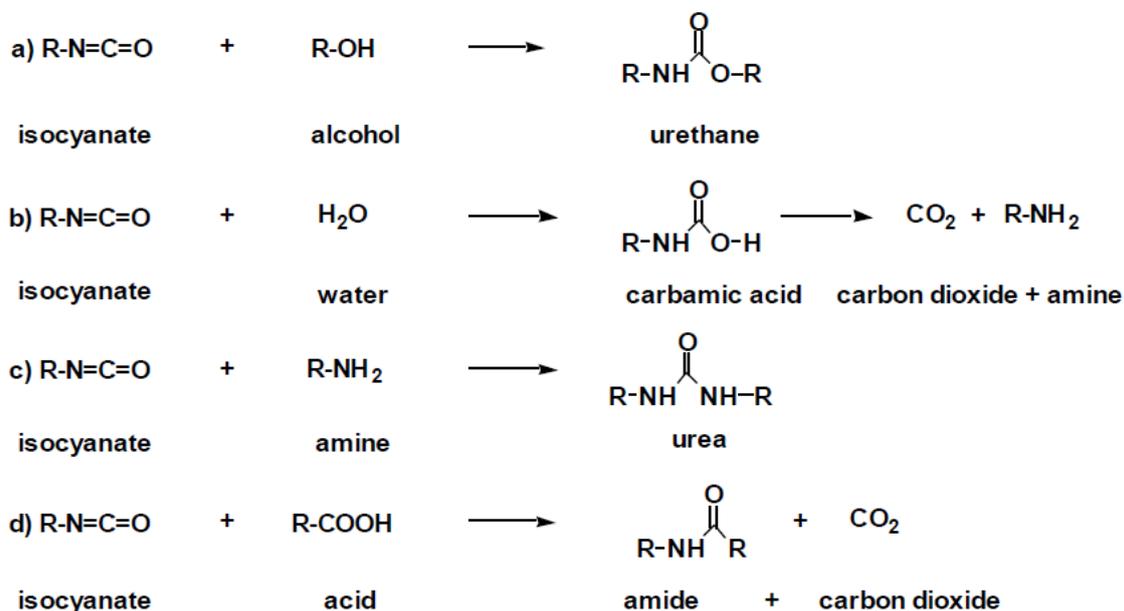


Figura 1.6 Posibles reacciones en la síntesis de los poliuretanos.

En esta síntesis la reacción más importante es la de los grupos isocianato con los alcoholes para la formación de los grupos uretano (reacción A). Como también se muestra en la Figura 1.6, el agua puede reaccionar con el isocianato produciendo ácido carbámico que es inestable y se descompone en amina y dióxido de carbono, lo cual puede ser útil si se desea obtener espumas. Es por esto que no podemos obtener poliuretanos mediante emulsión o suspensión.

### 1.3.2 Poliuretanos segmentados

En la síntesis de los poliuretanos segmentados encontramos tres componentes que están presentes en la mayoría de las formulaciones:

- Polioliol de bajo peso molecular (poliéster o polieter)
- Extendedor de cadena (diol o diamina)
- Diisocianato

Esta composición da lugar a la formación de copolímeros de bloque en los que podemos diferenciar dos segmentos. El primero, normalmente denominado segmento rígido, se forma mediante la reacción entre el extendedor de cadena y

el diisocianato. El segundo, el segmento blando, se construye mediante la reacción del diisocianato con un polirol de bajo peso molecular, el cual actúa como puente entre los segmentos rígidos.

Debido a la diferente reactividad de los grupos funcionales empleados en la síntesis, es común llevar a cabo la reacción de forma semi-continua con el fin de controlarla dependiendo de la reactividad de cada componente.

En la Figura 1.7 se muestra la estructura de los poliuretanos segmentados.

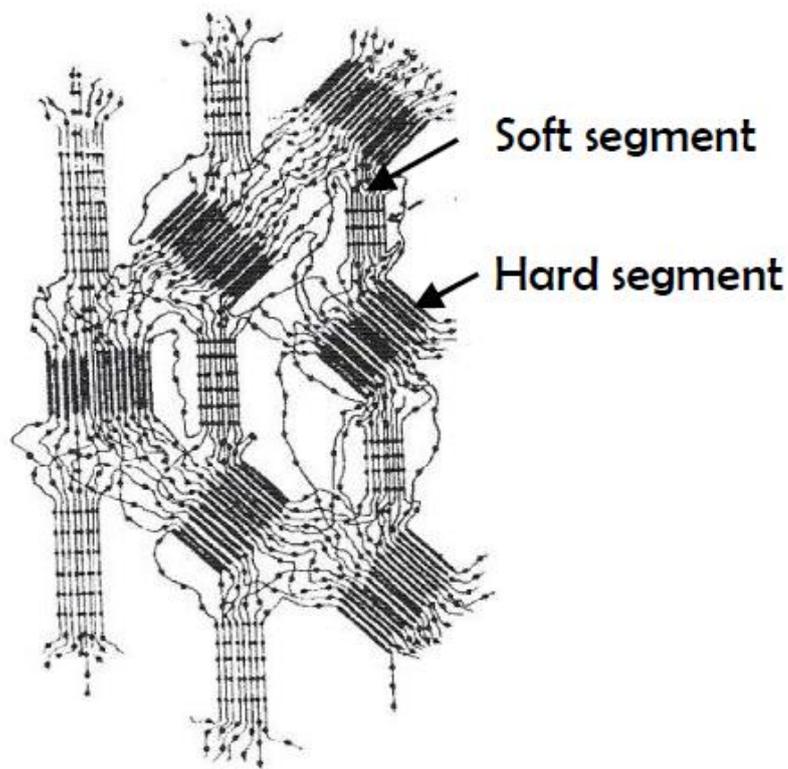


Figura 1.7 Representación de los segmentos rígidos y flexibles en los poliuretanos.

La diferencia principal entre la síntesis de poliuretanos dispersables en agua y los poliuretanos convencionales es la sustitución de parte del extendedor de cadena por un diol funcionalizado que estabiliza la dispersión del polímero en agua [36].

#### 1.4 Poliuretanos dispersos en agua

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los poliuretanos dispersos en agua no pueden obtenerse mediante los métodos de síntesis convencionales

como la emulsión o la suspensión, debido a la gran reactividad de los isocianatos hacia el agua. Por ello, se han desarrollado diversos procesos para obtener estas dispersiones de poliuretano. Uno de los procesos más comunes es el denominado proceso de acetona, el cual se divide en dos pasos, como se explica a continuación.

Primero, a la disolución acetónica de los reactivos fundamentales de la síntesis del poliuretano se incorporan grupos hidrofílicos que actúan como emulsificantes internos, permitiendo la posterior dispersión del polímero en agua. Los emulsificantes elegidos son comúnmente dioles con grupos iónicos (carboxilatos, sulfonatos o sales de amonio cuaternarias) o grupos no-iónicos como el [poli(óxido de etileno)].

En el segundo paso, se añade agua a la solución poliuretano/acetona. Gracias a los grupos hidrófilos incorporados durante el proceso de polimerización, obtenemos dispersiones estables.

Finalmente, la acetona se elimina fácilmente debido a su bajo punto de ebullición, obteniéndose así un producto con bajo o nulo contenido en compuestos orgánicos volátiles [37-39].

## **1.5 Poliuretanos autorreparables**

Las características que ofrecen los poliuretanos los convierten en excelentes candidatos para el desarrollo de materiales reparables. La facilidad que ofrecen para funcionalizar la estructura del polímero como la posibilidad de ajustar las propiedades físicas del producto final hace del poliuretano un material muy versátil, lo cual llama la atención de los investigadores. En este trabajo nos centramos en el desarrollo de las técnicas de auto reparación intrínseca que implican la incorporación de diversos monómeros reparables en la estructura de los reactivos. En este caso, se añadirá la 1-(2-Furfuril)metilamina en los extremos de cadena [40,41].

## 2 Parte experimental

### 2.1 Introducción

En esta sección se describe el proceso de formación del polímero, desde la síntesis del prepolímero hasta la obtención del polímero final con funcionalidad Diels-Alder. Así mismo, se dedica un apartado a la descripción de las técnicas instrumentales utilizadas.

### 2.2 Síntesis

#### 2.2.1 Reactivos

La selección de reactivos a la hora de sintetizar polímeros autorreparables es de crucial importancia, pues hemos de obtener las propiedades deseadas sin que se vea afectada la capacidad de estos para sanarse.

Todos los productos han sido suministrados por Sigma-Aldrich y caracterizados mediante FTIR y <sup>1</sup>H-NMR previamente.

a) Diisocianato:

Dado que las características del polímero dependerán de la naturaleza de los isocianatos, de entre los isocianatos comerciales conocidos hemos decidido usar el diisocianato de isoforona (IPDI). Este diisocianato ciclo alifático presenta buenas propiedades oxidativas y fotosensibles [42].

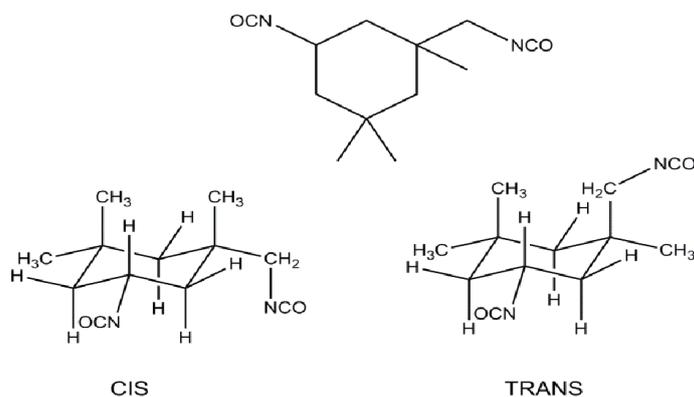


Figura 2.1 Estructura del IPDI.

Observamos la existencia de dos grupos de isocianato diferentes en el IPDI, un grupo NCO secundario unido al ciclo y un segundo grupo NCO primario, presentando así, diferente reactividad. Hay que tener en cuenta que el monómero de partida, es una mezcla de los isómeros cis y trans siendo 72% cis [43].

b) Macrodiol:

Con el fin de obtener un polímero cristalino, se ha utilizado un macrodiol con una temperatura de fusión de los cristales ( $T_m$ ) no muy elevada para favorecer la sanación del material. Por ello, se han seleccionado dos prepolímeros de policaprolactona (PCL) uno de ellos con peso molecular  $M_n=1000$  g/mol y  $T_m$  en torno a 35 °C y un segundo de peso molecular  $M_n=2000$  g/mol y  $T_m$  alrededor de 46 °C.

La estructura molecular de la PCL se muestra en la Figura 2.2.

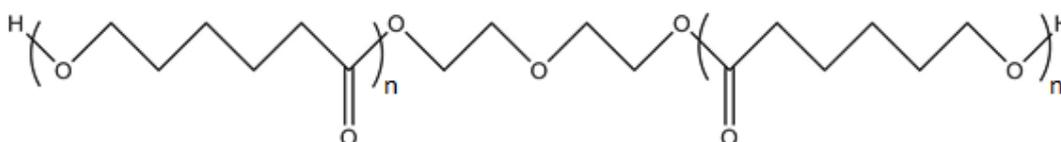


Figura 2.2 Estructura del macrodiol empleado en este proceso de síntesis.

c) Extendedor de cadena

La reacción entre el extendedor de cadena y el diisocianato da lugar al segmento rígido del polímero. Tanto los dioles como las diaminas pueden ser utilizados como extendedores de cadena. Pese a la mayor reactividad de las aminas, las ureas formadas se descomponen a bajas temperaturas, por ello nos hemos decantado por los dioles.

En este trabajo se ha utilizado el 1-4-butanodiol (BD) mostrado en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Estructura 1-4Butanodiol.

d) Diol funcionalizado:

Debido a la insolubilidad de los poliuretanos en agua, estos han de ser modificados para poder obtener dispersiones estables. Con este propósito hemos añadido un surfactante aniónico interno, que actúa como extendedor de cadena a la vez que permite incorporar grupos ácidos en la estructura del polímero.

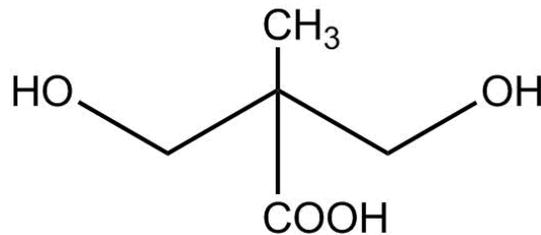


Figura 2.4 Estructura del DMPA.

Como se muestra en la Figura 2.4, en este trabajo se ha utilizado el ácido 2,2-(hidroximetil propiónico) (DMPA) como grupo estabilizador aniónico en la obtención del poliuretano [44,45]. La molécula consta de dos grupos hidroxilo capaces de reaccionar con el isocianato e introducirse en la cadena polimérica. Hay que mencionar que el grupo ácido está unido a un carbono cuaternario, reduciendo así su reactividad frente al isocianato.

e) Agente neutralizante

Debida a la incorporación de grupos ácidos con el fin de obtener dispersiones estables, es necesario neutralizar el medio con agentes básicos.

Los dos tipos principales de neutralizadores son los cationes amonio o metales alcalino. El tamaño de partícula y el índice de polidispersidad se ven afectados por el agente empleado, donde los cationes amonio permiten la obtención de partículas de menor tamaño en comparación con los metales a cambio de una polidispersidad mayor.

Se ha seleccionado la trietilamina (TEA) como agente neutralizante.

f) Catalizador

Debida a la baja reactividad del IPDI [46] (Tabla 2.1) es necesaria la adición de un catalizador con el fin de acelerar la reacción.

| Isocyanate | $k_1$ | $k_2$ |
|------------|-------|-------|
| TDI        | 400   | 33    |
| MDI        | 320   | 110   |
| HDI        | 1     | 0.5   |
| IPDI       | 0.62  | 0.23  |

Tabla 2.1 Reactividad de diversos diisocianatos en ausencia de catalizador.

La formación del grupo uretano es catalizada por la adición de compuestos básicos o metálicos (estaño). Los catalizadores básicos más habituales son las aminas terciarias, pues activan el grupo funcional isocianato mediante un hidrógeno activo, mientras que las sales metálicas catalizan activando los dos reactivos formando compuestos ternarios. La actividad del metal varía, y dependerá del número de coordinación, radio iónico del metal y la configuración que presente el complejo.

Debida a la mayor actividad de los compuestos metálicos, estos han sido seleccionados como catalizadores, y destacan las sales de estaño por ser las más efectivas [47-48]. El catalizador utilizado es el diacetato de dibutil estaño (DBTDA).

g) Agentes Diels-Alder

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, se ha de introducir un monómero con capacidad de reparación en la estructura del polímero. En este trabajo se han incorporado dos elementos para dar lugar a la reacción Diels-Alder.

Por un lado tenemos la 1-(2-Furfuril)metilamina (FAM), que se añadirá como extremo de cadena y a diferencia de los reactivos utilizados hasta ahora es el único componente monofuncional. Su estructura se muestra en la Figura 2.5.

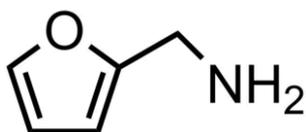


Figura 2.5 Estructura 1-(2-Furfuril)metilamina.

La adición del grupo furano al extremo de cadena permite al polímero reaccionar con la maleimida.

Por otro lado hemos añadido como aditivo la 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimida que formará parte de la cadena dependiendo del estímulo recibido (Figura 2.6).

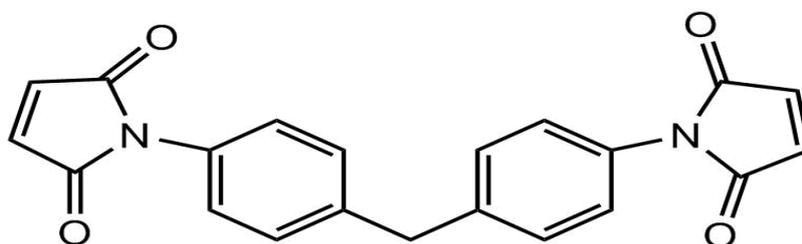


Figura 2.6 Estructura de la 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimida .

## 2.2.2 Reacciones de polimerización

Las reacciones de polimerización se han llevado a cabo en un reactor encamisado de cristal equipado con agitador mecánico, junta agitadora de vidrio, refrigerante y corriente de agua. Como se muestra en la Figura 2.7 el septum permite el añadido de diversos reactivos a medida que la reacción avanza, mientras que el refrigerante evita la evaporación tanto del disolvente como de los reactivos.

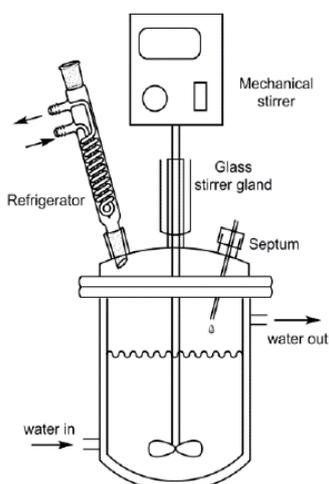
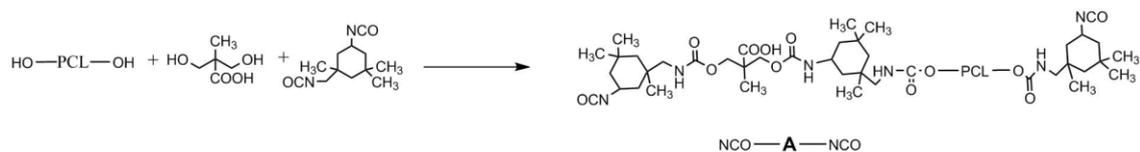


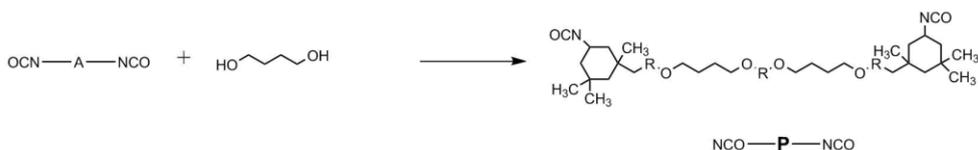
Figura 2.7 Esquema representativo del equipo utilizado para llevar a cabo la reacción.

Podemos diferenciar tres etapas en la síntesis de este polímero: síntesis del prepolimero, extensión de las cadenas y adición de la furfurilamina (Figura 2.8).

1º Paso: Síntesis prepolimero



2º Paso: Extensión de cadenas



3º Paso: Adición FAM



Figura 2.8 Esquema de la síntesis para la obtención de poliuretanos con grupos FAM como final de cadena.

Introducimos el polirol (PCL) y el emulsificante interno (DMPA) en el reactor y disolvemos los reactivos en acetona a la vez que agitamos la reacción a 100 rpm y calentamos el reactor hasta 53 °C. Una vez alcanzada la temperatura, añadimos el neutralizador (TEA) junto al catalizador (DBTDA) y el diisocianato (IPDI).

Una vez reaccionada toda la PCL, añadimos el extendedor de cadena (BD). Cuando reacciona en su totalidad el butanodiol damos por finalizada la segunda etapa y procedemos a finalizar la reacción mediante la adición de la FAM (tercera etapa).

La evolución de la reacción se ha seguido mediante la caracterización por FTIR del polímero. A medida que la reacción avanza, los grupos isocianato desaparecen dando lugar a grupos uretano por lo que la intensidad de la banda respecto a las bandas correspondientes a la tensión C-H ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ )[49,50] disminuye según la reacción avanza.

Cuando la banda correspondiente al isocianato no varía, damos por hecho que todos los compuestos han reaccionado y no es hasta la adición del último reactivo que la banda desaparece por completo. La Figura 2.9 muestra los espectros infrarrojos obtenidos al inicio de la reacción, tras añadir butanodiol y al final de la reacción. En ellos se puede observar claramente que la absorbancia relativa de banda de tensión del isocianato a  $2240\text{ cm}^{-1}$  disminuye a medida que ocurre la

reacción y desaparece al final. Este hecho permitió monitorizar la reacción de manera adecuada.

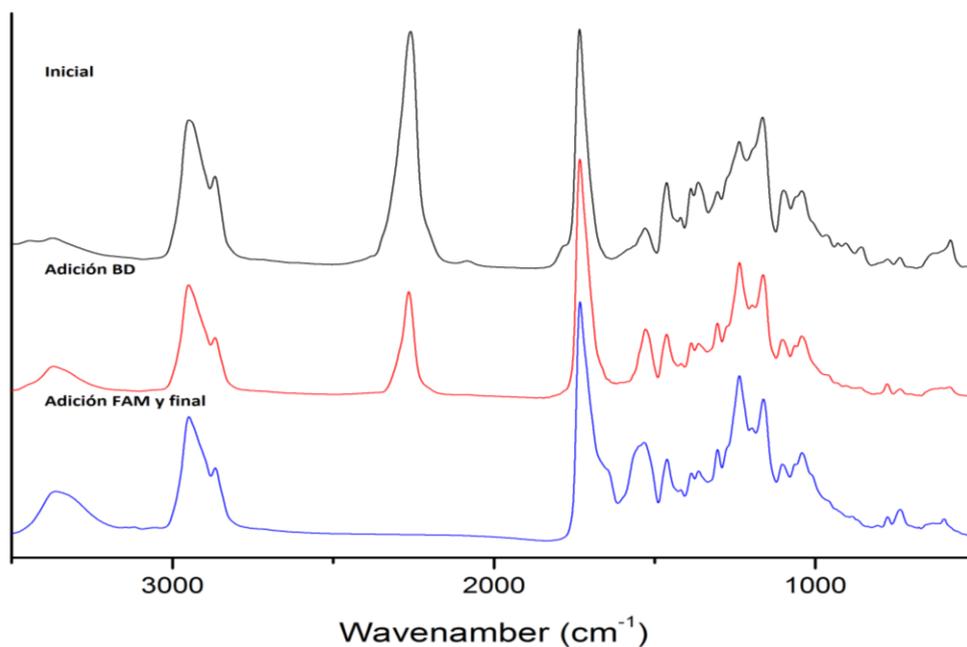


Figura 2.9 Espectro infrarrojo en las diferentes etapas de síntesis.

### 2.2.3 Proceso de dispersión del polímero en agua

El proceso de emulsificación depende fuertemente de las condiciones de dispersión, como la concentración de polímero, la temperatura, el caudal de adición de agua y la temperatura de evaporación del disolvente entre otros.

El proceso de dispersión se ha llevado a cabo en un reactor con camisa equipado con un agitador mecánico y una bomba para la adición del agua (Figura 2.10).

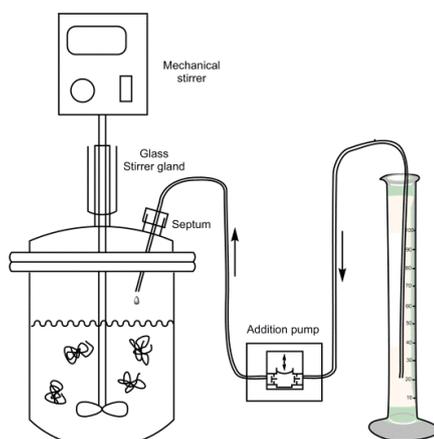


Figura 2.10 Esquema representativo del equipo utilizado para llevar a cabo la dispersión.

Para llevar a cabo la dispersión, se han añadido al reactor 12.5 gramos del producto con una concentración de 80% de polímero, y es realizado a temperatura ambiente y con una velocidad de agitación de 300 rpm. Tras poner en marcha la reacción, se han añadido 40 gramos de agua con un caudal de 1 mL min<sup>-1</sup>. Una vez finalizada la adición de agua, se ha mantenido la agitación durante 30 minutos con el fin de favorecer la dispersión. Finalmente, el disolvente ha sido eliminado mediante el rotavapor. El contenido en sólidos de la dispersión resultante es del 20 %.

#### **2.2.4 Adición funcionalidad Diels-Alder**

Como ya se ha mencionado el mecanismo de reparación vía Diels-Alder, ocurre entre los grupos furano y maleimida. En este apartado se explica el proceso de adición de los grupos maleimida al entorno polimérico.

Con el objetivo de obtener un producto funcionalizado se ha modificado el polímero obtenido en fase dispersa. Para ello, se ha evaporado el agua de la dispersión y el polímero puro se ha disuelto en acetona a la vez que se ha disuelto una cantidad estequiométrica de bismaleimida en la misma cantidad de acetona.

Para concluir, se han mezclado ambas disoluciones y se ha dejado secar la mezcla a temperatura ambiente, obteniendo así un film.

Para el seguimiento mediante FTIR se ha procedido de la siguiente forma:

1. Se ha depositado la disolución polímero/maleimida sobre una pastilla de KBr y se ha dejado evaporar el disolvente ("*casting*").
2. Después, se ha introducido la pastilla en un horno a 60 °C y se han realizado espectros periódicamente hasta alcanzar las 2 horas. Tras este proceso, las pastillas se han mantenido en el horno durante 48 horas con el fin de que la reacción DA alcance su conversión máxima.
3. Para la reacción rDA la temperatura del horno se ha elevado a 120 °C y después de 20 minutos se ha realizado el espectro.

El proceso se ha repetido varias veces.

Para la caracterización mediante RMN y SEC, el film obtenido se ha introducido en un horno a 60 °C durante 48 horas. Una vez alcanzado ese tiempo se ha extraído una pequeña porción del film para seguir la reacción DA y sometido el resto a 120 °C durante 20 minutos para provocar la rDA. Tras este tiempo, otra porción de film ha sido extraída para realizar las pruebas correspondientes. Ya que la reacción DA entre los grupos furano y la maleimida se da a temperatura ambiente, el prepolímero sin maleimida será la muestra correspondiente al tiempo cero.

## 2.2.5 Formulación

Con el objetivo de obtener diversas formulaciones poliméricas se ha modificado la relación de los reactivos que forman la cadena del polímero Tabla 2.2.

| Polímero poliol 1000 g/mol | Poliol | DMPA | IPDI<br>(mmol) | TEA | BD | FAM<br>(mmol) | FAM<br>(% mol) | (% wt) |
|----------------------------|--------|------|----------------|-----|----|---------------|----------------|--------|
| PUPCL5                     | 45     | 22   | 113            | 30  | 27 | 38            | 16.9           | 4.66   |
| PUPCL7                     | 45     | 22   | 113            | 30  | 16 | 60            | 26.5           | 7.25   |
| PUPCL10                    | 45     | 22   | 113            | 30  | 5  | 82            | 36.3           | 9.77   |

| Polímero poliol 2000 g/mol | Poliol | DMPA | IPDI<br>(mmol) | TEA | BD | FAM<br>(mmol) | FAM<br>(% mol) | (% wt) |
|----------------------------|--------|------|----------------|-----|----|---------------|----------------|--------|
| PUPCL2000                  | 45     | 22   | 113            | 30  | 5  | 82            | 36.3           | 6.29   |
| PUPCL2000EST               | 40     | 32   | 113            | 30  | 0  | 82            | 36.3           | 6.78   |

Tabla 2.2 Formulaciones empleada en la síntesis de los diversos polímeros.

Partiendo de la primera formulación para la cual se ha utilizado un macrodiol de 1000 Da, en las siguientes se ha modificado la cantidad de FAM con el fin de estudiar la influencia de esta tanto en la estabilidad como en la cinética de la reacción Diels-Alder. Es de mencionar también que para mantener la proporción entre alcoholes e isocianatos, a medida que la cantidad de FAM disminuye se ha incorporado butanodiol, generándose así un polímero de mayor peso molecular y viscosidad.

La síntesis del segundo poliuretano, se ha llevado a cabo mediante el uso de un macrodiol de 2000 Da, debido a que el polímero sintetizado con el macrodiol de 1000 Da no ha cristalizado.

Hay que mencionar que el aumento en la cantidad de DMPA en el último polímero sintetizado, se debe a que no ha sido posible la obtención de una dispersión estable en el primero. Por lo tanto, se ha aumentado la cantidad de

DMPA en la estructura polimérica siempre y cuando se mantuviera la estequiometría entre dioles y diisocianatos.

El aumento de DMPA en la formulación ha resultado satisfactorio en cuanto a nuestros objetivos, efecto que se discute en la Sección 3.2

## 2.3 Técnicas instrumentales

En este apartado se describen las técnicas empleadas para la caracterización del polímero y los parámetros de trabajo.

- *Espectroscopia Infrarroja de Transformación de Fourier (FTIR):*

Los espectros tanto de las muestras de seguimiento de síntesis como las de la reacción Diels-Alder, se han obtenido mediante un espectómetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific) con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  a diez barridos.

- *Resonancia Magnética Nuclear (RMN):*

La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante la Resonancia Magnética Nuclear (RMN)  $^1\text{H}$  líquida en el equipo Bruker 300 MHz (modelo Advance 300 DPX), usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) :*

Mediante esta técnica podemos estudiar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), así como las energías involucradas en el proceso.

Para ello hemos utilizado el equipo TA instruments Q 2000.

- *Dispersión Dinámica de Luz (DLS):*

El tamaño de partícula se ha medido con el equipo Brookhaven Instruments 90 Plus Particle Size Analyzer.

Las disoluciones para llevar a cabo la medición han de ser muy diluidas, por ello, se extrae una gota de la dispersión y se diluye con agua destilada hasta enrasar la cubeta de Poliestireno de 4.5 mL.

- *Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC):*

La distribución del peso molecular se ha obtenido en el Ultimate 3000 (Thermo Scientific) SEC equipado con un detector del índice de refracción, RefractoMax 520 RI. Las columnas seleccionadas son Phenomenex Phenogel con un rango de detección desde 100 hasta  $10^6$  g·mol<sup>-1</sup>

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización estructural del polímero

La Figura 3.1 muestra el espectro infrarrojo del prepolimero PUPCL10 donde las bandas a  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$  and  $1240\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a los grupos uretano, mientras que las bandas entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las tensiones C-O-C.

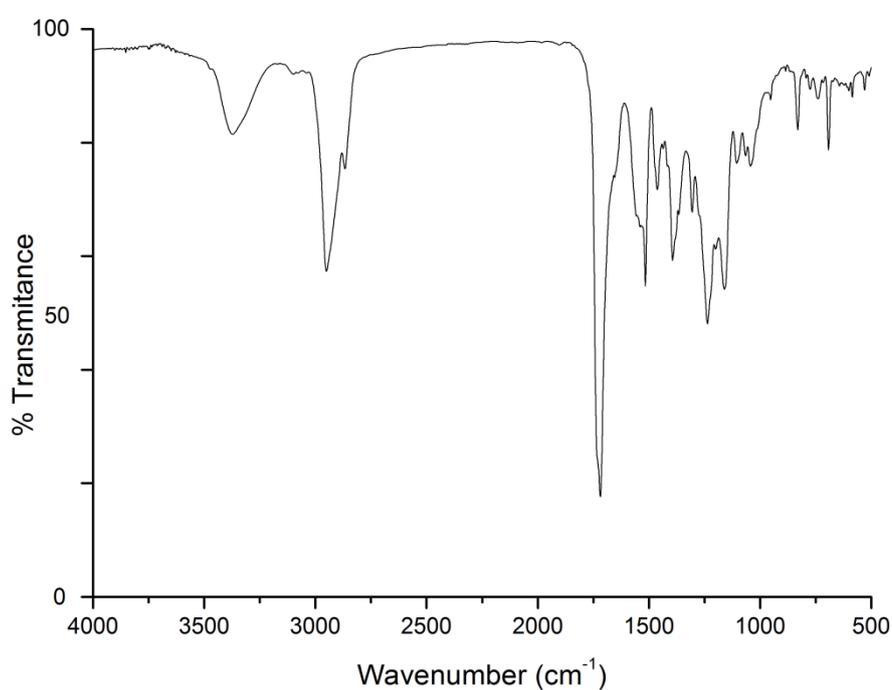


Figura 3.1 Espectro FTIR de la muestra PUPCL10

La Figura 3.2 muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN obtenido para el polímero PUPCL10, en el que se han asignado las señales a los diferentes protones presentes en la estructura.

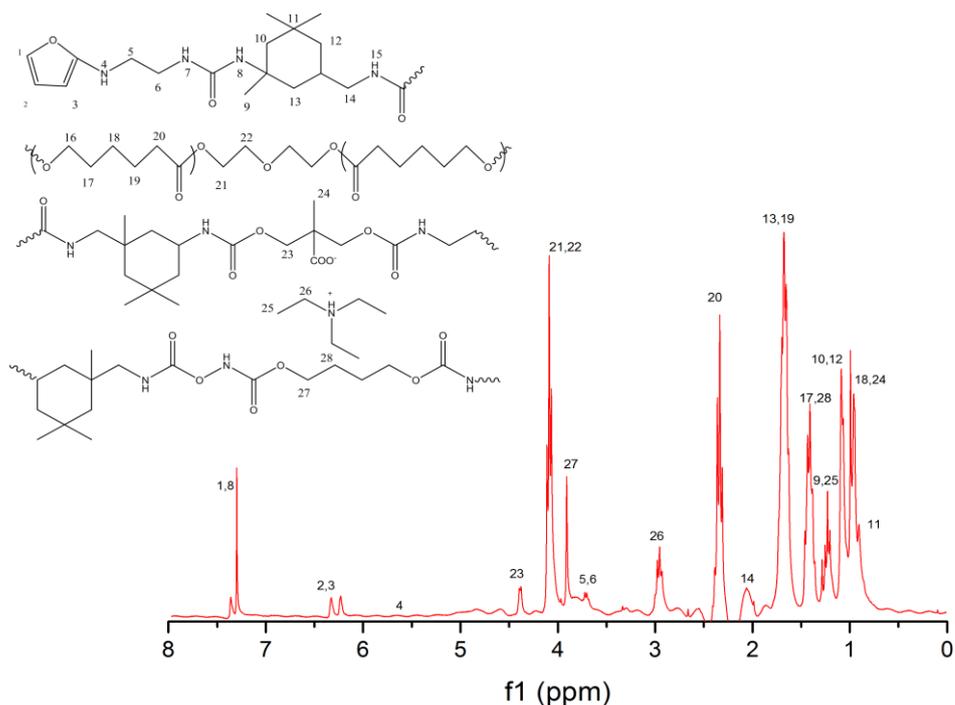


Figura 3.2 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra PUPCL10.

Las señales 2 y 3 son de gran interés pues a la hora de llevar a cabo la reacción Diels-Alder, su intensidad disminuye en favor de dar lugar a nuevas bandas debido a los nuevos enlaces formados [51], los cuales se discuten en el apartado estudio de la reversibilidad y eficiencia del proceso.

### 3.2 Estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano

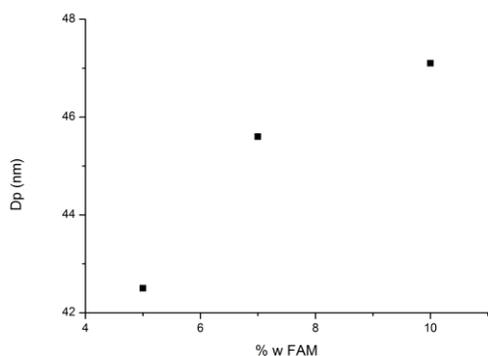
Uno de los parámetros significativos en relación con la estabilidad de las dispersiones en agua es el tamaño de las partículas. Para su determinación, se han analizado las dispersiones mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS).

La estabilidad de la dispersión depende en gran medida del tamaño de las partículas, un exceso del tamaño de estas provoca la precipitación del polímero, un pequeño tamaño no significa mayor estabilidad [52]. El tamaño de partícula depende de multitud de parámetros como la naturaleza del monómero, la concentración de emulsificante o el grado de neutralización. Por otro lado, las interacciones entre los agentes de Diels-Alder pueden interferir en la estabilidad del polímero en agua.

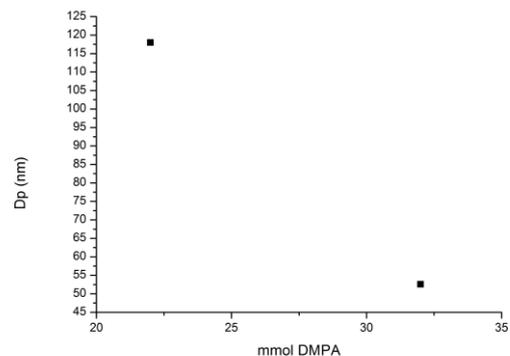
Como ya se ha mencionado en el apartado 2.2.4 las condiciones experimentales de dispersión influyen en la estabilidad del polímero. Para un estudio eficiente,

estos parámetros se han mantenido constantes para determinar la influencia del peso molecular y de los agentes de sanación.

Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran la evolución del tamaño de partícula con el porcentaje de agente Diels-Alder y con el porcentaje de emulsificante interno.



**Figura 3.3** Tamaño de partícula frente al % de FAM para formulaciones con polirol de 1000 Da.



**Figura 3.4** Tamaño de partícula frente a moles DMPA para formulaciones con polirol de 2000 Da.

Observamos en la Figura 3.3 un aumento del tamaño de partícula a medida que la cantidad de FAM aumenta. Podemos atribuir este fenómeno a que las interacciones no covalentes entre las partículas de FAM influyen en el tamaño de partícula en agua [53,54].

En el caso de los polímeros sintetizados a partir del polirol de 2000 Da, el tamaño de partícula obtenido en la primera formulación ha sido notablemente superior a los previamente obtenidos (Figura 3.4), además de que la dispersión no ha resultado ser estable, pese a que el % en peso del DMPA está dentro del rango de los utilizados para el polímero con polirol de 1000 Da. El hecho de que el polirol de mayor peso molecular potencie la cristalinidad del poliuretano puede ser el causante de la inestabilidad observada. Por lo tanto se consideró oportuno modificar ligeramente la formulación inicial aumentando la cantidad de DMPA.

Los resultados muestran (Figura 3.4) que al aumentar la cantidad de DMPA disminuía el diámetro de partícula.

### 3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Una de las técnicas para la determinación de la cristalinidad del polímero es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual nos proporcionara grado de cristalinidad del polímero además de indicarnos su  $T_g$  y el  $T_m$  en caso de obtener cristales.

Todos los termogramas mostrados en esta sección corresponden al segundo barrido.

Para la síntesis de los poliuretanos se han utilizado dos PCL de distinto peso molecular y grado de cristalinidad. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los macrodioles por DSC (Figura 3.5 y Figura 3.6).

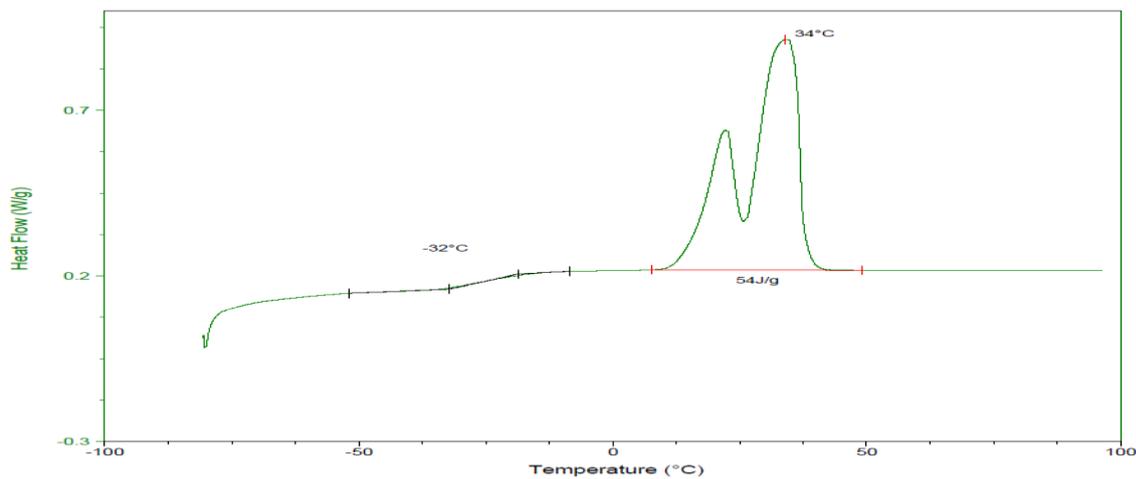


Figura 3.5 Termograma DSC obtenido para el polirol de 1000 Da.

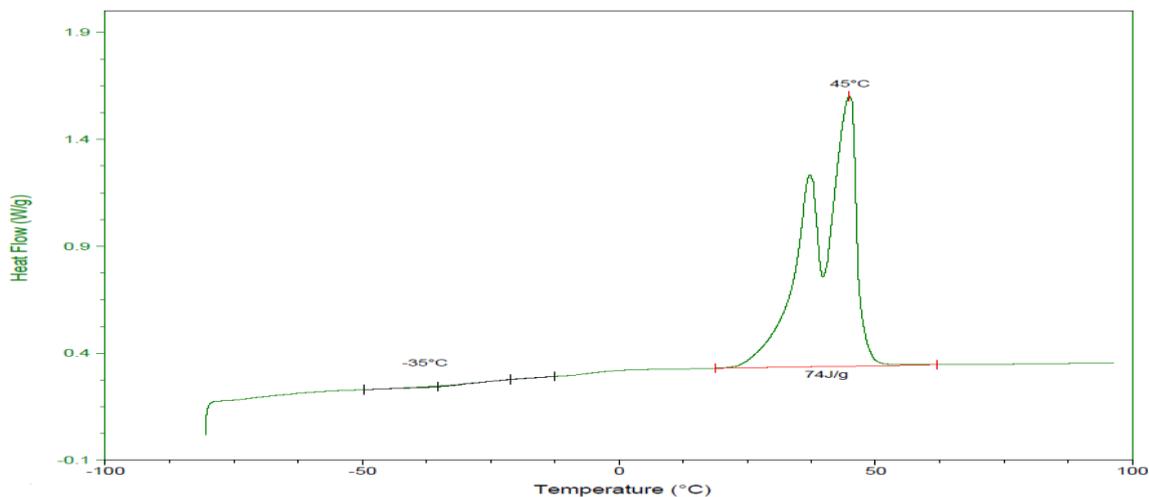


Figura 3.6 Termograma DSC obtenido para el polirol de 2000 Da.

Los cambios observados en el flujo de calor (HF) a medida que la temperatura aumenta corresponden a los cambios en el volumen libre del polímero, consecuencia del aumento del movimiento de las cadenas ( $T_g$ ) y al fundir de los cristales ( $T_m$ ).

Como podemos observar en la figura 3.6, ambos polímeros presentan una temperatura de transición vítrea a aproximadamente  $-30^\circ\text{C}$  y un pico de fusión ancho y complejo a temperaturas superiores. El pico de fusión presenta dos máximos en ambos casos lo que refleja la creación de dos tipos de cristales. Comparando los termogramas de ambos polioles, la temperatura de transición vítrea es ligeramente inferior mientras que la temperatura de fusión es superior en el polioliol de mayor peso molecular. Este hecho es reflejo de la mayor longitud de las cadenas en el polioliol de mayor peso molecular lo que le imparte una mayor capacidad de ordenamiento.

Para conocer el grado de cristalización de los prepolímeros, la entalpía de fusión ha de ser comparada con la entalpía de fusión de una PCL con una cristalinidad teórica del 100 % que corresponde a 137 J/g [55]. La relación entre el grado de cristalinidad y la entalpía es lineal y los grados correspondientes a los prepolímeros empleados son de 39 % para el polioliol de 1000 Da y 53 % para el polioliol de 2000 Da.

La diferencia en el grado de cristalización puede ser debida tanto a la mayor influencia de los extremos de cadena en cadenas de bajo peso molecular y por ende la menor capacidad de las cadenas de ordenarse para formar cristales.

En la Figura 3.7 se exponen los resultados obtenidos para la muestra PUPCL2000EST y en la Tabla 3.1 los resultados para todos los sistemas.

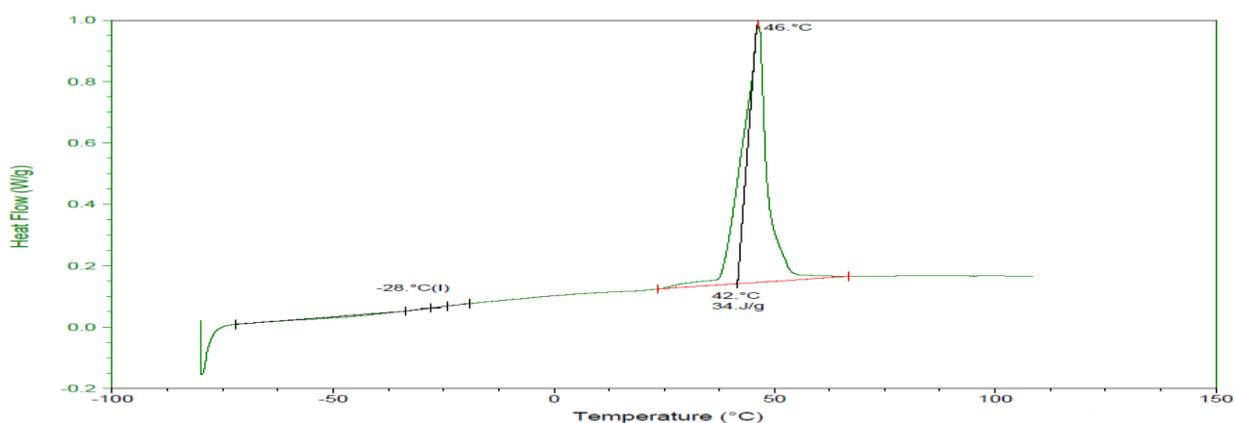


Figura 3.7 Termograma DSC para la muestra PUPCL2000EST.

| Muestra        | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) |
|----------------|---------------------|---------------------|
| Poliol 1000 Da | -32                 | 34                  |
| Poliol 2000 Da | -35                 | 45                  |
| PUPCL10        | -26                 | -                   |
| PUPCL7         | -28                 | -                   |
| PUPCL5         | -25                 | -                   |
| PUPCL2000EST   | -28                 | 42                  |

Tabla 3.1 T<sub>g</sub> y T<sub>m</sub> de los diversos sistemas.

Observamos que la T<sub>g</sub> es prácticamente la misma para todos los sistemas y ligeramente superior a la de los polioles puros. Esto puede deberse a bajas interacciones específicas y a la separación de fases del polímero.

Pese a la incorporación de un macrodiol semicristalino a la estructura del poliuretano, el polímero sintetizado (poliol 1000) no ha resultado ser cristalino. La presencia de segmentos rígidos junto a la pequeña longitud de cadena pueden ser las razones de la ausencia de cristalinidad.

En cuanto al polímero sintetizado a partir de un poliol de mayor peso molecular, se ha obtenido polímero cristalino (Figura 3.7). El hecho de aumentar el peso molecular del macrodiol permite al segmento flexible de la cadena una mayor capacidad de ordenamiento que favorece la formación de cristales.

### 3.4 Estudio de la cinética de la reacción Diels-Alder

En términos generales, un eficiente proceso de reparación requiere de altas concentraciones de agentes de reparación que magnifiquen la respuesta del material al estímulo externo. Además, la velocidad de la respuesta es también relevante, puesto que permite un preciso control del proceso a la vez que predice el tiempo de efectividad.

La técnica FTIR nos permite hacer un seguimiento de la reacción DA y de la rDA en las diferentes muestras.

Teniendo en cuenta que en la reacción DA entre la maleimida y el furano desaparece el doble enlace de la bismaleimida (Figura 3.8), la evolución de la banda que se asigna a este grupo (830 cm<sup>-1</sup>) sirve para monitorizar la evolución de la reacción a partir de la ecuación (1) se calcula la conversión.

$$p = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (1)$$

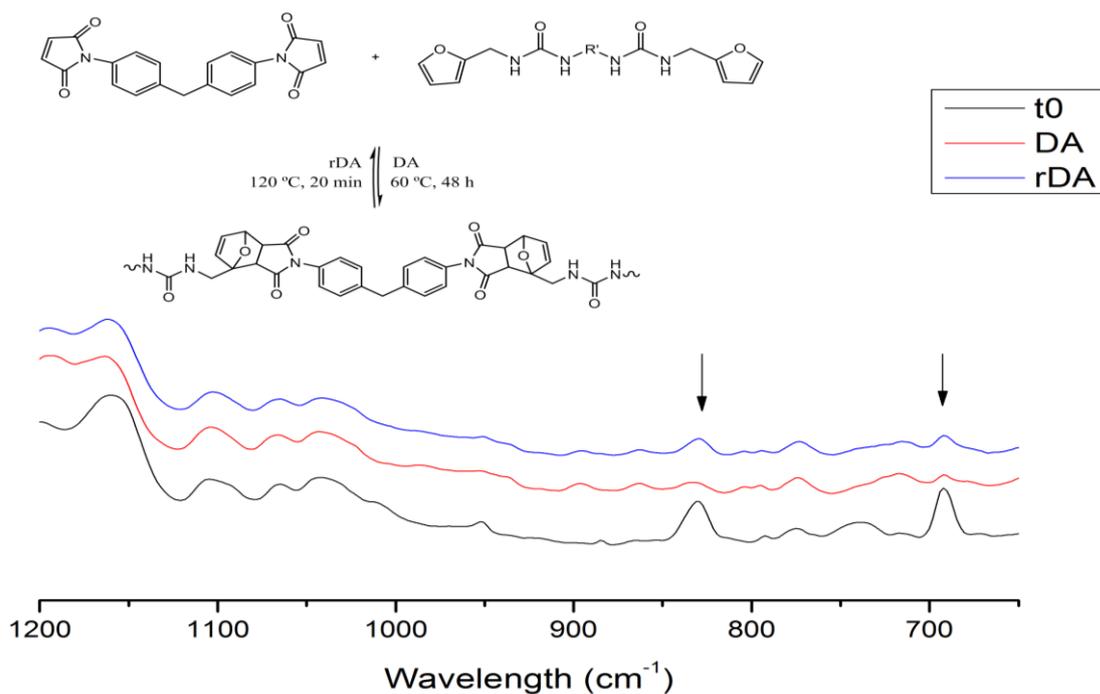


Figura 3.8 Seguimiento de la reacción DA/rDA mediante FTIR.

La Figura 3.9 muestra la conversión de la reacción Diels-Alder, calculada mediante el FTIR, en función del tiempo para diferentes concentraciones de furfurilamina.

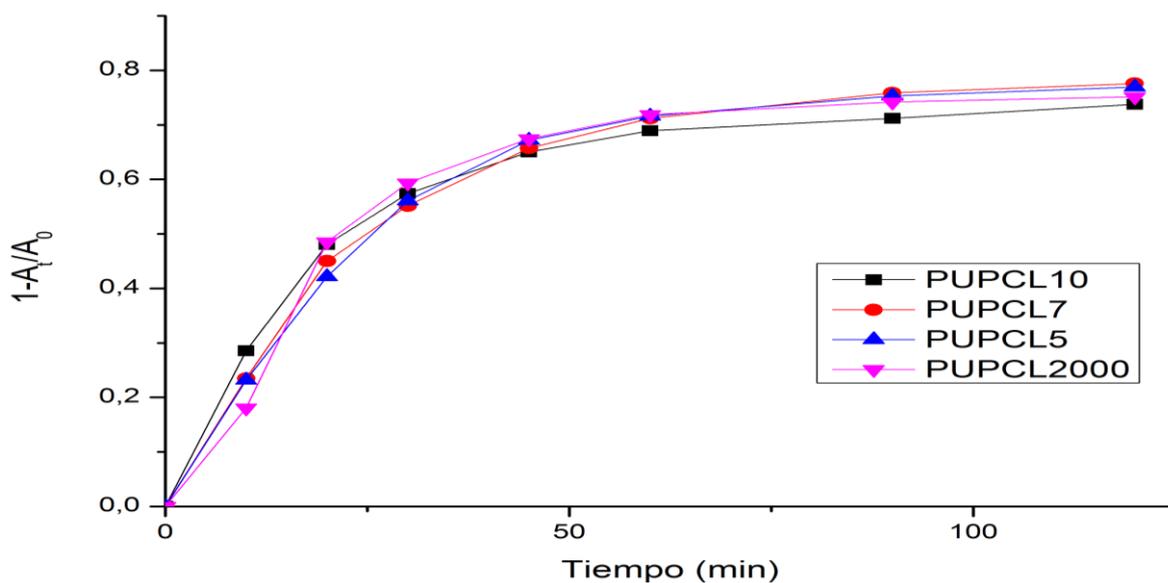


Figura 3.9 Cinéticas para el primer ciclo Diels-Alder para todos los sistemas.

Las cinéticas de reacción son prácticamente iguales para todos los sistemas. Además, con el fin de entender mejor la influencia de la concentración, se ha realizado un análisis cuantitativo de la cinética de reacción. Así, las cinéticas de

reacciones de cicloadición se han ajustado a un modelo de n-orden [56,57]. Este modelo afirma que la velocidad de conversión es proporcional a la concentración de agente de reparación que no ha reaccionado de acuerdo con la siguiente ecuación (2).

$$\frac{dp}{dt} = K(1 - p)^n \quad (1)$$

El parámetro n corresponde al orden de reacción y K es el valor de la constante de velocidad. De acuerdo con el valor de n, la dependencia de la conversión frente al tiempo se ha ajustado a una cinética de orden uno, dos y tres (Figura 3.10).

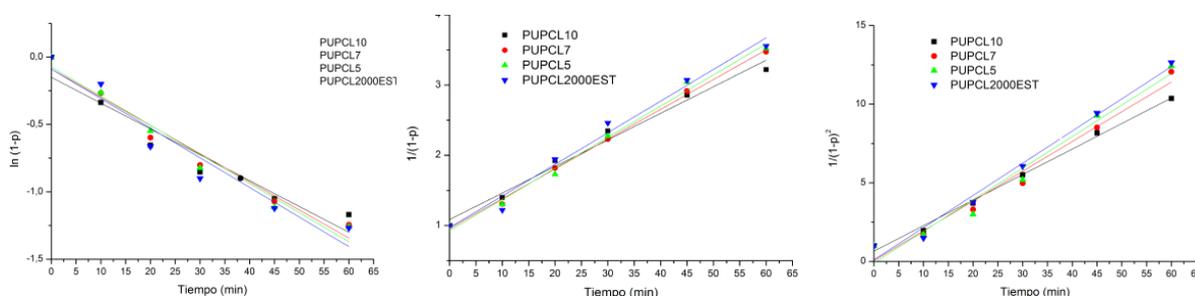


Figura 3.10 Modelo y calibrado de curvas de velocidad cinetica para primer, segundo y tercer orden.

En este caso la curva que mejor se ajusta es la de segundo orden, lo que implica que la reacción de cicloadición involucra un proceso bimolecular entre los agentes Diels-Alder. La Tabla 3.2 muestra las constantes de velocidad para este caso.

| Muestra      | Constante de velocidad ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) |
|--------------|---|
| PUPCL10      | 4.21  |
| PUPCL7       | 4.34  |
| PUPCL5       | 4.63  |
| PUPCL2000EST | 4.50  |

Tabla 3.2 Constantes de velocidad para el segundo orden

Los datos obtenidos confirman lo observado en Figura 3.9, en la que la variación de la cinética de reacción es prácticamente la misma para todos los sistemas. Este resultado puede atribuirse a la similar movilidad de los grupos de FAM en los dominios rígidos para todos los sistemas.

### 3.5 Estudio de la reversibilidad y eficiencia del proceso

Una de las características más importantes de los materiales reparables es su capacidad para dar lugar a procesos de sanación a lo largo de la vida útil del material. Por lo tanto tan importante determinar la habilidad de los monómeros activos para recuperar su estructura original, como determinar su capacidad para repetir el proceso.

La reversibilidad de la reacción DA se ha determinado mediante el seguimiento de la conversión respecto al tiempo mediante FTIR, RMN y SEC en función del número de ciclos.

En la Figura 3.11 se muestran las conversiones obtenidas en cada uno de los ciclos calculadas mediante FTIR.

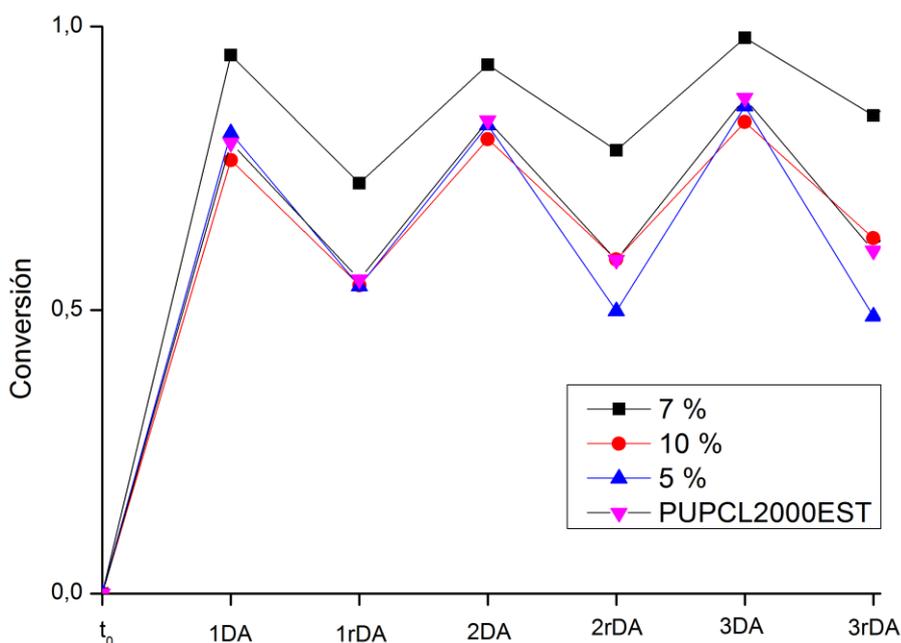


Figura 3.11 Porcentaje de conversión del proceso DA en función del número de ciclos calculado mediante FTIR.

Tal y como se puede apreciar en la figura 3.11, en el primer ciclo de reacción (1DA) se alcanzan conversiones superiores al 70% en todos los sistemas. La conversión de la reacción DA no sufre variaciones importantes con el número de ciclos (2DA, 3DA) por lo que se puede concluir que el proceso DA es reversible.

Sin embargo, en todas las retroreacciones Diels Alder (1,2,3rDA) la conversión se ve limitada a un 50%. Ese hecho es seguramente debido al enfriamiento que sufre la muestra cuando es sacada de la estufa a 120°C para realizar el espectro FTIR, que se hace a temperatura ambiente. Durante este proceso no se puede evitar que la reacción avance y por lo tanto no se logra la ruptura total del aducto Diels Alder.

La Figura 3.12 muestra los espectros de RMN obtenidos para una muestra a tiempo inicial, tras sufrir la reacción DA y tras la reacción retro DA.

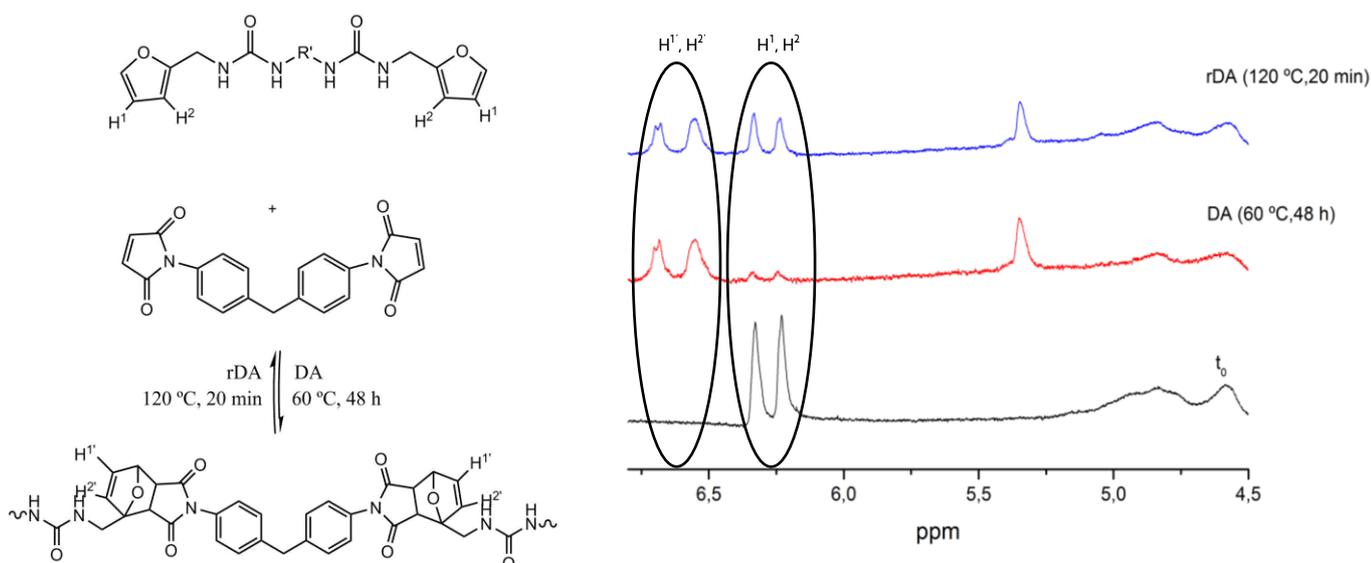


Figura 3.12 Seguimiento de la reacción DA vía <sup>1</sup>H-RMN y las reacciones DA y rDA entre el PU y la BMI.

Los protones olefínicos del furano H<sup>1</sup> y H<sup>2</sup>, aparecen a 6.2 y 6.3 ppm-s respectivamente. Tras darse la reacción DA, al desaparecer este doble enlace, estas señales desaparecen y en su lugar aparecen las señales a 6.7 y 6.7 ppm-s asignables a los protones H<sup>1'</sup> y H<sup>2'</sup> presentes en el aducto. Tras la retro reacción DA, observamos en el espectro tanto los protones debidos al aducto como al furano inicial. A partir de las áreas de las señales de los mencionados protones se puede calcular la conversión de la reacción DA.

En la siguiente Tabla 3.3 muestra las conversiones obtenidas en cada uno de los sistemas.

| Sistema     | Conversión |      |      |
|-------------|------------|------|------|
|             | $t_0$      | DA   | rDA  |
| PUPCL10     | 0          | 0.82 | 0.45 |
| PUPCL7      | 0          | 0.49 | 0.30 |
| PUPCL5      | 0          | 0.91 | 0.57 |
| PUPCL200EST | 0          | 0.84 | 0.49 |

Tabla 3.3. Conversiones obtenidas para la reacción DA/rDA por RMN

De manera similar a lo obtenido mediante FTIR, observamos en este caso también que todos los sistemas son reversibles, aunque los valores de la conversión varían ligeramente con respecto a los obtenidos mediante FTIR. Se considera que las diferencias observadas pueden achacarse a los errores experimentales que se cometen en la determinación de la conversión debido a la baja intensidad de las señales utilizadas para el cálculo tanto en FTIR como en RMN.

Finalmente la variación del peso molecular que experimenta el material en cada uno de los ciclos térmicos ha sido determinada mediante SEC. La Tabla 3.4 muestra los resultados para los polímeros PUPCL10 y PUPCL2000EST.

|              | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | PD  |
|--------------|------------|------------|-----|
| PUPCL10      | 3500       | 6500       | 1.9 |
| DA           | 4900       | 13250      | 2.7 |
| rDA          | 3650       | 8700       | 2.4 |
| PUPCL2000EST | 5600       | 10450      | 1.9 |
| DA           | 16200      | 33000      | 2.0 |
| rDA          | 9200       | 16850      | 1.8 |

Tabla 3.4 Seguimiento del peso molecular en cada ciclo de la reacción DA a través del SEC.

Observamos un aumento considerable en el Mw cuando se da la reacción Diels-Alder para los sistemas con polirol de 1000 Da, aumento que no es tan pronunciado en el Mn lo cual indica que la reacción DA no se ha dado de forma homogénea y ha provocado el aumento de la polidispersidad.

Sin embargo, en el caso del sistema con polirol de 2000 Da, tanto el  $M_n$  como el  $M_w$  se han triplicado manteniéndose la polidispersidad casi constante lo que nos hace pensar que en este caso la reacción se ha dado de forma homogénea.

Es de señalar que, al contrario de lo observado por FTIR y RMN, las medidas del peso molecular han indicado que existen diferencias al utilizar formulaciones obtenidas a partir de polioles de diferente peso molecular. Este hecho requiere de un mayor estudio para su entendimiento, lo cual se realizará en el futuro.

## 4 Conclusiones

Este capítulo recoge las conclusiones generales de este proyecto.

- La síntesis de dispersiones estables de poliuretanos con funcionalidad Diels-Alder ha sido exitosa mediante la adición de DMPA a la estructura polimérica.
- La incorporación de la FAM al polímero provoca un aumento en el tamaño de partícula, consecuencia de las interacciones no covalentes entre los grupos FAM. Sin embargo, no tiene influencia en la cinética de la reacción Diels-Alder.
- Mantener la proporción alcohol-isocianato ha supuesto el aumento de butanodiol a medida que disminuye la cantidad de FAM. En consecuencia, tanto el peso molecular como la viscosidad de los polímeros aumentan consecuentemente.
- Las técnicas espectroscópicas han permitido realizar un seguimiento de la reacción de síntesis del polímero, caracterización del mismo y verificar la funcionalidad Diels-Alder del polímero.
- La espectroscopia infrarroja es una técnica adecuada para el seguimiento de la reacción Diels-Alder y el análisis de su reversibilidad térmica mediante la variación de las bandas de los grupos olefinicos de la molécula. Estos resultados han sido confirmados por RMN.
- La adición de un extendedor de cadena reversible ofrece la posibilidad de "tunar" el peso molecular del polímero en función de la temperatura como consecuencia de las reacciones reversibles Diels-Alder. Estas características permiten controlar la viscosidad, que a su vez tiene un efecto sobre la difusión de las cadenas y la reparación del material.

## Conclusions

The main conclusions of this project are summarized in this chapter.

- Waterborne polyurethanes have been successfully synthesized through the incorporation of DMPA into the polymer backbone.
- FAM addition provokes increases the particle size, as a consequence of the non- covalent interactions between FAM moieties. However, it has no influence on reaction kinetics.
- In order to keep constant the alcohol/isocyanate ratio, it is necessary to increase the butanodiol concentration as the FAM amount decreases. Consequently, both the molecular weight and the viscosity of the systems increase.
- The spectroscopic techniques (FTIR and  $^1\text{H}$  NMR) have allowed us to monitor the polymer synthesis reaction, its characterization and to verify the inclusion of the Diels-Alder functionality into the polymer chain ends.
- Infrared spectroscopy is an appropriate technique to follow Diels-Alder reaction as well as its thermal reversibility through the variation of the olefinic group bands. These results have been corroborated by NMR.
- The addition of a reversible chain extender offer the possibility of tuning polymer molecular weight as function of temperature, due to the Diels-Alder reversible reactions. These features allow controlling the polymer viscosity, which in turn has an effect on the chain diffusion and the material healing.

## Referencias

- [1] Ghosh SK. Self-healing materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009.
- [2] Van der Zwaag S, van Dijk NH, Jonkers HM, Mookhoek SD, Sloof WG. Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2009;367:1689–704.
- [3] Laha K, Kyono J, Sasaki T, Kishimoto S, Shinya N. Improved creep strength and creep ductility of type 347 austenitic stainless steel through the self-healing effect of boron for creep cavitation. *Metall Mater Trans A* 2005;36:399–409.
- [4] Allen NS, Edge M. Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation. Essex, England: Elsevier Science Publisher LTD; 1992.
- [5] Baker A, Jones R, Callinan RJ. Damage tolerance of graphite/epoxy composites. *Compos Struct* 1985;4:15–44.
- [6] Blaiszik BJ, Kramer SLB, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR, White SR. Self-Healing Polymers and Composites. *Annu Rev Mater Res* 2010;40:179–211.
- [7] Fischer H. Self-repairing material systems ? a dream or a reality? *Nat Sci* 2010;2:873–901.
- [8] Wu DY, Meure S, Solomon D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog Polym Sci* 2008;33:479–522.
- [9] Wool RP, O'Connor KM. A theory of crack healing in polymers. *J Appl Phys* 1981;52:5953–63.
- [10] Kim YH, Wool RP. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules* 1983;16:1115–20.
- [11] Yamaguchi M, Ono S, Terano M. Self-repairing property of polymer network with dangling chains. *Mater Lett* 2007;61:1396–9.

- [12] Ho CT, Minnesota MM. Reactive two-part polyurethane compositions and optionally self-healable and scratch-resistant coatings prepared therefrom. PCT/US 1995;18:012-812
- [13] Williams KA, Dreyer DR, Bielawski CW. The Underlying Chemistry of Self-Healing Materials. MRS Bull 2008;33:759-65.
- [14] Billiet S, Hillewaere XKD, Teixeira RF a, Du Prez FE. Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers. Macromol Rapid Commun 2013;34:290-309.
- [15] Yuan YC, Yin T, Rong MZ, Zhang MQ. Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. Express Polym Lett 2008;2:238-50.
- [16] Syrett J, Becer CR, Haddleton DM. Self-healing and self-mendable polymers. Polym Chem 2010;1:978-87.
- [17] Michael P, Döhler D, Binder WH. Improving autonomous self healing via combined chemical/physical principles. Polymer 2015;69:216-27.
- [18] Michael P, Döhler D, Binder WH. Improving autonomous self healing via combined chemical/physical principles. Polymer 2015;69:216-27.
- [19] Pang JWC, Bond IP. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. Compos Sci Technol 2005;65:1791-9.
- [20] Cho SH, Andersson HM, White SR, Sottos NR, Braun P V. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. Adv Mater 2006;18:997-1000.
- [21] Defize T, Riva R, Thomassin J-M, Jérôme C, Alexandre M. Thermo-Reversible Reactions for the Preparation of Smart Materials: Recyclable Covalently-Crosslinked Shape Memory Polymers. Macromol Symp 2011;309-310:154-61.
- [22] Kaur G, Johnston P, Saito K. Photo-reversible dimerisation reactions and their applications in polymeric systems. Polym Chem 2014;5:2171.

- [23] Bassani DM. The dimerization of cinnamic acid derivatives. In: Horspool, William; Lenci F, editor. CRC Handb. Org. Photochem. Photobiol. 2nd Ed., CRC Press LLC Boca Raton, Fla; 2004, p. 20/1–20/20.
- [24] Yang X, Yu H, Wang L, Tong R, Akram M, Chen Y, et al. Self-healing polymer materials constructed by macrocycle-based host–guest interactions. *Soft Matter* 2015;11:1242–52.
- [25] Fiore GL, Rowan SJ, Weder C. Optically healable polymers. *Chem Soc Rev* 2013;42:7278–88.
- [26] Caruso MM, Davis D a., Shen Q, Odom S a., Sottos NR, White SR, et al. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials. *Chem Rev* 2009;109:5755–98.
- [27] Frisch K, Saunders J. *Polyurethanes; Chemistry and Technology*. New Jersey: Interscience; 1962.
- [28] Petrovic ZS, Ferguson J, Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science* 1991;16: 695-836.
- [29] Wojcik RT. *PU Coatings: From raw materials to end-products*. (Technomic Publishing, 1998).
- [30] Kim BK, Aqueous polyurethane dispersions. *Colloid & Polymer Science* 1996; 274:599-611.
- [31] Barni A, Levi M. Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerization processes. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 88:716-723.
- [32] Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science* 34, 2009; 1068-1133.
- [33] Król P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Prog Mater Sci* 2007;52:915–1015.

- [34] Mark HF, Bikales N, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz, JI. in Encyclopedia of polymer science and engineering. New York, United States: Wiley-Interscience eds Herman F;1986.
- [35] Kircher K. Chemical reactions in plastics processing. Oxford university Press;1987.
- [36] Seneker S D, Potter TA. Solvent and catalyst effects in the reaction of dicyclohexyl-methane diisocyanate with alcohols and water. Journal of Coatings Technology 1991;63:19-26.
- [37] Wang TL, Lyman DJ. The effect of reaction conditions on the urethane prepolymer formation. Polymer Bulletin 1992;27:549-555.
- [38] Sajjadi S, Zerfa M, W Brooks B. Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions. Chemical Engineering Science 2002;57: 663-675.
- [39] Saw LK, Brooks BW, Carpenter KJ, Keight DV. Different dispersion regions during the phase inversion of an ionomeric polymer-water system. Journal of Colloid and Interface Science 2003;257:163-172.
- [40] Saw LK, Brooks BW, Carpenter KJ, Keight DV. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer-water system. Journal of Colloid and Interface Science 2004;279: 235-243.
- [41] Chinwanitcharoen C, Kanoh S, Yamada T, Hayashi S, Sugano S. Preparation of aqueous dispersible polyurethane: Effect of acetone on the particle size and storage stability of polyurethane emulsion. J Appl Polym Sci 2004;91:3455-61.
- [42] Tatiya PD, Hedao RK, Mahulikar PP, Gite V V. Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: Synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings. Ind Eng Chem Res 2013;52:1562-70.
- [43] Rochery M, Vroman I, Lam TM. Journal of Macromolecular Science, 2000; 37:259-275

- [44] Prabhakar A, Chattopadhyay DK, Jagadeesh B, Raju KVS. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2005;43:1196–209.
- [45] Jaudouin O, Robin J-J, Lopez-Cuesta J-M, Perrin D, Imbert C. Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications. *Polym Int* 2012;61:495–510.
- [46] Sardon H, Irusta L, Fernández-Berridi MJ, Luna J, Lansalot M, Bourgeat-Lami E. Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A.
- [47] Wojcik RT. PU Coatings: from raw materials to end-products. Technomic Publishing;1998.
- [48] Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science* 2007;32:352-418.
- [49] Rochery, M, Vroman I, Lam TM. Kinetic model for the reaction of IPDI and macrodiols: study of the relative reactivity of isocyanate groups. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2000;37: 259-275.
- [50] Aizpurua J, Irusta L, Fernández-Berridi MJ Diels Alder erreakzioaren termotitzulgarritasuna furano taldea duten poliuretanoetan. *Materialen zientzia eta teknologia II. Kongresua*; 2014.
- [51] Aguirresarobe RH, Irusta L, Fernández-Berridi MJ. UV-light responsive waterborne polyurethane based on coumarin: synthesis and kinetics of reversible chain extension. *J Polym Res* 2014;21:505.
- [52] Zhu B, Zhicheng F, Zheng Z, Xilnling W. Thermoreversible supramolecular polyurethanes with sel-complementary quadrypole hydrogen-bonded end groups. *J Appl Polym Sci* 2012;123:1755–63.

- [53] Sardon H, Irusta L, Fernández-Berridi MJ, Lansalot M, Bourgeat-Lami E. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). *Polymer (Guildf)* 2010;51:5051–7.
- [54] Seth SK, Sarkar D, Jana AD, Kar T. On the Possibility of Tuning Molecular Edges To Direct Supramolecular Self-Assembly in Coumarin Derivatives through Cooperative Weak Forces: Crystallographic and Hirshfeld Surface Analyses. *Cryst Growth Des* 2011;11:4837–49.
- [55] C.Rusa Cristian, E.Tonelli Adan. Fiber and Polymer Science Program, North Carolina State University, P.O. Box 8301, Raleigh, North Carolina 27695-8301
- [56] Kehrlöesser D, Baumann R-P, Kim H-C, Hampp N. Photochemistry of coumarin-functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:4149–55.
- [57] Tong U, Chen W, Ritchie C, Wang X, Song Y-F. Reversible light-driven polymerization of polyoxometalate tethered with coumarin molecules. *Chemistry* 2014;20:1500–4.