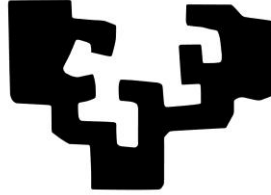


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

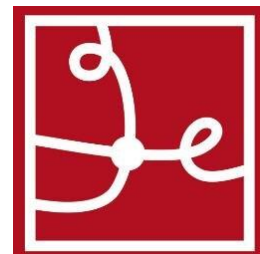
Euskal Herriko
Unibertsitatea

**RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO
FOTOSENSIBLES Y AUTORREPARABLES
BASADOS EN CUMARINA**

Memoria para optar al Grado de Doctor por la Universidad del
País Vasco (UPV/EHU) presentada por

Rubén Seoane Rivero

Leioa, Mayo 2016



RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO FOTOSENSIBLES Y AUTORREPARABLES BASADOS EN CUMARINA

Memoria para optar al Grado de Doctor por la Universidad del
País Vasco (UPV/EHU) presentada por

Rubén Seoane Rivero

Leioa, Mayo 2016

AUTORIZACION DEL PONENTE DE TESIS

PARA SU PRESENTACION

Dr. José Luis Vilas Vilela como Ponente de la Tesis Doctoral RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO FOTSENSIBLES Y AUTORREPARABLES BASADOS EN CUMARINA realizada en el Programa de Doctorado Ciencia y Tecnología de Materiales por el Doctorando Don. Rubén Seoane Rivero, y dirigida por los Dres. Angel Marcos Fernández y Koldo Gondra Zubieta, autorizo la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

En Leioa, a 24 de mayo de 2016



José Luis Vilas Vilela

RESUMEN

Se han sintetizado y caracterizado tres derivados de cumarina, uno monohidroxilado y dos dihidroxilados descritos por primera vez en este trabajo, con objeto de obtener recubrimientos de poliuretano fotosensibles con capacidad autorreparante.

A partir del derivado monohidroxilado de cumarina, una mezcla de policaprolactona lineal de bajo peso molecular y una policaprolactona triol o tetrol de bajo peso molecular y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), se han preparado poliuretanos ramificados con estructura controlada y un contenido en peso de cumarina del 5 y del 10% en los extremos de las cadenas. Se caracterizaron las propiedades físicas y la fotorreversibilidad de los poliuretanos. La fotodimerización produjo materiales entrecruzados blandos con unas propiedades mecánicas discretas pero superiores a los materiales similares descritos en la literatura y cierta capacidad de autorreparación.

Empleando un derivado de cumarina dihidroxilado como iniciador se han sintetizado nuevos dioles de policaprolactona (PCL) mediante la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona. A partir de estos dioles de policaprolactona se han preparado por primera vez poliuretanos con la cumarina dentro del segmento blando. En un poliuretano lineal de una PCL diol y un isocianato alifático se estudió la fotorreversibilidad por UV y por Raman y se demostró su equivalencia. Se estudió la red entrecruzada formada tras la dimerización por RMN de campo bajo y se comprobó la no equivalencia con los resultados de conversión por UV o Raman. Las propiedades mecánicas fueron mejores que para los materiales anteriores y similares descritos en la literatura y se observó un alto porcentaje de autorreparación debido en una parte importante a la temperatura.

Se estudió la diferencia entre tener la cumarina en el segmento blando, en el duro o repartido entre ambos, en tres poliuretanos lineales segmentados con un 10% en peso de cumarina. Tras la reacción de fotodimerización se obtuvieron materiales entrecruzados elastoméricos muy tenaces con las mejores propiedades mecánicas descritas hasta el momento para este tipo de polímeros

con cumarina. Los resultados de la autorreparación para estos materiales, sin embargo, fueron incoherentes, sin que se pudiese encontrar una correlación con la estructura del poliuretano.

LABURPENA

Cumarinaren hiru deribatu sintetizatu eta bereizi dira, monohidroxilatu bat eta bi dihidroxilatu, lan honetan lehen aldiz deskribatuak, poliuretano geruza fotosentikorra self-healing ahalmena duena lortzeko helburuarekin.

Cumarina monohidroxilatuaren deribatutik hasita, pisu molekular baxuko policaprolactona linealaren, pisu molekular baxuko policaprolactona triol edo tetrol eta 1,6 hexametilendiisocianotoaren (HDI) arteko nahasketa, kontrolatutako egiturarekin hedatutako poliuretanoak eta kateen ertzeetan cumarinaren %5 eta %10ko pisuaren edukiera duten materialak sortu dira. Poliuretanoen ezaugarri fisikoak eta fotoitzulgarriak bereizi dira. Fotodimerizazioak gurutzatutako material bigunak sortu ditu, ezaugarri mekaniko diskretuekin baina literaturan deskribatutako materialekin egindakoak baino hobeak eta ahalmen self healing-rekin.

Cumarina dihidroxilatuaren deribatu bat abiarazle izanik, policaprolactona (PCL) berriak sintetizatu dira, ϵ -caprolactonaren eraztunaren irekieraren polimerizazioaren bidez. Policaprolactona berri hauetatik abiatuta, segmentu bigunaren barnean cumarina duten poliuteranoak sortu dira lehen aldiz. Poliuterano lineal batean PCL diol eta isocianato alifatikoan UV eta Raman bidezko fotoitzulgarritasuna aztertu zen eta honen balikidetasuna egiaztatu zen. Alor baxuko RMNagatiko dimerizazioaren ondorioz sortutako sare gurutzatua aztertu da eta UV edo Raman bidezko eraldatzearen emaitzen balikidetasun eza frogatu da. Ezaugarri mekanikoak aurreko materialenak baino hobeagoak izan dira eta literaturak deskribatutakoen antzekoak. Self-healing portzentai altu bat ikusi da, neurri handi batean, tenperaturari esker.

Cumarina segmentu bigunean, gogorrean edo bien artean banatua egotearen arteko desberdintasuna aztertu da, cumarinaren % 10-ko pisua duten hiru poliuretano linealeko segmentutan banatuta. Fotodimerizazioaren erreakzioaren ondoren, oso sendoak diren material elastomeriko gurutzatuak lortu dira, orain arte deskribatutako ezaugarri mekaniko onenak dituztenak cumarinadun polimeroentzat. Material hauentzako self-healing emaitzak ulergaitzak izan dira, poliuretanoaren egiturarekin lotura bat aurkitu ezinik.

ABSTRACT

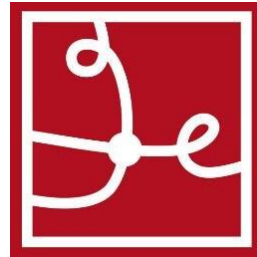
Three derivatives of coumarin, one monohydroxylated and two dihydroxylated, the later described for the first time, have been synthesized and characterized in this work, in order to obtain photosensitive polyurethane coatings with self healing ability.

A series of coumarin-containing branched polyurethanes based on polycaprolactones, hexamethylene diisocyanate and a monohydroxylated coumarin monomer with 5 and 10% content by weight of coumarin units were successfully prepared. Chain architecture was controlled by combination of polycaprolactone (PCL) triol or tetrol with PCL diol. The photoreversibility properties and physical properties have been characterized. The photodimerization produced soft crosslinked materials with discrete mechanical properties, but superior to similar materials described in the literature. These coatings showed self-healing ability.

By using a dihydroxylated coumarin as initiator for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone, new photosensible polycaprolactone diols were prepared. A photo-reactive polyurethane based on one of these polycaprolactone diols with pendant coumarin moieties within the soft segment was synthesized for the first time. Photo-dimerization and photocleavage reactions were studied by UV and Raman spectroscopy, demonstrating the equivalence between these characterization techniques. DQ-NMR measurements in a the crosslinked material showed that the information obtained by this technique was not equivalent to UV and Raman but complementary. Mechanical properties of the photodimerized material were better than for the previous synthesized materials and for similar materials described in literature. A high self healing percentage was observed due in a significant amount to temperature.

The difference between having the coumarin groups in the soft segment, the hard segment or distributed between them was studied in three linear segmented polyurethanes with 10% content by weight of coumarin units. After the photodimerization reaction, tough crosslinked elastomeric materials were obtained, with the best mechanical properties described so far for this type of

polymeric materials with coumarin. The results of self-repairing capacity for these materials, were incoherent, with no correlation with the structure of the polyurethanes.



Esta Tesis se enmarca dentro del Programa de Becas de Doctorado de la Fundación Centros Tecnológicos Iñaki Goenaga, y se ha llevado a cabo en el Centro Tecnológico GAIKER, englobada dentro de los proyectos Plan Nacional MAT2014-52644-R y el proyecto INNPACTO IPT-2012-0324-420000. La ejecución de esta tesis se ha llevado a cabo en colaboración con el Grupo de Elastómeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas ICTP-CSIC.

A MI AITA Y A MI AMA

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”

Isaac Newton

AGRADECIMIENTOS

En estos cuatro años y medio han sido muchas las personas que de una forma u otra han contribuido a que esta tesis llegase a buen puerto y es por ello por lo que estas líneas van dedicadas a ellos y ellas.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis, los Dres. Ángel Marcos y Koldo Gondra. Muchas gracias por vuestros sabios consejos y vuestro apoyo constante. Os considero dos grandes maestros, siendo un privilegio el haber podido trabajar con vosotros. Mención especial se merece Pilar Bilbao, ya que gracias a su calidad humana e implicación en este proyecto, he podido llevar a cabo el desarrollo de esta tesis. Gracias a todos por confiar en mí.

Por otro lado, dar las gracias a mis compañeros del Grupo de Elástómeros que, siempre de buena gana y sin ponerme ningún tipo de inconveniente, me han ayudado y me han tratado como a uno más de su grupo. También me gustaría agradecer a mis compañeros del Centro Tecnológico GAIKER donde he pasado la mayor parte de los cuatro años y medio. A todos y todas las compañeras muchas gracias, en especial mis compis de laboratorio Bea, Jesica y Agate, las cuales siempre estaban de buen humor dispuestas a ayudar y con las que he compartido mis frustraciones y victorias científicas.

Gracias también al Dr. Luis León puesto que siempre que lo he necesitado, me han prestado su ayuda y atención. Al igual que mis directores de tesis, te considero un gran maestro y un gran amigo.

El último grupo de gente a la que debo de agradecer son mis amigas y amigos, los cuales cada vez que me veían me preguntaban con todo su cariño, por la fecha en la que iba a leer la tesis, o Rutesis denominada por alguno. A mi aita, ama, mi hermano y amama porque han vivido esta tesis como si fuera suya, y por lo que me cuidan y me quieren. A Oihane, que si alguien sabe lo que ha costado todo esto es ella, a pesar de su desconocimiento en esta materia, siempre ha estado apoyándome, y haciéndome la vida más fácil a su lado.

ESKERRIK ASKO

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 POLÍMEROS CON CAPACIDAD AUTORREPARANTE	4
1.3 APLICACIONES DE LOS SISTEMAS AUTORREPARANTES	10
1.4 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	13
1.5 BIBLIOGRAFÍA	16
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
2.1 INTRODUCCIÓN	21
2.2 CUMARINAS, DERIVADOS DE CUMARINA Y PROPIEDADES	22
2.3 FOTOREVERSIBILIDAD POLIMÉRICA	27
2.4 POLIURETANOS	32
2.4.1 Química y fundamentos de los poliuretanos	32
2.4.2 Poliuretanos lineales termoplásticos (TPU)	39
2.4.3 Recubrimientos de poliuretano	41
2.4.3.1 <i>Estructura química</i>	44
2.4.3.2 <i>Curado por UV</i>	47
2.5 RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO CON CAPACIDAD AUTORREPARANTE	50
2.5.1 Agentes <i>self-healing</i> en recubrimientos de poliuretano	50
2.5.1.1 <i>Agentes líquidos encapsulados</i>	50
2.5.1.2 <i>Autorreparación a través de redes reversibles</i>	51
2.5.2.3 <i>Autorreparación mediante cadenas covalentes reversibles</i>	52

2.6 PRÁCTICA INDUSTRIAL	54
2.7 BIBLIOGRAFÍA	57
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	67
3.1 INTRODUCCIÓN	69
3.2 PRODUCTOS	69
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	71
3.3.1 Caracterización de monómeros de cumarina	71
3.3.2 Caracterización de poliuretanos	74
3.4 BIBLIOGRAFÍA	83
CAPÍTULO 4. SÍNTESIS DE CUMARINAS	85
4.1 INTRODUCCIÓN	87
4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE CUMARINA	88
4.2.1 Síntesis de monómeros	91
4.2.1.1 <i>Síntesis de la 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (HEOMC)</i>	92
4.2.1.2 <i>Síntesis de la 4-metilcumarina (HEOMC)-7-etoxilo del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-2-metil-propílico (DHEOMC)</i>	96
4.2.1.3 <i>Síntesis del éster de la 7-hidroxi-4-metilcumarina del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-2-metil-propílico (DHMC)</i>	106
4.3 BIBLIOGRAFÍA	111

**CAPÍTULO 5. POLIURETANOS RAMIFICADOS CON CUMARINA EN LOS
EXTREMOS DE CADENA 115**

5.1 INTRODUCCIÓN	117
5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS FOTORREACTIVOS	117
5.2.1 Síntesis de poliuretanos modelo lineales	118
5.2.2 Síntesis de poliuretanos ramificados	119
5.2.2.1 <i>Cálculo de estequiometría</i>	120
5.2.3 Propiedades térmicas	123
5.2.4 Estudio de fotorreversibilidad	127
5.2.5 Propiedades mecánicas	140
5.2.6 Autorreparación	143
5.3 CONCLUSIONES	145
5.4 BIBLIOGRAFÍA	147

**CAPÍTULO 6. NUEVO POLIURETANO LINEAL DE ALTO PESO MOLECULAR
BASADO EN PCL INICIADA CON CUMARINA DIOL 149**

6.1 INTRODUCCIÓN	151
6.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIOL	152
6.3 SÍNTESIS Y FOTORREACTIVIDAD DEL POLIURETANO	154
6.4 ENTRECruzamiento y Propiedades Físicas del Poliuretano	159
6.5 Autorreparación del Recubrimiento de Poliuretano	174
6.6 CONCLUSIONES	177
6.7 BIBLIOGRAFÍA	178

CAPÍTULO 7. NUEVOS POLIURETANOS SEGMENTADOS LINEALES A PARTIR DE CUMARINA DIOL	181
7.1 INTRODUCCIÓN	183
7.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS	183
7.2.1 Síntesis de modelos de segmento duro	184
7.2.2 Síntesis de poliuretanos segmentados modelo	185
7.2.3 Síntesis de poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor	186
7.2.4 Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHMC	187
7.2.5 Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHEOMC	193
7.2.6 Síntesis de poliuretanos fotorreversibles con DHEOMC	195
7.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS MODELO	196
7.3.1 Propiedades térmicas de los modelos de segmento duro	196
7.3.2 Propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos segmentados modelo	198
7.4 PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS CON DHMC COMO EXTENDEDOR	201
7.5 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS FOTORREVERSIBLES CON DHEOMC	204
7.5.1 Estudio de fotorreversibilidad	206
7.5.2 Propiedades térmicas	209
7.5.3 Propiedades mecánicas	214
7.5.4 Autorreparación	220
7.6 CONCLUSIONES	224
7.7 BIBLIOGRAFÍA	226
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	233

Capítulo 1.

Introducción y objetivos

1.1 INTRODUCCIÓN

Es ampliamente conocido el gran interés que está recibiendo el desarrollo de materiales inteligentes funcionales con capacidad para responder frente a diferentes tipos de estímulos. [1] De hecho, hoy en día muchos usos de polímeros requieren no sólo propiedades específicas como las mecánicas o las térmicas, sino también presentar propiedades funcionales inteligentes como la memoria de forma o la capacidad de autorrepararse. El concepto de material polimérico autorreparable surgió en 1980 [2] y desde entonces, se han llevado a cabo muchos trabajos en torno a este tema. La autorreparación que se puede dar en los materiales poliméricos puede ser de manera autónoma, intrínseca, o ser activada después de la aplicación de un estímulo externo específico, como por ejemplo calor o radiación. Esta característica de autorrepararse y/o protegerse de los posibles micro-daños durante su uso (la degradación por agentes externos, químicos o físicos, el impacto y repetidos esfuerzos mecánicos) hace que los materiales poliméricos puedan ser explotados en varios campos de la ciencia de los materiales como, por ejemplo, el transporte, la energía, la ingeniería civil, aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales y dispositivos biomédicos de servicio prolongado. Hay que señalar que con estos materiales se espera contribuir en gran medida a la seguridad y la durabilidad de componentes poliméricos sin los elevados costes de vigilancia activa o reparación externa. [3]

1.2 POLÍMEROS CON CAPACIDAD AUTORREPARANTE

Antes de discutir las diferentes estrategias reparadoras en los recubrimientos poliméricos, hay que considerar primero el significado del daño y la recuperación del daño. El daño puede ser considerado como una pérdida inmediata o inminente de la función del recubrimiento.

Una grieta superficial distorsiona la superficie, y por lo tanto, la reflexión de la luz degrada la función decorativa. La grieta que penetra a través del recubrimiento desde la superficie a la interfase con el sustrato, inutiliza la función protectora del recubrimiento permitiendo el acceso directo del medio ambiente al sustrato. Es importante darse cuenta de que el daño microscópico está asociado indispensablemente con el daño macroscópico; la grieta no puede presentarse, si los constituyentes de los recubrimientos no se han quebrado.

La inminente pérdida de la función también se puede considerar como daño. La grieta no se formará si no había anteriormente alguna acumulación de tensión en el recubrimiento. Hay que señalar, la existencia de otro tipo de tensiones que pueden influir en la formación de una grieta. Para empezar, puede haber una tensión interna en el recubrimiento del polímero, como resultado de la formación química de cadena. La mayoría son por la combinación de reacciones limitadas de volumen y por la pérdida de volumen hidrodinámico (encogimiento). Por otra parte puede haber tensión interna en el recubrimiento del polímero, además de tensión interfacial en la interfase del sustrato, como resultado de la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre el recubrimiento del polímero y el sustrato, en combinación con el historial térmico del material recubierto. Finalmente la tensión externa previa puede dejar señal a nivel microscópico o mesoscópico aunque a escala macroscópica no se haya desvelado.

En la recuperación del daño, hay que considerar la jerarquía micro, meso y macro. El principio de autorreparación preventiva se basa en que si se pudiese parar el crecimiento de la grieta en la escala mesoscópica o incluso prevenir la iniciación de la grieta a escala microscópica, progresivamente se va a necesitar menos material para la obtención del material original a escala

macroscópica. Es decir, si se pudiese observar el proceso que empieza en microescala y va progresivamente escalando hasta perder su función en macroescala, se podría observar una estrategia para la autorreparación, previniendo el proceso de dañado.

Ademas de la formación de grietas, el daño en el recubrimiento se puede ejemplificar con la pérdida de la función en cierto tiempo, como el deterioro de la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, la pérdida de la protección UV, el cambio no deseado en la humedad de la superficie o la pérdida de la función anticorrosiva para los sustratos metálicos. Ciertas funciones de los recubrimientos son debidas a la presencia de especies específicas, que pueden ser moléculas libres de bajo peso molecular o cadenas colgando enlazadas a redes entrecruzadas. Para la recuperación de la función del recubrimiento, las especies específicas necesitan ser transportadas, o pueden moverse por ellas mismas en un modo autorreparante al lugar donde la función del recubrimiento disminuye.

Actualmente, destacan dos importantes tecnologías de autorreparación en materiales poliméricos. La primera, desarrollada por el grupo de White [4,5] basada en el uso de microcápsulas, las cuales tras su ruptura debida a la agresión que sufre el recubrimiento, liberan el agente reparante hacia la superficie dañada, dando lugar de este modo a su autorreparación (Figura 1). La segunda técnica la diseñó el grupo de Takeda [6,7] el cual basaba su estudio en la acción de agentes protectores reactivos externos, los cuales una vez sufrido el daño actuaban en la grieta minimizándola. [8-10] En este caso existen diversos problemas e inconvenientes que limitan fuertemente tanto la lista de polímeros disponibles como las aplicaciones potenciales de los mismos. Otra característica de esta última técnica es que la autorreparación del material polimérico se consigue mediante la aplicación de un estímulo externo como la exposición a la luz UV o por el calentamiento del material [11-13].

En la micro/nanoencapsulación se insertan micro/nanopartículas de sólidos, líquidos o gases en microcápsulas inertes, de modo que queden protegidos y aislados de los medios externos [14-17].

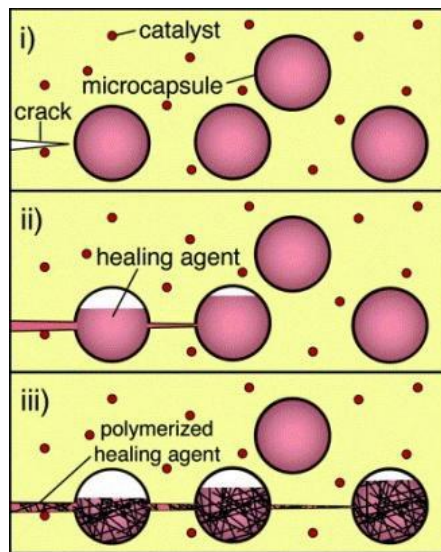


Figura 1.Proceso de autorreparación a través de la microencapsulación.

Las cápsulas pueden poseer forma esférica, cilíndrica (tubos) o irregular y variar su tamaño desde la escala nano a la micro. Una vez rotas las cápsulas en el momento de fractura del polímero, la baja viscosidad del monómero (agente reparador) le ayuda a fluir dentro de la grieta y se ha demostrado que con este método se puede alcanzar una recuperación del orden del 70% de la tenacidad respecto al material original. [18] A pesar de poseer un alto porcentaje de recuperación, se encuentran aún muchos problemas sin resolver como la repetitividad de la recuperación ya que con este método el material sólo se autorrepara localmente una vez.

Otros problemas sin resolver de este enfoque están en el asegurar que el contenido de las microcápsulas sea capaz de salir completamente al exterior, la cantidad limitada de agente autorreparante que se puede emplear, la falta de optimización del espesor de las micro/nanoesferas, el tener que usar un catalizador para maximizar las velocidades de polimerización, la compatibilidad entre el polímero formado *in situ* y la matriz con el riesgo de empeoramiento de las propiedades mecánicas del material, una pobre adhesión entre cápsulas/matriz polimérica/polímero formado *in situ*, el coste, la toxicidad medioambiental, su estabilidad y la dificultad de procesamiento de estos tipos de materiales. [19]

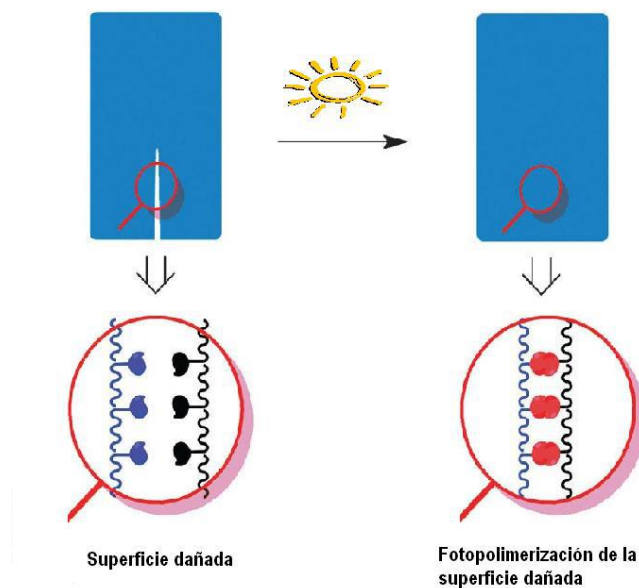


Figura 2. Mecanismo de autorreparación mediante la acción de luz UV.

La autorreparación por estímulo externo puede alcanzarse mediante la aplicación de una fuente de calor o de luz. Para que sea eficaz la autorreparación por acción de la radiación, la superficie dañada debe contener fracciones de materiales que reaccionen al ser expuestas a una fuente de luz UV formando nuevos enlaces químicos (figura 2). [20]

La autorreparación fotoquímica por luz UV o luz solar posee mayores ventajas que la encapsulación del agente reparador, puesto que no necesita catalizador, es barata, no daña al medioambiente y puede dar lugar a la inducción de múltiples ciclos de autorreparado. Esta es una ventaja importante frente a la técnica de encapsulación del agente reparador.

Para dar lugar a la fotosensibilidad de la superficie se necesita la adición de grupos fotorreactivos. [21] Recientemente, cada vez más investigadores han dedicado su atención a la preparación de recubrimientos poliméricos autorreparantes, capaces de eliminar pequeñas lesiones superficiales (arañazos, rayones, laceraciones). El sistema autorreparable

basado en la reacción fotorreversible es bastante atractivo puesto que como estímulo externo hace uso de la luz, la cual es limpia, barata y fácilmente disponible. Con el objetivo de alcanzar la autorreparación del material mediante el uso de enlaces reversibles, destacan los siguientes 4 métodos:

- Diels-Alder y retro Diels-Alder
- Ionómeros
- Polímeros supramoleculares
- Cicloadiciones [2+2] y [4+4] fotorreversibles

Las reacciones Diels-Alder comprenden cicloadiciones entre compuestos con dos dobles enlaces conjugados y una olefina simple. Algunas de las reacciones de Diels-Alder son reversibles y a la reacción de descomposición del sistema cíclico se le denomina retro Diels-Alder.

Los ionómeros son polímeros con grupos iónicos polares que tienden a agruparse alejándose de las cadenas poliméricas no polares. A diferencia de los polímeros entrecruzados por enlaces covalentes, son termoplásticos con entrecruzamientos físicos reversibles. Cuando se calientan, los grupos iónicos pierden la atracción entre si y las cadenas comienzan a moverse libremente.

Los polímeros supramoleculares, son polímeros altamente ramificados que se están aplicando en sistemas tipo elastómeros para aplicaciones como adhesivo. Tras un calentamiento del material polimérico, las dos partes se unen mediante interacciones no covalentes. Sin embargo, estos materiales no aportan la consistencia estructural que suele tener un poliuretano, sistema polimérico con el que se ha trabajado en la presente tesis doctoral.

La reversibilidad de enlaces dinámicos en condiciones de control de equilibrio ha sido explorado [22] en mezclas de polímeros reactivos, materiales poliméricos inteligentes y polímeros reorganizables estímulos-respuesta, y es por ello por lo que también parecen muy adecuados para ser aplicados cuando se requieren en los materiales características de autorreparación. Pocas veces se ha reportado en la literatura sobre los enlaces covalentes dinámicos que de manera reversible se forman térmicamente o mediante luz; principalmente, han sido utilizados los productos Diels-Alder [23-24], como se relata a continuación.

Weizman y col. [25] utilizaron un tetrafurano derivado de pentaeritritol y difenilbismaleimida como bloques de construcción de un polímero reticulado de forma dinámica a través de la reacción Diels-Alder. Sako y col. y Yanagimoto y col. trabajaron con antracenos para dar lugar a la fotorreactividad en polímeros dendríticos. [26-27] Además, inspirados en la reacción reversible Diels-Alder, se han realizado diversos estudios basados en reacciones de fotoentrecruzamiento reversibles [28-30]. Estas reacciones se fundamentan en reacciones de fotopolimerización y fotoescisión reversibles de grupos cromóforos, como por ejemplo antraceno [31], cinamoil [32] y cumarina. [33]

La dimerización de estos cromóforos ocurre a través de una cicloadición [2+2] en el caso de la cumarina y el cinamoil y la cicloadición [4+4] para el antraceno. En los estudios que se han realizado, estos grupos fotorreactivos actuaban como agentes entrecruzantes en la cadena polimérica mediante la dimerización de los mismos. Este diseño general conlleva que, cuando se realiza una abrasión/raya en la superficie polimérica, los enlaces más débiles se rompen por el estrés mecánico que sufren, y al irradiarse con luz UV, (primeramente a 254 nm dando lugar a la fotoescisión de la fracción de cromóforos, y posteriormente a 354 nm para llevar a cabo el entrecruzamiento de la superficie dañada) tiene lugar la reparación del polímero (figura 3).

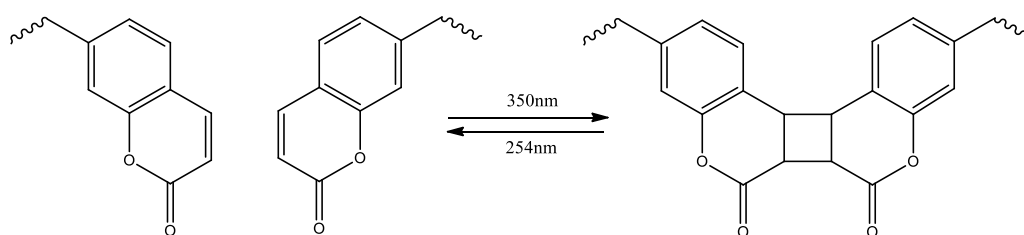


Figura 3. Representación de la fotodimerización y fotoescisión de la cumarina bajo acción de luz UV.

1.3 APLICACIONES DE LOS SISTEMAS AUTORREPARANTES

Aunque los polímeros autorreparantes están demostrando un gran interés debido al gran número de artículos científicos publicados en los últimos años, todavía no tienen aún una amplia aplicación industrial.

Tabla 1. Patentes registradas.

	Número de patente y fecha de publicación
Fibras termoplásticas	GB2421953, 12/7/2006
Microcápsulas	WO2007082153, US2007166542, 19/7/2007 (White), WO2007019081, 15/2/2007; KR20080035511, 23/4/2008, US2008173382, 24/7/2008; WO2008148128, 4/12/2008; EP2098912, 10/2/2009; US2009078153, 26/3/2009; MX2009012999, 26/01/2010; US2010075134, 25/3/2010; WO2010144971; 23/12/2010; US2011111207, 12/5/2011
Polímeros memoria de forma	WO2009146352, 3/12/2009; WO2010075508, 1/7/2010; US 8198349 B2/2012
Grupos disulfuro reactivos	WO2010128007, 11/11/2010
Termoplásticos de bajo punto de fusión	US2010174041, 8/7/2010
Polímeros supramoleculares	US2010076147, 25/3/2010; US20110034641, 02/10/2011
Mezclas de poliéster-poliuretano	US2010222505, 2/9/2010
Auto adhesivos	CN 202731119 U, 2013
<i>Composites</i> poliméricos	US 20130059988 A1/2013; US 8481615 B2/2013, US 8383697 B2/2013; US 8273806 B2/2012

Como se puede observar en la tabla 1 que recoge las patentes registradas en este campo, su enfoque principal está representado por el uso de microcápsulas con diferentes monómeros reactivos (enfoque de White, patentado en el 2007), como los trabajos realizados por la Universidad de Illinois. [4, 5]

Otros enfoques reportados incluyen el uso de termoplásticos de bajo punto de fusión y polímeros supramoleculares, mientras que ninguna patente se basa en el enfoque centrado en la presente propuesta. En 2004, el profesor Chung del Departamento de Química de la Universidad de Yonsei (Corea) fue uno de los primeros en estudiar materiales poliméricos fotorreactivos autorreparantes. Los investigadores Anamoto del Instituto de Química e Ingeniería de Materiales, Universidad de Kyushu, (Japón), y Froimowicz del Instituto Max Planck (Alemania) también destacaron en la generación de materiales poliméricos autorreparables fotorreactivos. En 2011, el profesor Zhang, del instituto de Ciencia de Materiales, de la Universidad Sun Yat-sen (China) sintetizó poliuretanos con cumarina como extendedor de cadena [11-12] alcanzando un máximo de 53% en la primera recuperación.

Relacionado con la autorreparación del material mediante la acción de la temperatura dentro de la temática del uso de enlaces reversibles, destaca el grupo de investigación de Burnworth, del departamento de Ingeniería y Ciencia Macromolecular, de la Universidad de la Reserva de Case Western (EE.UU.). Además, la importancia y los novedosos aspectos de los polímeros autorreparantes así como de los materiales compuestos y nanocompuestos basados en matrices poliméricas están reflejados por las recientes revisiones publicadas. De hecho, Shchukin [35] publicó una interesante revisión sobre los revestimientos de polímero autorreparantes multifuncionales basados en “contenedores” de dimensión nano, usados para la protección de estructuras metálicas. Zhang y col. [36] realizaron un profundo análisis sobre los polímeros covalentes autorreparantes, capaces de autorrepararse intrínsecamente, que son ampliamente utilizados como materiales estructurales debido a su capacidad de soporte de carga. Burnworth y col. [34] estudiaron los polímeros reversibles capaces de mostrar múltiples ciclos de autorreparación mediante la aplicación de

luz. El mayor defecto de los polímeros reversibles es su escasa resistencia mecánica además del elevado coste.

Por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales autorreparantes, que no sólo posean propiedades mecánicas mejoradas sin sacrificar sus eficiencias de autorreparabilidad, sino que también puedan ser autorreparados en varias ocasiones a través de múltiples canales, sigue siendo un gran desafío. Otros ejemplos de materiales autorreparantes encontrados en la literatura están basados en nanocompuestos poliméricos aunque hay muy pocos artículos publicados sobre este tema. Cabe destacar la revisión de Wu y col.[37] sobre los recientes avances en los endurecimientos interfaciales y la autorreparabilidad del daño en compuestos poliméricos reforzados con nanofibras poliméricas obtenidas por *electrospinning* o "*solution-blown*". En este caso, el agente reparante está englobado en las nanofibras poliméricas. Blaiszik y col.[38] han presentado una revisión sobre los polímeros y los *composites* poliméricos autorreparantes reforzados con fibras, evidenciando cómo la capacidad de autorreparación de estos materiales se inspira en los sistemas biológicos en los cuales la autorreparación ocurre comúnmente presentando los tres enfoques más utilizados: utilización de microcápsulas, sistemas vasculares, y polímeros con capacidades intrínsecas de autorreparación.

Una comunicación publicada en el 2013 por Huang y col.[39] presentó un nuevo material autorreparante fabricado con poliuretanos termoplásticos reforzados con pocas capas de grafeno. Estos materiales, además de presentar propiedades mecánicas mejoradas, podían ser curados en varias ocasiones a través de diferentes métodos, incluyendo infrarrojo (IR), electricidad y onda electromagnética con una excelente eficiencia de curación. Xiao y col.[40] también reportaron un estudio sobre *composites* poliméricos autorreparables basados en resinas epoxídicas nanorreforzadas con grafenos evidenciando una mejora en la resistencia al rayado debido tanto a un incremento en la capacidad térmica de autorrecuperación como a la resistencia a la fractura proporcionada por la presencia de las láminas de grafeno.

A escala nacional, aún no se han publicado muchos trabajos sobre materiales con capacidad autorreparante. Cabe destacar el trabajo de IK4-

CIDETEC y en particular de Rekondo y col. [41], que publicó en el 2014 un artículo sobre elastómeros autorreparantes y de Martin y col. [42] indicando que un caucho de silicona funcionalizado con grupos tioles que contenía nanopartículas de plata como agente entrecruzante, era capaz de autorrepararse en varias ocasiones a temperatura ambiente, con solo colocar los fragmentos rotos en contacto durante 24 horas. En Septiembre de 2015, un grupo de investigadores del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante desarrolló un material polimérico flexible capaz de autorrepararse. El material, de un tipo de resina transparente, poseía la propiedad de repararse por sí solo, tras 10-15 segundos, sin necesidad de utilizar ninguna fuente externa. [43]

1.4 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Actualmente existen varios sistemas autorreparables presentes en el mercado. Sin embargo, muestran unas propiedades mecánicas inferiores a los que no poseen la funcionalidad autorreparante. La mejora de la autorreparación y de las propiedades mecánicas del recubrimiento final, implica la inserción de nuevos monómeros que tengan la propiedad de hacer nuevos enlaces covalentes. En este hecho se fundamenta el objetivo principal de esta tesis doctoral, que no es otro que sintetizar nuevos recubrimientos de poliuretano fotosensibles con capacidad de autorreparación, mejorando las propiedades mecánicas de los productos descritos en la bibliografía y existentes en el mercado. También se planteó la posibilidad de sintetizar nuevos polioles fotosensibles y alifáticos basados en caprolactona, con el objetivo de introducir la funcionalidad fotosensible en el segmento blando del esqueleto polimérico. De este modo era de esperar que se produciría una mayor reactividad de la cumarina en el polímero y por lo tanto un mayor porcentaje de autorreparación y un aumento en las propiedades mecánicas.

A la hora de seleccionar el esqueleto polimérico se eligió el poliuretano, debido a que es el polímero que presenta un mayor campo de aplicabilidad tecnológica, y además presentaba el potencial de utilizar la cumarina tanto como

extendedor de cadena como iniciador de polioles que posteriormente conformarían la cadena polimérica.

Como se ha hecho referencia en el apartado anterior, se plantearon dos estrategias diferentes a la hora de llevar a cabo la ejecución de esta tesis. La primera consistía en sintetizar la cumarina monofuncional 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina, la cual previamente había sido sintetizada por otros autores [11]. Este trabajo consistía en insertar este monómero dentro en un polímero formado por trómero de HDI y PEG400, pero se producía un problema de gelificación. Es por ello por lo que primeramente se planteó la síntesis de nuevos poliuretanos entrecruzados a partir de cumarina monofuncional terminal pero empleando policaprolactona como macroglicol ya que es bien sabido que los macroglicoles de poliéster dan lugar a mejores propiedades que los macroglicoles de poliéter, y con un diseño cuidadoso de la estructura molecular para alcanzar alto peso molecular y evitar la gelificación.

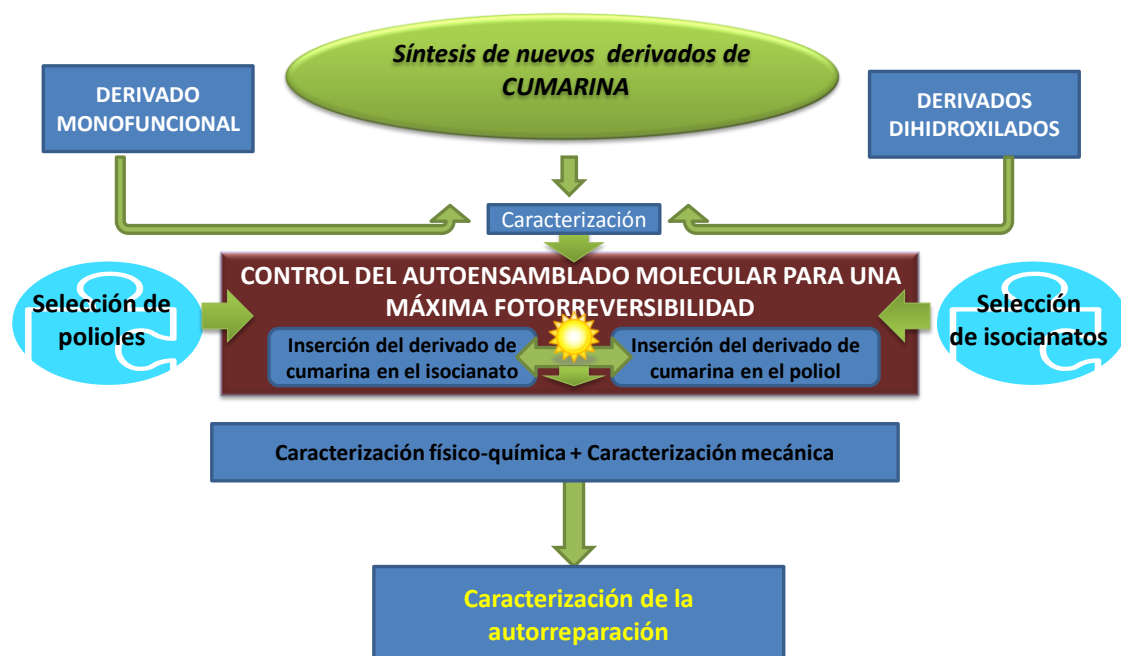


Figura 4. Representación esquemática del planteamiento de la presente tesis.

La segunda estrategia consistió en la síntesis de una cumarina difuncional, con el objetivo de utilizarla como extendedor de cadena y como iniciador de la reacción de polimerización por apertura de anillo de una policaprolactona diol. Esta novedad permitiría un nuevo anclaje a la cadena hidrocarbonada, mejorando sus propiedades mecánicas y por lo tanto su autorreparación. Además, podría estar en el segmento blando del polímero, lo cual era una novedad que no había sido realizado antes. El planteamiento se esquematiza en la figura 4.

Posterior a este capítulo de introducción, en el segundo se detallan los fundamentos en torno a las cumarinas y los poliuretanos. En el capítulo tercero se indican las características de los diferentes materiales utilizados así como las diferentes técnicas empleadas tanto en la caracterización de los diferentes materiales sintetizados como en la determinación de sus propiedades. En el capítulo cuarto se expone la síntesis de las diferentes cumarinas que han sido desarrolladas, así como los resultados de su caracterización. En el capítulo quinto, sexto y séptimo se presentan los resultados obtenidos en la incorporación de las cumarinas sintetizadas en diferentes matrices poliuretánicas: en el quinto capítulo se detallan los resultados obtenidos de la síntesis de nuevos poliuretanos entrecruzados a partir de cumarina monofuncional; en el sexto se presenta la síntesis de un nuevo poliuretano basado en policaprolactona iniciada como cumarina diol; y en el séptimo se presenta la preparación de nuevos poliuretanos segmentados a partir de cumarina bifuncional en los que la cumarina está tanto dentro del segmento duro como dentro del segmento blando. En el capítulo octavo, finalmente, se exponen las conclusiones más significativas del trabajo realizado.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. T. Mather, *Nat. Mater.* 6 (2007) 93-94.
- [2] K. Jud, H. H. Kausch, J. G. Williams, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 204-210.
- [3] D. Yang, S. Meure, D. Salomon, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 479-522.
- [4] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, *Nature* 409 (2001) 794-797.
- [5] A. S. Jones, J. D. Rule, J.S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1312-1317.
- [6] K. Imaizumi, T. Ohba, S. Ikeda, K. Takeda, *Mater. Sci. Res.* 7 (2001) 249-253.
- [7] Y. Ikeda, K. Imaizumi, T. Ohkawa, H. Unno, K. Takeda, *J. Soc. Mater. Sci.* 51 (2002) 1316-1322.
- [8] J. Fickert, P. Rupper, R. Graf, K. Landfester, D. Crespy, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2286-2291.
- [9] R.J. Sager, P.J. Klein, D. C. Lagoudas, Q. Zhang, J. Liu, L. Dai, J. W. Baur, *Comp. Sci. Tech.* 69 (2009) 898-904.
- [10] Y. Zhao, W. Zhang, L.P. Liao, *Applied Surf. Sci.* 258 (2012) 1915-1918.
- [11] L. Jun, R. M. Zhi, Z. Q. Ming, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373-18380.
- [12] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* 53 (2012) 2691-2698.
- [13] Z. Erno, A. M. Asadirad, V. Lemieux, N. R. Branda, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 2787-2792.
- [14] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsulation* 20 (2003) 719-730.
- [15] C. Thies, *Enc. Polym. Sci. Tech.* 9 (1987) 724-745.
- [16] S. Benita, *Drug. Pharm. Sci.* 73 (1996) 349-375.
- [17] C. Tugba Dispinar, A. L. Colard, F. E. Du Prez, *Polym. Chem.* 4 (2013) 763-772.
- [18] M. Dorina, M. Chipara, E. Shansky, J. M. Zaleski, *Polym. Adv. Tech.* 20 (2009) 427-431.
- [19] M. M. Caruso, D. A. Delafuente, V. Ho, N. R. Sottos, J. S. Moore, S. R. White, *Macromolecules* 40 (2007) 8830-8832.
- [20] D. Campolo, S. Gastaldi, C. Roussel, M. P. Bertrand, M. Nechab, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8434-8466.

- [21] I. Konstantinos, O. Krupka, D. Gindre, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14343-14345.
- [22] W. G. Skene, J. M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101 (2004) 8270-8275.
- [23] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1289-1296.
- [24] J. Canadell, H. Fischer, G. de With, R. A. Van Benthem, *J. Polym. Sci. Part A* 48 (2010) 3456-3467.
- [25] H. Weizman, C. Nielsen, O. S. Weizman, S. Nemat-Nasser, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 1137-1140.
- [26] Y. Sako, Y. Takaguchi, *Org. Biomol. Chem.* 6 (2008) 3843-3847.
- [27] Y. Yanagimoto, Y. Takaguchi, S. Tuboi, *Polym. J.* 38 (2006) 1230-1236.
- [28] L. Ying-Ling, C. Tsai-Wei, *Polym. Chem.* 4 (2013) 2194-2205.
- [29] P. Froimowicz, H. Frey, K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011) 468-473.
- [30] B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* 323 (2009) 1458-1460.
- [31] R. J. Sebastian, L. Zhu, Y. Wang, A. P. Rice, G. W. Scott, C. J. Bardeen, E. L. Chronister, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7459-4766.
- [32] C. M. Chung, Y. S. Roh, S. Y. Cho, J. G. Kim Chung, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3982-3984.
- [33] S. H. Kim, Y. Sun, J. A. Kaplan, M. W. Grinstaff, J. R. Parquette, *New J. Chem.* 39 (2015) 3225-3228.
- [34] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, *Nature* 472 (2011) 334-337.
- [35] D. G. Shchukin, *Polym. Chem.* 4 (2013) 4871-4877.
- [36] M. Q. Zhang, M. Z. Rong, *Polym. Chem.* 4 (2013) 4878-4884.
- [37] X. F. Wu, A. L. Yarin, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 2225-2237.
- [38] B. J. Blaiszik, White, *Ann. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 179-211.
- [39] L. Huang, N. Yi, Y. Wu, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Chen, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2224-2228.
- [40] X. C. Xiao, T. Xie, Y. T. Cheng, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3508-3514.
- [41] A. Rekondo, R. Martin, J. Hans, I. Odriozola, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 237-240.
- [42] R. Martin, A. Rekondo, I. Odriozola, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8255-8257.
- [43] "A material able to repair itself." ScienceDaily, Octubre 2015.

Capítulo 2.

Fundamentos teóricos

2.1 INTRODUCCIÓN

El uso de las fotorreacciones poliméricas se remonta a 4000 años atrás, cuando los antiguos egipcios y babilonios utilizaban luz solar para la fotorreticulación del lino que se empleaba en la momificación y para la realización de los barcos de papiro impermeables a través de la fotopolimerización de un asfalto aceitoso. [1,2] Los primeros polímeros fotorreactivos sintetizados, fueron el resultado del trabajo realizado por Minsk en la fotodimerización del polivinilcinamato. [3-7] Poco después, Plambeck desarrolló y patentó la polimerización de los acrilatos a través de la fotoiniciación de radicales libres. [8] Entre los grupos fotorreactivos se encuentran las cumarinas. [9] Los usos de las cumarinas son muy diversos, con unos 800 derivados de cumarina diferentes existentes hoy en día. Las cumarinas se utilizan en los campos de la biología, la medicina y la ciencia de los polímeros. También se presentan en perfumes y cosméticos, [10-16] cigarrillos, bebidas alcohólicas [11-15, 17] y diodos láser [18-30] y han estado vinculados también a una serie de casos de homicidio y suicidio en Corea. [31]

El desarrollo de los poliuretanos se debe al profesor Otto Bayer y colaboradores [32], quienes aplicaron el proceso de poliadición del diisocianato, lo que constituye la química básica de los poliuretanos. Después de la II Guerra Mundial en la que los alemanes emplearon los poliuretanos, a mediados de los años cincuenta se utilizaron poliuretanos en recubrimientos y adhesivos, elastómeros y espumas rígidas, y a finales de esa década se comercializaron las primeras espumas flexibles de poliuretano. Las espumas de poliuretano rígidas

se utilizan como aislantes para la construcción, transporte refrigerado y refrigeración comercial; mientras que las espumas de poliuretano flexibles se utilizan en alfombras, tapicerías, colchones y automóviles. Los adhesivos de poliuretano se emplean en la construcción, transporte, náutica y otras aplicaciones donde se requiere gran resistencia a la humedad y durabilidad. En definitiva, la baja densidad y la manejabilidad de los poliuretanos los hace válidos para múltiples aplicaciones [33]. La cantidad de productos finales derivados del poliuretano es muy amplia [34] ya que es posible sintetizar polímeros conteniendo no sólo la unión uretano, sino que también se pueden incluir, de forma controlada, otros grupos o estructuras químicas específicas, que modifican la dureza o rigidez de las cadenas, la habilidad para orientar o cristalizar las cadenas o para obtener entrecruzamiento químico.

2.2 CUMARINAS, DERIVADOS DE CUMARINA Y PROPIEDADES

La cumarina fue reportada y aislada de la haba Tonka en la década de 1820, reconocida por su dulce aroma a heno [35]. La cumarina está presente en un cierto número de fuentes naturales tales como la lavanda, el trébol, y el apio. También se encuentra en las frutas cítricas, fresas, albaricoques, cerezas y la canela. Estructuralmente, las cumarinas son lactonas del ácido o-hidroxicinámico. En la figura a continuación se muestra la estructura de la cumarina.

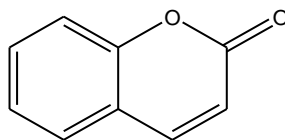


Figura 1. Estructura de la cumarina.

Desde entonces, más de 800 derivados de cumarina de origen natural han sido investigados. La mayor parte de los derivados de cumarina tienen al menos un átomo de oxígeno adicional en una o más de las seis posiciones

disponibles, y en una gran parte de los derivados de cumarina la séptima posición está ocupada por derivados oxigenados. [12-15] Por esta razón, la 7-hidroxycumarina, también conocida como “umbeliferona”, a menudo es considerada la base de los demás derivados complejos de cumarina.

Además de los usos mencionados anteriormente, en el estado del arte hay mucha documentación en torno a las aplicaciones que poseen las cumarinas. Ya en el antiguo Egipto y en culturas aborígenes se les conocía como agentes terapéuticos utilizados en medicinas. [11-13,36-43] Por ejemplo, la warfarina, es el anticoagulante más prescrito en el mercado. [44-46] Investigaciones recientes, se han centrado en el uso de derivados de la cumarina como agentes anti-VIH. En una revisión de Yu y colaboradores, se describe el estudio de más de 150 derivados de cumarina y su eficacia en la lucha contra el VIH.

El fenómeno de fotodimerización y fotoescisión reversible que se produce en las cumarinas cuando se irradian a las longitudes de onda adecuadas, también se ha utilizado, por ejemplo, para actuar como un mecanismo de liberación de fármacos [47-49]. En estos trabajos la funcionalidad de la cumarina controlaba el almacenamiento/liberación del esteroide colestano en los huecos del material mesoporoso. Es decir, cuando el sustrato impregnado era irradiado a 300 nm y después de un lavado, el sustrato no liberaba el colestano debido al bloqueo que había originado la fotodimerización en los poros. Con la subsecuente irradiación a 254 nm, los dímeros de cumarina eran fotoescindidos y el colestano era liberado mediante un lavado. Para llevar a cabo el siguiente procedimiento, el control del tamaño del poro y del dímero eran de vital importancia.

Los primeros derivados de cumarina se sintetizaron a través de la reacción de Perkin en 1868, y muchos derivados de cumarinas simples todavía se sintetizan por este método. A principios de 1900, la reacción de Knoevenagel emergió como un importante método para sintetizar derivados de la cumarina con ácidos carboxílicos en la tercera posición. [46,47] También la reacción de Pechmann se utilizó junto con nanocompuestos de Nafion/sílice como catalizadores para sintetizar derivados de 7-hidroxycumarina. [50] A través de la

reacción de resorcinol y acetoacetato de etilo, pudo ser sintetizada la 7-hidroxi-4-metil-cumarina con rendimientos del 81-96%.

Una propiedad muy específica de la cumarina, que ha recibido bastante atención en los últimos años, es su capacidad para sufrir una dimerización reversible. A longitudes de onda superiores a 300 nm se produce una fotodimerización [2 +2], y en longitudes de onda inferiores a 260 nm, se lleva a cabo la reacción inversa. [50-56]

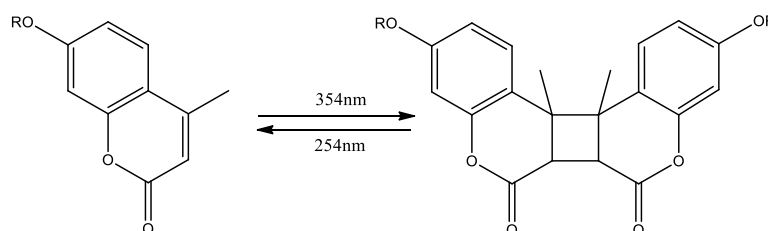


Figura 2. Fotodimerización reversible de la 4-metilumbeliferona (7-hidroxi-4-metilcumarina; R = H)

La fotodimerización de la cumarina fue descubierta por Ciamician y Silber en 1902 [57] cuando utilizaron luz solar para irradiar cumarina disuelta en alcohol durante 2 años. El producto dimerizado exhibió un punto de fusión de 262 °C, muy superior a la temperatura de fusión inicial en torno a 68-70°C. [58] Esta fotodimerización ha sido estudiada en varios sistemas y en diferentes condiciones. [59-63] Una importante característica de esta reacción es su reversibilidad; la longitud de onda con la que se irradia determina si ocurre la dimerización o la escisión de los derivados de la cumarina. Las condiciones de síntesis tienen una gran influencia sobre el comportamiento de dimerización.

La cumarina puede formar cuatro isómeros cuando dimeriza. En 1904, Strom reportó un dímero de cumarina con un punto de fusión por encima de 320 °C. [58] A principios de 1960, Anet sintetizó el estereoisómero cis cabeza-cabeza y el trans cabeza-cola a través de la exposición al sol. [59,60] En este estudio sólo se informó sobre los dos puntos de fusión diferentes, hasta que Schenck y sus colaboradores observaron que ambas estructuras eran dímeros de

cumarina. Schenck, utilizando espectroscopía de ^1H RMN, determinó la estructura de los cuatro posibles dímeros que se producían a partir de la irradiación de la cumarina en diferentes condiciones de reacción.

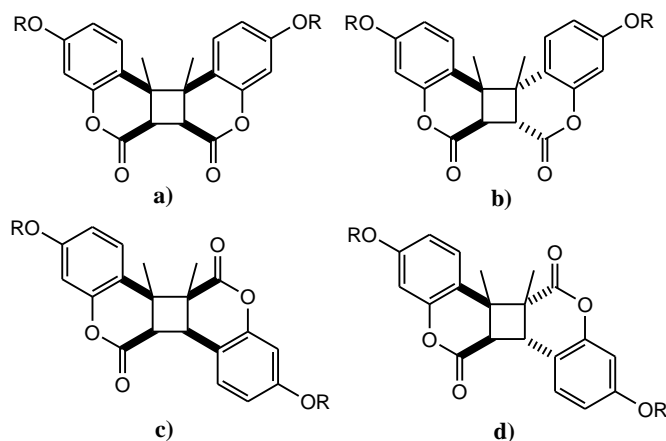


Figura 3. Isómeros formados después de la fotodimerización. a) *sin* cabeza-cabeza b) *anti* cabeza-cabeza c) *sin* cabeza-cola d) *anti* cabeza-cola

En la figura 3 se muestran las estructuras de los cuatro posibles dímeros formados a partir de la irradiación UV de la cumarina. El dímero cumarina que se forma tras la irradiación depende de factores tales como el disolvente utilizado y la concentración de cumarina. La estructura del dímero resultante tras la irradiación fue resuelta a finales de la década de 1960 por los grupos de investigación de Schenck, Morrison, Anet y Hammond. [60-65] Estos llegaron a la conclusión de que el dímero formado a través de la cicloadición $[2\pi s + 2\pi s]$ daba lugar a un anillo de ciclobutano. Los resultados obtenidos de los estudios indicaban que la irradiación de la cumarina producía principalmente tres productos: el dímero en posición *sin* cabeza-cabeza (Figura 3a), dímero en posición *anti* cabeza a cabeza (Figura 3b), y el dímero con posición *sin* cabeza cola (Figura 3c). A altas concentraciones, el singlete de cumarina reaccionaba con el estado fundamental de la cumarina y formaba dímero *sin* en posición cabeza-cabeza, mientras que a bajas concentraciones, el cruce entre sistemas ineficientes producía el triplete de cumarina y el dímero en posición *anti* cabeza-cabeza. [66]

Las condiciones a tener en cuenta eran las siguientes:

- En disolución, la configuración está determinada por el disolvente. En el caso de la irradiación en disolventes polares, la cumarina se excita a estado singlete, de modo que predominan los fotodímeros en *sin*. [66-68]
- En medios polares la relación *sin/anti* se incrementa cuando se utilizan elevadas concentraciones y bajas temperaturas.
- En el caso de irradiación en disolventes no polares, la cumarina es excitada a estado triplete, y el producto mayoritario que se forma es el fotodímero con una configuración en *anti*.
- Los sustituyentes próximos al doble enlace de la cumarina influyen en el rendimiento de la dimerización [67].

También se ha estudiado la dimerización de compuestos de cumarina en estado sólido. [68,72-74] En uno de esos estudios, Brett y colaboradores estudiaron la fotodimerización de la 7-hidroxi-4-metilcumarina en un complejo de ciclodextrina. El material anfitrión de β -ciclodextrina determinó el posicionamiento de los dobles enlaces reactivos de la cumarina cuya distancia era de 3.5-3.7 Å alineada paralelamente a grupos de cumarina adyacentes. Tras la irradiación UV durante 7 días, las cumarinas dimerizadas formaron el dímero cuya posición era en *anti* cabeza-cola como se pudo observar tras caracterizarlo mediante cristalografía de rayos X. [68] La reacción de fotoescisión no ha sido estudiada tan extensivamente como la reacción de dimerización. El investigador Hasegawa y sus colaboradores propusieron el siguiente esquema de reacción [75-77] que se muestra a continuación.

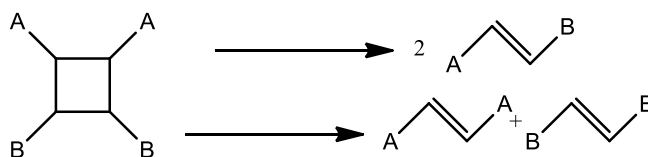


Figura 4. Fotoescisión simétrica y asimétrica.

Hay que señalar, que el estudio de Hasewagana y colaboradores se fundamentaba en que cuando los anillos de ciclobutano de cumarina se sometían a la reacción de fotoescisión del ciclobutano de cumarina no era simétrica. Factores como las repulsiones estéricas u otras repulsiones entre los grupos funcionales vecinos a éstos, influían en que la fotoescisión fuese simétrica o asimétrica.

Los fotodímeros de cumarina también han sido escindidos a través de una excitación de dos fotones para eludir las dificultades encontradas cuando se intentaba irradiar a 254 nm. Kim y colaboradores utilizaron un láser de Nd:YAGa 532 nm para escindir los dímeros de cumarina. Aunque pudieron cuantitativamente escindir los dímeros, la dosis necesaria para la reacción fue de aproximadamente 9.0 KJ a 532 nm, mientras que para la misma unidad de superficie, la dosis fue menor, en torno a los 500 mJ cuando se escindió el dímero a 266 nm.

2.3 FOTOREVERSIBILIDAD POLIMÉRICA

Desde que se realizó por primera vez el fotoentrecruzamiento del policinamato de vinilo por Minsk en la década de los años 50, se ha estudiado la fotodimerización mediante luz ultravioleta de cinamatos, [78-86] calconas, [87,88] antracenos, [89,90] acridinios [91,92] y cumarinas [93-104]. Con la excepción de los grupos antraceno que dimerizan a través de una cicloadición [4 + 4], la fotodimerización del resto tiene lugar mediante la cicloadición [2 + 2] de los grupos etilénicos al irradiar por encima de 300 nm. Además de la reacción de cicloadición, en algunos dímeros se puede producir la fotoescisión de modo que puedan revertir a su estructura original. [105-107] Hay que señalar, que los anillos de ciclobutano formados por los dímeros de cumarina se utilizan como enlaces para la formación de entrecruzamientos o ramificaciones. En la figura 5 se pueden observar algunas de las moléculas fotosensibles que tienen la capacidad de fotoentrecruzar.

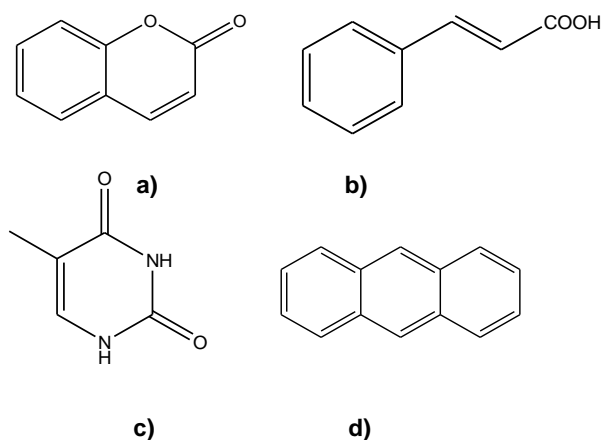


Figura 5. Estructura química de algunos polímeros fotosensibles: a) cumarina; b) ácido cinámico; c) timina; d) antraceno.

La primera vez que los grupos cumarina se incorporaron en la cadena polimérica fue a mediados de los años 60, pero su fotorreversibilidad no fue caracterizada hasta finales de los años 70. [105,106] El investigador Saegusa y sus colaboradores estudiaron la gelificación reversible de las polioxazolinás. Saegusa sintetizó polioxazolína a través de la polimerización por apertura de anillo de la 2-metil-2-oxazolína, y luego modificó el polímero hidrolizando el grupo metilo colgante y haciéndolo reaccionar con un ácido de cumarina como se muestra en la figura 6.

El polímero resultante tenía un porcentaje de cumarina entre el 1.2% y el 30.4%. La fotodimerización del polímero se realizó con una lámpara de Hg de 450 W en un periodo máximo de 3 h de irradiación, mientras que la reacción de fotoescisión se llevó a cabo por la irradiación a 254 nm durante 2 horas. Después de 30 min de radiación, se formó un gel insoluble con una relación de hinchamiento de 14:1 (H_2O/gel w/w). Además, la irradiación aumentó el rendimiento del gel (a 69%) y por tanto su densidad de reticulación. Mediante espectroscopía UV-visible se pudo comprobar que el 95% de la cumarina había dimerizado tras 350 minutos de irradiación. Mediante los experimentos de espectroscopia UV-Vis y tras la caracterización del porcentaje de gelificación, se cuantificó que la fotoescisión del polímero de cumarina, mostrando que el 55-60% del dímero había vuelto de nuevo al material de partida. Este estudio fue

uno de los primeros en demostrar la fotorreversibilidad de los polímeros compuestos de cumarina.

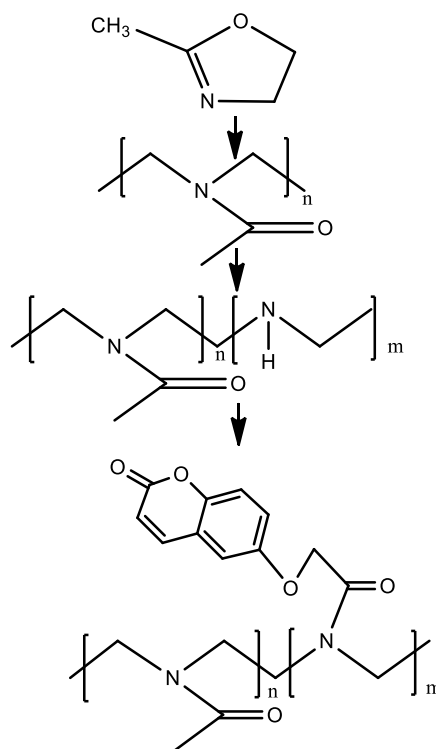
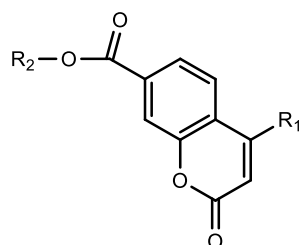


Figura 6. Síntesis de Saegusa; polioxazolina modificada con cumarina.

También Chen y colaboradores estudiaron la fotodimerización reversible de derivados cumarínicos en el poliácetato de vinilo, (PVAc). [107] En estos estudios, Chen unió cadenas de alquilo a la 7-hidroxycumarina y a la 7-hidroxi-4-metilcumarina según se muestra en la figura 7. En este caso, la fotodimerización tras la irradiación a 300 y 350 nm y la fotoescisión llevada a cabo en los derivados de cumarina fueron seguidas usando espectroscopia UV-Visible. Mediante este estudio demostraron que en los derivados de cumarina sintetizados, tras someterse a la reacción de dimerización a 300 y 350 nm, la dimerización se producía de manera más rápida en los derivados que poseían las cadenas de alquilo más largas. El trabajo de Chen también demostró que los derivados de la cumarina con el grupo metilo en la posición 4 dimerizaban a una

velocidad 200 veces más rápida a 350 nm que aquellos derivados sin el grupo metilo.



R ₁	R ₂
CH ₃	CH ₃ -CH ₂
CH ₃	CH ₃ -(CH ₂) ₁₃ -CH ₂
H	CH ₃ -CH ₂
H	CH ₃ -(CH ₂) ₁₃ -CH ₂

Figura 7. Estructura química de los diferentes derivados de cumarina.

Basándose en este trabajo, Chen y colaboradores sintetizaron una serie de polímeros que contenían derivados de la cumarina. Estudiaron el fotoentrecruzamiento y la fotoescisión de poliácridatos y poliamidas, así como la extensión de la cadena de poliéteres, poliuretanos, y poliésteres. [108-110] Chen copolimerizó diversos acrilatos con el derivado 7-acriloiloxi-4-metilcumarina.

Chen y sus colaboradores también estudiaron la reversibilidad de la cumarina como final de cadena en una serie de polímeros en solución, incluyendo poliésteres (Figura 8a), poliéteres (Figura 8b) y poliuretanos (Figura 8c). [108-110] Este investigador encontró diferencias en la reacción entre el polímero metil sustituido y el polímero de cumarina no sustituido con grupos metileno; el polímero sustituido con el grupo metilo era más fotorreversible que el otro polímero. Señalar, que la adición de un compuesto fotosensible como es la benzofenona, también aumentó este porcentaje sin modificar su cinética de entrecruzamiento. [109,110]

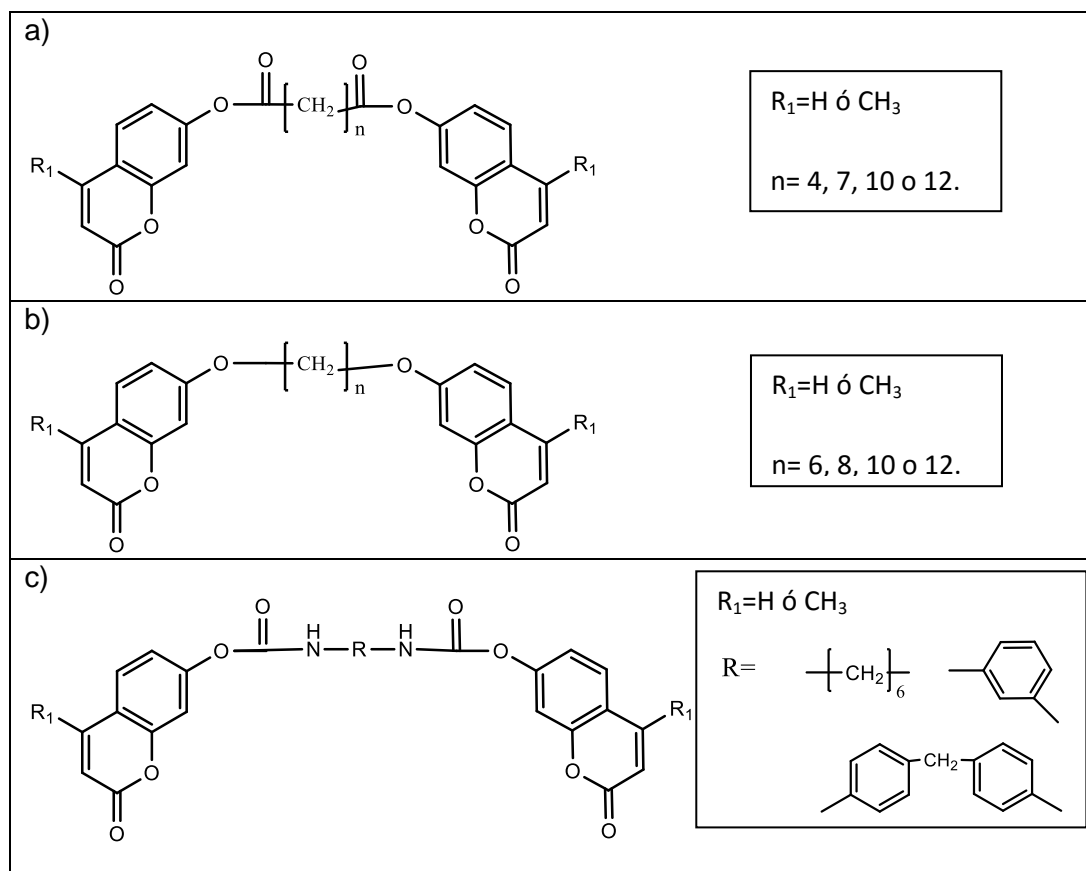


Figura 8. Estructuras químicas de los diferentes derivados de cumarina.

También se ha utilizado la espectroscopia de fluorescencia, la caracterización de la viscosidad y la medida de la absorbancia para caracterizar la fotorreversibilidad de los poliésteres en los que la cumarina estaba como final de cadena. [108] Los resultados indicaron tendencias similares a los establecidos en los estudios sobre poliésteres y poliuretanos con respecto a la sustitución del grupo metilo, la polaridad del disolvente, y la adición de benzofenona.

2.4 POLIURETANOS

2.4.1 Química y fundamentos de los poliuretanos

Los poliuretanos son una familia de polímeros que se caracterizan por su versatilidad, dando lugar a materiales que varían en propiedades desde espumas muy blandas a plásticos rígidos, y que juegan un papel vital en muchas industrias. A pesar de que la reacción de formación de PU se conocía desde el siglo XIX, [111] permaneció durante muchos años como una curiosidad de laboratorio. El trabajo básico que ha llevado a la presente familia de poliuretanos se inició en Alemania en la I.G. Farbenindustrie AG en 1937 (Otto Bayer) por la necesidad de desarrollar materiales similares a las poliamidas patentadas por Du Pont en los EE.UU. y que no estuvieran cubiertos por éstas, surgiendo los productos de poliadición de diisocianatos y diaminas o glicoles como una ruta conveniente. Tras el éxito inicial, sigue en Alemania un periodo de consolidación, produciéndose y usándose durante la Segunda Guerra Mundial. En 1952 se establecen los principios básicos del Vulkollan, nombre comercial de unos poliuretanos por colada de Bayer AG. En este año empiezan a estar disponibles comercialmente los poliisocianatos, especialmente el toluendiisocianato (TDI). Entre 1952 y 1954 se desarrolla en Leverkusen, Alemania, la tecnología básica para la producción comercial de espumas flexibles de poliéster. En 1957 se introducen los polioles de poliéter, de menor coste que los poliésteres. Los primeros polímeros comercializados fueron el Igamid U y el Perlon U, resultado de la reacción entre glicoles alifáticos y diisocianatos alifáticos, y aunque estos dos monómeros son suficientes para la obtención de “auténticos” poliuretanos (el grupo estructuralmente importante es el grupo uretano, ver figura 9), habitualmente se parte de tres monómeros: un monómero de cadena larga que forma los llamados segmentos blandos o elásticos, un poliisocianato, y un monómero de cadena corta llamado extendedor de cadena o entrecruzante, que por reacción con el isocianato forma, en el caso de los extendedores de cadena, los llamados segmentos duros o rígidos (el grupo estructuralmente más

importante puede ser el grupo dominante en el macroglicol, éter o éster normalmente).

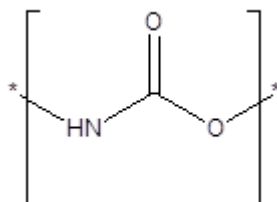


Figura 9. Estructura química del grupo uretano.

Aunque correctamente un poliuretano (PU) sería un material conteniendo como grupo principal un grupo uretano en la cadena polimérica, el concepto más amplio de la familia de los poliuretanos se podría definir como un grupo de polímeros que tienen en común la química del isocianato.

La reactividad del grupo isocianato está fundamentalmente determinada por el carácter positivo del átomo de carbono, el cual se encuentra unido dentro de la molécula mediante dobles enlaces a un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno. La estructura resonante muestra la localización de la carga positiva en el átomo de carbono, como se puede observar a continuación.

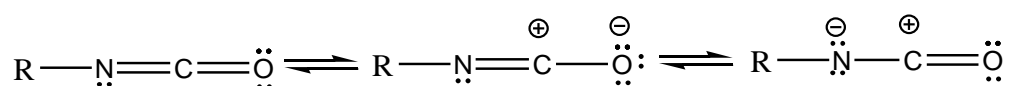


Figura 10. Estructura resonante del grupo isocianato

La mayoría de las reacciones de los isocianatos tienen lugar a través de la unión C=N y ocurren por la adición de reactivos nucleófilos. Existe una amplia gama de compuestos nucleófilos que contienen hidrógeno que reaccionan con isocianatos: compuestos que contienen grupos OH (H₂O, alcoholes, oximas, fenoles, ácidos), grupos SH (H₂S, mercaptanos, tiofenoles) y grupos NH (NH₃, aminas, hidracinas, amidas, ureas, uretanos, etc.).

La reacción entre un poliisocianato y un polioli es el único método importante comercialmente para la obtención de poliuretanos (Figura 11).

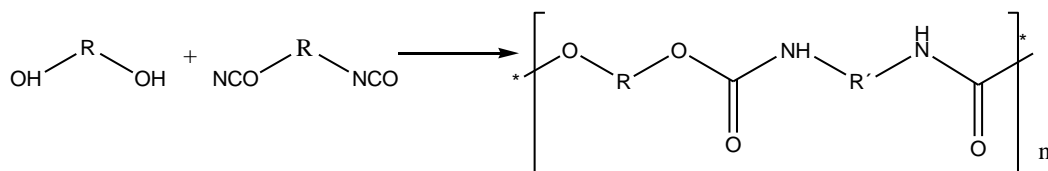


Figura 11. Síntesis de poliuretano lineal

Se obtendrán productos lineales, si los reactivos son bifuncionales, mientras que una mayor funcionalidad dará lugar a la formación de cadenas ramificadas o materiales entrecruzados.

Otras reacciones importantes del grupo isocianato desde el punto de vista industrial son las siguientes:

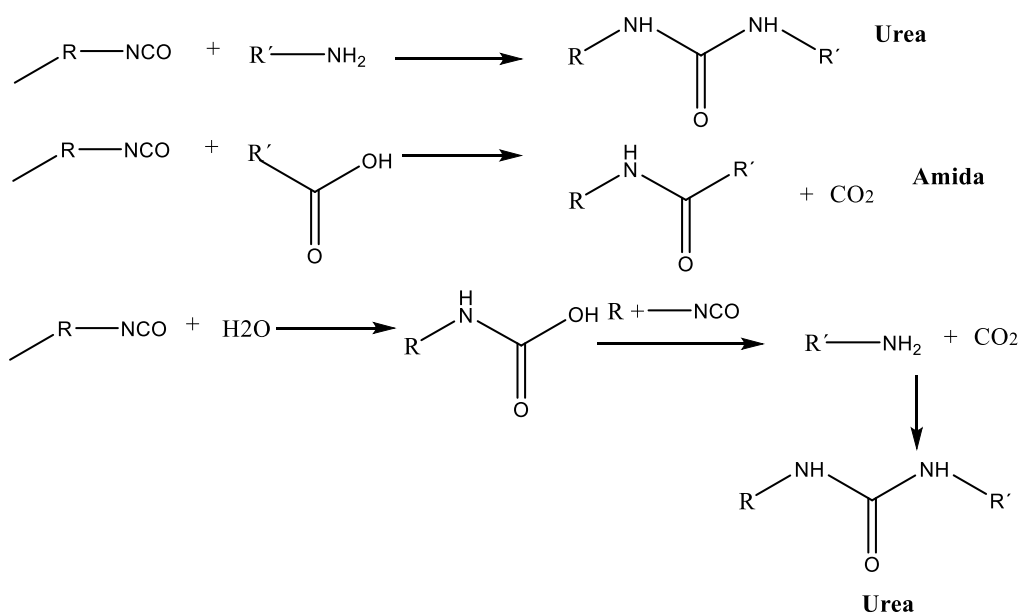


Figura 12. Reacciones del grupo isocianato con varios compuestos con hidrógenos activos

La reacción con aminas produce grupos urea, con ácidos carboxílicos produce amidas con la liberación de una molécula de CO_2 , y con agua produce un ácido carbámico inestable que descompone generando CO_2 y amina que a su vez reacciona con otro isocianato para formar urea. Además, también es posible que tengan lugar reacciones adicionales del isocianato con los grupos urea, uretano y amida, introducidos durante la formación del polímero, lo que originaría un entrecruzamiento o ramificación de las cadenas a través de la formación de grupos biuret, alofanato, y acilurea respectivamente.

La reacción con agua se emplea en la formación de espumas, aprovechando el CO_2 generado como agente espumante. En el caso de la preparación de poliuretanos densos, la presencia de agua generaría burbujas en el material final, lo cual es indeseable, y por esa razón los materiales de partida en la preparación de poliuretanos densos deben secarse cuidadosamente.

La reacción del isocianato con hidroxilos y aminas puede catalizarse con bases y compuestos organometálicos principalmente. Compuestos ácidos prolongan la reacción, mientras que compuestos básicos (aminas terciarias especialmente) lo aceleran. Compuestos metálicos (Sn, Zn, Fe) tienen una influencia acelerante.

Como ya se ha mencionado, habitualmente se parte de tres monómeros: un monómero de cadena larga denominado macroglicol que forma los llamados segmentos blandos o elásticos, un poliisocianato, y un monómero de cadena corta llamado extendedor de cadena o entrecruzante que por reacción con el poliisocianato forma los llamados segmentos duros o rígidos.

La cadena macromolecular en estos polímeros puede diseñarse de tal forma que contenga enlaces o segmentos de cadena que proporcionen flexibilidad o rigidez molecular y con el grado de ramificación y/o entrecruzamiento necesarios para que el producto final tenga las propiedades que se requieran. En función del grado de entrecruzamiento alcanzado, el poliuretano podrá constituir un material totalmente rígido o, si el entrecruzamiento posibilita de forma adecuada el movimiento de ciertos segmentos de la cadena macromolecular, tendremos un material elastomérico.

A continuación se detallan estos tres componentes principales de los poliuretanos.

Macroglicol

Son polioles de alto peso molecular (hasta $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y funcionalidad variable (ver tabla 1) cuya estructura contribuye esencialmente a las propiedades del producto de PU final. Los polioles dominantes son los poliéteres (producción aprox. 10:1 frente a poliésteres). Los poliésteres se usan en aplicaciones especiales donde se requieren sus propiedades específicas. Los polioles de poliéteres son principalmente de óxido de propileno (PPG), aunque debido a la mayor reactividad de los alcoholes primarios (los PPG acaban en alcoholes secundarios), suelen estar terminados con unidades de óxido de etileno. Los polioles de polióxido de etileno (PEG) apenas tienen aplicación en los PU por su elevada hidrofilia. Los otros polioles de poliéter de importancia comercial son los de polióxido de tetrametileno (PTMG), cuyas sobresalientes propiedades mecánicas les llevan a emplearse en la formulación de elastómeros. Los poliésteres habitualmente están formados por condensación de un diácido (adípico habitualmente) con un dialcohol (etilenglicol, butanodiol,...), o mezclas. Otro método es por apertura de anillo, como los polioles de policaprolactona (PCL). Éstos y los polioles de policarbonato se usan en elastómeros de PU de altas prestaciones. La PCL es un polímero alifático, biodegradable, dúctil y compatible y/o miscible con una gran variedad de polímeros. Es lineal, hidrófobo y parcialmente cristalino. Sus propiedades físicas y su disponibilidad comercial permiten que sea un sustituto atractivo de ciertos polímeros no biodegradables. Su mayor limitación es su baja temperatura de fusión ($65 \text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, es posible utilizarla mezclada con otros polímeros para producir un material con elevada tenacidad a la fractura [112].

Dada su proporción, el macroglicol tiene una gran influencia en las propiedades del poliuretano elastomérico. En particular, la elección del peso molecular y funcionalidad del compuesto jugará una parte importante en las propiedades del polímero. La movilidad del polioliol depende del tipo de polioliol y su peso molecular. Polioles de más alto peso molecular proporcionan materiales con mejores propiedades en tracción, pero si cristalizan, tienen una tendencia

creciente a endurecer en frío como consecuencia de una gradual cristalización de los bloques flexibles durante el almacenamiento. Esto puede evitarse mediante la incorporación de copolímeros que proporcionan una estructura irregular. En general, el efecto del aumento del peso molecular del macroglicol, para un relación molar dada (segmento o bloque blando/segmento o bloque duro), son una disminución del módulo y un aumento en la elongación a ruptura y una reducción en la temperatura de transición vítrea del segmento blando.

Tabla 1. Características de los macroglicoles en función de su aplicación

Característica	Espumas flexibles y elastómeros	Espumas rígidas, sólidos rígidos y recubrimientos duros
Intervalo de peso molecular	1000 a 6500	150 a 1600
Intervalo de funcionalidad	2.0 a 3.0	3.0 a 8.0

Isocianato

Los más importantes en volumen son los aromáticos, que constituyen más del 90% de los PU, y casi exclusivamente se emplean el toluendiisocianato (TDI) y el 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI). Además de ser más económicos y fácilmente disponibles que los alifáticos, también son más reactivos. Los alifáticos se usan cuando se requieren propiedades especiales, como por ejemplo estabilidad a la luz en recubrimientos, siendo los más importantes el hexametildiisocianato (HDI) y el diisocianato de isoforona (IPDI).

La estructura de los diisocianatos tiene un marcado efecto en las propiedades a temperaturas elevadas. Factores tales como la alta simetría y rigidez dan lugar módulos altos y a unas excelentes propiedades en tracción. La presencia de anillos aromáticos aumenta la rigidez de la cadena polimérica, originando un punto de fusión (o temperatura de transición vítrea) más elevado,

mayor dureza y una disminución de la elasticidad. Los diisocianatos alifáticos pueden tener una mejor estabilidad a la luz y un mejor comportamiento en la separación de fases (si son simétricos) que los correspondientes diisocianatos aromáticos.

Extendedor / Entrecruzante

Los extendedores de cadena y entrecruzantes son compuestos de bajo peso molecular que, pueden extender la cadena (funcionalidad 2) o formar entrecruzamientos (funcionalidad mayor de 2). Habitualmente son alcoholes (etilenglicol, butanodiol, ...glicerina, trimetilolpropano,...) o aminas. En el caso de las aminas, las alifáticas son tan reactivas que no son convenientes para casi ningún proceso (salvo en el caso de fibras y recubrimientos flexibles en disolución), y por ello sólo suelen emplearse aminas aromáticas. El extendedor se añade usualmente en suficiente cantidad como para permitir la segregación de segmentos duros, que resultan en un aumento del módulo y de la Tg del segmento duro del polímero (que es una medida del punto de reblandecimiento e indica el límite superior de temperatura de trabajo). El butanodiol (BD) es el de uso más extendido, haciéndose también uso por ejemplo del bis-(β -hidroxietil)éter de la hidroquinona (HQEE) o del resorcinol (HER), que introducen anillos aromáticos, cuando se quiere mejorar la dureza y la resistencia al desgarramiento manteniendo las propiedades mecánicas a temperatura elevada.

Debido a la exotermia de la reacción del grupo isocianato, la fabricación de los poliuretanos puede llevarse a cabo a partir de los materiales que se han descrito anteriormente sin la necesidad de utilizar aditivos. Sin embargo, el uso creciente de los poliuretanos como materiales ingenieriles hace necesario el uso de catalizadores, cargas, agentes retardantes de la llama, agentes antienviejamiento, etc. Estos aditivos, además de abaratar los productos finales, modifican sus propiedades. Un ejemplo de esto es el uso de catalizadores, que hacen que la reacción sea más rápida y por tanto reducen el tiempo del ciclo de producción. Del mismo modo que los catalizadores aceleran la reacción de formación del poliuretano, también aceleran su descomposición a altas temperaturas, por lo que se evita su uso en aplicaciones en las que el producto se someta a temperaturas relativamente altas [113]. También se limita su empleo

por su toxicidad en aplicaciones tales como contacto con alimentos o productos para uso médico. Se pueden usar mezclas de catalizadores, y de hecho es usual hacerlo para equilibrar las reacciones, sobre todo en la formación de espumas. Las aminas terciarias son los catalizadores más ampliamente usados en la fabricación de espumas. Entre la multitud de ofertas comerciales disponibles, cabe destacar el diaminobis(2-cloroetil)éter (DABCO), que es un sólido soluble en agua, glicoles y poliéteres, que puede usarse en la mayoría de tipos de PU. Un cierto número de estas aminas terciarias pueden volatilizarse bajo ciertas condiciones, por lo que la investigación reciente se está encaminando a identificar alternativas que no sean volátiles o muy poco (catalizadores amínicos reactivos), manteniendo, claro está, la misma actividad que las aminas terciarias estándar. Dentro de los catalizadores organometálicos, los más populares son el octoato de estaño y el dibutil-dilaurato de estaño, pero también son efectivos catalizadores de Zn, Fe y otros metales.

2.4.2 Poliuretanos lineales termoplásticos (TPU)

Estructuralmente son polímeros lineales de bloque segmentados en los que existe separación de fases entre los segmentos duros y los segmentos blandos (Figura 13). A temperatura ambiente los segmentos blandos están por encima de su T_g y aportan flexibilidad al material, y los segmentos duros se encuentran por debajo de su T_g o temperatura de fusión si cristalizan, y actúan al tiempo como puntos de entrecruzamiento y como una carga reforzante. Estas dos transiciones definen el intervalo de temperatura de uso del material. Al calentar por encima de la temperatura de transición de los segmentos duros, el material se vuelve fluido y se puede procesar, y al enfriarse vuelven a regenerarse los entrecruzamientos físicos. El grado de segregación de fases depende de los reactivos, de la relación entre ellos, de las condiciones de reacción y del proceso de fabricación. La separación de fases ocurre debido a la incompatibilidad intrínseca o inmiscibilidad termodinámica entre los segmentos duros y blandos. El grado de separación entre fases juega un papel vital en las propiedades en estado sólido de estos materiales multibloque.

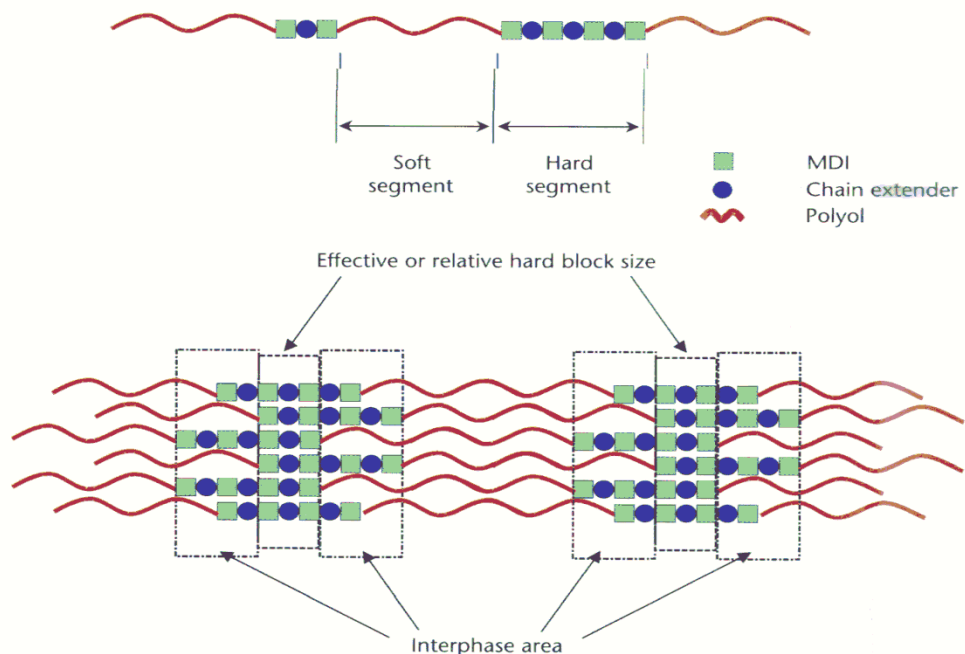


Figura 13. Morfología de fases separadas de un TPU

Las propiedades de los TPUs depende de varios factores, tales como la composición de los segmentos duros y blandos, la longitud de segmentos duros y blandos, la distribución de los segmentos, la naturaleza química de las unidades que componen el polímero, el entrecruzamiento de las cadenas, el peso molecular y la morfología en estado sólido.

Normalmente están constituidos por MDI, poliéster polioles (de los poliéster polioles sólo se emplea el PTMG) de peso molecular en torno a $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, y butanodiol. No se emplean diaminas como extendedores porque los grupos urea resultantes degradan al fundir el polímero durante su transformación. Los TPU se procesan mediante las técnicas de procesamiento de termoplásticos, como la inyección o la extrusión.

Los enlaces de hidrógeno en PUs juegan un papel importante en las propiedades de los poliuretanos. La elevada electronegatividad del átomo de nitrógeno en los uretanos, hace que se desarrolle una carga parcial positiva en el hidrogeno, de modo que forma enlaces de hidrógeno con el átomo de oxígeno

del carbonilo. La interacción del enlace de hidrógeno producen entrecruzamientos físicos y por lo tanto refuerzan la matriz de PU aumentando la resistencia y la dureza [114-115].

El mayor inconveniente de los recubrimientos termoplásticos son sus bajas temperaturas de deformación y degradación. Generalmente, sus propiedades mecánicas desaparecen hacia los 80 °C y su degradación térmica tiene lugar sobre los 200 °C [116]. La presencia de entrecruzamientos mejora las propiedades con un aumento de resistencia a la tracción, a la abrasión y resistencia a disolventes.

2.4.3 Recubrimientos de poliuretano

La función básica de un recubrimiento es proteger el sustrato y proporcionar un acabado decorativo con una apariencia atractiva o con una funcionalidad especial.

Desde 1980, el principal reto en esta área es la mejora del contenido en sólidos en las formulaciones de recubrimientos. Una manera de alcanzar este objetivo es reducir la cantidad de disolvente orgánico, y aumentar las sustancias sólidas para la obtención de recubrimientos sólidos de alta calidad. Los polioles más comunes son los poliésteres con grupos hidroxilo terminales y las resinas acrílicas hidroxil-funcionales.

Los recubrimientos de PU tienen un gran éxito debido a sus excelentes propiedades, como son su tenacidad, flexibilidad, resistencia a la abrasión y a los disolventes, y a la posibilidad de ajustar a medida las propiedades, que han llevado, por ejemplo, a la sustitución en gran parte de las resinas alquídicas en recubrimientos de vehículos grandes (trenes, etc.) que deben curar a temperatura ambiente ya que no pueden curarse en hornos, y a la sustitución completa de las resinas alquídicas en el re-acabado (*refinishing*) de automóviles. Los recubrimientos de PU se usan sobre todo (>80% en volumen) para aplicaciones industriales, y solo una pequeña parte en recubrimientos decorativos (arquitectura) mediante la modificación de resinas alquídicas.

Los recubrimientos se obtienen por secado físico (evaporación de disolvente y/o de agua; no se produce entrecruzamiento), por reacción química (habitualmente se produce entrecruzamiento) o por ambos. Los recubrimientos de PU se pueden clasificar de varias maneras. La ASTM los clasifica, por ejemplo, en relación al mecanismo de curado en:

1. *Modificados con aceites*: reacción de isocianatos con los productos de la alcoholisis de aceites de secado. Habitualmente se trata de TDI y aceite de linaza. El curado es por oxidación de las cadenas insaturadas. Son las resinas alquídicas modificadas con uretanos.

2. *Curados por humedad*: son prepolímeros acabados en grupos isocianato que curan con la humedad del ambiente.

3. *Bloqueados*: son una variación de los sistemas de 2 componentes, polioliol + poliisocianato, en la que los grupos isocianato están bloqueados y a temperaturas superiores a 120 °C se desbloquean y reaccionan con el componente polioliol.

4. *Prepolímero + catalizador*: son los sistemas curados por humedad que llevan por separado un catalizador para acelerar el curado.

5. *Sistemas de 2 componentes*: son sistemas que constan de un componente isocianato y un componente polioliol que se mezclan para dar lugar al material de PU curado.

Sin embargo, la tecnología de fabricación, la aplicación y la formulación de los recubrimientos de PU depende sobre todo de si están en base solvente, en base agua o como formulaciones 100% sólidos, y por eso, es más habitual clasificarlos en estos tres grupos. Y dentro de ellos, en sistemas de 2 componentes (2K), que son sistemas reactivos en los cuales es muy importante el tiempo de vida de la mezcla (*potlife*) durante el cual se puede aplicar sobre el sustrato, y sistemas de 1 componente (1K) que pueden o no ser reactivos, y si son reactivos, pueden curar por calentamiento o a temperatura ambiente, y estos últimos, por reacción con la humedad ambiente, con el oxígeno atmosférico o por radiación (UV normalmente, pero también irradiación con electrones). Los sistemas 2K constan de un componente polioliol y un componente poliisocianato

que se mezclan para dar el material de PU final. Los sistemas 1K que curan por calentamiento pueden tener poliisocianato bloqueado o micro-encapsulado. Los que curan con la humedad ambiente, normalmente tienen grupos isocianato que reaccionan con el agua para dar aminas que a su vez reaccionan con otros grupos isocianato, pero también los hay acabados en grupos silanos (*Desmoseal* de Bayer) que reaccionan con agua y condensan entre ellos (se puede catalizar la reacción con sales metálicas), y con grupos amina bloqueados (amidinas, cetiminas y oxazolidinas) que por reacción con agua vuelven a regenerar los grupos amina. Los que curan con radiación de alta energía contienen dobles enlaces (éteres alílicos o activados por un grupo carbonilo en alfa) en una concentración adecuada, que reaccionan con ayuda de un fotoiniciador en el caso de radiación UV. Los que reaccionan con oxígeno atmosférico son resinas alquídicas modificadas con grupos uretano que tienen restos de ácidos grasos con dobles enlaces que reaccionan con el oxígeno atmosférico (la reacción se puede catalizar con sales).

En 2010, un 45% de los recubrimientos industriales fueron PU base solvente. Son PU base solvente los que se emplean mayoritariamente en recubrimiento de vehículos OEM y re-acabado (*refinishing*) de vehículos, recubrimientos de aeronaves y ferrocarriles, recubrimientos de plásticos, recubrimientos de textiles, recubrimientos de metales, recubrimientos de madera y de mobiliario. La tendencia es a un contenido alto de sólidos (> 60%), lo que implica poliisocianatos y polioles de baja viscosidad y correactivos de baja viscosidad (denominados *thinners* reactivos). Los 2K son mayoritarios y se usan en transporte (autos, aviones, autobuses, camiones, motos, y vagones de tren), equipos de agricultura y construcción, madera industrial, recubrimientos de mobiliario, plásticos, barcos y protección de metales, cables y latas. En refinishing de vehículos suponen el 80% de los *topcoats/clearcoats*. En los *clearcoats* OEM dominan los sistemas 1K acrílico-melamina.

Los sistemas 100% sólidos permiten hacer recubrimientos gruesos sin defectos (los 2K siempre, los 1K a veces presentan problemas) que no se pueden conseguir con disolventes. Los sistemas líquidos a temperatura ambiente se emplean sobre todo en construcción y en metales como protección frente a la corrosión, y están compuestos mayoritariamente de polioles-éter de

PPG y MDI. Si son 2K tienen un *potlife* corto (más corto los que usan isocianatos aromáticos que los que se formulan con isocianatos alifáticos) y es necesario el empleo de maquinaria adecuada. Si son 1K y hay que calentar (isocianatos bloqueados), la temperatura de desbloqueo/reacción debe ser inferior a 200 °C y el tiempo de reacción inferior a 30 minutos para que no haya degradación. Los sistemas en polvo sólidos a temperatura ambiente son de IPDI o H₁₂MDI (MDI hidrogenado o 4,4'-diisocianato de metilendiciclohexano) bloqueado y polioles-éster o poliol acrílico, o de diisocianato dímero de IPDI (rompe a alta temperatura, >180 °C sin catalizador o desde 150 °C con catalizador) y poliol-éster.

Las características importantes para una formulación de un recubrimiento son su contenido en sólidos, su tiempo de secado, y su efectividad de coste, y para el recubrimiento resultante su brillo, flexibilidad/dureza, y resistencia a químicos y a la hidrólisis.

2.4.3.1 Estructura química

Isocianatos

Los isocianatos monoméricos, sobre todo los que tienen una presión de vapor baja, como por ejemplo el TDI y el HDI, tienen un efecto irritante, y en los años 50 y 60, los casos más serios de irritación a isocianatos producidos en Europa se debió al pulverizado de lacas formuladas con diisocianato. El gran desarrollo de los PU en recubrimientos vino con el desarrollo de poliisocianatos con bajo contenido en monómero (<0.5% en peso) y no-irritantes.

Dentro de los recubrimientos de PU, los isocianatos alifáticos han sido siempre los más usados y no los aromáticos, omnipresentes en el resto de sectores del mercado de los PU. Los más importantes son los poliisocianatos alifáticos de HDI, IPDI y H₁₂MDI, y de los aromáticos los poliisocianatos de TDI y MDI. En la siguiente figura se representan los tipos de derivados de HDI útiles en la formulación de recubrimientos. Los hay trifuncionales (isocianurato, biuret e

imino-oxadiazinadiona) y difuncionales no volátiles (alofanato y uretdiona – dímero).

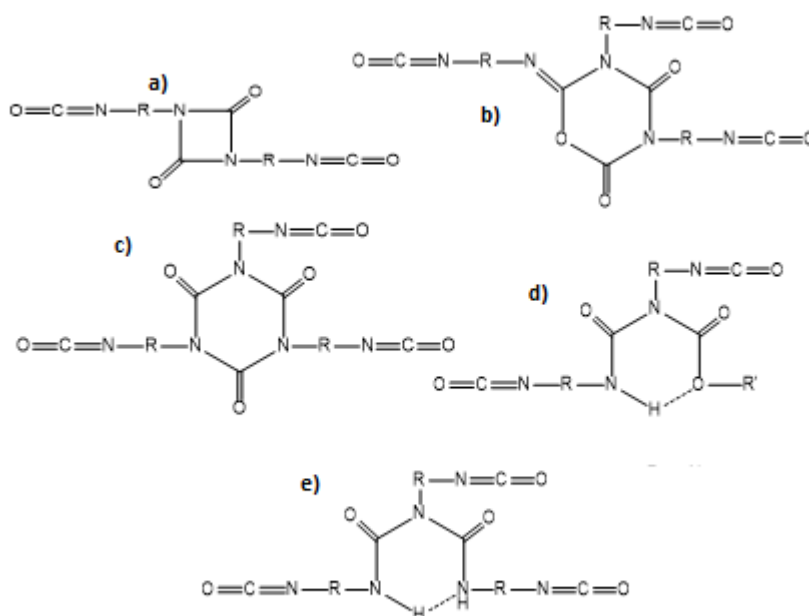


Figura 14. Derivados de HDI. a) uretdiona, b) imino-oxadiazinadiona, c) isocianurato, d) alofanato, e) biuret

Los tiempos de secado y de curado dependen de la estructura y reactividad del isocianato. Los isocianatos aromáticos son más reactivos y por eso secan y curan antes que los alifáticos. Dentro de los isocianatos alifáticos, el trímero de IPDI se formula en sistemas de curado rápido ya que mejora el curado superficial respecto a los poliisocianatos de HDI.

Poliolés

En la formulación de recubrimientos de PU se emplean poliols acrílicos, poliols de poliéster, poliols de poliéter, poliols de policarbonatos alifáticos, *castor oil* y PU hidroxiterminados. El índice de hidroxilo, salvo para los que se emplean en sistemas 1K no reactivos, se encuentra entre 33 y 396

mgKOH/g (peso equivalente = 141-1700 g/eq). Las propiedades del recubrimiento se verán influidas por las características del poliol: estructura química, peso molecular, Tg y funcionalidad.

Los polioles acrílicos son un tipo de polioles que sólo se usan dentro de la familia de los PU para la formulación de recubrimientos. Son los preferidos para recubrimientos de altas prestaciones. Normalmente los recubrimientos resultantes son muy duros, y se formulan como sistemas 2K en base solvente. Se preparan por polimerización radical de acrilatos y/o metacrilatos de etilo, butilo y metilo, y también estireno, ésteres vinílicos y maleatos. Su peso molecular está normalmente entre 10000 y 20000 g·mol⁻¹, y su funcionalidad en torno a 20, por lo que dan un secado rápido.

Los polioles de poliéster son normalmente alifáticos, aunque se emplean aromáticos para recubrimientos en polvo. Los aromáticos no tienen estabilidad a la radiación UV, pero los de maleico sí a pesar del doble enlace. Se emplean lineales y ramificados, con peso molecular entre 500 y 5000 g·mol⁻¹, para recubrimiento de vehículos grandes (incluyendo aviones) y recubrimientos generales industriales (incluyendo maquinaria). Son los que predominan en las formulaciones de PU en base agua. Los polioles de policaprolactona (PCL), por su baja viscosidad respecto a los de adipato pueden formularse en sistemas 100% sólidos para la construcción y en sistemas con solvente de alto contenido en sólidos para recubrimiento de plásticos. También se modifican polioles acrílicos con cadenas de PCL para aumentar su flexibilidad.

Los poliéteres de PPG son los que se emplean en sistemas 100% sólidos por su baja viscosidad, en forma de prepolímeros. También en la formulación de *primers*. No pueden usarse en *topcoats/clearcoats* por su pobre estabilidad oxidativa, lo que también hace que sean más adecuados sobre todo para aplicaciones en interiores. Son lineales o ligeramente ramificados con pesos moleculares entre 600 y 2000 g·mol⁻¹. Son muy adecuados para formulaciones de suelos sobre sustratos minerales (cemento) en la construcción por su resistencia hidrolítica y a influencias mecánicas.

Los polioles de policarbonatos alifáticos son caros y sólo se emplean si se necesita su extraordinaria estabilidad a la hidrólisis y al envejecimiento ambiental.

Los polioles de PU o PU hidroxiterminados son muy viscosos debido a los grupos uretano, por lo que se emplean sobre todo en forma de dispersiones acuosas para aplicaciones especiales, como por ejemplo el recubrimiento de vidrio.

Los policarbonatos y los polioles acrílicos son los que dan mejores propiedades, pero son más caros que los polioles de PPG y de poliéster.

Extendedores y restos de componentes

En sistemas en base solvente y 100% sólidos no se suelen emplear extendedores. Sólo en las formulaciones 1K base solvente con alto contenido en sólidos se incluyen poliaminas bloqueadas (*thinners* reactivos), como las aldiminas, las cetiminas y las oxazolidinas, que reaccionan con la humedad. Aldiminas y cetiminas también reaccionan con la temperatura (reacción por desproporción con formación de ureas cíclicas). Y en formulaciones 2K con alto contenido en sólidos, se emplean poliaspartatos, que son unas poliaminas secundarias especiales de baja viscosidad y baja reactividad que dan un *potlife* adecuado.

2.4.3.2 Curado por UV

El curado por radiación UV presenta una serie de ventajas que hacen que se sea un proceso cada vez más empleado. La tabla siguiente muestra esas ventajas. Los recubrimientos de poliuretano curados por UV representan una clase de recubrimientos sin o con bajo contenido de VOCs. Esta técnica está basada en la polimerización de un sistema de resina insaturado, inducido por una radiación incidente, para obtener una red tridimensional. Estos recubrimientos son ampliamente usados en la decoración o protección de diferentes materiales.

Tabla 2. Características y beneficios del curado UV.

CARACTERÍSTICA	BENEFICIOS
Ciclo de curado corto	Mayor productividad
Proceso en baja temperatura	Recubrimientos sensibles a la temperatura
Ahorro energético vs curado térmico	Ahorro de costes
Sin uso de disolventes	Favorable medioambientalmente
Alto brillo	Estéticamente atrayente
Alto entrecruzamiento	Resistencia a la abrasión

Los componentes principales de este tipo de formulaciones son unos oligómeros, un reactivo diluyente y un fotoiniciador. [117] El reactivo diluyente no sólo se usa para el control de la viscosidad de la formulación, sino también para controlar la velocidad de curado y para extender la polimerización, además del control de las propiedades de la capa curada. Los acrilatos multifuncionales son los reactivos diluyentes preferidos en los sistemas de curado UV, por su rápido curado y su bajo coste.

La naturaleza de las capas curadas resultantes depende no sólo de las propiedades de los componentes, sino también de las cinéticas de fotopolimerización, la velocidad de fotopolimerización y la conversión insaturada final. Hay que destacar que la fotopolimerización proporciona recubrimientos con baja contracción, mejor flexibilidad, bajo contenido en VOCs y menor sensibilidad al oxígeno que la fotopolimerización de radical libre. [118]

Las formulaciones contienen monómeros y oligómeros con grupos acrilatos o metacrilatos, siendo los acrilatos los más frecuentes. La estructura de los oligómeros es muy variada: epoxi, uretano, poliéter, poliéster, etc. De todos

los oligómeros, los de uretano son los que presentan el mejor equilibrio entre dureza, tenacidad, resistencia química y a la abrasión, y flexibilidad y elasticidad. Eso se debe a los puentes de hidrógeno de los grupos uretano, que al tiempo que mejoran las propiedades, aumentan la viscosidad de la formulación. Su alta viscosidad y su precio son sus principales desventajas. Los uretano-acrilatos se pueden preparar a partir de la reacción de un diisocianato con un hidroxialquilacrilato (HEMA por ejemplo) o se pueden alargar añadiendo un diol, como se ve en la siguiente figura.

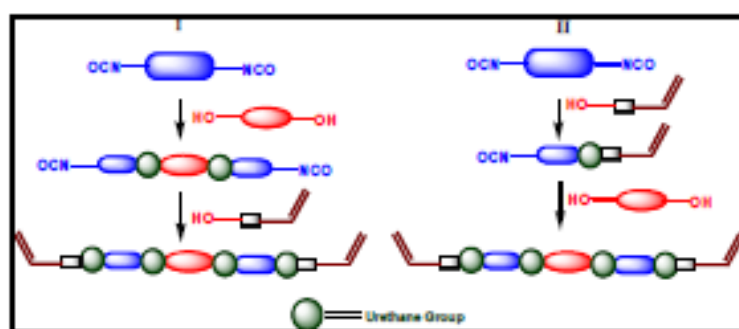


Figura 15. Formación de uretano-acrilatos

Los uretano-acrilatos se emplean sobre todo en aplicaciones de gama alta en exteriores, así que los diisocianatos empleados son alifáticos (al menos el 80%). Para reducir la viscosidad se emplean diisocianatos de HDI del tipo alofanato, que forma un enlace de hidrógeno interno que impide que se formen enlaces de hidrógeno inter-cadenas en ese punto.

La funcionalidad de los uretano-acrilatos varía entre 1 y 6 (los monofuncionales se emplean como diluyentes para reducir el grado de entrecruzamiento y flexibilizar), aunque los que más se emplean son los de funcionalidad 2 y 3. A la hora de formular los recubrimientos, se combinan oligómeros de peso molecular más alto con monómeros de peso molecular bajo, referidos normalmente como *thinners* reactivos, ambos con los grupos reactivos en los extremos de cadena.

La desventaja principal de este tipo de recubrimientos es la inhibición de oxígeno.

2.5 RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO CON CAPACIDAD AUTORREPARANTE

2.5.1 Agentes *self-healing* en recubrimientos de poliuretano

2.5.1.1 Agentes líquidos encapsulados

El concepto de la autorreparación a través de la encapsulación del agente reparante está en la base de la estrategia adoptada por White. [119] Desde entonces, varias aproximaciones similares han sido llevadas a cabo. [120] El investigador Tatiya y colaboradores de la Universidad de Maharashtra destacó en el año 2012 por el uso de microcápsulas de poliurea compuestas de monómeros funcionales dendríticos introducidas en recubrimientos de poliuretano anticorrosivos con capacidad autorreparante. [121]

Es importante señalar el estudio realizado por el investigador Eunjoo Koh del Instituto de investigación de Tecnología Química de Corea, el cual centró su investigación en la introducción de microcápsulas que contenían derivados de isosorbida para la obtención de recubrimientos anticorrosivos autorreparables. [122] En 2014 los mismos investigadores llevaron a cabo el desarrollo de microcápsulas de poliuretano en un recubrimiento de poliuretano al agua [123]. La eficiencia de las microcápsulas de poliuretano que contenían el agente autorreparante de protección proporcionó una notable protección cuya autorreparación variaba en función del porcentaje de microcápsulas, la cual oscilaba de 0 hasta el 53%.

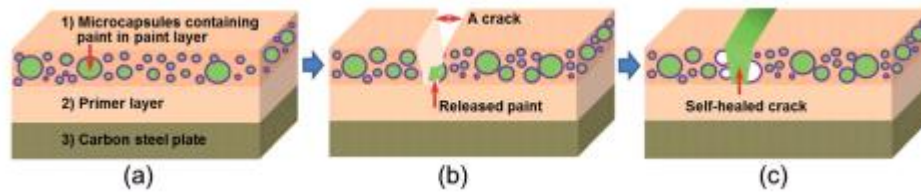


Figura 16. Autorreparación a partir de agentes encapsulados

2.5.1.2 Autorreparación a través de redes reversibles

Los recubrimientos poliméricos, incluso los entrecruzados, muestran un comportamiento viscoelasto-plástico. Esto implica que cualquier deformación se compone de una respuesta viscosa, flujo plástico y una deformación elástica. La deformación elástica es una componente independiente del tiempo de la respuesta, al igual que la deformación plástica. Esta deformación no contribuye a la reparación, mientras que la deformación viscosa, la cual es dependiente del tiempo, en principio puede contribuir a la autorreparación debido al efecto memoria. Señalar, que en los materiales termoplásticos, el comportamiento viscoelástico es dominante, en los termoestables, como en los recubrimientos, tanto la plasticidad como la viscoelasticidad juegan un papel importante.

La relajación de las tensiones internas y las tensiones impuestas externamente son una importante característica para la acción autorreparante preventiva de los recubrimientos de poliuretano: ayuda a prevenir el aumento del perjuicio desde nivel microscópico a macroscópico. [124]

La relajación tensional en polímeros, y por lo tanto, en recubrimientos de poliuretano, está relacionado con el comportamiento plástico y viscoelástico. Una revisión de éste fenómeno se puede ver en esta referencia. [125] La tensión residual como resultado de la plasticidad puede ser disminuida vía tratamiento térmico o vía viscoelástica. La relajación tensional viscoelástica de los recubrimientos covalentes entrecruzados es posible en un grado muy limitado. Cerca de la temperatura de transición vítrea, las cadenas poliméricas tienen

suficiente capacidad para moverse para ceder ante la presión. La densidad de entrecruzamiento determina también el máximo grado de relajación de fluencia.

También dentro de este tipo de poliuretanos autorreparables se engloban los poliuretanos con enlaces supramoleculares. Dentro de esta temática destaca el trabajo realizado por Kim Young y colaboradores [126] en el cual se sintetizó una poliuretano-urea supramolecular, la cual mostró propiedades superiores debido a la reversibilidad de las interacciones no covalentes, los enlaces de hidrógeno. La autorreparación se facilitaba debido al alto contenido de grupos urea y uretano, los cuales proporcionaban la formación de enlaces de hidrógeno. Por otra parte, los grupos de investigación de Materiales Poliméricos Funcionales y el Centro de Nanociencia y Tecnología de la Universidad de Nankai [127] desarrollaron un poliuretano termoplástico nanorreforzado con grafeno, el cual poseía capacidad autorreparante. Este material presentó propiedades mejoradas en comparación a los existentes en el estado del arte, lo cual le hacía muy prometedor en aplicaciones tales como construcción o transporte. También destaca el trabajo realizado por Chen y colaboradores, los cuales desarrollaron poliuretanos zwitteriónicos con efecto multimemoria y propiedades de autorreparación. [128] El material diseñado tenía la capacidad de recordar hasta 4 diferentes formas. Las interacciones iónicas eran las que mayormente confluían e influían en la estructura, morfología y propiedades del material. Para finalizar con el presente apartado, es importante resaltar el trabajo de los investigadores Zhang y Qi, los cuales desarrollaron un nuevo tipo de poliuretano en el que la autorreparación la atribuyeron a los enlaces de hidrógeno reversibles y a la movilidad del segmento blando a temperatura ambiente. [129]

2.5.2.3 Autorreparación mediante cadenas covalentes reversibles

Ya en 1991 Wagener [130] realizó experimentos con un polímero térmicamente reversible, necesitando temperaturas mayores de 200 °C para dar lugar a reacciones reversibles.

Las reacciones Diels-Alder han sido conocidas como reversibles desde hace décadas, las cuales a través de la aplicación de temperatura, dan lugar a la cicloadición [3+2]. Un ejemplo claro de ello es el material polimérico térmicamente autorreparable, desarrollado por Chen y col. [131]

A partir de 2013 existen numerosos estudios se han llevado a cabo en torno a la autorreparación a partir de reacciones Diels-Alder. Du y colaboradores de la Universidad de Shanghai sintetizaron un poliuretano lineal con capacidad autorreparante basado en la reacción reversible Diels-Alder. [132] Este nuevo poliuretano lineal se sintetizó a través de un prepolímero que poseía en sus extremos grupos furano y bismaleimida. Su eficiencia autorreparante se cuantificó a través de realizar ensayos de tracción a las diferentes probetas, llegando a alcanzar una autorreparación del 80%. Los mismos autores, en el año 2014 presentaron otra publicación en la cual el polímero de poliuretano-urea estaba compuesto de grupos múltiple-furanos y bismaleimida [133] y poseía mejores propiedades mecánicas que el material del trabajo anterior y un porcentaje de autorreparación también mayor (en torno al 92.4%). Para finalizar en lo relativo a poliuretanos autorreparantes a través de las reacciones Diels-Alder, destacar el trabajo realizado por Yuan y colaboradores, los cuales introdujeron en la cadena poliuretánica alcoxiaminas para llevar a cabo el entrecruzamiento del material. [134]

Además de las reacciones Diels-Alder, el mecanismo de autorreparación reversible con formación de enlaces covalentes más importante es con empleo de la irradiación UV. La luz se utiliza para inducir reacciones en los materiales fotosensibles, tales como antracenos [135, 136], cumarinas [137], o derivados del ácido cinámico [138]. Estos materiales fotosensibles han sido utilizados en polímeros con memoria de forma [138], hidrogeles [136], en la liberación de fármacos [139-140], y en lentes intraoculares [141]. La autorreparación a temperatura ambiente se puede lograr mediante exposición a la luz de las superficies dañadas que contienen grupos reactivos que pueden reaccionar para formar nuevo producto químico bajo irradiación. Estos grupos fotorreactivos deben formar parte de la estructura del polímero sin comprometer las propiedades deseadas, los cuales a menudo significa un contenido limitado [142, 143].

Los monómeros de cumarina han sido incluidos en el esqueleto carbonado de diferentes tipos de polímeros, incluyendo poliéteres [144], polimetacrilatos [145, 146], poliésteres [147] y poliuretanos [142]. Los poliuretanos se consideran materiales excelentes debido a sus buenas propiedades físicas. Este es el motivo por lo que este material se utiliza en diferentes y numerosas aplicaciones.

Algunas aplicaciones en los que estos materiales destacan son las aplicaciones biomédicas, recubrimientos y adhesivos. La cumarina se ha introducido en este tipo de materiales en distintos trabajos tanto como extremo de la cadena [143, 148] como extendedor de cadena [142]. En ambos casos el grupo monómero cumarina estaba unido al monómero de isocianato por un grupo uretano polar, y cuando se introdujo como extendedor de cadena, las unidades de cumarina estaban dentro de los segmentos duros.

2.6 Práctica Industrial

Bayer Material Science ha desarrollado combinaciones de poliisocianatos de HDI y polioles de poliéster y de policarbonato que tienen capacidad de autorreparación. Este tipo de recubrimientos encuentran aplicación en por ejemplo el *clearcoat* de recubrimientos de automóviles, para eliminar el rayado que producen los lavaderos automáticos. Además de como sistemas base solvente 2K, hay combinaciones con propiedades de *self-healing* como sistemas 2K base agua y como sistemas 100% sólidos curados por UV.

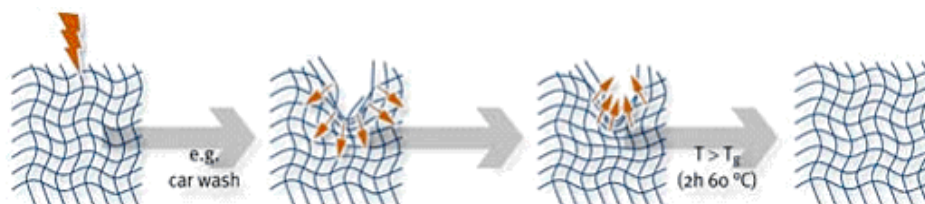


Figura 17. Autorreparación a partir de temperatura

Akzo Nobel ha desarrollado un sistema isocianato-tiol base solvente dirigido a *clearcoat* que tiene una amina latente que se activa por UV. Este sistema reacciona demasiado rápido cuando hay un compuesto básico, y por ello la amina debe estar en estado latente. A diferencia de los sistemas de acrilatos curados por UV, este sistema no tiene inhibición de oxígeno y cura lentamente pero cura con el tiempo en las zonas sombreadas. Por sus características es un sistema 2K base solvente más un tercer componente, la amina latente.

Nissan en cooperación con “Nippon Paint” introdujo el modelo X-trail en Europa en 2006, el cual fue proclamado como el primer coche con propiedades autorreparantes, puesto que las marcas que se hacen por las cerdas de los cepillos en el autolavado desaparecían en semanas, y además con una garantía en esta propiedad de 2 años.

En 2007 se presentó un nuevo isocianato-acrilato que contenía grupos acrilato introducidos vía grupos alofanato, con una viscosidad muy inferior a otros isocianatos empleados (reaccionados con hidroxipropilmetacrilato). Este nuevo isocianato se puede emplear en formulaciones 2K con alto contenido en sólidos.

El curado por radiación UV se suele emplear más en formulaciones 100% sólidos, pero hay casos en los que se aplica en base solvente. Es el caso de los recubrimientos de plásticos (por ejemplo teléfonos móviles). En esta aplicación, típicamente se hace un *basecoat* de termoplástico acrílico (secado físico) en base solvente y un *clearcoat* UV en base solvente. El *clearcoat* tiene una densidad de entrecruzamiento alta, más que en recubrimiento de madera.

Como se ha podido observar las aplicaciones que han sido desarrolladas hasta ahora, la mayoría se dirigen a los sectores de la automoción, aeroespacial y de la industria de la construcción. Los recubrimientos de automoción suelen consistir en cuatro capas, las dos superiores son la capa coloreada y la transparente. Esta última protege a las capas subyacentes de influencias medioambientales, y determina en gran parte la apariencia óptica del coche, y lo más importante, el brillo. Los coches de bajo o medio precio generalmente tienen la capa superior de polímeros acrílicos entrecruzados con

resinas de melanina entrecruzadas; los coches de alta gama poseen polímeros entrecruzados con resinas de poliuretano o sistemas enteros de poliuretano.

Los fabricantes de pinturas para automoción han diseñado y optimizado las formulaciones de la capa superior, para una mejor preservación del brillo del coche durante su tiempo de vida y uso, determinadas por las preferencias geográficas y por las percepciones del consumidor [149]. Típicamente, un coche en Estados Unidos o en Australia poseen en su última capa con una densidad de entrecruzamiento elevada, y una elevada temperatura de transición vítrea, para soportar la irradiación solar, las corrientes de arena y la gravilla. Un coche europeo, por lo contrario, no percibe tanta irradiación solar, pero sufre más el ataque de la lluvia. Por lo tanto los recubrimientos europeos poseen menores temperaturas de transición vítrea y menores densidades de entrecruzamiento.

Otra aplicación importante del tratamiento autorreparante está previsto que sea en la industria aeronáutica, puesto que el uso de *composites* en aviones ha aumentado significativamente. Los *composites* reforzados por fibras son una solución posible para recuperar los posibles daños producidos. La industria de la construcción también encontrará algunas aplicaciones en los materiales autorreparantes, como por ejemplo materiales autorreparantes resistentes a la corrosión.

2.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. J. Decker, *Coating Technol.* 59 (1987) 97-99.
- [2] C. J. Decker, T. Bendaikha, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 2269-2282.
- [3] E. Robertson, L. Minsk, *J. Appl. Polym. Sci.* 2 (1959) 308-311.
- [4] L. M. Minsk, W. P. Van Deusen, J. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.* 2 (1959) 302-307.
- [5] L. M. Minsk, E. Robertson, (1954) Patent No. 2 670 285.
- [6] L. M. Minsk, E. Robertson, (1954) Patent No. 2 670 286.
- [7] L. M. Minsk, E. Robertson, (1954) Patent No. 2 670 287.
- [8] L. Plambeck, (1956) Patent No. 2 760 863.
- [9] K. D. G. Arum, M. C. Rabindra, R. D. Kaustubh, *J. Chem. Soc.* 13 (1969) 1749-1751.
- [10] J. J. Yourick, R. L. Bronaugh, *J. Appl. Toxicol.* 17 (1997) 153-158.
- [11] T. L. Pana, P. W. Wang, I. A. Aljuffalid, Y. L. Leue, Y. Y. Hungf, J. Y. Fang, *Toxicol. Let.* 2 (2014) 173-181.
- [12] H. Mielke, K. Abraham. M. Götz, B. Vieth, A. Lampen, A. Luch, U. Gundert-Remy, *Toxicol. Let.* 202 (2011) 100-110.
- [13] B. G. Lake, *Food. Chem. Tox.* 37 (1999) 423-453
- [14] A. Bettero, C. A. Benassi, *J. Pharma. Bio. Anal.* 1 (1983) 229-233.
- [15] N. Cabaleiro, I. De La Calle, C. Bendicho, I. Lavilla, *Talanta* 129 (2014) 113-118.
- [16] Yamazaki, H.; Tanaka, M.; Shimada, *T. J. Chromatogr. B* 1999,721, 13.
- [17] M. E. F. Izquierdo, J. Q. Granados, V. M. Mir, M. C. Martinez, *Food Chem.* 70 (2000) 251-258.

- [18] R. Jakubiak, T. J. Bunning, R. A. Vaia, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, *Adv. Mater.* 15 (2003) 241-244.
- [19] T. Eckardt, V. Hagen, B. Schade, R. Schmidt, C. Schweitzer, J. Bendig, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 703-710.
- [20] M. H. Elnagdi, S. O. Abdallah, K. M. Ghoneim, E. M. Ebied, K. N. Kassab, *J. Chem. Res.* 2 (1997) 44-45.
- [21] G. Jones, M. A. Rahman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13028-13037.
- [22] G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 294-300.
- [23] E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 381-385.
- [24] B. Cohen, D. Huppert, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 7157-7164.
- [25] B. Kovac, I. Novak, *Mol. Biomol. Spectrosc.* 58 (2002) 1483-1488.
- [26] J. S. De Melo, P. F. Fernandes, *J. Mol. Struct.* 565 (2001) 69-78.
- [27] I. Esnal, G. Duran-Sampedro, A. R. Agarrabeitia, J. Bañuelos, I. García-Moreno, M. A. Macías, E. Peña-Cabrera, I. López-Arbeloa, S. de la Moya, M. J. Ortiz, *Phys. Chem.* 17 (2015) 8239-8247.
- [28] R. S. Becker, S. Chakravorti, C. A. Gartner, M. D. Miguel, *J. Chem. Soc.* 89 (1993) 1007-1019.
- [29] M. Hoshiyama, K. Kubo, T. Igarashi, T. Sakurai, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 138 (2001) 227-233.
- [30] J. S. De Melo, R. S. Becker, A. L. Macanita, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6054-6058.
- [31] S. W. Park, B. S. Seo, E. H. Kim, D. H. Kim, K. Paeng, *J. Forensic Sci.* 41 (1996) 685-688.
- [32] E. Muller, H. Holtschmidt, O. Bayer, (1957) Patent No. DE955995.

- [33] M. A. López Manchado, M. Arroyo, *Rev. Plást. Mod.* 78 (1999) 677-683.
- [34] C. Hepburn, *Appl. Sci.* 2 (1992) 1-429.
- [35] R. D. Murray, J. Mendez, S. A. Brown, *John Wiley & Sons* (1982).
- [36] S.J. Semple, S. F. Nobbs, S. M. Pyke, G. D. Reynolds, R. L. Flower, *Ethnopharmacol.* 68 (1999) 283-288.
- [37] J. R. Casley-Smith, *John Wiley & Sons* (1997).
- [38] S. W. Ebbinghaues, J. L. Mohler, M. E. Marshall, *John Wiley & Sons* (1997).
- [39] A. J. Killard, R. O'Kennedy, D. P. Bogan, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 14 (1996) 1585-1590.
- [40] J. A. Shaffer, J. L.P. Thompson, B. Chenga, S. Yea, G. Y. H. Lipc, D. L. Mang, R. L. Saccof, P. M. Pullicino, *Int. J. Cardiol.* 15 (2014) 715-717.
- [41] S. N. Rizk, M. R. Fahim, E. S. El-Zakzouk, *Egypt. J. Anaes.* 3 (2014) 255-259.
- [42] Y. Wang, M. C. Kong, L. H. Lee, H. Joo, Y. Koa, *Throm. Res.* 133 (2014) 550-554.
- [43] S. Schulman, J. S. Healey, J. D. Douketis, J. Delaney, C. A. Morillo, *Throm. Res.* 134 (2014) 814-818.
- [44] S. L. Clark, T. F. Porter, F. G. West, *Obstet. Gynecol.* 95 (2000) 938-940.
- [45] J. Hirsh, V. Fuster, J. Ansell, J. L. Halperin, *J. Am. College Cardiol.* 41 (2003) 1633-1652.
- [46] M. Pisklak, D. Maciejewska, F. Herold, I. Wawer, *J. Mol. Struct.* 649 (2003) 169-176.
- [47] H. Kawata, S. Ichikawa, T. Kumagai, S. Niizuma, *Tet. Lett.* 43 (2002) 5161-5163.
- [48] M. Fujiwara, K. Shiokawa, N. Kawasaki, Y. Tanaka, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 371-376.

- [49] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* 421 (2003) 350-353.
- [50] T. Wolff, H. Gorner, *Phys. Chem.* 6 (2004) 368-376.
- [51] D. Zhao, B. Ren, S. Liu, X. Liu, Z. Tong, *Chem. Commun.* 7 (2006) 779-781.
- [52] S. Onbulak, J. Rzayev, *Polym. Chem.* 6 (2015) 764-771.
- [53] K. Tanaka, T. Fujiwara, *Org. Lett.* 7 (2005) 1501-1503.
- [54] R. Hoffman, P. Wells, H. Morrison, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 102-108.
- [55] N. Song, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3474-3504.
- [56] F. D. Lewis, S. V. Barancyk, *J. Am. Soc. Chem.* 111 (1989) 8653-8661.
- [57] G. Ciamician, P. Silber, *Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 4128-4131.
- [58] C. Krauch, S. Farid, G. Schenck, *Chem. Ber.* 99 (1966) 625.
- [59] K. T. Strom, *Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 1383-1386.
- [60] R. Anet, *Chem. Ind.* (1960) 897.
- [61] R. Anet, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1249-1257.
- [62] K. Laetitia, C. Bouilhac, V. Lapinte, C. Travelet, R. Borsalib, J. J. Robina, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6029-6039.
- [63] G. S. Hammond, C. A. Stout, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3103-3106.
- [64] R. Hoffmann, P. Wells, H. Morrison, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 102-108.
- [65] H. Morrison, H. Curtis, T. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5415-5419.
- [66] F. D. Lewis, S. V. Barancyk, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8653-8661.
- [67] Y. Chen, C. Jean, *J. Appl. Pol. Sci.* 64 (1997) 1759-1768.
- [68] T. J. Brett, J. M. Alexander, J. J. Stezowski, *J. Chem. Soc.* 2 (2000) 1105-1111.

- [69] S. C. Shim, B. M. Jeong, Y. H. Paik, *Kor. Chem. Soc.* 13 (1992) 684-688.
- [70] Y. Chen, R. T. Hong, *J. Polym. Sci.* 35 (1997) 2999-3008.
- [71] H. Kawata, S. Ichikawa, T. Kumagai, S. Niizuma, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 5161-5163.
- [72] J. N. Moorthy, K. Venkatesan, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 6957-6960.
- [73] K. Gnanaguru, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2337-2346.
- [74] J. N. Moorthy, K. Venkatesan, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 675-676.
- [75] N. Yonezawa, T. Yoshida, M. Hasegawa, *J. Chem. Soc.* 1 (1983) 1083-1086.
- [76] Y. Suzuki, M. Hasegawa, *J. Polym. Sci.* 11 (1973) 173-176.
- [77] H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa, H. Takahashi, *J. Polym. Sci.* 10 (1972) 1399-1409.
- [78] T. Nishikubo, T. Lizawa, Y. Shiozaki, T. Koito, *J. Polym. Sci.* 30 (1992) 449.
- [79] S. Murase, K. Kinoshita, K. Horie, S. Morino, *Macromolecules* 30 (1997) 8088-8090.
- [80] Lazarev, V. V.; Barberi, R.; Iovane, M.; Papalino, L.; Blinov, L. M. *Liq. Cryst.* 2002, 29, 273.
- [81] N. Kawatsuki, K. Goto, T. Kawakami, T. Yamamoto, *Macromolecules* 35 (2002) 706-713.
- [82] N. Kawatsuki, T. Kawakami, T. Yamamoto, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1337-1339.
- [83] N. Kawatsuki, K. Matsuyoshi, M. Hayashi, H. Takatsuka, T. Yamamoto, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1549-1555.
- [84] B. Sapich, J. Stumpe, T. Krawinkel, H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* 31 (1998) 1016-1023.

- [85] L. L. Visconte, C. T. Andrade, C. Azuma, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 907-910.
- [86] C. H. Tung, Y. M. Ying, Z. Y. Yuan, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 119 (1998) 93-99.
- [87] S. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1355-1372.
- [88] D. H. Oh, *J. Eur. Polym.* 38 (2002) 1559-1564.
- [89] Y. Zheng, S. V. Mello, M. Mabrouki, F. M. Andreopoulos, V. Konka, *Macromolecules* 35 (2002) 5228-5234.
- [90] M. Coursan, J. P. Desvergne, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 1599-1608.
- [91] A. Reiser, *Photo. Polym.* 1989.
- [92] D. Kuckling, I. G. Ivanova, H. J. Adler, T. Wolff, *Polymer* 43 (2002) 1813-1820.
- [93] S. R. Trenor, T. E. Long, B. Love, *J. Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 715-723.
- [94] T. Horaguchi, N. Hosokawa, K. Tanemura, T. Suzuki, *J. Heterocycl. Chem.* 39 (2002) 61-67.
- [95] M. Mizutani, *J. Biomed. Mater. Res.* 61 (2002) 53-60.
- [96] T. Matsuda, M. Mizutani, *Macromolecules* 33 (2000) 791-794.
- [97] T. Matsuda, M. Mizutani, S. C. Arnold, *Macromolecules* 33 (2000) 795-800.
- [98] M. Mizutani, T. Matsuda, *Biomacromolecules* 3 (2002) 249-255.
- [99] K. Ohkawa, K. Shoumura, M. Yamada, A. Nishida, H. Shirai, H. Yamamoto, *Macromol. Biosci.* 1 (2001) 149-156.
- [100] K. Saigo, Y. Chen, N. Yonezawa, T. Kanoe, K. Tachibana, M. Hasegawa, *Macromolecules* 19 (1986) 1552-1558.

- [101] K. Saigo, T. Shiwaku, K. Hayashi, K. Fujioka, M. Sukegawa, Y. Chen, N. Yonezawa, M. Hasegawa, *Macromolecules* 23 (1990) 2830-2836.
- [102] K. Saigo, N. Yonezawa, K. Sekimoto, M. Hasegawa, K. Ueno, H. Nakanishi, *Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 1000.
- [103] H. Yamamoto, T. Kitsuki, A. Nishida, K. Asada, K. Ohkawa, *Macromolecules* 32 (1999) 1055-1061.
- [104] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* 23 (1990) 2693-2697.
- [105] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* 23 (1990) 2636-2641.
- [106] Y. Chen, C. F. Chou, *J. Polym. Sci.* 33 (1995) 2705-2714.
- [107] R. C. Lin, M. Gamal, K. C. Hsu, J. Y. Wu, Y. R. Jhenga, S. W. Kuo, *RSC Adv.* 6 (2016) 10683-10689.
- [108] Y. Chen, J. L. Geh, *Polymer* 37 (1996) 4473-4480.
- [109] Y. Chen, C. S. Jean, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1759-1768.
- [110] Y. Chen, R. T. Hong, *J. Polym. Sci.* 35 (1997) 2999-3008.
- [111] A. Wurtz, *Ann.* 71 (1849) 326-342.
- [112] C. Kesel, C. Wauven, C. David, *Polym. Degrad. Stab.* 55 (1995) 107-113.
- [113] D. C. Fondots, *J. Cell. Plast.* 11 (1975) 250-255.
- [114] L. H. Sperling, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 1725-1735.
- [115] C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. L. Spell, W. L. Howard, M. W. Creswick, *J. Polym. Phys.* 24 (1986) 1404-1439.
- [116] B. Masiulonis, R. Zielinski, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 2731-2741.
- [117] I. W. Ong, M. Julia, S. Robert, (2006) Patent No 7098256.
- [118] N. L. Price, *J. Coat. Technol.* 67 (1995) 27-34.

- [119] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kesseer, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* 409 (2001) 794-797.
- [120] A. Kumar, L. D. Stephenson, (2006) Patent No 2006042504.
- [121] D. Pyus, R. Tatiya, K. Hedao, P. Pramod, V. Mahulikar, V. G. Vikas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1562-1570.
- [122] K. Eunjoo, L. Sangjun, S. Jihoon, W. K. Young, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15541-15548.
- [123] K. Eunjoo, K. Nam-Kyun, S. Jihoon, W. K. Young, *Roy. Soc. Chem. Adv.* 4 (2014) 16214-16223.
- [124] D. Y. Perrera, D. Vanden, *J. Coat. Tech.* 53 (1981) 677-748.
- [125] De With G. Structure, deformation, and integrity of materials. *Wiley-VCH* (2006).
- [126] J. K. Young, P. H. Huh, B. K. Kim, *J. Pol. Sci.* 53 (2015) 468-474.
- [127] L. Huang, N. Yi, Y. Wu, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Chen, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2224-2228.
- [128] S. Chen, F. Mo, Y. Yang, F. J. Stadler, S. Chen, H. Yang, Z. Ge, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 2924-2933.
- [129] Y. Zhang, Y. Z. Qi, Z. P. Zhang, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 94.
- [130] K. B. Wagener, L. P. Engle, M. H. Woodard, *Macromolecules* 24 (1991) 1225-1230.
- [131] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wuld, *Science* 295 (2002) 1698-1702.
- [132] D. Pengfei, L. Xuanxuan, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, *RSC Adv.* 3 (2013) 15475-15482.
- [133] Y. Chan, R. Min Zhi, M. Qiu Zhang, *Polymer* 55 (2014) 1782-1791.

- [134] Y. Chan, R. M. Zhi, M.Q. Zhang, *Polymer* 55 (2014) 1782-1791.
- [135] S.D. Bergman, F. Wudl, *J. Mat. Chem.* 18 (2008) 41–62.
- [136] Y. Zheng, M. Micic, S. V. Mello, M. Mabrouki, F. M. Andreopoulos, V. Konka, S. M. Pham, R. M. Leblanc, *Macromolecules* 35 (2002) 5228–5234.
- [137] S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.* 104, (2004) 3059–3077.
- [138] L. Wu, C. Jin, X. Sun, *Biomacromolecules* 12 (2011) 235–241.
- [139] J. Jiang, B. Qi, M. Lepage, Y. Zhao, *Macromolecules* 40 (2007) 790–792.
- [140] Q. Jin, F. Mitschang, S. Agarwal, *Biomacromolecules* 12 (2011) 3684–3691.
- [141] M. Schraub, H. C. Kim, N. Hampp, *Euro. Polym. J.* 51 (2014) 21–27.
- [142] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* 53 (2012) 2691–2698.
- [143] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mat. Chem.* 21 (2011) 18373–18380.
- [144] Y. Chen, C. S. Jean, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1759–1768.
- [145] C. Sinkel, A. Greiner, S. Agarwal, *Macrom. Chem. Phys.* 211 (2010) 1857–1867.
- [146] J. S. Chung, H. S. Kim, K. H. Chae, *Kor. Polym. J.* 3 (1995) 12–18.
- [147] M. Nagata, Y. Yamamoto, *Reac. Funct. Polym.* 68 (2008) 915–921.
- [148] R. H. Aguirresarobe, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 505–513.
- [149] Y. Hara, T. Mori, T. Fujitani, *Prog. Org. Coat.* 40 (2000) 39-40.

Capítulo 3. Materiales y técnicas experimentales

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan las características de los productos y materiales utilizados. También se describirán las técnicas y los dispositivos experimentales empleados para la caracterización química de los productos de cumarina y la caracterización química y de propiedades físicas de los poliuretanos obtenidos.

3.2 PRODUCTOS

En la tabla 3.1 se presentan los productos químicos empleados. Todos los productos comerciales se han utilizado tal y como se recibieron salvo las policaprolactonas (PCL900, PCL1000 y PCL530) que se secaron a 90 °C y vacío durante 3 horas y se almacenaron a vacío hasta su uso.

Tabla 3.1 Productos químicos, casa comercial y pureza.

Productos	Casa comercial	Pureza (%)
Resorcinol	Sigma Aldrich	≥99.0
Acetoacetato de etilo	Sigma Aldrich	≥99.0

Productos	Casa comercial	Pureza (%)
2-bromoetanol	Sigma Aldrich	95
Octoato de estaño	Sigma Aldrich	92.5-100
Acido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico	Sigma Aldrich	98
2,2-dimetoxipropano	Sigma Aldrich	98
Acido p-toluensulfónico	Sigma Aldrich	98.5
1,3-diciclohexilcarbodiimida	Sigma Aldrich	99
Piridina Anhidra	Sigma Aldrich	99.8
Resina Dowex H+	Sigma Aldrich	-
Metanol	Sigma Aldrich	≥99.9
Acetona	Scharlau	99.8
Diclorometano	Scharlau	99.8
1,4-dioxano	Sigma Aldrich	≥99.0
Acido sulfúrico	Panreac	98
Acetato de etilo	Sigma Aldrich	99.7
Etanol	Panreac	96
N,N-dimetilformamida	Scharlau	99.8
Carbonato potásico	Panreac	99
Bisulfito sódico	Fluka	95
Sulfato magnésico	Panreac	-
Dicloroetano	Scharlau	99.5

Productos	Casa comercial	Pureza (%)
Dibutildilaurato de estaño	Sigma Aldrich	95
Diisocianato de hexametileno	Sigma Aldrich	98
Diisocianato de isoforona	Evonik	-
Policaprolactona 530	Sigma Aldrich	-
Policaprolactona 900 (CAPA [®] 3091)	Perstorp	-
Policaprolactona 1000 (CAPA [®] 4101)	Perstorp	-
1,4-butanodiol	Merck	99
ϵ -caprolactona	Aldrich	97
Tolueno	Scharlau	99.8

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1 Caracterización de monómeros de cumarina

La caracterización de los monómeros monofuncionales y de los nuevos monómeros difuncionales de cumarina se ha realizado mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis Elemental (AE).

- *Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos, que proporciona información sobre el número y tipo de entidades químicas presentes en una molécula. Las

aplicaciones más importantes para su uso en química orgánica son la espectrometría NMR de protón (^1H NMR) y la de carbono-13 (^{13}C NMR). Así la espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite cuantificar el contenido de protones o de átomos de carbono pertenecientes a los distintos grupos funcionales y estructuras características del material analizado (aromáticos, hidroxilos, fenólicos, etc.).

Esta técnica se empleó en la caracterización de los derivados de cumarina sintetizados en cada etapa de reacción, tanto para los derivados monofuncionales como para los difuncionales.

El equipo empleado fue un Varian Unity Plus 400MHz. Los disolventes deuterados que se utilizaron fueron cloroformo (CDCl_3) y dimetilsulfóxido (DMSO-d_6). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm relativos al tetrametilsilano (TMS) empleando como referencia la señal residual para el cloroformo a 7.26 ppm para el ^1H y 77 ppm para el ^{13}C y para el dimetilsulfóxido a 2.50 ppm para el ^1H y 39.7 ppm para el ^{13}C . La preparación de muestra consiste en pesar aproximadamente 10 mg del compuesto a caracterizar, disolverlo en 0.7 cm^3 del disolvente deuterado y filtrar la disolución a través de un filtro de algodón antes de rellenar el tubo de resonancia.

- *Análisis Elemental*

El análisis elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de ciertos elementos en una muestra. Se trata de una técnica destructiva basada en la completa e instantánea oxidación térmica de la muestra mediante una combustión en un ambiente de oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C . Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , etc). Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector

de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los experimentos se han llevado a cabo en un analizador elemental de la casa comercial Eurovector, modelo 3000, con el fin de determinar el porcentaje en carbono e hidrógeno. La proporción de oxígeno se ha determinado por diferencia. Las muestras se pesan directamente en cápsulas de estaño (0.8-5mg) y se inyectan en el analizador. Los parámetros y condiciones instrumentales han sido las siguientes:

Tabla 3.2 Parámetros de medida para C y H.

Parámetro	Valor
Flujo portador (cm ³ .min ⁻¹)	115±5
Presión (KPa)	110
Purga (cm ³ .min ⁻¹)	80
Oxígeno (cm ³)	15
Tiempo de oxidación (s)	6.6
Temperatura horno frontal (°C)	980
Horno GC (°C)	100

- *Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier*

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una de las técnicas espectroscópica más eficaces para llevar a cabo la caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un

haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra. La utilización de esta técnica permite, de forma relativamente sencilla mediante el análisis de las bandas características e identificación de los grupos funcionales principales, obtener información acerca de la composición del material.

Esta técnica se utilizó tanto en la caracterización de los monómeros de cumarina como en los poliuretanos resultantes. Para realizar estos ensayos se empleó el espectrómetro IRaffinity 1 de Shimadzu-Miracle 10 Single Reflection ATR Accesory. El procesado de los datos se realizó mediante la ayuda del programa IR Solution. El equipo se configuró con una resolución de 4 cm^{-1} , realizándose la medida de 20 barridos en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras se analizaron depositándolas sobre el dispositivo de ATR y presionándolas con el accesorio incorporado al equipo. Primeramente, se realizó un espectro en blanco, para a continuación efectuar el de la muestra. El espectro final se obtuvo a través de la diferencia de los dos anteriores.

3.3.2 Caracterización de poliuretanos

En la caracterización de los poliuretanos fotosensibles se han utilizado fundamentalmente las siguientes técnicas experimentales:

- *Cromatografía de permeación en gel*

La cromatografía de permeación de gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), es una técnica de caracterización de polímeros que proporciona la distribución completa de pesos moleculares de una muestra y de sus distintos promedios. Es una técnica analítica que permite fraccionar las moléculas de polímero de acuerdo a su tamaño en solución (las más grandes eluyen primero y las más pequeñas al final), para luego analizar las diferentes fracciones del eluyente.

Las medidas se han realizado en el cromatógrafo de permeación de gel de la casa Perkin Elmer, serie 200, equipado con el detector de índice de refracción (IR 200a) y un conjunto de columnas ResiPore (Laboratorios Polymer) acondicionadas a 70 °C, por las cuales eluían las muestras a una velocidad de 0.3 mL/min a través del disolvente de N,N-dimetilformamida (DMF) (0.1%wt) LiBr, en grado de HPLC. El calibrado se realizó con polimetilmetacrilato (PMMA), (Laboratorios Polymer).

- *Calorimetría Diferencial de Barrido*

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido permite estudiar las principales transiciones térmicas que tienen lugar en el material durante un determinado tratamiento térmico.

El analizador térmico diferencial utilizado fue el DSC Mettler Toledo 822e. Para la realización de las medidas calorimétricas se depositaron aproximadamente 6 mg del material en la cápsula de aluminio. Una vez introducida la cápsula con la muestra y la cápsula de referencia en el calorímetro, se calentaron dinámicamente desde -90 °C a 80 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera controlada de N₂. Posteriormente, se enfrió a una velocidad de 10 °C/min a -90°C, manteniendo por 7 minutos a esta temperatura. El tercer barrido consistió en calentar la muestra de -90 °C a 80 °C, con la misma velocidad que en los barridos anteriores. La cristalización (T_c) y temperatura de fusión (M_p) se seleccionaron del máximo de la transición exotérmica o endotérmica respectivamente. Como temperatura de transición vítrea (T_g) se tomó el punto medio de la transición. Las entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización (ΔH_c) se calcularon mediante integración de las áreas de los picos. El procesado de los datos se efectuó con la ayuda del programa TA STAR[®] Software.

- *Resonancia magnética nuclear de doble coherencia cuántica de bajo campo*

Con el objetivo de obtener información local sobre la estructura de red tridimensional de los poliuretanos en estado sólido, se puede emplear la resonancia magnética nuclear (RMN) de bajo campo, que es una técnica poderosa y versátil. [1]

El parámetro observable en RMN de campo bajo es el acoplamiento dipolar residual. En polímeros lineales y en ausencia de constricciones topológicas, los movimientos segmentales rápidos de las cadenas son isotrópicos por lo que la constante de acoplamiento es nula. La presencia de restricciones topológicas como por ejemplo los entrecruzamientos o los entrelazamientos produce una cierta anisotropía en el movimiento de las cadenas. Estas restricciones son las causantes de la existencia de acoplamientos dipolares residuales, D_{res} .

Para medir dicho acoplamiento hay una herramienta que es el experimento de doble coherencia cuántica (DQ), que nos da dos intensidades: una de referencia (I_{ref}) y otra de doble cuanto (I_{DQ}), teniendo en ambos casos información estructural y dinámica.[2] I_{DQ} es una intensidad creciente debido a que contiene la información de la mitad de los órdenes cuánticos excitados que provienen de los segmentos acoplados dipolarmente (segmentos elásticamente activos pertenecientes a la red). A tiempos de excitación mayores se observa el decaimiento de dicha señal debido a factores dinámicos. I_{ref} contiene la información de la otra mitad de los órdenes cuánticos excitados (relacionados con los segmentos de cadena acoplados dipolarmente) y de los segmentos no acoplados dipolarmente, que se relacionan con los defectos de la red elásticamente no activos (cadenas colgantes o lazos que poseen un movimiento isotrópico).

Para el estudio del entrecruzamiento de las redes es necesario obtener la información estructural y eliminar la dinámica (dada por la estructura y concentración de defectos en estas redes, tales como cadenas pendientes conectadas a la red por un solo extremo, esto es, terminales de cadena), pues

ésta no da información alguna sobre la estructura y distribución de pesos moleculares entre nudos del poliuretano.

La separación de la información estructural y dinámica requiere del proceso de normalización, por el que se identifican y se sustraen todos aquellos segmentos no acoplados dipolarmente.

La intensidad DQ normalizada I_{nDQ} no es más que el cociente de I_{DQ} entre la intensidad total de todos los segmentos acoplados $I_{\Sigma MQ}$:

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}}$$

Para obtener $I_{\Sigma MQ}$ hay que sumar la intensidad de los segmentos acoplados, la cual se encuentra repartida entre las dos componentes obtenidas experimentalmente, I_{DQ} e I_{ref} , y restar la intensidad de los segmentos no acoplados dipolarmente. La fracción de polímero no acoplada, la cual está relacionada con los defectos de la red, como son terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos, etc. se relaja exponencialmente de una forma mucho más lenta que los segmentos acoplados que conforman la red y por ello es fácilmente reconocible. La identificación de esta fracción se lleva a cabo a través de la representación de $I_{ref}-I_{DQ}$. La parte final de la curva generada se ajusta a una exponencial, que representa la fracción de defectos de la intensidad total. Una vez obtenida la fracción de defectos ya se puede calcular $I_{\Sigma MQ}$.

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - m \cdot e^{-\frac{\tau_{DQ}}{T_2^*}}$$

donde m es la fracción de defectos no acoplados dipolarmente y T_2^* su tiempo de relajación característico.

De esta manera se pudo obtener I_{nDQ} que es una curva creciente, totalmente independiente de los movimientos segmentales (dinámica segmental) y que depende exclusivamente de la constante de acoplamiento dipolar, la cual se relaciona directamente con la estructura de la red de entrecruzamientos.

I_{nDQ} alcanza un plateau constante a valores de 0.5, indicando la equitativa proporcionalidad de los órdenes cuánticos entre I_{DQ} e I_{ref} y probando la autoconsistencia del método de análisis. Para evaluar las interacciones dipolares así como su distribución (relacionado por tanto con la distribución de la densidad de entrecruzamientos), es posible ajustar I_{nDQ} asumiendo una distribución Gaussiana de acoplamientos dipolares.

$$I_{nDQ} = \frac{1}{2} \times \left[1 - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5} D_{res} \tau_{DQ}^2}{1 + \frac{4}{5} \sigma_G^2 \tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4}{5} \sigma_G^2 \tau_G^2}} \right]$$

donde D_{res} y σ_G son la constante de acoplamiento residual media y su desviación estándar, respectivamente. En aquellos casos en los que el efecto de la distribución de acoplamientos dipolares sea más acusados, es decir, aquellas muestras que poseen una distribución demasiado ancha (heterogénea) o no representan una distribución Gaussiana (por ejemplo muestras en las que se forman inhomogeneidades y por tanto aparecen distribuciones bimodales), es recomendable obtener información sobre la distribución real de los entrecruzamientos (o su equivalente en RMN los acoplamientos dipolares) a través de un proceso de inversión numérica.[3]

El valor de D_{res} es inversamente proporcional al peso molecular entre nudos (M_c) y directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento. Al comparar polímeros con igual estructura química, las diferencias en D_{res} se deben a la distribución entre los entrecruzamientos, es decir, a la estructura de la red.

Los experimentos de doble coherencia cuántica de protón se realizaron en un aparato Bruker minispec mq20 ($B_0=0.5T$). La temperatura de la muestra fue de 80 °C. Los pulsos eran de 90 ° con una longitud de 1.7 μ s y un tiempo de vida de 12 μ s.

- *Espectrometría UV-Visible*

La absorción en el UV-Vis-NIR corresponde a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 200 y 800 nm para la zona UV-Vis y a partir de 800 hasta 4000 nm para la radiación del infrarrojo cercano. Esta espectroscopía ofrece información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera produciendo saltos electrónicos (espectro electrónico). Esta información está relacionada con la estructura molecular. Mediante esta técnica se pudo observar la fotoreactividad de los poliuretanos sintetizados. La espectrometría UV/Visible se realizó en un espectrómetro PerkinElmer Lambda 35. El filme se hizo por evaporación de una disolución en dicloroetano sobre la cara de un una cubeta de cuarzo. Se registró entre 240 y 400 nm.

- *Espectroscopía Raman*

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva

ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

Las medidas Raman se realizaron a través del equipo espectrométrico Renishaw in Via (UK) Laser. Como fuente de excitación se utilizó un laser de una longitud de onda de 785 nm. El área de la muestra examinada fue de $1 \mu\text{m}^2$.

- *Ensayos mecánicos*

Las propiedades mecánicas de un material describen el modo en que este responde a la aplicación de una fuerza o carga. La resistencia a la tracción o tenacidad es el máximo esfuerzo que un material puede resistir antes de su rotura por estiramiento desde ambos extremos con una temperatura, una humedad y una velocidad de estiramiento determinadas.

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta.



Figura 3.1 Probeta sometida a tracción.

Las propiedades mecánicas de los polímeros fueron medidas a través del equipo MTS Synergie 200 con una célula de carga de 100 N. Mediante un troquel se cortaron probetas del tipo 4 según se recoge en la norma UNE-ISO 37 de septiembre de 2013 a menos que se especifiquen otras dimensiones. La velocidad de separación de las mordazas fue de 5 mm/min. El alargamiento se calculó a partir de la longitud de separación de las mordazas tomando como longitud inicial 12 mm, que es la longitud de la parte estrecha de la probeta tipo 4. Para el caso de probetas de otras dimensiones, la longitud inicial tomada fue

la distancia inicial entre las mordazas antes del ensayo. Un mínimo de tres probetas fueron ensayadas para cada material.

- *Microscopía confocal*

Para llevar a cabo la realización de agresión al filme de poliuretano fotorreactivo, primeramente se procedió a rayar con los siguientes aparatos:

- Erichsen Modelo 318
- Erichsen Modelo 239 II.

El primero permitía aplicar fuerzas desde 1 a 20N de una manera manual, mientras, que el modelo 239 hacía agresiones en el mismo intervalo de fuerza, pero de una manera automática. Ambos instrumentos se descartaron por la falta de reproducibilidad en el rayado. Es por ello por lo que se procedió a idear una técnica robusta que permitiese realizar agresiones reproducibles.

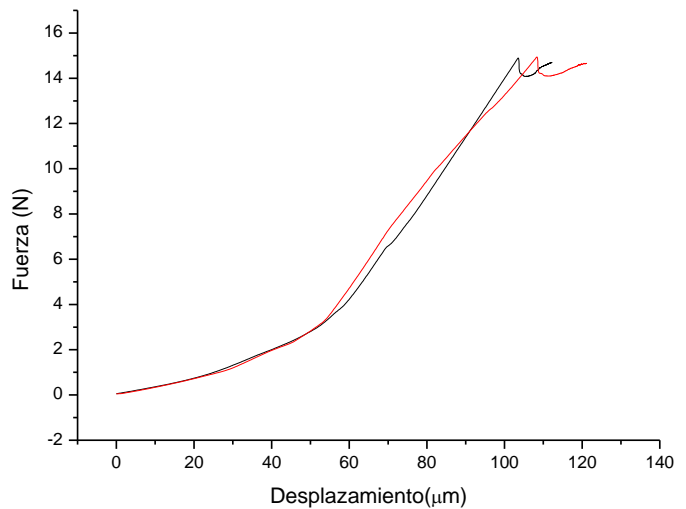


Figura 3.2 Ensayo de indentación

Con el objetivo de que la agresión fuese homogénea y reproducible, se ideó una técnica basada en la indentación y posterior cuantificación del daño través de la microscopía confocal.

El perfilómetro óptico 3D de la casa Sensofar (modelo PL μ NEOX), permitió medir la profundidad de dichas indentaciones, y por lo tanto su autorreparación. Para ello se midió la profundidad una vez hecha la indentación y tras la irradiación del poliuretano fotosensible se cuantificó la autorreparación del mismo.

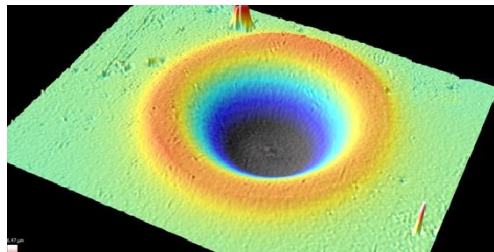


Figura 3.3 Imagen 3D, ensayo indentación

De manera que, mediante una célula de carga de 50 KN se procedió a realizar indentaciones, utilizando para ello la punta (0.75 mm) del esclerómetro Erichsen 318. Para ello, se colocó la punta bajo la célula de carga de 50 KN, y se realizaron indentaciones con diferentes fuerzas y variando el tiempo de aplicación de las mismas. Dependiendo de las propiedades mecánicas de cada uno de los materiales ensayados, la fuerza con la que se hizo la indentación varió. En todos los casos la punta se mantuvo ejerciendo la fuerza durante 5 segundos.

3.4 BIBLIOGRAFÍA

[1] K. Saalwächter, *Prog. Nucl. Mag. Res. Spec.* 51 (2007) 1-35.

[2] J.L. Valentin, P. Posadas, A. Fernández Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé, K. Saalwächter, *Macromolecules* 43 (2010) 4210-4222.

[3] W. Chassé, J.L. Valentin, G.D. Genesky, C. Cohen, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 844-907.

Capítulo 4.

Síntesis de cumarinas

4.1 INTRODUCCIÓN

La causa de la fotosensibilidad de los polímeros que intrínsecamente no son sensibles a la irradiación con luz UV es la presencia de grupos cromóforos, como por ejemplo cinamatos, [1-4] calconas, [5,6] antracenos, [7-9] acridinios [7,10] y cumarinas. [11-17] En general, una reacción fotoquímica reversible no procede fácilmente en polímeros en estado sólido, debido a que el movimiento molecular está bastante restringido. Varios estudios que se han realizado muestran que algunos materiales poseen una única capacidad de reparación [18] con una baja eficacia de recuperación. [19]

Cada vez son más los investigadores que focalizan su atención en la preparación de materiales poliméricos con capacidad de *self-healing* o autorreparación, [20-26] los cuales son capaces de eliminar pequeñas agresiones de manera autónoma. Los polímeros fotosensibles con capacidad autorreparante es una aproximación prometedora que puede ser desarrollada de manera simple utilizando la radiación solar. [27,28] En ese momento, la autorreparación intrínseca no necesitaría la intervención manual y por lo tanto se podría conducir de manera autónoma. [29]

Uno de los objetivos de esta Tesis es la obtención de materiales autorreparables utilizando para ello el esqueleto polimérico de los poliuretanos y derivados de cumarina dando lugar a valores similares, o mejores incluso, en propiedades mecánicas que los recubrimientos autorreparables descritos hasta ahora en la literatura y que puedan ser aplicados comercialmente.

Para lograr este objetivo se van a emplear dos estrategias. La primera consistirá en la síntesis de cumarina monofuncional mientras que la segunda se basará en la obtención en un derivado de cumarina bifuncional. Los productos que se obtengan se utilizarán como extendedores de cadena, unidos al isocianato, es decir, al segmento duro del polímero. Los derivados dihidroxilados además de ser utilizados como extendedores de cadena, tienen el potencial de ser iniciadores de la reacción de polimerización por apertura de anillo de lactonas para obtener polioles, y por lo tanto se pueden insertar en el segmento blando del polímero.

En este capítulo se presenta la síntesis de los nuevos derivados de cumarina, así como los resultados de su caracterización. En los siguientes capítulos, los derivados de cumarina que hayan sido sintetizados en el presente capítulo, se introducirán en diferentes esqueletos poliméricos, dando lugar a nueva funcionalidad de los mismos.

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE CUMARINA

Los monómeros de cumarina utilizados en esta memoria son la 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (cumarina monofuncional), el éster de 7-hidroxi-4-metilcumarina con el ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico y el éster de 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (cumarina bifuncional). El primero de los monómeros es un producto que ya ha sido empleado anteriormente en diferentes trabajos, [30] mientras que los productos difuncionales se describen por primera vez. Como se puede apreciar en la siguiente figura, el segundo monómero se obtiene a partir del primero, y los tres derivan de la 7-hidroxi-4-metilcumarina.

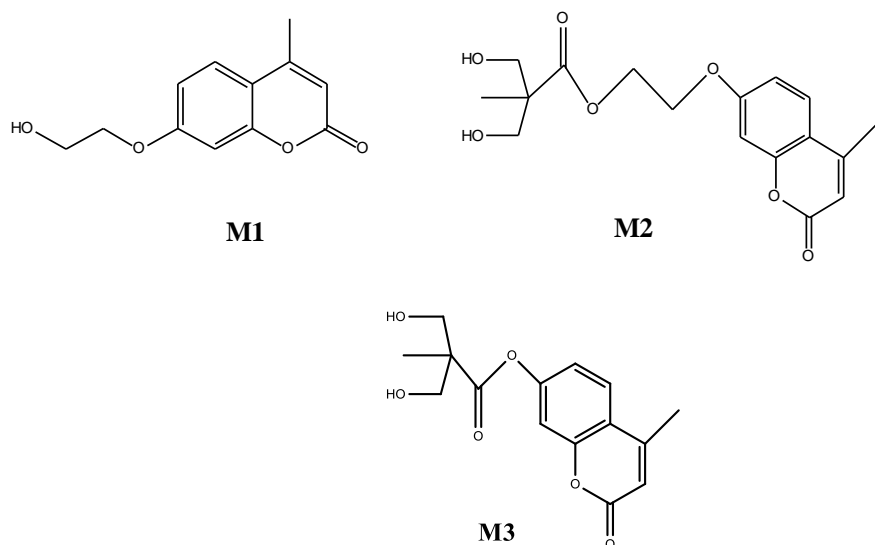
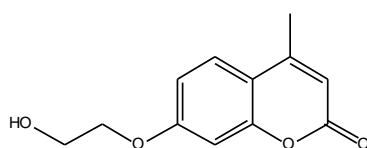


Figura 1. Estructuras químicas de los monómeros

A continuación se justifica la elección de los monómeros sintetizados en este trabajo (M1, M2 y M3).

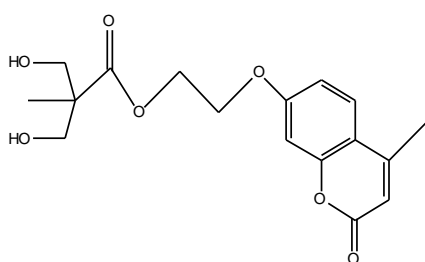
- **7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (HEOMC)**



El presente producto de reacción está formado por la molécula de cumarina, la cual es un compuesto químico derivado de la benzopirona. Posee un grupo metilo en la posición 4, el cual, según trabajos encontrados en la literatura, reduce el tiempo de irradiación necesario para que se produzca la fotodimerización respecto a la molécula de cumarina sin sustituir. [31] Además, posee un grupo hidroxietoxi, el cual puede reaccionar con el grupo isocianato por el hidroxilo, y, gracias a la cadena alifática la cumarina queda separada del

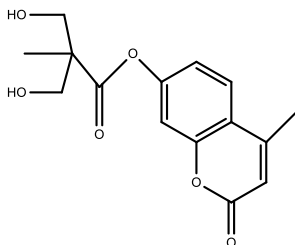
grupo uretano y es de esperar que posea una mayor movilidad cuando esté unida a la cadena polimérica, y por lo tanto posea una mayor fotorreactividad, lo mismo que con la introducción del grupo metilo en la posición 4.

- **4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (DHEOMC)**



Como se puede observar, la nueva molécula posee una estructura muy similar a la anterior, salvo que en este caso, el grupo hidroxilo se hizo reaccionar con un anhídrido para la dar lugar al ester correspondiente. El producto es dihidroxilado, y se puede emplear como extendedor de cadena en la síntesis de poliuretanos lineales de alto peso molecular. Además, este monómero puede emplearse como iniciador en la reacción por apertura de anillo (ROP) de lactonas (por ejemplo la ϵ -caprolactona), para obtener nuevos macroglicoles difuncionales fotorreactivos que por reacción con diisocianatos y extendedores de cadena darán lugar a nuevos poliuretanos lineales de alto peso molecular con las unidades de cumarina incluidas en los segmentos blandos.

- **Éster de 7-hidroxi-4-metilcumarina con el ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (DHMC)**



La estructura es similar a la del anterior monómero salvo en que la unión del ácido con la cumarina es directa, lo que ahorra un paso en la síntesis. El producto puede usarse como extendedor de cadena, y en principio, también como iniciador de la polimerización por apertura de anillo de lactonas, pero cuando se empleó como iniciador, se produjeron reacciones secundarias de transesterificación que impidieron la preparación de policaprolactona dioles a partir de este monómero.

4.2.1 Síntesis de monómeros

En este apartado se describen los procedimientos utilizados para la síntesis y caracterización de los nuevos monómeros.

4.2.1.1 Síntesis de la 7-hidroxi-4-metilcumarina (HEOMC)

La síntesis de este monómero se lleva a cabo en dos etapas, tal y como se muestra en la figura 2.

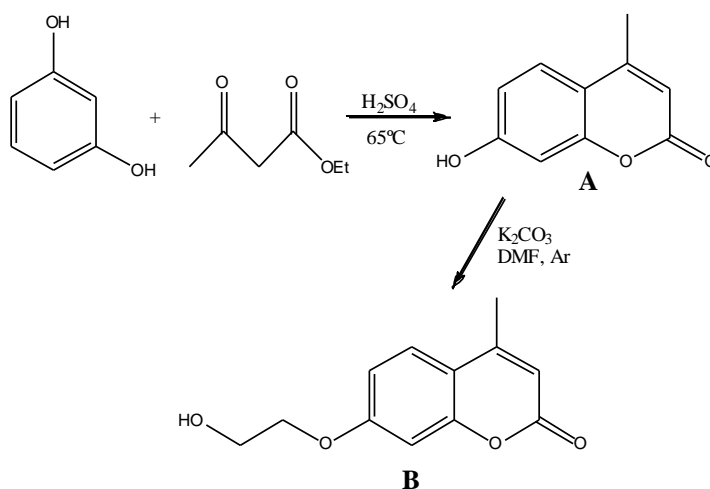


Figura 2. Esquema de síntesis de la 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (HEOMC)

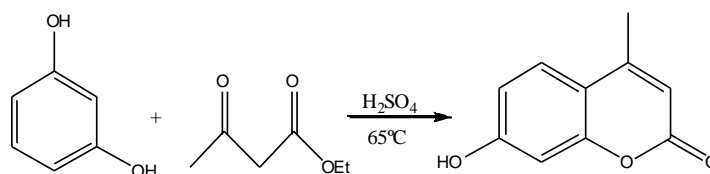
- *Síntesis de la 7-hidroxi-4-metilcumarina (HMC)*

Esta primera etapa consiste en la reacción de Pechman, la cual es un método de síntesis de cumarinas a partir de un fenol y un ácido carboxílico o éster que contenga un grupo β -carbonilo. La condensación se lleva a cabo bajo condiciones ácidas. [32]

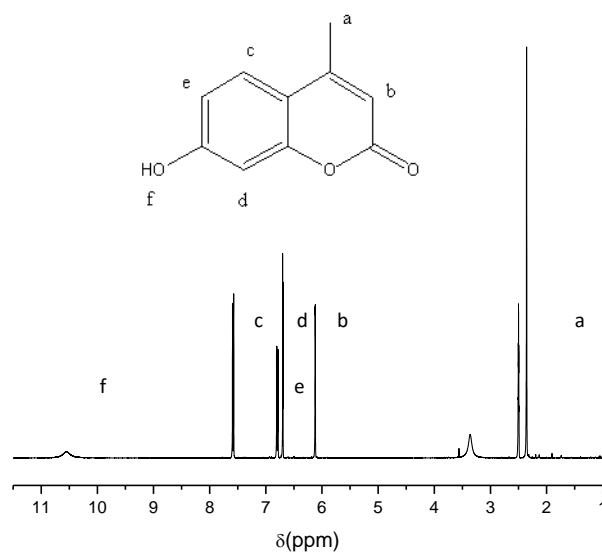
El procedimiento requerido consiste en hacer reaccionar resorcinol con acetoacetato de etilo en una proporción 1:1 en moles. [33]

Procedimiento experimental

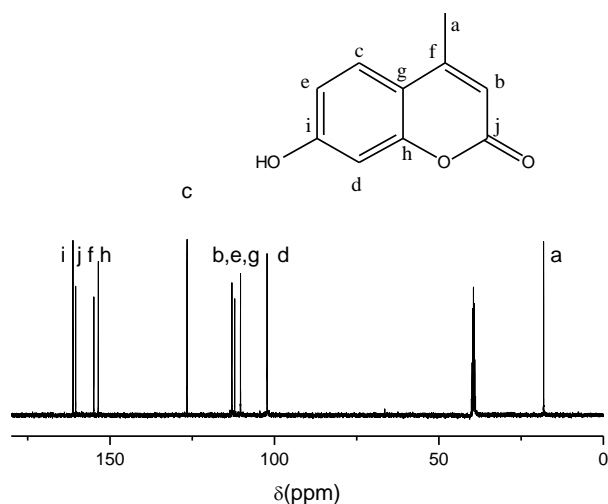
11 g de resorcinol (0.1 mol) y 13 g (0.1 mol) de acetoacetato de etilo se disuelven en 40 mL de 1,4-dioxano. Posteriormente, se adicionan 3 mL de ácido sulfúrico concentrado gota a gota al sistema, y se calienta a $65^\circ C$ durante 3 h. Una vez transcurrido este periodo de tiempo, la suspensión se enfría a temperatura ambiente y se vierte sobre 300 mL de agua congelada. De esta manera, se obtiene un precipitado de color amarillo. Una vez que el sólido está seco, se recristaliza dos veces en una disolución acetato de etilo:etanol (75:25). El rendimiento de la reacción fue del 63.5%.



La estructura química del compuesto obtenido se comprobó por ^1H y ^{13}C RMN. Los desplazamientos químicos confirmaron la obtención del compuesto deseado.



^1H RMN (400MHz, DMSO- d_6 , δ): 10.48 (s, 1H, -OH), 7.53 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.77 (dd, $J=6.4, 2.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.67 (d, $J=2.4\text{Hz}$, Ar-H), 6.07 (d, $J=0.8$, C=C-H), 2.32 (d, $J=1.2\text{Hz}$, 3H, - CH_3).



¹³C RMN (400MHz, DMSO-d₆, δ): 161.6 (i), 160.7 (j), 155.3 (f), 153.8 (h), 126.9 (c), 113.2 (b), 112.4 (e), 110.7 (g), 102.6 (d), 18.5. (a)

- *Síntesis de la 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (HEOMC)*

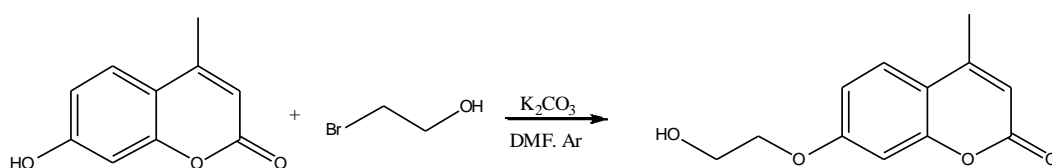
La última etapa de reacción consiste en la síntesis del monómero M1, la cual se llevó a cabo mediante la derivatización de la 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina con 2-bromoetanol, de modo que se convierta el alcohol aromático en uno alifático, con el fin de que reaccione mejor con el isocianato y el enlace uretano formado sea más estable térmicamente.. Esta reacción ya ha sido descrita. [34]

Procedimiento experimental

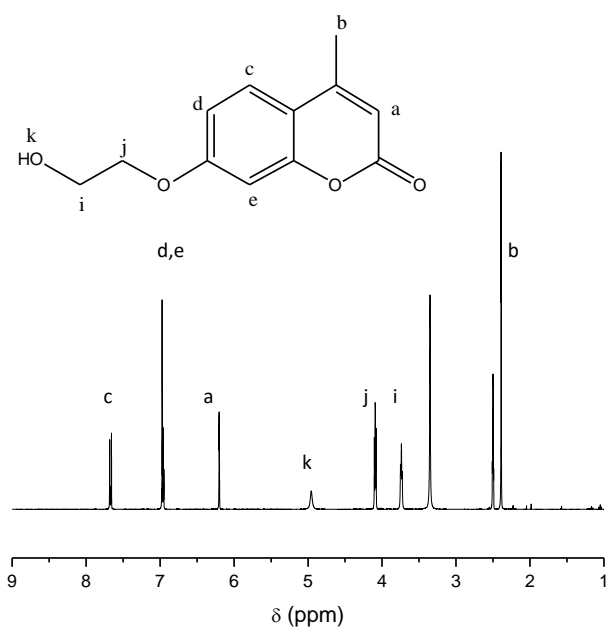
4 g de HMC (0.0227 mol) se disolvieron en 20 mL de DMF. Posteriormente, se adicionaron al matraz de reacción bajo agitación magnética

4.3 g de BrEtOH (0.0344 mol) disueltos en 10 mL de DMF y 6.3 g de carbonato potásico (0.0456 mol). Se elevó la temperatura de la reacción hasta 88 °C y se mantuvo en atmósfera inerte de Ar durante 18 h.

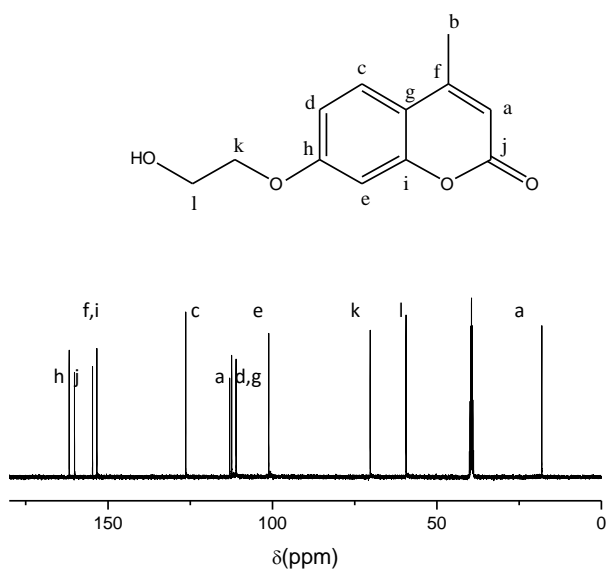
Posteriormente, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se vertió sobre 70 mL de agua con hielo. El producto se filtró a vacío y se recrystalizó dos veces en una disolución acetato de etilo:etanol (75:25). El rendimiento fue del 80%.



La estructura química del compuesto obtenido se comprobó por ^1H , ^{13}C RMN y análisis elemental. Los desplazamientos químicos confirmaron la obtención del compuesto deseado.



^1H RMN (400MHz, DMSO- d_6 , δ): 7.62 (d, $J=7.9$, 1H, Ar-H), 6.92 (m, 2H, Ar-H), 6.15 (d, $J=6.4$, Hz, 1H, Ar-H), 4.92 (s, 1H, -OH), 4.07 (t, $J=2.8\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2$), 3.74 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.35 (d, $J=$, 1.2Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).



^{13}C RMN (400MHz, DMSO- d_6 , δ): 162.3 (h), 160.6 (j), 155.2 (f), 153.9 (i), 126.9 (c), 113.5 (a), 112.9 (d), 111.6 (g), 101.7 (e), 70.8 (k), 59.8 (l), 18.6 (a).

A continuación se muestran los resultados de análisis elemental.

Tabla 1. Análisis elemental teórico y experimental de la HEOMC sintetizada

TEORICO			EXPERIMENTAL		
%C	%O	%H	%C	%O	%H
65.4	29.1	5.4	64.5	30.2	5.6

4.2.1.2 Síntesis del 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-2-metilpropílico (DHEOMC)

La síntesis de este monómero se llevó a cabo en dos etapas, tal y como se muestra en la figura 3.

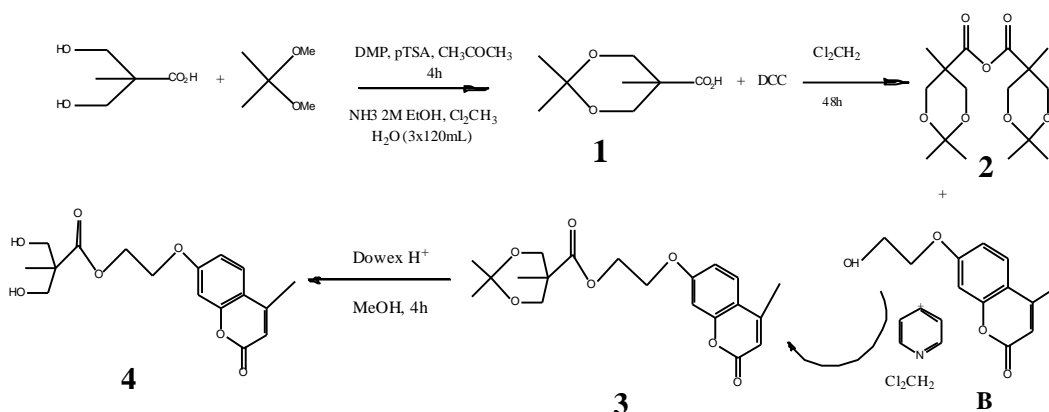
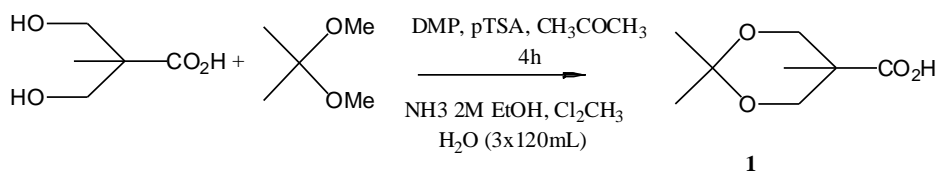


Figura 3. Esquema de síntesis del 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (DHEOMC)

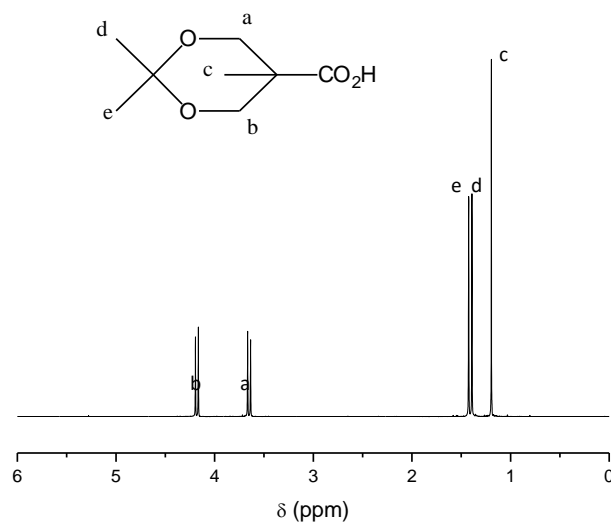
- Síntesis del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxano-5-carboxílico (DMPA)

La primera etapa de reacción consiste en la protección de grupo funcional alcohol, la cual se llevó a cabo mediante la reacción del ácido 2,2-bis(metilol)propiónico (DMPA) con 2,2-dimetoxipropano (DMP). [35]

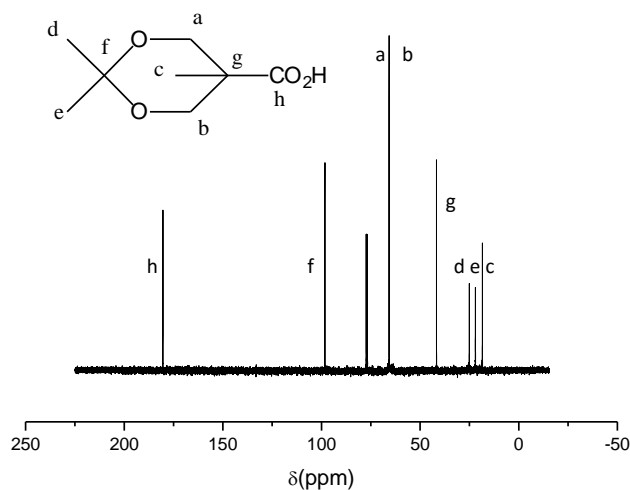


Procedimiento experimental

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se adicionan 50 g de ácido 2,2-bis(metilol)propiónico (0.373 mol) (DMPA), 69 mL de 2,2-dimetoxipropano (0.569 mol) (DMP) y 3.55 g (0.0187 mol) de ácido p-toluensulfónico monohidratado. Posteriormente, se adicionan 250 mL de acetona y se agita a temperatura ambiente durante 4 h. Una vez transcurrido este periodo de tiempo se añaden 18 mL de amoníaco 2 M en EtOH (0.036 mol). Aparece un precipitado blanco fino. Se elimina a temperatura ambiente el disolvente, se añaden aproximadamente 600 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) y se extrae con agua (3x120 mL). El diclorometano decantado se seca con sulfato magnésico anhidro durante toda la noche. Al día siguiente se filtra el MgSO₄ con un embudo cónico y un filtro de pliegues y se elimina el diclorometano en el rotavapor a presión atmosférica. El residuo sólido se seca a vacío y se obtiene un sólido de color beige-anaranjado.



¹H RMN (400MHz, Cl₃CD, δ): 4.18 (d, 2H; J=12Hz), 3.68 (d, 2H; J=12Hz), 1.43 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.19 (s, 3H).



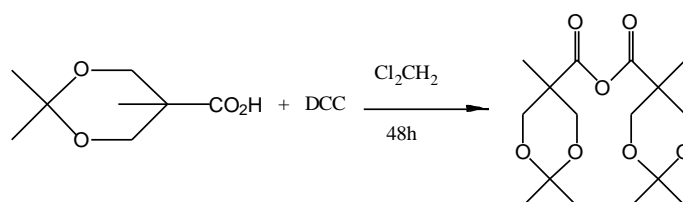
^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 180.5 (h), 99.2 (f), 66.6 (a,b), 42.3 (g), 25.4 (d), 22.8 (e), 18.1(c).

- *Síntesis del anhídrido del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]-dioxano-5-carboxílico (DMPAA)*

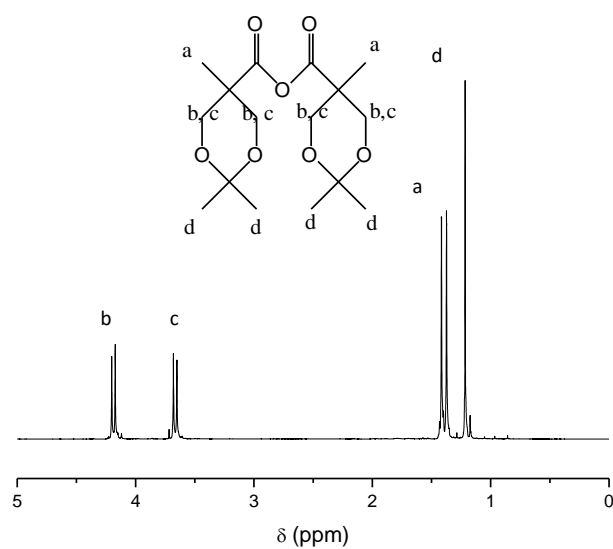
La segunda etapa de reacción consiste en la formación del correspondiente anhídrido del producto obtenido en la etapa anterior. Para ello el ácido denominado como “1” en la figura 4.3 con los grupos hidroxilos protegidos, se hizo reaccionar con N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC).

Procedimiento experimental [36]

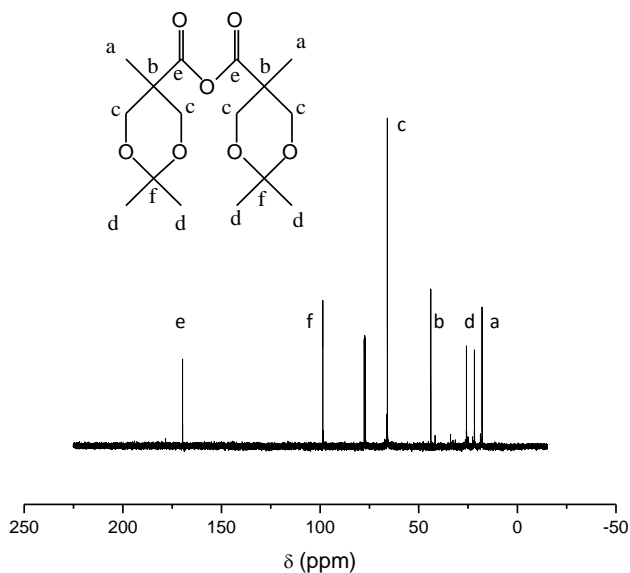
44.6 gramos de DMPA (0.256 mol) ($174.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) se disolvieron en 179 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) (40% p/v) junto a 26.49 g (0.128 mol) (estequiometría 2:1) de N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) ($206.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y se dejó agitando durante 48 h a temperatura ambiente. Finalmente, se filtró el residuo de urea y se evaporó el disolvente.



La estructura química del compuesto obtenido se comprobó por ^1H y ^{13}C RMN. Los desplazamientos químicos confirmaron la obtención del compuesto deseado.



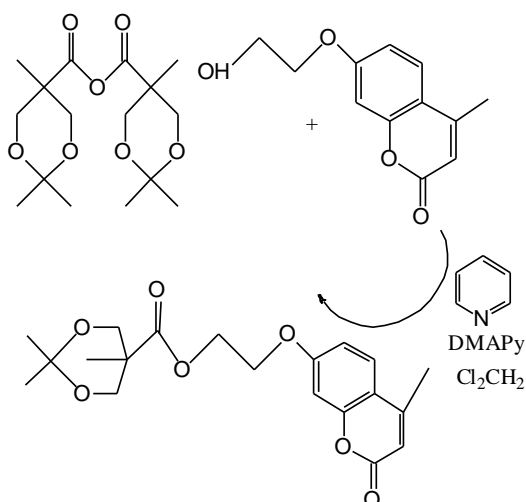
^1H RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 4.19 (d, 2H; $J=12\text{Hz}$), 3.66 (d, 2H; $J=12\text{Hz}$), 1.42 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.22 (s, 3H).



^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 170.3 (e), 99.5 (f), 66.1 (c), 44.8 (b), 26.4 (d), 21.2 (d'), 18.1 (a).

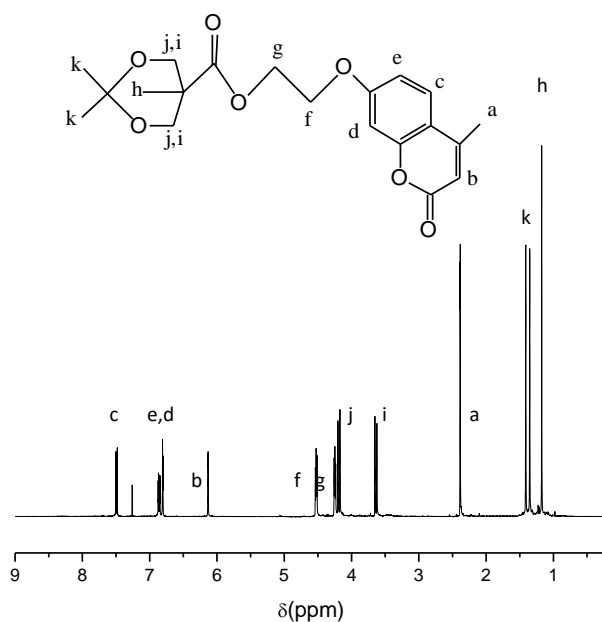
- *Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxan-5-(il)acético*

En el presente paso de reacción se hizo reaccionar el anhídrido producido en la etapa anterior, con el monómero M1 (HEOMC) sintetizado en el apartado anterior. El procedimiento de síntesis junto su caracterización por RMN se muestra a continuación.

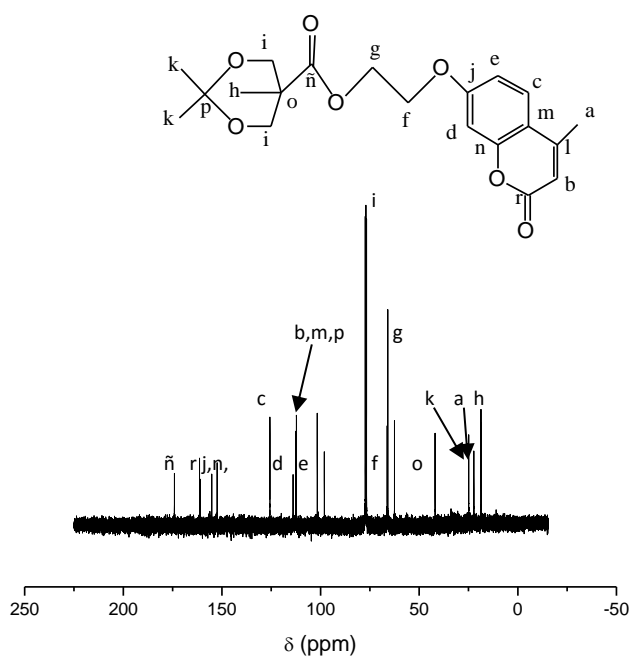


Procedimiento experimental

15.1 g de 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (0.07 mol) (HEOMC, 220.20 g·mol⁻¹) se adicionaron junto a 4.16 g (0.03 mol) de 4-dimetilamino piridina (DMAP, 122.17 g·mol⁻¹), a 138 mL de piridina anhidra, y una vez disueltos se diluyeron con 554 mL de diclorometano. Se añadieron 34 g (0.1 mol) de anhídrido (DMPAA) (330.37 g·mol⁻¹) y se dejó reaccionar durante 9 horas a temperatura ambiente. El exceso del anhídrido se destruyó agitando la reacción durante toda la noche con 66 mL de una disolución de piridina:agua en una relación 1:1. Posteriormente, la fase orgánica se extrajo consecutivamente con NaHSO₄ 1M, Na₂CO₃ al 10% y disolución saturada de NaCl. Finalmente, la fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro, que después se eliminó por filtración y la disolución resultante se evaporó en el rotavapor, dejando un líquido viscoso de color anaranjado. El rendimiento fue del 73%.



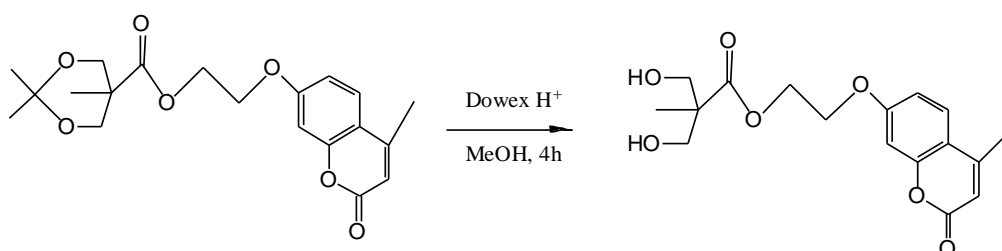
¹H RMN (400MHz, Cl₃CD, δ): 7.49 (d, 1H; J=8.8Hz), 6.86 (dd, 1H; J₁=8.8Hz, J₂=2.4Hz), 6.81 (d, 1H, J=2.4Hz), 6.13 (d, 1H, J=0.8Hz), 4.53 (t, 2H, J=4.8Hz), 4.25 (t, 2H, J=4.8Hz), 4.19 (d, 2H, J=12Hz), 3.64 (d, 2H, J=12Hz), 2.39 (d, 3H, J=0.8Hz), 1.41 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.18 (s, 3H).



^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 174.4 (ñ), 161.9 (r), 155.3 (j), 152.7 (n), 126.5 (c), 113.4 (b), 112.4 (m), 101.7 (d), 98.2 (e), 76,4 (i) 66.4 (g), 61.2 (f), 41.7 (o), 25.1 (k), 21.9,(a) 18.4 (h).

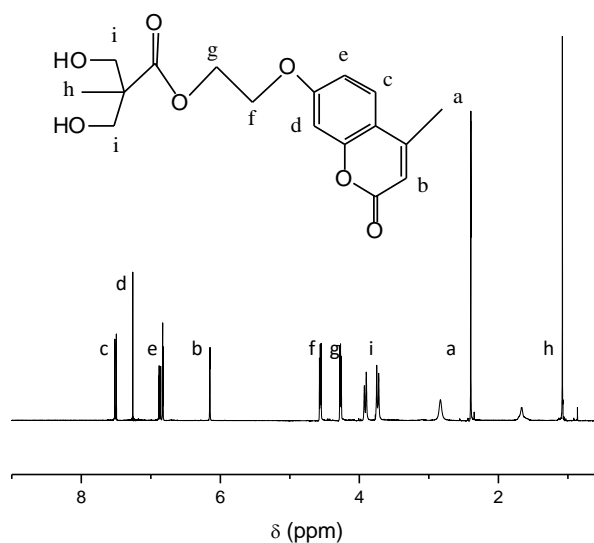
- *Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (DHEOMC)*

Este paso de síntesis consiste en la desprotección de los grupos hidroxilo. Para ello se introdujo una resina protonada. A continuación se muestra la ruta de síntesis preparada, junto a los resultados de caracterización obtenidos.

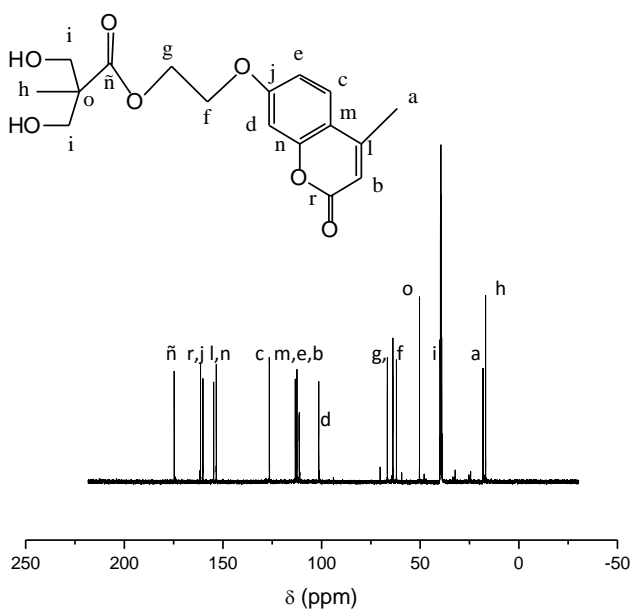


Procedimiento experimental

Se disolvieron 20.9 g (6.021 mmol) del éster 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 2,2,5- trimetil-[1,3]dioxan-5-(il)acético en 200 mL de metanol (MeOH) y se adicionaron aproximadamente 10 g de la resina Dowex H⁺. Se dejó reaccionar a temperatura ambiente con agitación durante 3 horas se filtró la resina y se lavó con metanol. El metanol se evaporó en el rotavapor para dar lugar al compuesto deseado (cristales de color blanco). El producto obtenido se purificó mediante recristalización en tolueno.



¹H RMN (400MHz, Cl₃CD, δ): 7.51 (d, 1H; J=8.8Hz), 6.87 (dd, 1H; J1=8.8Hz, J2=2.4Hz), 6.83 (d, 1H, J=2.4Hz), 6.15 (d, 1H, J=1.2Hz), 4.56 (t, 2H, J=4.8Hz), 4.27 (t, 2H, J=4.8Hz), 3.92 (d, 2H, J=11.2Hz), 3.74 (d, 2H, J=11.2Hz), 2.40 (d, 3H, J=1.2Hz), 1.08 (s, 3H).



^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 175.2 (ñ), 161.6 (r), 160.5 (j), 155.1 (l), 152.7 (n), 126.9 (c), 114.1 (m), 112.4 (e), 111.5 (b), 101.7 (d),, 63.7 (g), 61.4 (o), 49.7 (o), 39.5 (i), 18.8 (a), 17.6 (h).

Tabla 2. Análisis elemental teórico y experimental de la DHEOMC sintetizada

TEÓRICO			EXPERIMENTAL		
%C	%O	%H	%C	%O	%H
60.71	33.30	5.99	60.58	33.21	6.21

4.2.1.3 Síntesis del éster de la 7-hidroxi 4-metilcumarina del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-2-metilpropílico (DHMC)

Las dos primeras etapas de síntesis son las mismas que para el DHEOMC. A continuación se muestra la ruta de síntesis en la figura 4.

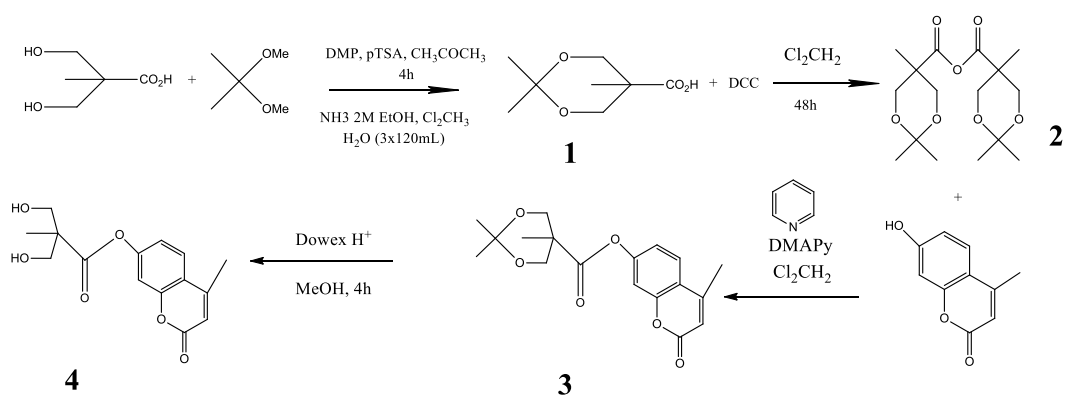


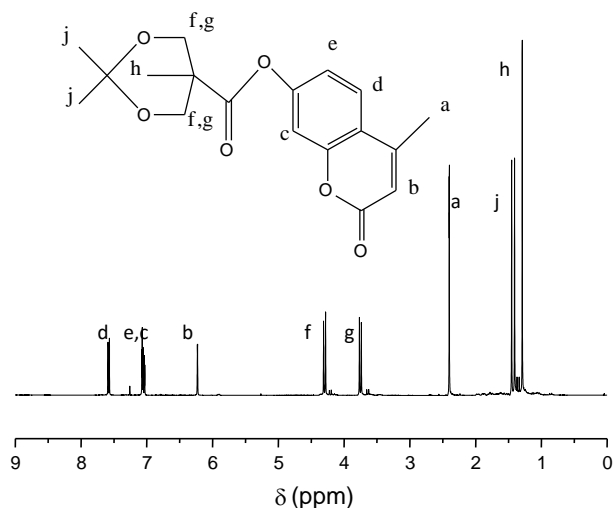
Figura 4. Esquema de síntesis del 4-metilcumarina del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico (DHMC)

- *Síntesis del éster 4-metilcumarina del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxan-5-(il)acético*

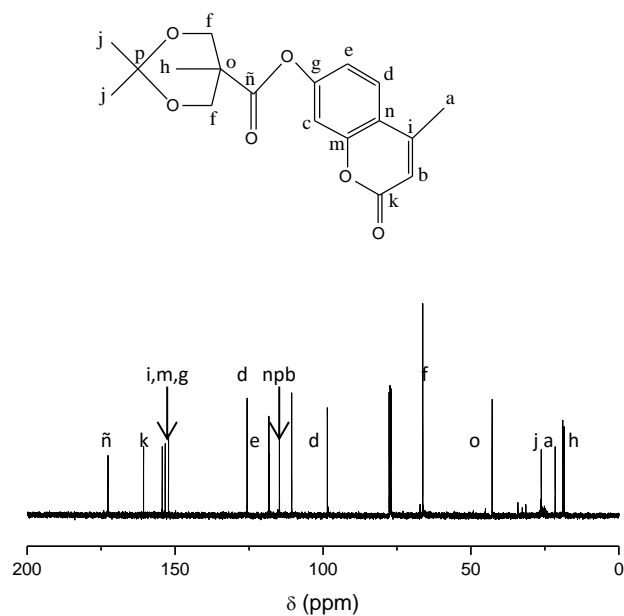
Como para el DHEOMC, la reacción del HMC y el anhídrido dió lugar al correspondiente éster, con los grupos dihidroxilados protegidos.

Procedimiento experimental

15.4 g de 7-hidroxi-4-metilcumarina (cumarina monofuncional) (0.086 mol) (HMC, 176.09 g·mol⁻¹) se adicionaron junto a 2.1 g de 4-dimetilaminopiridina (0.017 mol) (DMAP, 122.17 g·mol⁻¹) se disolvieron en 238 mL de piridina anhidra y se diluyeron con 537 mL de diclorometano. Se añadieron 43.4 g (0.131 mol) del anhídrido (DMPAA) (330.37 g·mol⁻¹) y se dejaron reaccionar bajo agitación durante 9 horas a temperatura ambiente. El exceso del anhídrido se descompuso a ácido agitando la reacción durante toda la noche (18 h) con 85 mL de una disolución de piridina:agua en una relación 1:1. Posteriormente, se realizaron los siguientes lavados de la fase orgánica: (2x250mL) NaHSO₄ 1 M; (2x250mL) Na₂CO₃ al 10%; (1x200mL) de NaCl. La fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro (MgSO₄), se filtró el sulfato hidratado y se evaporó el disolvente en el rotavapor. Se obtuvieron 25.4 g (0.076 mol) del isopropil-[2,2-bis(metoxi)]-propanoato de 4-metilcumarina. Los resultados de la caracterización por RMN se muestran a continuación.

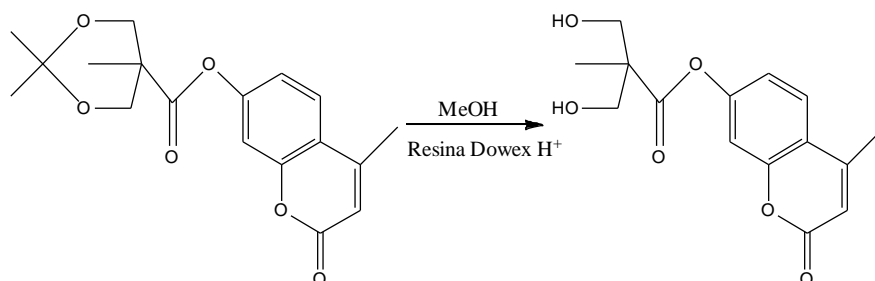


^1H RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 7.58 (d, 1H, $J=2.0\text{Hz}$), 7.07 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 4.25 (t, 1H, $J=7.6\text{Hz}$), 3.72 (t, 2H, $J=8.2\text{Hz}$), 2.40 (s, 3H), 1.50 (m, 3H).



^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 173.4 (\tilde{n}), 161.6 (k), 155.1 (i), 154.1 (m), 152.8 (g), 126.3 (d), 118.5 (n), 114.3 (p), 111.7 (b), 99.1(d), 66.8 (f), 42.9 (o), 26.4 (j), 21.3 (a), 18.7 (h).

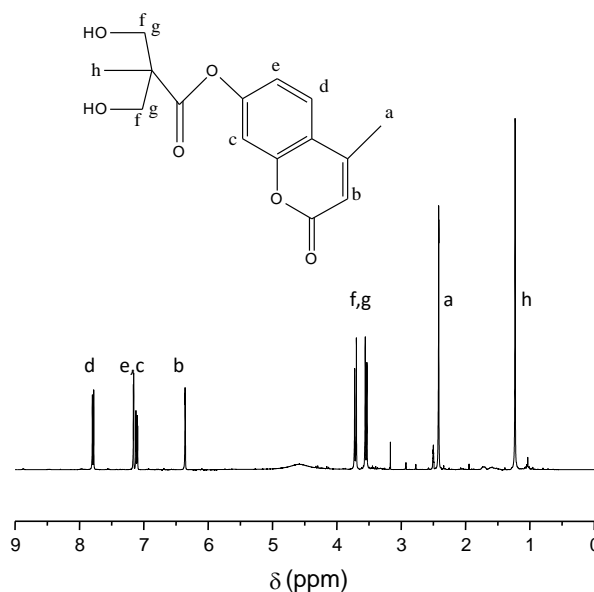
- *Síntesis del éster 4-metilcumarina del ácido 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilbutírico*



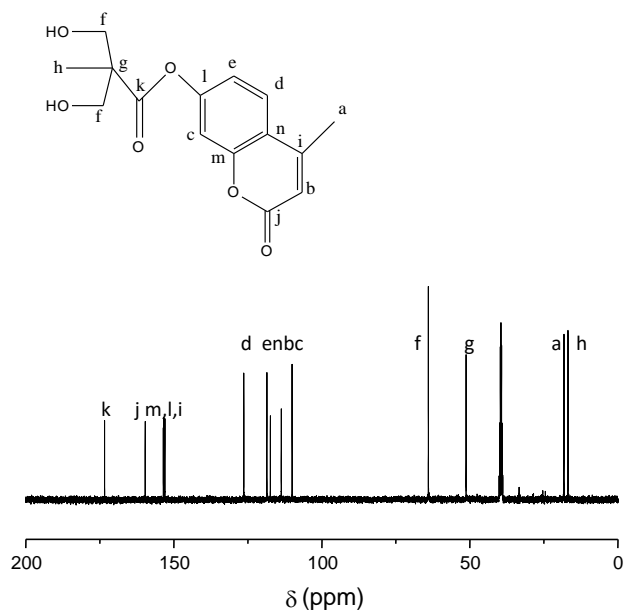
Procedimiento experimental

Se pesaron del compuesto sintetizado en el apartado anterior (HMC-ester) 25.4 g (0.076 mol) ($332.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y se disolvieron en 500 mL de metanol. Se adicionaron 6 espátulas de la resina Dowex H^+ , y se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Se filtró la resina y se lavó con 50 mL de metanol. El metanol se evaporó en el rotavapor y se obtuvo un sólido.

El producto se purificó mediante recristalización. Se adicionaron 120 mL de acetato de etilo y se dejó toda la noche en el congelador dando lugar a la precipitación del compuesto. El producto obtenido se recristalizó dos veces, obteniendo un rendimiento final de un 30%.



^1H RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 7.82 (d, 1H; $J=2.2\text{Hz}$), 7.11 (m, 2H), 6.38 (s, 1H), 3.65 (m, 1H), 3.51 (m, 2H), 2.44 (dd, 3H; $J_1=3.5\text{Hz}$, $J_2=3.6\text{Hz}$), 1.17 (s, 3H).



^{13}C RMN (400MHz, Cl_3CD , δ): 173.4 (k), 160.7 (j), 157.4 (m), 155.7 (i), 153.5 (i), 126.1 (d), 119.1 (e), 118.3 (n), 114.6 (b), 110.4(c), 65.7 (f), 52.2 (g), 18.7 (a), 16.4 (h).

A continuación se muestran los resultados de análisis elemental.

Tabla 3. Análisis elemental teórico y experimental de la DHMC sintetizada

TEÓRICO			EXPERIMENTAL		
%C	%O	%H	%C	%O	%H
61.64	32.84	5.52	61.37	32.99	5.64

4.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Robertson, L. Minsk, *J. Appl. Polym. Sci.* 2 (1959) 308-311.
- [2] L. M. Minsk, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.* 2 (1959) 302-307.
- [3] L. M. Minsk, E. M. Robertson, . US2690966 (1954).
- [4] L. M. Minsk, E. M. Robertson, US2732297 (1954).
- [5] S. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1355-1363.
- [6] S. J. Oh, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1559-1564.
- [7] X. Zhang, Y. Gao, Y. Lin, J. Hu, Y. Ju, *J. Polym. Chem.* 6 (2015) 4162-4166.
- [8] Y. Zheng, S. V. Mello, M. Mabrouki, F. M. Andreopoulos, V. Konka, S. M. Pham, R. M. Leblanc, *Macromolecules* 35 (2002) 5228-5234.
- [9] M. Coursan, J. P. Desvergne, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 1599-1608.
- [10] D. Kuckling, I. G. Ivanova, H. J. P. Adler, T. Wolff, *Polymer.* 43 (2002) 1813-1820.
- [11] D. I. Brahmhatt, S. Singh, K. C. Patel, K. C. *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 317-324.
- [12] Y. Chen, K. H. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 613-624.

- [13] Y. Chen, C. F. Chou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2705-2714.
- [14] Y. Chen, J. L. Geh, *Polymer*. 37 (1996) 4481-4486.
- [15] T. Matsuda, M. Mizutani, S. C. Arnold, *Macromolecules* 33 (2000) 795-800.
- [16] M. Mizutani, T. Matsuda, *Biomacromolecules* 3 (2002) 249-255.
- [17] M. Manabu, T. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res.* 61 (2002) 53-60.
- [18] K. Se, S. Yuan, A. K. Jonah, W. G. Mark, R. P. Jon, *New J. Chem.* 39 (2015) 3225-3228.
- [19] V. B. Mahesh, W. Christoph, E. J. Foster. *Polym. Chem.* 5 (2014) 5501-5508
- [20] N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. F. Hilf, G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* 213 (2012) 131-143.
- [21] W. Binder, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1521-3773.
- [22] S. Billiet, X. K. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, F. E. Du Prez, *Macromol. Rapid. Comm.* 34 (2013) 290-309.
- [23] M. Q. Zhang, M. Z. Rong, *Polym. Chem.* 4 (2013) 4878-4884.
- [24] A. Rekondo, R. Martin, A. R. De Luzuriaga, G. Cabañero, H. Grande, I. Odriozola, *Mater. Hor.* 1 (2014) 237-240.
- [25] P. A. Pratama, M. Sharifi, A. M. Peterson, G. R. Palmese, *ACS Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 12425-12431.
- [26] Y. L. Liu, T. W. Chuo, *Polym. Chem.* 4 (2013) 2194-2205.

- [27] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer*. 53 (2012) 2691–2698.
- [28] S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3059–3077.
- [29] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373–18380.
- [30] C. Sinkel, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010) 1857–1867
- [31] Y. Chen, R.T. Hong, *Polym. Chem.* 35 (1997) 2999.
- [32] X. S. Jiang, R. Wang, Y. R. Ren, J. Yin, *Langmuir* 25 (2009)9629-9632.
- [33] S. Yim, J. Huh, C. Ahn, T. G. Park, *Macromolecules* 40 (2007) 205-210.
- [34] M. Malkoch, E. Malström, A. Hult, *Macromolecules* 35 (2002) 8307-8314.

**Capítulo 5. Poliuretanos
ramificados con cumarina en
los extremos de cadena**

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe la preparación y caracterización de diferentes poliuretanos compuestos de macroglicoles de policaprolatona (PCL) difuncionales y trifuncionales, diisocianato de hexametileno (HDI) y un monómero de cumarina monohidroxilado. Los macroglicoles de PCL se escogieron porque es bien sabido que los poliésteres producen poliuretanos con mejores propiedades mecánicas que los poliéteres. Además, los poliésteres de PCL son biodegradables y no tóxicos y potencialmente podrían ser utilizados para aplicaciones biomédicas. Se eligieron PCLs de longitud corta con el objetivo de evitar la posible cristalización de los segmentos de policaprolactona a fin de obtener materiales transparentes donde la radiación podría penetrar más profundamente. A través de la combinación adecuada de un triol o un tetrol de PCL con un diol de PCL, se obtuvieron poliuretanos ramificados del peso molecular más alto posible sin llegar a gelificar. De esta manera, estos materiales resultaron solubles y con capacidad para formar películas, y tras una mínima irradiación dieron lugar a la formación de materiales entrecruzados. [1]

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS FOTORREACTIVOS

En total se sintetizaron cuatro poliuretanos ramificados y dos poliuretanos lineales con cumarina monofuncional en el extremo de las cadenas con un contenido de 5 o 10% en peso de cumarina. También se sintetizó un polímero lineal sin cumarina.

5.2.1 Síntesis de poliuretanos modelo lineales

Con objeto de estudiar la fotorreactividad de los poliuretanos con derivados de cumarina, se prepararon unos oligómeros lineales modelo que, en teoría, tras la reacción de fotodimerización aumentarían su peso molecular pero seguirían siendo lineales y por tanto solubles, lo que permitiría el seguimiento de la reacción mediante la medida del peso molecular por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC – *Size Exclusion Chromatography*). Además, al obtener polímeros lineales se podría estudiar, por comparación con los materiales entrecruzados, el efecto del entrecruzamiento en las propiedades físicas.

Procedimiento experimental

En un matraz de fondo redondo de 25 mL, se disolvieron 1 g (1.887 mmol) de PCL530, 0.1522 g (0.692 mmol) de HEOMC y 0.3772 g (2.243 mmol) de diisocianato de hexametileno en 5 ml de 1,2-dicloroetano. Se añadieron dos gotas del catalizador SnOct₂ y se dejó reaccionando con agitación magnética a 80 °C durante 3 h, seguido de 24h a temperatura ambiente. La solución polimérica resultante se vertió sobre un molde de teflón y el disolvente se evaporó a temperatura ambiente durante 48 h. Este oligómero se sintetizó en un contenido de monómero cumarina en torno al 10% en peso. De la misma manera, se preparó el oligómero con un 5% en peso de monómero de cumarina HEOMC (1 g de PCL530, 0.0704 g de HEOMC y 0.3443 g de HDI). También se realizó el polímero modelo sin cumarina, en el cual no se añadió HEOMC y los productos de reacción de PCL530 y HDI se añadieron en cantidades estequiométricas.

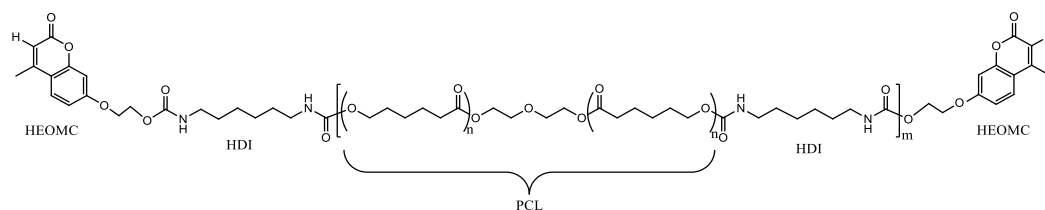


Figura 1. Poliuretano lineal HDI-PCL-HEOMC

5.2.2 Síntesis de poliuretanos ramificados

Los polímeros ramificados fotosensibles se sintetizaron utilizando el mismo procedimiento experimental que en el caso de los modelos lineales, es decir, una síntesis sin prepolimerización. En la Tabla 1, se muestran las cantidades calculadas de cada reactivo, para un total de 100 g de polímero. En el procedimiento de síntesis real, se preparó una cantidad total de 5 g de cada polímero.

Tabla 1. Cantidad de reactivos utilizadas en la síntesis de los poliuretanos ramificados

POLIURETANO	PCL 900	PCL 1000	PCL 530	HDI	HEOMC
PCL900+PCL530+HDI +HEOMC 5%	20.43	-	50.76	23.81	5.00
PCL900+PCL530+HDI +HEOMC 10%	40.87	-	25.69	23.45	10.00
PCL1000+PCL530+HDI +HEOMC 5%	-	11.35	59.09	24.56	5.00
PCL1000+PCL530+HDI +HEOMC 10%	-	22.70	42.35	24.94	10.00

5.2.2.1 Cálculo de la estequiometría

Los polímeros ramificados fueron diseñados para poseer el máximo peso molecular posible sin que se llegase a la gelificación, con el objeto de que estos polímeros pudiesen formar filmes. Se partió de una PCL diol corta, y de una PCL triol o tetrol también de bajo peso molecular para obtener polímeros amorfos o de muy baja cristalinidad, y por lo tanto, poliuretanos transparentes, lo que permitiría la penetración de la radiación UV.

A partir de las ecuaciones de Carothers, cuando se emplean monómeros con funcionalidad superior a 2, el punto de gel puede calcularse mediante siguiente ecuación.

$$p = \frac{2}{f_{avg}}$$

Donde p es la conversión en el punto de gel, y f_{avg} es la funcionalidad promedio de los reactivos. Para evitar la gelificación, f_{avg} debe ser 2 (sólo cuando la conversión sea del 100% se obtendría el gel), y si sólo se utilizase PCL triol o PCL tetrol para construir el polímero ramificado por reacción con diisocianato de hexametileno (HDI), deberían tener una relación de equivalentes de HDI/PCL triol y HDI/PCL tetrol de 3/4 y 6/4 respectivamente. Para éstas relaciones de equivalentes HDI/PCL, la reacción de los grupos isocianato libres con la cantidad equivalente del hidroxilo monofuncional de cumarina (HEOMC) produciría polímeros ramificados con un contenido de cumarina del 15.1 y 22.6% en peso para la PCL triol y la PCL tetrol respectivamente.

Para reducir el contenido de cumarina en el polímero ramificado final se hace necesaria la mezcla de una PCL corta difuncional con la PCL triol o la PCL tetrol. A través de la ecuación de Carothers se pudieron determinar las relaciones de equivalentes de PCL triol/PCL diol y PCL tetrol/PCL diol que se tienen que hacer reaccionar con HDI para obtener una f_{avg} final igual a 2 a conversión total, dejando la cantidad apropiada de grupos isocianato libres para reaccionar con HEOMC de modo que el contenido final de cumarina de en el polímero ramificado final fuese 5 o 10% en peso, como se muestra en la Figura

2, para el polímero basado en PCL900 triol, PCL530 diol, HDI y 5% en peso HEOMC.

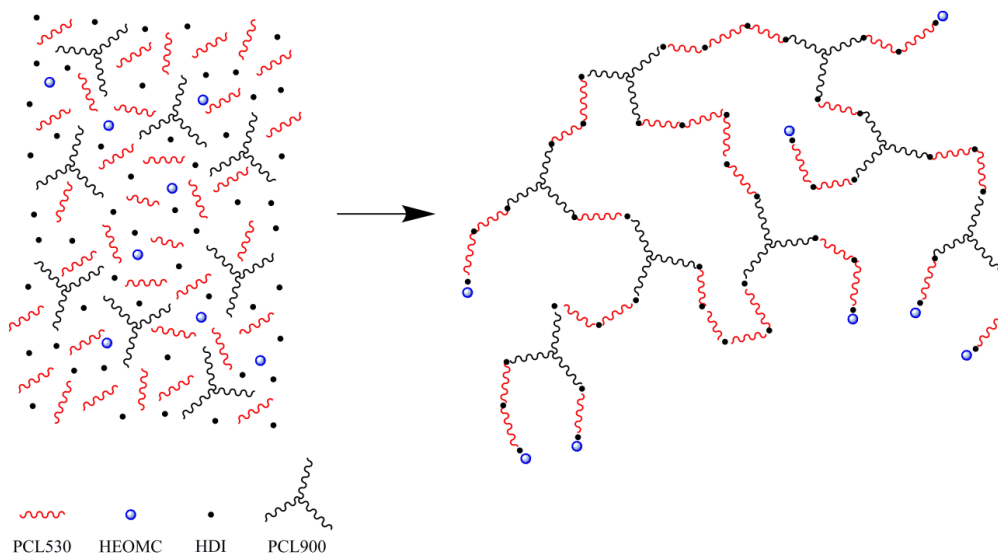


Figura 2. Poliuretano ramificado

Como ejemplo, se describen a continuación los cálculos realizados para el polímero PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC con un 5% en peso de cumarina. A partir de 1 mol de PCL1000 (peso molecular $1001 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, funcionalidad 4), para obtener una concentración del 5% en peso de HEOMC en el polímero final hay que combinar x moles de PCL530 (peso molecular $527 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, funcionalidad 2), y moles de HDI (peso molecular $168.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, funcionalidad 2) y z moles de cumarina monofuncional HEOMC (peso molecular $202.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, funcionalidad 1), como se puede observar en la siguiente ecuación.

$$0.05 = \frac{220.2 \cdot z}{1001 \cdot 1 + 527 \cdot x + 168.2 \cdot y + 220.2 \cdot z}$$

Para llevar a cabo la reacción estequiométrica, los equivalentes de los grupos isocianato del HDI tienen que ser equivalentes al sumatorio de los grupos hidroxilos de los reactivos PCL1000, PCL530 y HEOMC, como se muestra en la ecuación siguiente.

$$2 \cdot y = 4 \cdot 1 + 2 \cdot x + z$$

Y finalmente, de la ecuación de Carothers para una reacción no estequiométrica ($r \neq 1$), con el objeto de obtener el máximo peso molecular en la reacción entre HDI y PCL1000+PCL530, la funcionalidad media debe ser 2.

$$2 = \frac{2 \cdot (4 \cdot 1 + 2 \cdot x)}{1 + x + y}$$

A partir de estas tres ecuaciones se calcularon las cantidades en moles de cada reactivo (x , y , z) y de la relación molar de los reactivos, se pudieron calcular las cantidades en peso respectivas.

En polímeros ramificados similares que se han descrito en la literatura, con el poliuretano constituido por poli(etilenglicol) de bajo peso molecular, un trímero de HDI y HEOMC [2], la estructura polimérica obtenida no estaba controlada. Aunque no se explica en este trabajo, en un artículo posterior de los mismo autores [3], se explicó que tuvieron problemas de gelificación producida durante la síntesis como consecuencia de que la composición real del trímero de HDI es, de hecho, una mezcla de compuestos, siendo algunos de ellos de mayor funcionalidad (4, 5, etc). Con el procedimiento de síntesis empleado en esta Tesis, no se produjo gelificación en ningún momento y los polímeros ramificados finales resultaron ser completamente solubles con un peso molecular lo suficientemente alto como para formar filmes.

5.2.3 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los polímeros ramificados se determinaron por DSC, y se recogen en la Tabla 2. Las propiedades térmicas de los modelos lineales, también han sido incluidas en esta tabla para su comparación. En el barrido de calentamiento desde temperatura ambiente, se obtuvo una transición endotérmica con varios máximos, lo que demuestra que las cadenas de PCL530 pueden cristalizar, y en principio, el pico endotérmico podría ser relacionado con la fusión de los cristales de PCL.

Tabla 2. Propiedades térmicas de los polímeros.

POLIURETANO	1 ^{er} Barrido			2 ^o Barrido			
	Mp °C	H J/g	Tg	Tc °C	Hc J/g	Mp °C	Hm J/g
PCL530+HDI	36.5 45.7 50.9	17.69	-41.5	2.9	-15.94	36.6	16.61
PCL530+HDI +HEOMC 5%	43.9 58.8	8.99	-45.6	-6.8	-4.79	25.3 50*	15.08
PCL530+HDI +HEOMC 10%	38.9 57.3	4.47	-47.7	-5.7	-2.29	17 63.3	5.11
PCL900+PCL527+ HDI+HEOMC 5%	48.9 61.9	3.49 0.65	-41.9	3.2	-2.81	31.1 51*	6.43
PCL900+PCL527+ HDI+HEOMC 10%	48.9 65.6	3.05 0.89	-36.8	9.0	-0.49	52.4	1.83
PCL1000+PCL527+ HDI+HEOMC5%	46.3 61.0	3.58 0.51	-41.3	2.9	-4.17	31.2 51*	5.75
PCL1000+PCL527+ HDI+HEOMC10%	47.7 66.7	1.60 0.89	-35.5	22. 5	-1.14	55.5	1.47

* Hombro. La temperatura es aproximada

Sin embargo, el máximo a la temperatura más alta para el modelo lineal PCL530+HDI (sin cumarina) está aproximadamente a 51 °C, y en los polímeros

con HEOMC, el máximo a la temperatura más alta estaba cerca o por encima de 60 °C, es decir, a una temperatura significativamente mayor. Este resultado fue totalmente inesperado, especialmente para los polímeros ramificados debido a que los puntos de ramificación suelen introducir irregularidades que dan lugar a un material con una menor cristalinidad y a cristales más pequeños con un punto de fusión más bajo. Además, cuando la concentración de HEOMC aumentó, el área relativa del pico de la endoterma a la temperatura más alta y la temperatura en ese máximo aumentaron también, como se muestra en la Figura 3.

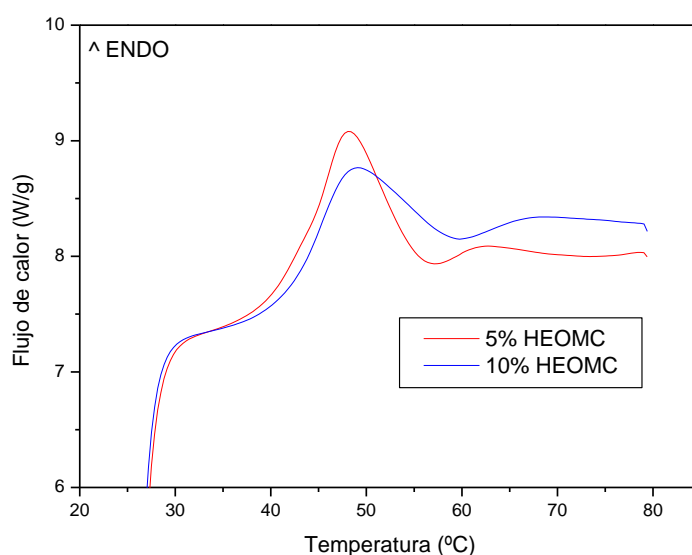


Figura 3. Primer barrido para los polímeros PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 5% (línea roja) y PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 10% (línea azul)

A partir de estos resultados, se dedujo que los grupos terminales de cumarina eran capaces de segregarse en una fase ordenada. Los datos obtenidos del segundo barrido de calentamiento, fueron consistentes con esta deducción, como se puede ver en la Figura 4.

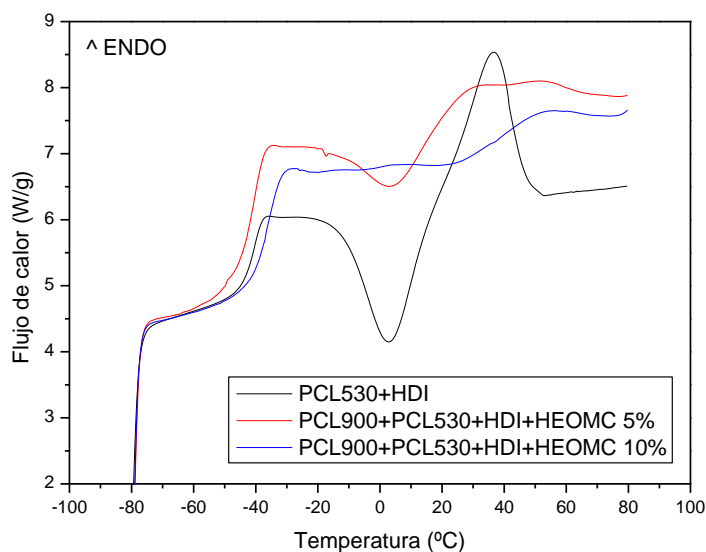


Figura 4. Segundo barrido para los polímeros PCL530+HDI (línea negra), PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 5% (línea roja) y PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 10% (línea azul)

Después de la transición vítrea de los segmentos de PCL, se encontró un pico exotérmico de cristalización debido a la cristalización de los segmentos PCL, seguido de un pico endotérmico debido a la fusión de los segmentos de PCL, que terminaba a 53 °C en el caso del polímero lineal PCL530+HDI. Para los polímeros con grupos terminales de cumarina, se observó un pico debido a una endoterma de fusión con un hombro a mayor temperatura en el caso de los polímeros PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 5% y PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC 5%. El máximo del pico a temperaturas más bajas se relacionó con la fusión de los segmentos de PCL y el hombro a temperaturas más altas se asignó a la fusión de los grupos terminales de cumarina. Para los polímeros PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 10% y PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC 10% se obtuvo un único pico con el final a 74.6 °C, por lo que en este caso en el pico de fusión endotérmico se fusionan la endoterma de la PCL y la de los grupos finales de cumarina, como se puede observar en la figura 4. Un pico similar se encontró en los polímeros preparados a partir de PEG400-diol + trímero de HDI + HEOMC [2], con el máximo a 58.6°C. En ese trabajo el pico se asignó a la transición vítrea del segmento duro del

polímero, aunque una transición vítrea debe mostrar un cambio en la capacidad calorífica y los autores encontraron una amplia endoterma como las que se muestran en las Figuras 2 y 3. Como ya se ha explicado anteriormente, parece más apropiado asignar la endoterma a la temperatura más alta al ordenamiento de las unidades finales de cumarina.

Los valores de entalpía de los picos de fusión (ΔH_m) resultaron ser muy bajos. El valor más alto, como se esperaba, fue para el polímero modelo lineal sin cumarina (PCL530+HDI). Teniendo en cuenta que sólo los segmentos PCL530 pueden cristalizar, previa corrección del contenido de PCL530 en el polímero (75.8% en peso) y teniendo en cuenta que el valor de la cristalización es de 148.24 J/g para una PCL 100% cristalina de alto peso molecular [4], sólo el 15.7% en peso de la PCL530 (12% en peso respecto al peso total del polímero) es capaz de cristalizar. En el caso de los poliuretanos ramificados, el porcentaje de PCL530 que cristaliza es aún más bajo. Aunque no se puede calcular debido a que la endoterma de la fusión es la suma de las fusiones de los segmentos de PCL más las unidades terminales ordenadas de cumarina, el porcentaje en peso será aún más bajo que para los modelos de los polímeros lineales, de modo que los poliuretanos ramificados son casi completamente amorfos. Cuando se aumenta el contenido HEOMC, el contenido de peso de PCL530 de diol en el polímero disminuye, y por lo tanto la entalpía que está relacionada con la cristalinidad del segmento de PCL530 tiene que disminuir. Sin embargo, si los valores de entalpía se corrigen para el contenido de PCL530 en el polímero, se encuentra que a pesar del aumento previsto de la entalpía de fusión, debido al aumento de los grupos terminales de cumarina, el valor total de la entalpía disminuye, por tanto, la cristalinidad de los segmentos PCL530 disminuye cuando se aumenta el contenido HEOMC. Cuando los polímeros ramificados basados en PCL900 triol o PCL1000 tetrol se comparan, para el mismo contenido de HEOMC y después de corregir para el contenido PCL530 en el polímero, se observó que la cristalinidad era ligeramente inferior en los polímeros basados en PCL1000 tetrol.

5.2.4 Estudio de fotorreversibilidad

Se probaron tres tipos diferentes de lámparas para llevar a cabo la fotodimerización de los polímeros fotosensibles. En la figura 5 se muestran los espectros de emisión de las lámparas. Para la lámpara con máximo a 313 nm, la emisión de irradiación comienza a 270 nm; para la lámpara con máximo en 354 nm, la emisión comienza a 310 nm; mientras que para la lámpara con el máximo a 365 nm, la emisión se inicia a 350 nm.

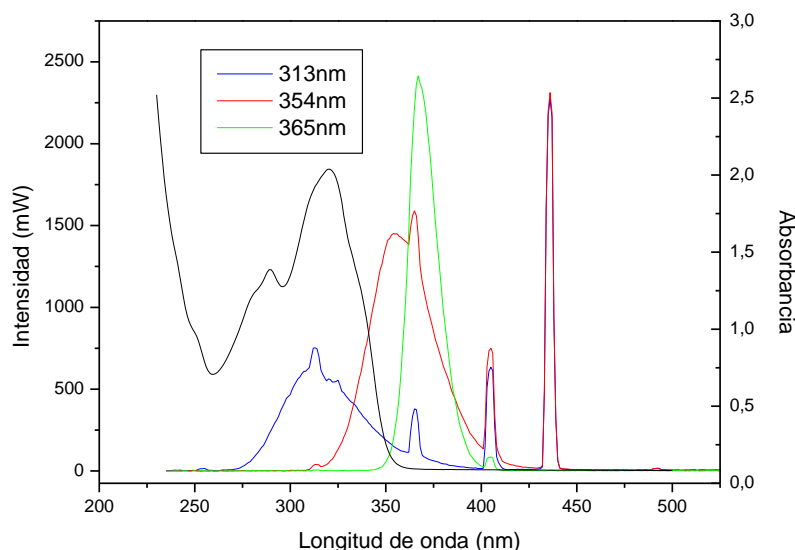


Figura 5. Espectro de emisión de las 3 lámparas empleadas para la fotodimerización. El espectro de absorción del oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% (línea negra) también se ha incluido.

La fotodimerización se cuantificó empleando una película del oligómero lineal PCL530+ HDI+HEOMC con un 10% en peso de cumarina. El filme se depositó sobre una pared de una cubeta de cuarzo a partir de una solución de este oligómero disuelto en cloroformo. El espesor final de la película fue aproximadamente de 2 micras.

En la Figura 5 se muestra el espectro de absorción de este oligómero. La absorción del grupo cumarina muestra una transición π - π^* en el intervalo entre 260 y 300 nm, la cual se atribuye a los electrones que están en

conjugación en la molécula de benceno y otra transición $\pi\text{-}\pi^*$ entre 310 y 340 nm asignada al núcleo pirona. [2,5].

El espectro de emisión de la lámpara de 313 nm resultó ser casi coincidente con el espectro de absorción del oligómero, mientras que el espectro de emisión de la lámpara de 354 nm sólo coincidía en el intervalo de 310 a 350 nm y en el caso de la lámpara de 365 nm apenas se superpuso al final de la banda de absorción de la cumarina. A la vista de este gráfico, era de esperar que la lámpara que emitía a 313 nm sería más eficiente que la lámpara de 354 nm y ésta a su vez más eficiente que la lámpara de 365 nm.

Se midió la absorción en el máximo (a 320 nm) a diferentes tiempos de irradiación, como se muestra en la Figura 6. La absorción se redujo debido a la dimerización de los dobles enlaces de cumarina para dar lugar a la formación de anillos de ciclobutano, lo que destruye el sistema π conjugado (Figura 7).

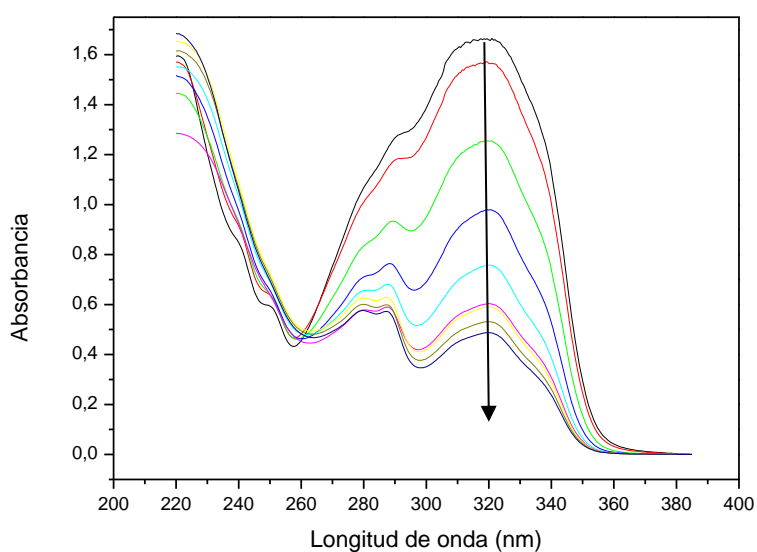


Figura 6. Espectros UV del oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% irradiado a distintos tiempos

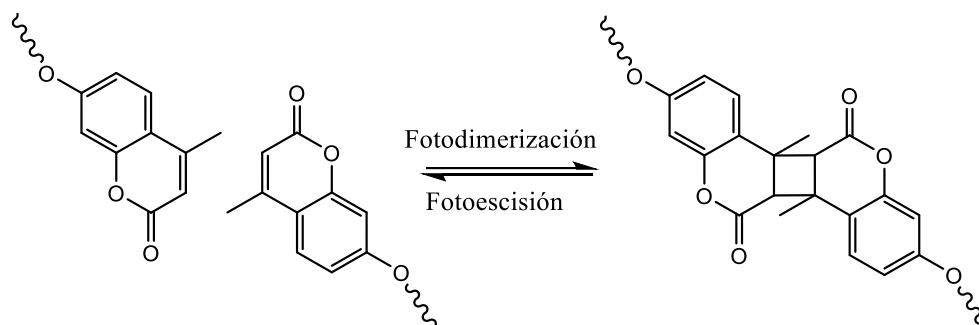


Figura 7. Fotodimerización de los grupos cumarina

Se calculó la conversión (o el grado de dimerización), aplicando la ecuación siguiente:

$$\text{Grado de fotodimerización} = \left[\frac{(1 - A_t)}{A_0} \right] \times 100$$

donde A y A_0 denotan la absorbancia a 320 nm a tiempo t y 0 respectivamente, después de la sustracción de la línea base a 400 nm. En la Figura 8 se puede observar la conversión para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia con la lámpara de 313 nm a diferentes tiempos. En el gráfico se muestran los puntos correspondientes a cuatro muestras diferentes que fueron irradiadas, mostrando una muy buena repetitividad.

Al comienzo la cinética de la dimerización fue muy rápida, alcanzando una conversión en torno al 40% en el primer minuto. En los siguientes 15 minutos, la conversión se mantuvo en un *plateau* y no cambió significativamente con el tiempo de irradiación, y después, la conversión se incrementó de manera constante hasta llegar aproximadamente al 75-80% de conversión a un tiempo de irradiación de 140 minutos. Este perfil cinético fue inesperado, ya que no se había descrito previamente en la literatura.

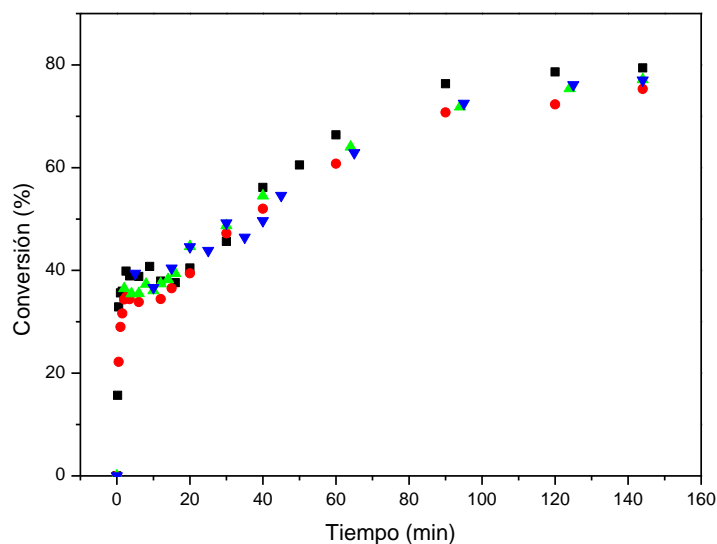


Figura 8. Conversión para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia a diferentes tiempos con la lámpara de 313 nm. Se muestran los puntos de 4 muestras diferentes irradiadas.

Quando el filme de poliuretano se irradió con las lámparas de 354 o 365 nm, la conversión aumentó continuamente con el tiempo de irradiación hasta que se alcanzó un *plateau* aproximadamente al 85-90% de conversión (Figura 9). Esta conversión final fue similar a la conversión encontrada en otros polímeros que contienen cumarina descritos en la bibliografía, para los que se alcanzaron unas conversiones máximas del 77.5% [2], 81.5% [6] y aproximadamente 80% [7]. La velocidad de conversión de dimerización fue mucho más lenta con la lámpara de 365 nm, pero las curvas de dimerización mostraron un perfil similar. La repetitividad en la cinética de dimerización con la utilización de estas lámparas fue tan buena como para las lámparas de 313 nm (Figura 8), como se muestra en la figura 10 para las lámparas de 354 nm.

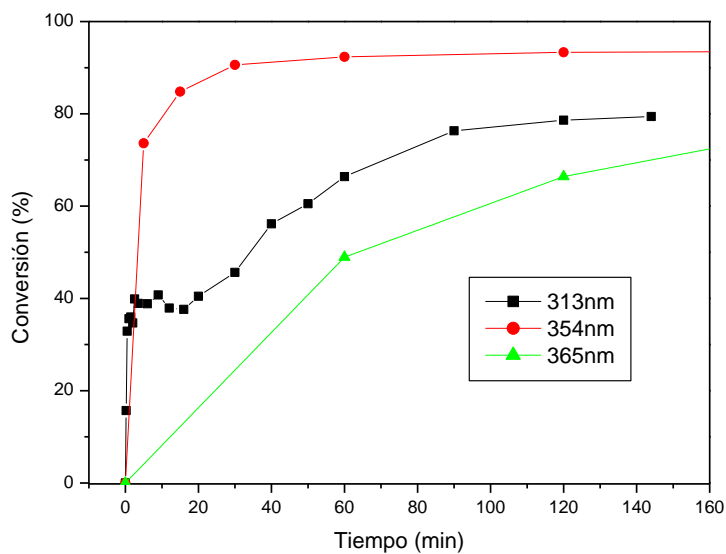


Figura 9. Conversión para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia a diferentes tiempos con las lámparas de 313 nm (negra), 354 nm (roja) y 365 nm (verde)

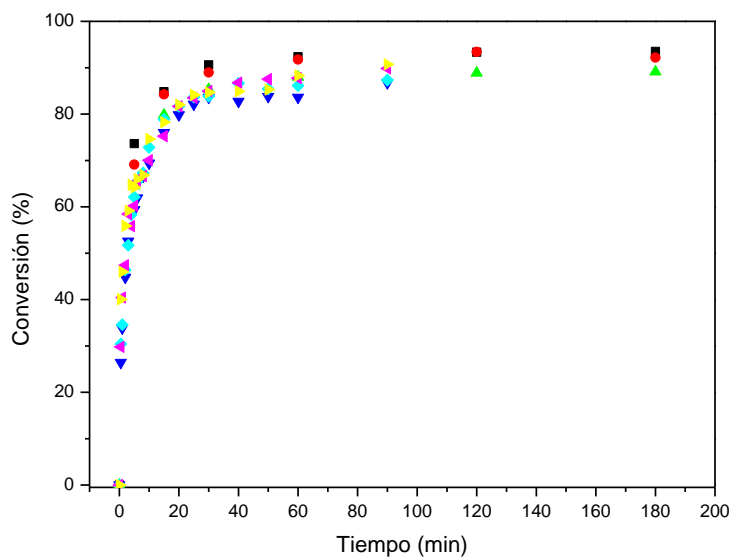


Figura 10. Conversión para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia a diferentes tiempos con la lámpara de 354 nm. Se muestran los puntos de 7 muestras diferentes irradiadas.

Cuando se compararon las curvas de dimerización de la Figura 9, se pudo concluir que con la lámpara de 313 nm, a pesar de que en los primeros minutos diese lugar a una mayor conversión, a tiempos más largos, con la lámpara de 354 nm se obtenían conversiones más elevadas. Con la lámpara de 354 nm se llegó al *plateau* en un periodo de tiempo de 30 minutos, mientras que con la lámpara de 365 nm, para llegar hasta el mismo punto de conversión, fueron necesarias aproximadamente 20 horas.

La reacción de fotoescisión se estudió en los filmes previamente dimerizados mediante el uso de lámparas que irradiaban a 254 nm. Estas lámparas emitían luz monocromática a una longitud de onda de 254 nm (banda estrecha de irradiación entre 251 y 257 nm). Tras la irradiación durante 15 minutos con esta lámpara, se consiguió la fotoescisión casi completa del filme.

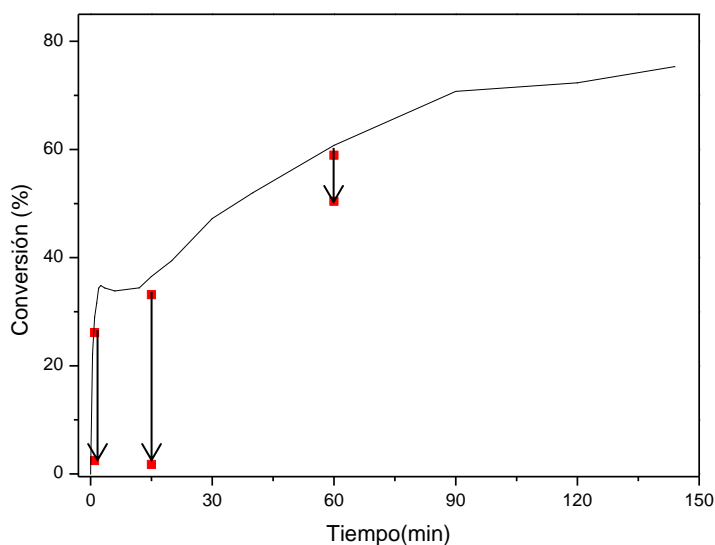


Figura 11. Fotodimerización del oligómero PCL530+HDI+HEOMC10% cuando se irradia con las lámparas de 313 nm a distintos tiempos y fotoescisión correspondiente con las lámparas de 254 nm durante 15 minutos (puntos rojos). La línea azul muestra la curva completa de fotodimerización.

Muestras de oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% se irradiaron a ciertos tiempos con las lámparas de 313 nm, y tras la dimerización, se irradió con la lámpara de 254 nm para dar lugar a la fotoescisión de la película. En la figura 11, se pueden observar los resultados. Al dimerizar el poliuretano entre 1 y 15

minutos a 313 nm, es decir durante el rápido crecimiento inicial de la curva de dimerización y el *plateau*, la fotoescisión fue casi completa, mientras que cuando se irradió durante 60 minutos, la fotoescisión se redujo enormemente, y tras estos 60 minutos de irradiación, sólo se alcanzó un 10% de fotoescisión.

En el caso de la irradiación con las lámparas de 354 y 365 nm, la fotoescisión tuvo lugar de manera más eficiente tras la dimerización. En la Figura 12 por ejemplo, para la irradiación con la lámpara de 354 nm, se puede observar que la fotoescisión tenía aproximadamente la misma eficiencia a cualquier porcentaje de conversión de dimerización. Hay que señalar que la fotoescisión no fue nunca completa y siempre se mantuvo un porcentaje de cumarina dimerizada, aproximadamente entre un 20-25%.

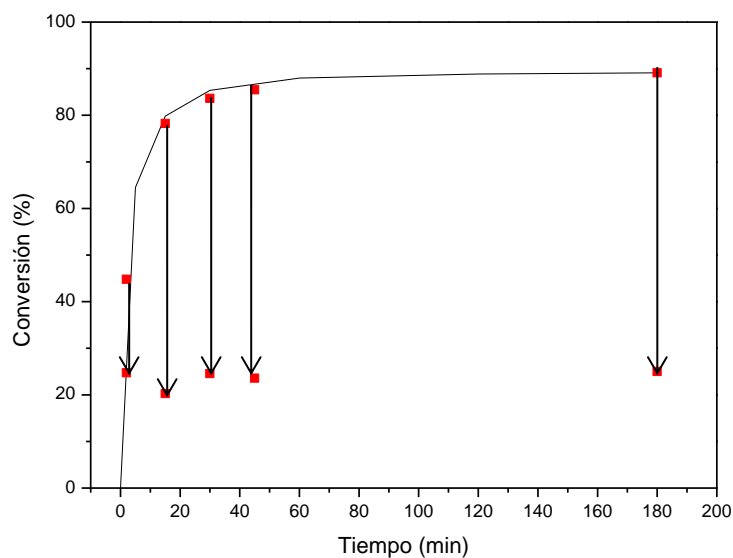


Figura 12. Fotodimerización del oligómero PCL530+HDI+HEOMC10% cuando se irradia con las lámparas de 354 nm a distintos tiempos y fotoescisión correspondiente con las lámparas de 254 nm durante 15 minutos (puntos rojos). La línea azul muestra la curva completa de fotodimerización.

Se ha demostrado ampliamente por otros autores que la fotoescisión nunca es completa y se ha atribuido a un equilibrio dinámico entre la fotodimerización y la fotoescisión [2, 3, 7-9]. También se ha señalado que la exposición prolongada a la luz de 254 nm daba lugar a una estructura irreversible [2]. Para la lámpara de 354 nm se alcanzó un valor bastante

constante (20-25% dimerización) de irreversibilidad, independientemente del tiempo de fotodimerización, mientras que para la lámpara de 313 nm, el tiempo de irradiación fue crítico, y a tiempos largos de irradiación, se alcanzó una mayor irreversibilidad. Se podría deducir por tanto que la irreversibilidad tiene lugar principalmente por la irradiación a longitudes de onda inferiores a 320 nm, las cuales probablemente conducen a estructuras irreversibles. Hay que señalar, que para llevar a cabo el cálculo de la conversión de la fotoescisión, se hizo uso de la siguiente ecuación.

$$\text{Grado de fotoescisión} = \left[\frac{(A_t - A_{t'})}{(A_0 - A_{t'})} \right] \times 100$$

donde al igual que en el caso del grado de fotodimerización A_0 denota la absorbancia a 320 nm sin irradiación previa del poliuretano fotosensible; A_t corresponde a la absorbancia del polímero un tiempo determinado t y $A_{t'}$ es la absorbancia mínima alcanzada en el proceso de fotodimerización, tras de la sustracción de la línea base a 400 nm.

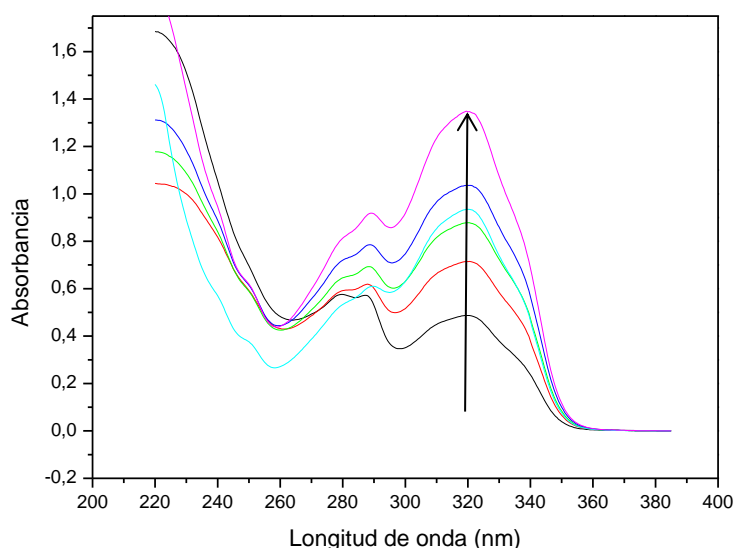
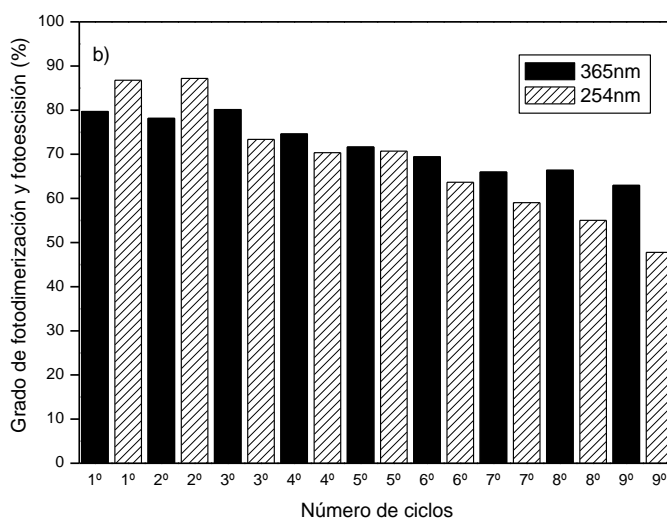
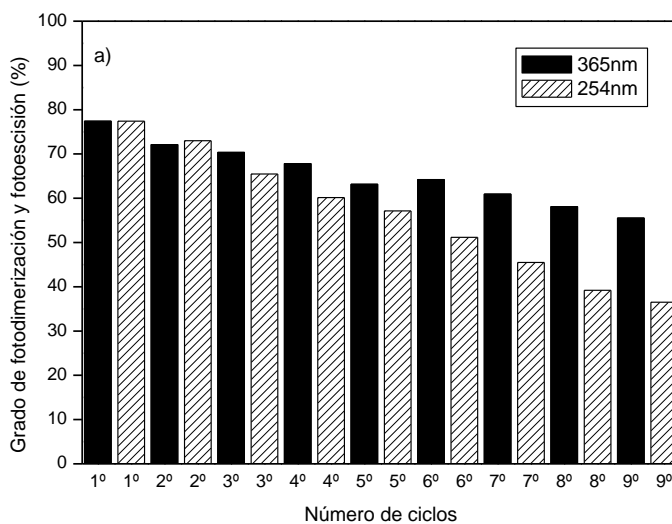


Figura 13. Espectros UV del oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% irradiado a distintos tiempos

En la Figura 13 se puede observar el espectro UV para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia con la lámpara de 254 nm a diferentes tiempos.

A continuación, en la figura 14 se muestran las gráficas de fotorreversibilidad de los cuatro polímeros caracterizados mediante UV-Visible. La columna negra simboliza la conversión obtenida en la fotodimerización y la columna rayada hace referencia a la conversión en la fotoescisión del poliuretano.



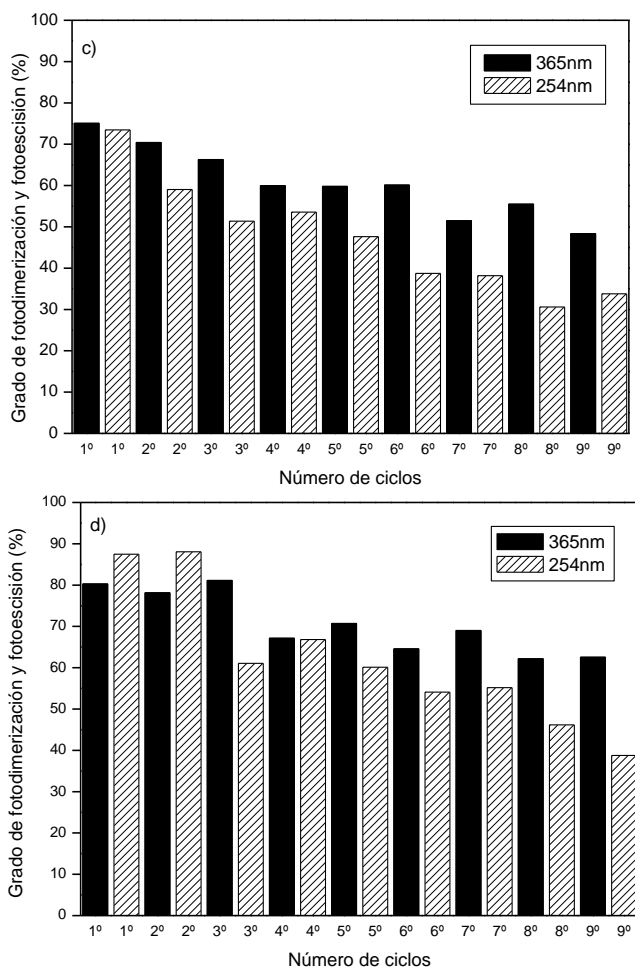


Figura 14. Grados de fotorreversibilidad para los poliuretanos a)PCL900+PCL527+HDI+ HEOMC 10% b)PCL900+PCL527+HDI+HEOMC 10% c)PCL1000+PCL527+HDI+HEOMC 5% d) PCL1000+PCL527+HDI+HEOMC 10%.

A la vista de estos resultados, los oligómeros ramificados se fotodimerizaron y fotoescindieron empleando las lámparas de 354 nm y 254 nm, respectivamente. Hasta nueve ciclos se realizaron para cada uno de los poliuretanos ramificados, obteniéndose resultados bastante similares entre los mismos, aunque hay que señalar que con el aumento del porcentaje de cumarina, la conversión de los procesos de fotodimerización y fotoescisión

también aumentó. En la Figura 15 se muestran los ciclos para el polímero PCL900+PCL530+HDI+HEOMC al 10% como ejemplo, en el que se observa la absorbancia del polímero *versus* el tiempo de irradiación. Como se puede observar, la eficiencia de la fotodimerización disminuye ligeramente y la de la fotoescisión algo más a medida que aumenta el número de ciclos, mostrando el aumento de la irreversibilidad con el aumento de ciclos de irradiación. Hay que señalar que la bajada de eficiencia es mucho más significativa para la fotoescisión que para la fotodimerización, como ya ha sido observado por otros autores. [10]

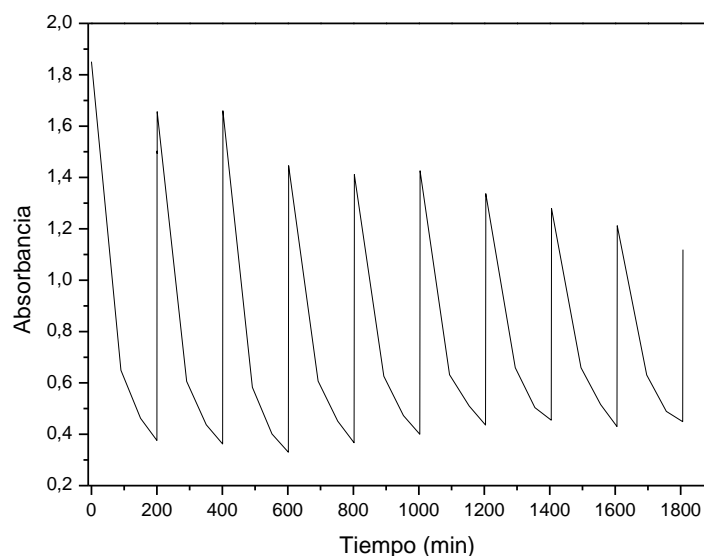


Figura 15. Ciclos de fotodimerización y fotoescisión para el oligómero PCL900+PCL530+HDI+HEOMC 10% cuando se irradia durante 200 minutos a 354 nm y durante 1 minuto a 254 nm.

Debido a la saturación que se producía en el espectro UV de los filmes superiores a 5 micras, para medir la fotorreversibilidad de los filmes gruesos (150 micras) se utilizó la espectroscopía Raman, al igual que otros investigadores lo han hecho previamente.[2] Los espectros Raman para el polímero lineal PCL530+HDI (sin cumarina) y para el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10%

(10% en peso de cumarina) antes de la irradiación y después de irradiar a 354 nm se representan en la figura 16.

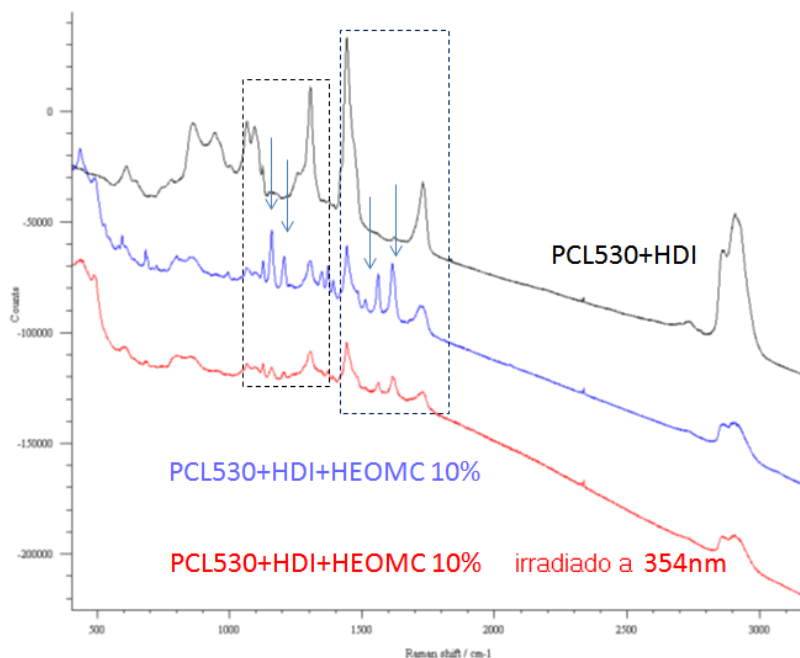


Figura 16. Espectros Raman para el polímero PCL530+HDI (línea negra), el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% sin irradiar (línea azul) y el oligómero PCL530+HDI+HEOMC 10% irradiado a 354 nm (línea roja)

Como se puede observar, las bandas relacionadas con unidades de cumarina disminuyen tras la irradiación a 354 nm. Para llevar a cabo la cuantificación de la conversión alcanzada, se llevó a cabo la normalización de la altura del pico relacionado con el doble enlace de la cumarina a 1614 cm^{-1} y la altura del pico a 1441 cm^{-1} relacionado con grupos metileno como se muestra en la Figura 17 para el polímero no irradiado constituido por PCL530+HDI+HEOMC 10%.

Se llevó a cabo la comparación de las dos técnicas espectroscópicas, UV y Raman, siguiendo la cinética de fotodimerización de manera simultánea en un filme de bajo espesor, en torno a 2 micras.

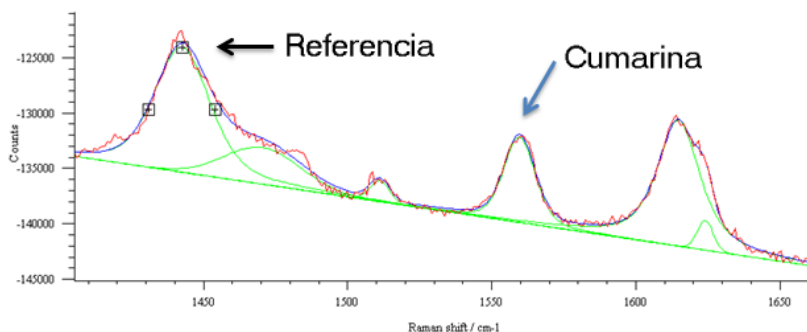


Figura 17. Bandas del espectro Raman empleadas en el cálculo de la conversión

Como se puede observar en la figura 18, a pesar de la existencia de cierta dispersión en los datos de Raman, los resultados obtenidos por ambas técnicas son bastante similares, demostrando que la espectroscopía Raman puede emplearse para medir la conversión en los filmes de mayor espesor.

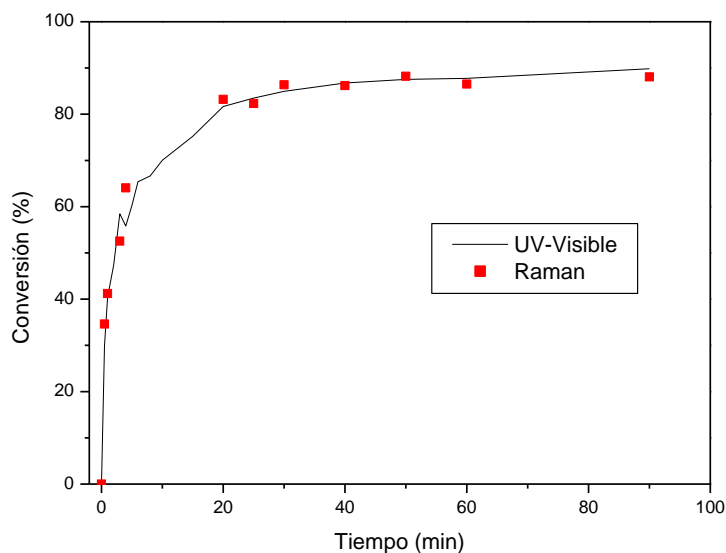


Figura 18. Conversión por UV frente a Raman para el oligómero PCL530+ HDI+HEOMC 10%

En el caso de los de los poliuretanos ramificados el espectro Raman fue muy similar al de los polímeros lineales. Para los filmes gruesos que se

prepararon para la medida de las propiedades mecánicas, la conversión se midió usando espectroscopia Raman.

5.2.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los polímeros lineales PCL530+HDI con un contenido del 5% y del 10% de cumarina no pudieron medirse porque los filmes eran blandos y demasiado débiles debido al crecimiento limitado de las cadenas lineales. Los poliuretanos ramificados fotosensibles no irradiados resultaron ser muy blandos y débiles. Después de la irradiación a 354 nm, el entrecruzamiento producido por la fotodimerización de la cumarina mejoró sus propiedades y el material obtenido resultó ser elastomérico y blando. En la Tabla 3, se muestran los valores obtenidos tras la realización de los ensayos mecánicos para los filmes de aproximadamente 150 micras de espesor. La conversión medida por Raman de los poliuretanos irradiados durante 300 min alcanzó un 70% aproximadamente en todos los poliuretanos.

Cuando reaccionan los monómeros PCL530 y HDI aumenta la longitud de cadena, que finalmente terminan en la cumarina monofuncional (HEOMC), y cuando estos grupos terminales fotodimerizan, unen dos cadenas diferentes, pero no introducen ningún punto de entrecruzamiento. Por lo tanto, los únicos puntos de polifuncionalidad introducidos en el oligómero fotodimerizado provienen de la PCL triol o PCL tetrol. A partir de los datos de la Tabla 1 y suponiendo que la conversión de los reactivos fue completa durante la síntesis de los poliuretanos ramificados y que la conversión de las unidades de la cumarina durante la fotodimerización también lo ha sido, se puede calcular un máximo de densidad de reticulación teórica (puntos de entrecruzamiento en moles $\cdot 10^4$ /g de polímero). Estos cálculos dan el siguiente orden de densidad de entrecruzamiento.

PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC	5%	(1.13)
<PCL900+PCL530+HDI+HEOMC	5%	(2.23)
~PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC	10%	(2.27)
<PCL900+PCL530+HDI+HEOMC	10%	(4.47)

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los oligómeros ramificados sin irradiar e irradiados a 354 nm durante 300 minutos

POLIURETANO	Tensión [MPa]	Deformación [%]
PCL900+PCL527+HDI +HEOMC 5%	0.92±0.12	46±2
PCL900+PCL527+HDI +HEOMC 5% irradiado	2.3±0.3	110±30
PCL900+PCL527+HDI +HEOMC 10%	1.8±0.2	34±10
PCL900+PCL527+HDI +HEOMC 10% irradiado	4.9±0.5	640±110
PCL1000+PCL527+HDI +HEOMC 5%	1.08±0.11	69±8
PCL1000+PCL527+HDI +HEOMC 5% irradiado	2.7±0.5	260±50
PCL1000+PCL527+HDI +HEOMC 10%	1.4±0.3	39±11
PCL1000+PCL527+HDI +HEOMC 10% irradiado	5.4±0.9	510±100

Comparando las propiedades mecánicas, es evidente que los entrecruzamientos tetrafuncionales (PCL1000) dan mejores propiedades mecánicas que los entrecruzamientos trifuncionales (PCL900) para una misma densidad de entrecruzamiento. Y también, como era de esperar, para la misma funcionalidad de reticulación, cuando el contenido de cumarina aumentó, la densidad de reticulación también aumentó y por lo tanto las propiedades mecánicas fueron mejores. No se encuentra mucha información en la bibliografía sobre las propiedades mecánicas de los poliuretanos fotosensibles con cumarina. Para un compuesto polimérico irradiado formado por PEG400-diol + trímero de HDI + HEOMC con un contenido de un 20% en peso de HEOMC, la resistencia a la tracción y su alargamiento a rotura fueron aproximadamente de 2.25 MPa y 140% respectivamente [2]; y para compuestos poliméricos irradiados

constituidos por PEG800-diol + IPDI + cumarina-diol con un porcentaje en peso del 5.5 y 13%, con un 86 y 94% de conversión de dimerización respectivamente, los valores de resistencia a la tracción y porcentaje de elongación fueron aproximadamente 1.2 MPa y 650% y 3.6 MPa y 235% respectivamente [3]. Los datos de la Tabla 3 muestran que los materiales basados en PCL, a pesar de tener menor contenido en cumarina, y tener una conversión inferior y por lo tanto una menor densidad de reticulación tras la irradiación a 354 nm, dan lugar a unos poliuretanos con mejores propiedades mecánicas que los materiales descritos basados en PEG que contienen cumarina. Para todos los materiales ramificados irradiados, cuando se irradió a 254 nm durante 12 minutos, las propiedades mecánicas disminuyeron como consecuencia de la fotoescisión de las unidades de cumarina, que produjo la disminución de la densidad de reticulación del material. Al volver a reirradiar a 354 nm durante 150 minutos, se volvió a aumentar la densidad de reticulación por fotodimerización de las unidades de la cumarina y las propiedades mecánicas se recuperaron, como se puede observar en la Figura 19 para el oligómero PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC 5%.

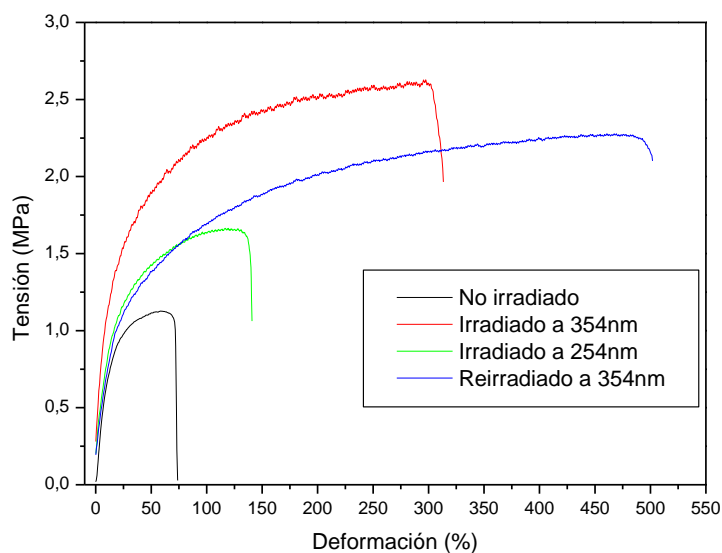


Figura 19. Curvas tensión-deformación para el oligómero PCL1000+PCL530+HDI+HEOMC 5% sin irradiar (línea negra), irradiado a 354 nm (línea roja), irradiado a 354 nm+254 nm (línea azul) e irradiado a 354 nm+254 nm+354nm (línea violeta)

5.2.6 Autorreparación

Actualmente, como ya se ha explicado en el capítulo de técnicas experimentales, no hay un método cuantitativo para caracterizar el comportamiento de autorreparación. Con el fin de cuantificar el comportamiento de autorreparación de estos polímeros, se desarrolló un método de caracterización, basado en la indentación de la muestra. Este método consiste en la indentación realizada por la máquina de ensayos mecánicos.

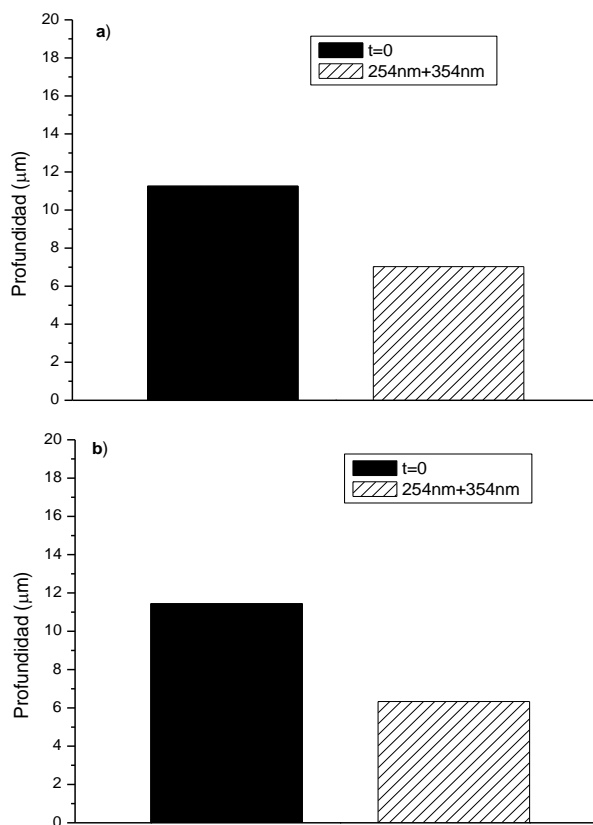


Figura 20. Gráficas de autorreparación para a) PCL900+PCL527+HDI+HEOMC 5% b) PCL900+PCL527+HDI+HEOMC 10%

La cuantificación de este daño se hizo por microscopía confocal, es decir, el daño causado se midió después de la indentación. Para ello, una punta

(0.75mm) se colocó debajo de la célula de carga de 50 N y se realizaron las indentaciones con la aplicación de una fuerza de 0.4 N durante 5 segundos en los filmes irradiados a 354 nm. Tras ejercer la indentación sobre el filme, se llevó a cabo la caracterización de la agresión por microscopía confocal. Después de esto, se irradiaron las muestras a 254 nm para fotoescindir y luego a 354 nm para re-fotodimerizar a los tiempos óptimos caracterizados previamente mediante espectroscopía Raman y se volvió a medir la profundidad de la indentación.

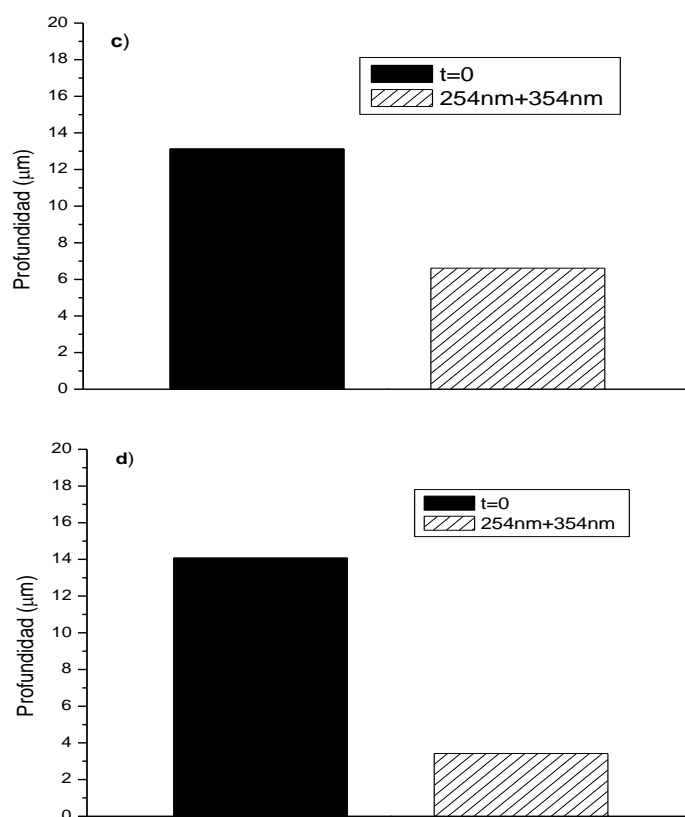


Figura 21. Gráficas de autorreparación para c) PCL1000+PCL527+HDI+HEOMC 5%
d) PCL1000+PCL527+HDI+HEOMC10%

La columna en negro de cada gráfico muestra la profundidad de la indentación en el oligómero irradiado a 354 nm, y la columna rayada muestra la profundidad de la indentación previa después de haber sido irradiado a 254 y 354 nm. Es importante tener en cuenta que la autorreparación es muy homogénea en los polímeros con el mismo contenido de PCL.

En los poliuretanos de PCL900 la profundidad de la indentación fue menor que en los poliuretanos de PCL1000. De todas maneras, la diferencia de la profundidad de la indentación entre estos poliuretanos fotosensibles no es muy significativa. Por otro lado, es notable que los polímeros de PCL1000 tienen una capacidad de autorreparación superior a los polímeros de PCL900, y además como se ha podido observar en el apartado de propiedades mecánicas, también poseen unas prestaciones mejores. Es por ello por lo que se puede afirmar en base a los resultados obtenidos, que a mayor funcionalidad del polioliol, el poliuretano resultante posee unas propiedades mecánicas y de autorreparación superiores.

5.3 CONCLUSIONES

Se prepararon con éxito una serie de poliuretanos ramificados basados en policaprolactona (PCL) con un contenido del 5 y del 10% en peso de cumarina en los extremos de cadena. Fue necesaria la mezcla de un triol o un tetrol de PCL con un diol de PCL de cadena corta en las cantidades apropiadas para controlar la arquitectura molecular y así obtener el peso molecular máximo posible sin llegar a la gelificación durante la síntesis.

Los poliuretanos ramificados obtenidos presentaron una baja cristalinidad de la PCL y segregación de las unidades de cumarina terminales, según los resultados obtenidos por DSC.

La curva de fotodimerización cuando la irradiación se realizó con lámparas con el máximo a 313 nm presentó 2 etapas diferenciadas: la primera con un crecimiento muy rápido de la conversión de fotodimerización y un buen rendimiento en la fotoescisión; y la segunda con una velocidad de fotodimerización más lenta y con una fuerte irreversibilidad en la fotoescisión. El óptimo en la fotodimerización se obtuvo cuando la irradiación se efectuó con las lámparas con el máximo a 354 nm, aunque siempre se produjo un cierto nivel de irreversibilidad en la fotoescisión que aumentó con el aumento en el número de ciclos de fotodimerización/fotoescisión sufridos por el material.

Se ha demostrado que la espectroscopía Raman daba aproximadamente el mismo valor de conversión que la espectroscopía ultravioleta, y se empleó para calcular la conversión en películas gruesas. Las propiedades mecánicas de las películas entrecruzadas por fotodimerización fueron mejores que las propiedades de poliuretanos comparables encontrados en la bibliografía. La fotoescisión disminuyó las propiedades mecánicas como consecuencia del descenso en el número de entrecruzamientos, y la re-fotodimerización aumentó de nuevo las propiedades por el aumento del número de entrecruzamientos. Estos materiales mostraron cierta capacidad de autorreparación a daños por indentación, mejor para los poliuretanos preparados a partir del tetrol.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Seoane, P. Bilbao, K. Gondra, L. Peponi, A. Marcos-Fernandez, *Expr. Polym. Lett.* 10 (2016) 84-95.
- [2] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, M. Q. *J. Mat. Chem.* 21 (2011) 18373–18380.
- [3] J. Ling, M. Z. Rong, M.Q. Zhang, M. Q. *Polymer* 53 (2012) 2691–2698.
- [4] D.W. Van Krevelen, *Elsevier Science*, (1990).
- [5] R. H. Aguirresarobe, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 505–513.
- [6] D. Zhao, B. Ren, S. Liu, X. Liu, Z. Tong, *Chem. Com.* 21(2006), 779–781.
- [7] S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3059–3077.
- [8] Y. Chen, C.S. Jean, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1759–1768.
- [9] M. Nagata, Y. Yamamoto, *React. Func. Polym.* 68 (2008) 915–921.
- [10] S.D Bergman, F. Wudl *J. Mat. Chem.* 18 (2008) 41–62.

**Capítulo 6. Nuevo poliuretano
lineal de alto peso molecular
basado en PCL iniciada con
cumarina diol**

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta un poliuretano fotorreactivo basado en una policaprolactona (PCL) iniciada con un nuevo diol de cumarina no descrito anteriormente. Es sabido que en el estado sólido, la velocidad y el grado de dimerización dependerán de la movilidad de la cadena a la que se une la molécula de cumarina, y por lo tanto, los dominios elastoméricos son necesarios para una alta eficiencia de la fotorreacción. [1] Este nuevo monómero se diseñó con el objetivo de tener la molécula de cumarina separada de la cadena principal para que fuese más móvil. Además, el nuevo monómero de cumarina diol sintetizado ha sido utilizado como iniciador para la reacción por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona para dar lugar por primera vez a un diol de policaprolactona con la molécula de cumarina situada en el segmento blando del poliuretano, lo que es de gran importancia ya que el segmento blando es la parte más móvil de la cadena de poliuretano y es de esperar que la eficacia de la fotorreacción sea mejor que cuando la cumarina se sitúa en los segmentos duros de la cadena de poliuretano. El diol de PCL con cumarina se hizo reaccionar con diisocianato de hexametileno para producir un poliuretano lineal de alto peso molecular. Se realizó la evaluación de la fotorreactividad del poliuretano, se caracterizaron las propiedades mecánicas, y se estudió la autorreparación del correspondiente recubrimiento basado en este poliuretano. [2]

6.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIOL

En la figura 1 se muestra la estructura de la molécula de cumarina diol sintetizada. Como se ha comentado en el capítulo 4, la síntesis de este monómero se llevó a cabo a través de cuatro pasos de reacción.

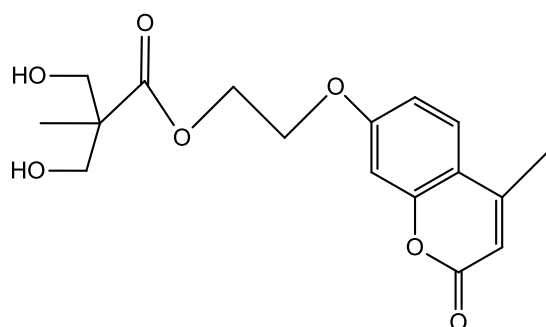


Figura 1. Estructura de la cumarina diol usada como iniciador

Este diol se utilizó como iniciador para la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona con octoato de estaño como catalizador. Se calculó la cantidad de ϵ -caprolactona necesaria para obtener un polioliol de policaprolactona con cumarina diol de aproximadamente $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se escogió este peso molecular final porque la mayor parte de los poliuretanos lineales termoplásticos comerciales se diseñan a partir de macrodioles con un peso molecular entre 1000 y $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para obtener buenas propiedades mecánicas. [3]

La polimerización se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general para la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona. [4] En un matraz de fondo redondo de 25 mL previamente secado, se introdujo ϵ -caprolactona (CL, 136 mmol , 15.5 g), DHEOMC (8.92 mmol , 3 g) y SnOct_2 (0.1% peso respecto al peso de monómero). Se calentó a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ en masa durante 24 h con agitación continua. Cuando transcurrió este periodo de tiempo, se conectó una bomba de vacío (aproximadamente 100 mbar) durante 2 horas mientras la mezcla de reacción seguía a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar la ϵ -caprolactona sin reaccionar. Tras enfriar se obtuvo un sólido con un rendimiento casi cuantitativo.

Es importante conocer exactamente el peso molecular del diol de policaprolactona formulado con cumarina diol para poder obtener posteriormente un poliuretano de alto peso molecular por reacción con el diisocianato. El peso molecular se calculó mediante $^1\text{HRMN}$ ($M_n(\text{NMR}) = 2054 \text{ g mol}^{-1}$) a partir de las integrales de las señales relacionadas con el diol de cumarina (DHEOMC) y las señales relacionadas con las unidades de caprolactona. Es sabido que la polimerización mediante apertura de la ϵ -caprolactona por dioles alifáticos primarios produce una mezcla de dioles disustituidos, monosustituidos y dioles sin reaccionar. [4-6] Cuando el peso molecular de la policaprolactona sintetizada es elevado, la abundancia relativa del diol sin reaccionar y del diol monosustituido disminuye hasta que se vuelve insignificante.

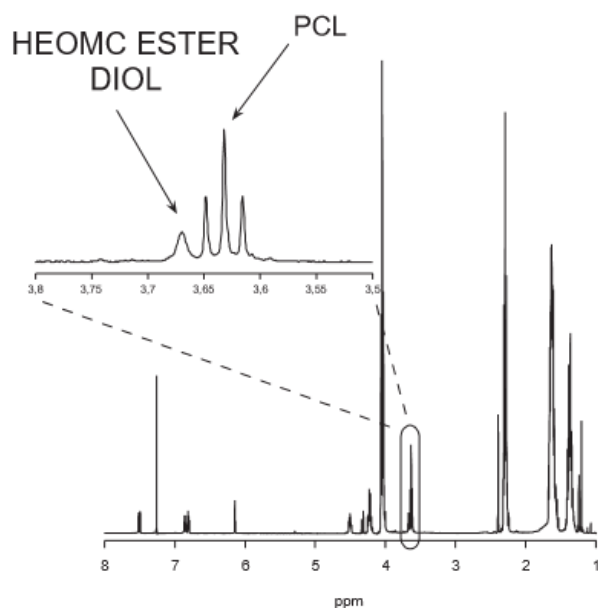


Figura 2. Espectro de protón de la policaprolactona diol iniciada con cumarina diol.

A partir de las señales de RMN no fue posible discriminar entre el diol sin reaccionar (libre) y el monosustituido. De tal manera que, suponiendo que no queda DHEOMC libre sin reaccionar, de las señales a los desplazamientos de 3.67ppm (singlete) y 3.63ppm (tripleto) (véase la Figura 2), asignadas a $-\text{CH}_2\text{-OH}$

del DHEOMC diol y $-\text{CH}_2\text{OH}$ terminal de la caprolactona respectivamente, se puede cuantificar que se obtiene una mezcla de un 66% mol para el polioliol disustituido y un 44% mol para el polioliol monosustituido según se muestra en la Figura 3. En la ampliación de la Figura 2 se muestran los protones relacionados con las unidades de caprolactona terminal y de la cumarina difuncional terminal.

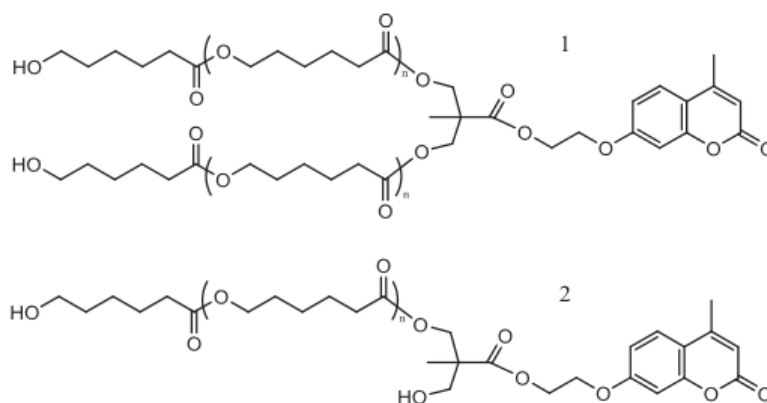


Figura 3. Estructura química de las especies disustituidas (1) y monosustituidas (2) de la policaprolactonadiol iniciada con cumarina diol

6.3 SÍNTESIS Y FOTORREACTIVIDAD DEL POLIURETANO

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se adicionaron 2.311 g (1.125 mmol) del polioliol de policaprolactona fotosensible sintetizado en el apartado anterior, junto con 0.189 g (1.124 mmol) de hexametileno diisocianato. Los dos productos se disolvieron en 5 mL de 1,2-dicloroetano. Se adicionaron también dos gotas de catalizador SnOct_2 y la disolución se calentó a 80 °C durante 3 horas con agitación magnética. Una vez transcurrido este periodo de tiempo, la solución polimérica resultante se vertió sobre un soporte de vidrio para llevar a cabo la eliminación del disolvente a temperatura ambiente durante 48 horas. A partir de este material, se realizaron filmes con diferente espesor.

De la síntesis expuesta se obtuvo un poliuretano de alto peso molecular con un porcentaje de cumarina diol de un 15.1% en peso, caracterizado por

GPC, obteniéndose unos valores de M_n de $22700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de M_w de $40700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Con el objeto de estudiar la fotorreversibilidad y la cinética de la reacción de irradiación de cumarina en el poliuretano sintetizado se realizó una película delgada de aproximadamente 2 micras de espesor sobre la pared externa de una cubeta de cuarzo. Por otro lado, para llevar a cabo el estudio de las propiedades mecánicas se realizaron películas de poliuretano de un espesor aproximado de 150 micras; para ello los filmes sintetizados previamente se redisolviaron en 1,2-dicloroetano y se vertieron sobre moldes de silicona. Las películas se secaron exhaustivamente a vacío para la eliminación completa del disolvente.

Las películas translúcidas formadas (ver Figura 4), fueron irradiadas con un conjunto de lámparas de 354 nm para producir la fotodimerización de la cumarina, y con un conjunto de lámparas de 254 nm para producir la reacción de fotoescisión. El perfil de irradiación de las lámparas y la elección de las lámparas de 354 nm para la fotodimerización se ha mostrado y explicado respectivamente en el capítulo anterior.



Figura 4. Fotografías del filme sin irradiar (izquierda) y de las probetas para los ensayos de pruebas mecánicas del filme irradiado a 354 nm (derecha). Los filmes irradiados a 354+254 nm y 354+254+354 nm mostraron la misma apariencia que el filme irradiado a 354 nm.

La fotorreversibilidad de los poliuretanos sintetizados se caracterizó en los filmes de espesores de 2 y 150 micras a través de la espectroscopía UV-Visible y Raman respectivamente. En la siguiente figura (Figura 5), se puede

observar la evolución del espectro UV durante los procesos de fotodimerización y de fotoescisión.

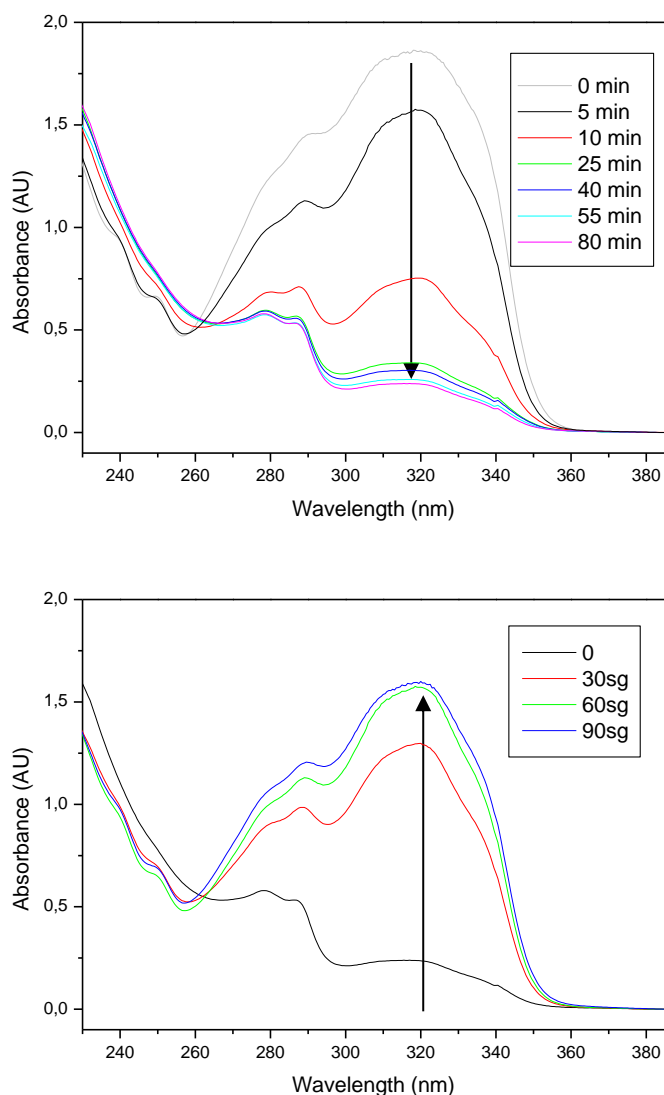


Figura 5. Evolución de los espectros UV durante las reacciones de fotodimerización (izquierda) y fotoescisión (derecha) del poliuretano

En el proceso de fotodimerización, la banda de absorción con máximo a una longitud de onda de 319 nm, relacionada con el sistema π conjugado, decrece debido a la desaparición del doble enlace de la cumarina con la formación del ciclobutano a través de una reacción de cicloadición [2+2] (parte

izquierda de la figura), mientras que en el caso de la fotoescisión (parte de derecha de la figura), se forma el doble enlace de la cumarina y la absorbancia de la banda relacionada con la cumarina a 319 nm crece de nuevo.

Para determinar la fotorreversibilidad del proceso se repitieron varios ciclos de fotodimerización y fotoescisión al tiempo óptimo calculado en el primer ciclo de irradiación (80 min para la fotodimerización y 90 s para la fotoescisión). En la Figura 6 se muestran los ciclos de irradiación a los que se sometió al poliuretano, en los que se puede observar histéresis. Como en el caso de los poliuretanos ramificados descritos en el capítulo anterior, tanto la fotodimerización como la fotoescisión perdieron eficiencia a medida que se aumentaban los ciclos de irradiación, al igual que otros autores han observado con anterioridad, y que atribuyeron al equilibrio entre fracciones dimerizadas y fotoescindidas. [7-10] También, se pudo apreciar que la bajada en el rendimiento de las irradiaciones es más notoria en la reacción de fotoescisión, al igual que otros autores han comentado con anterioridad. [8]

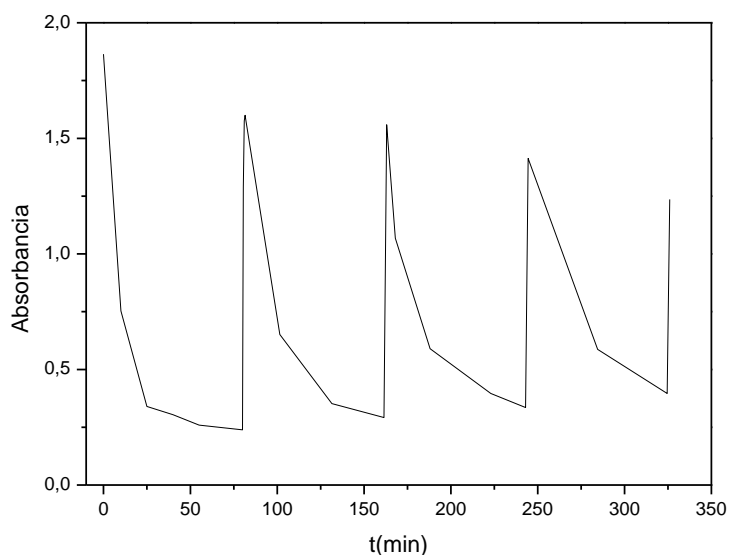


Figura 6. Reacciones de fotodimerización y fotoescisión en varios ciclos de irradiación para el poliuretano

En los filmes de 150 micras no se pudo medir la conversión mediante espectroscopía UV-Visible debido a la saturación de la banda, por lo que se utilizó la espectroscopía Raman [11] como se hizo en el capítulo anterior para los poliuretanos ramificados. En la figura 7 se muestra el espectro Raman antes y después de la irradiación a 354 nm.

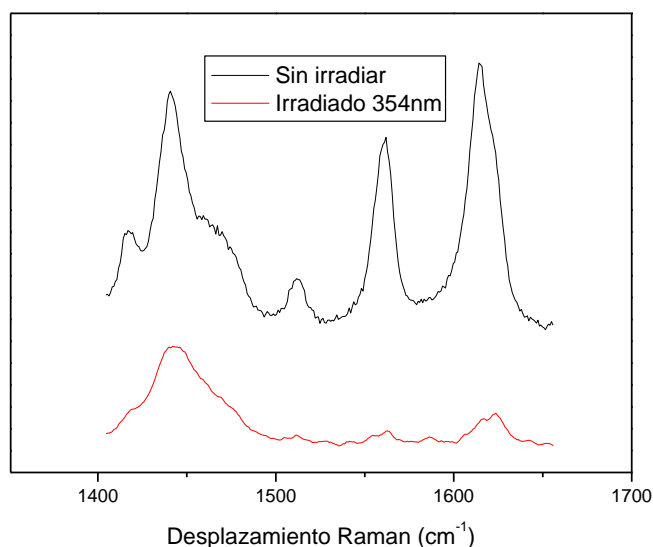


Figura 7. Espectros Raman del filme grueso sin irradiar (arriba) e irradiado a 354 nm durante 220 minutos (abajo)

Para llevar a cabo la cuantificación del porcentaje tanto de la fotodimerización como de la fotoescisión se utilizó la relación de los siguientes picos: se eligió un pico de referencia a 1442 cm^{-1} , característico de los grupos metilenos y el pico a 1617 cm^{-1} el cual denota la presencia del doble enlace. Estos mismos picos aparecían en los espectros Raman de los poliuretanos ramificados del capítulo anterior. Tras 220 minutos de irradiación a 354 nm se consiguió un porcentaje de dimerización en torno al 75%, y en el caso de la fotoescisión a 254 nm, tras la irradiación durante 7 min, la conversión de la dimerización cayó a un 26%, es decir, se alcanzó un 66% de eficacia en la fotoescisión teniendo en cuenta la conversión inicial de la fotodimerización. Tras

esta irradiación, se volvió a irradiar a 354 nm lográndose un porcentaje de un 74% de dimerización, prácticamente el valor alcanzado en la primera dimerización.

6.4 ENTRECruzAMIENTO Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL POLIURETANO

El material no irradiado resultó soluble en disolventes comunes tales como cloroformo, tetrahidrofurano o tolueno, mientras que en el caso de los polímeros irradiados se producía hinchamiento de los mismos, mostrando el entrecruzamiento producido tras la irradiación de la cumarina. La densidad relativa de entrecruzamiento se estimó empleando resonancia magnética nuclear de doble coherencia cuántica de bajo campo. Esta técnica es una herramienta de gran utilidad para llevar a cabo la determinación de la estructura local de una red elastomérica en términos de defectos inelásticos de red, densidad de entrecruzamiento y distribución espacial de los entrecruzamientos. [12]

El parámetro observable en RMN es el acoplamiento dipolar residual. En polímeros lineales y en ausencia de constricciones topológicas, los movimientos segmentales rápidos de las cadenas son isotrópicos por lo que la constante de acoplamiento dipolar es nula. La presencia de restricciones topológicas como por ejemplo los entrecruzamientos o los entrelazamientos produce una cierta anisotropía en el movimiento de las cadenas. Estas restricciones son las causantes de la existencia de acoplamientos dipolares residuales, D_{res} .

Para medir dicho acoplamiento tenemos una herramienta que es el experimento de doble coherencia cuántica (DQ), que nos da dos intensidades: una de referencia (I_{ref}), y otra de doble cuanto (I_{DQ}) (Figura 8-A), teniendo en ambos casos información estructural y dinámica. [12]

I_{DQ} es una intensidad creciente debido a que contiene la información de la mitad de los órdenes cuánticos excitados que provienen de los segmentos acoplados dipolarmente (segmentos elásticamente activos pertenecientes a la

red). A tiempos de excitación mayores se observa el decaimiento de dicha señal debido a factores dinámicos. I_{ref} contiene la información de la otra mitad de los órdenes cuánticos excitados (relacionados con los segmentos de cadena acoplados dipolarmente) y de los segmentos no acoplados dipolarmente, que se relacionan con los defectos de la red elásticamente no activos (cadenas colgantes o lazos que poseen un movimiento isotrópico).

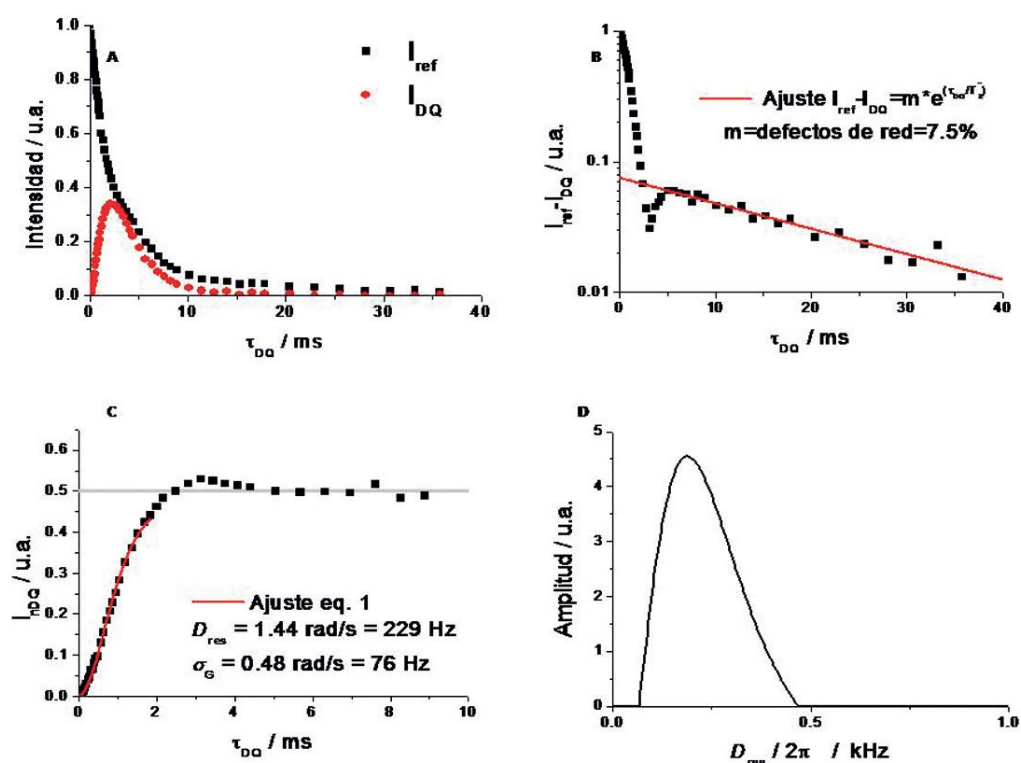


Figura 8. Variación de la intensidad de referencia (I_{ref}) y de doble coherencia cuántica (I_{DQ}) en un experimento de 1H DQ-RMN, (A). El primer paso para la normalización de I_{DQ} es la identificación y sustracción de los segmentos de cadena no acoplados dipolarmente, es decir, los defectos de red, (B). La intensidad de doble coherencia cuántica normalizada (I_{DQ}) es una función creciente que alcanza un plateau a valores de 0.5, demostrando la autoconsistencia del análisis, (C). Esta función depende únicamente de la estructura de la red de entrecruzamientos, por lo que es utilizada para obtener cuantitativamente la constante de acoplamiento dipolar D_{res} . Para un análisis más completo de la distribución de los acoplamientos dipolares (directamente relacionados con la distribución de los entrecruzamientos) es necesario un análisis por inversión numérica basado en un proceso de regularización, (D).

Para el estudio del entrecruzamiento de las redes es necesario obtener la información estructural, y eliminar la dinámica (dada por la estructura y

concentración de defectos en estas redes, tales como cadenas pendientes conectadas a la red por un solo extremo, esto es, terminales de cadena), pues ésta no da información alguna sobre la estructura y distribución de pesos moleculares entre nudos del poliuretano. La separación de la información estructural y dinámica requiere del proceso de normalización, por el que se identifican y se sustraen todos aquellos segmentos no acoplados dipolarmente.

La intensidad de DQ normalizada, I_{nDQ} , no es más que el cociente de I_{DQ} entre la intensidad total de todos los segmentos acoplados, $I_{\Sigma MQ}$:

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}}$$

Para obtener $I_{\Sigma MQ}$ debemos sumar la intensidad de los segmentos acoplados, la cual se encuentra repartida entre las dos componentes obtenidas experimentalmente, I_{DQ} e I_{ref} , y restar la intensidad de los segmentos no acoplados dipolarmente. La fracción de polímero no acoplada, la cual está relacionada con los defectos de la red, como son terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos, etc. se relajan exponencialmente de una forma mucho más lenta que los segmentos acoplados que conforman la red y por ello es fácilmente reconocible. La identificación de esta fracción se lleva a cabo a través de la representación de $I_{ref} - I_{DQ}$ (Figura 8-B). La parte final de la curva generada se ajusta a una exponencial, que representa la fracción de defectos de la intensidad total. Una vez obtenida la fracción de defectos ya se puede calcular $I_{\Sigma MQ}$:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - m e^{\frac{-\tau_{DQ}}{T_2^*}}$$

donde m es la fracción de defectos no acoplados dipolarmente y T_2^* su tiempo de relajación característico. De esta forma ya podemos obtener I_{nDQ} que es una curva creciente, totalmente independiente de los movimientos segmentales (dinámica segmental) y que depende exclusivamente de la constante de

acoplamiento dipolar, la cual se relaciona directamente con la estructura de la red de entrecruzamientos (Figura 8-C).

I_{nDQ} alcanza un *plateau* constante a valores de 0.5, indicando la equitativa proporcionalidad de los órdenes cuánticos entre I_{DQ} e I_{ref} , y probando la autoconsistencia del método de análisis.

Para evaluar las interacciones dipolares así como su distribución (relacionado por tanto con la distribución de la densidad de entrecruzamientos), es posible ajustar I_{nDQ} asumiendo una distribución Gaussiana de acoplamientos dipolares:

$$I_{nDQ} = \frac{1}{2} \times \left[1 - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5}D_{res}\tau_{DQ}^2}{1 + \frac{4}{5}\sigma_G\tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_G^2}} \right]$$

donde D_{res} y σ_G son la constante de acoplamiento residual media y su desviación estándar, respectivamente. En aquellos casos en los que el efecto de la distribución de acoplamientos dipolares sea más acusado, es decir, aquellas muestras que poseen una distribución demasiado ancha (heterogénea) o no presentan una distribución Gaussiana (por ejemplo muestras en las que se forman inhomogeneidades y por tanto aparecen distribuciones bimodales), es recomendable obtener información sobre la distribución real de los entrecruzamientos (o su equivalente en RMN, los acoplamientos dipolares) a través de un proceso de inversión numérica (Figura 8-D). [13]

El valor de D_{res} es inversamente proporcional al peso molecular entre nudos (M_c) y directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento. Al comparar polímeros con igual estructura química, las diferencias en las distribuciones de D_{res} es debida a la distribución entre los entrecruzamientos, es decir a la estructura de la red.

En la Figura 9 se muestran las curvas de I_{DQ} y de I_{ref} , obtenidas en los experimentos para el polímero sin irradiar y para los materiales irradiados. La temperatura de trabajo fue de 80 °C por las siguientes razones:

- Esta temperatura está por encima de la temperatura de transición vítrea, con lo que se consigue promediar las configuraciones segmentales accesibles a la escala de tiempos del RMN, lo cual se requiere para una estimación adecuada de la orientación promedio residual, causada por la presencia de restricciones en la red.
- El polímero es completamente amorfo y las restricciones al movimiento de las cadenas poliméricas debidas a los enlaces de hidrógeno entre los grupos uretano quedan minimizadas, y por ello el parámetro del orden dinámico local medido por RMN a esta temperatura se relacionaría principalmente con las restricciones impuestas por los entrecruzamientos y los entrelazamientos debidos a la cumarina.
- A esta temperatura el material está muy por debajo de su temperatura de descomposición, por lo que la red polimérica permanecerá invariable durante el tiempo de realización del experimento, aproximadamente una hora.

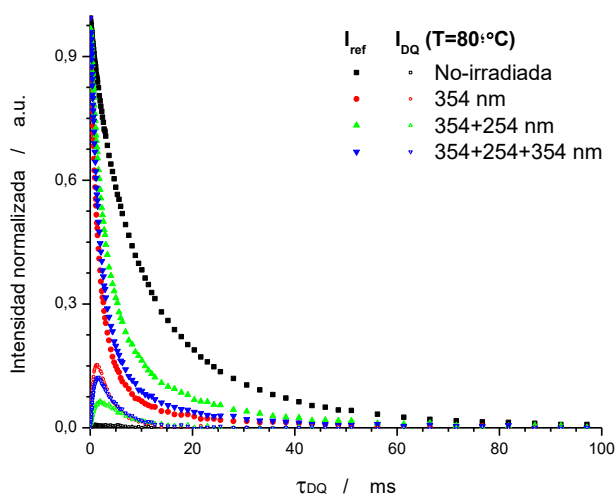


Figura 9. Curvas de la intensidad de referencia (I_{ref}) y de la intensidad de doble cuanto (I_{DQ}) del polímero no irradiado y de los materiales irradiados

En la Figura 10 se puede ver una ampliación de las curvas de I_{DQ} donde se observa que para el polímero sin irradiar, completamente lineal, es prácticamente nula, que es mayor para el polímero irradiado a 354 nm, decrece tras irradiar a 254 nm, y vuelve a crecer tras re-irradiar a 354 nm, sin llegar a la intensidad alcanzada en la primera irradiación.

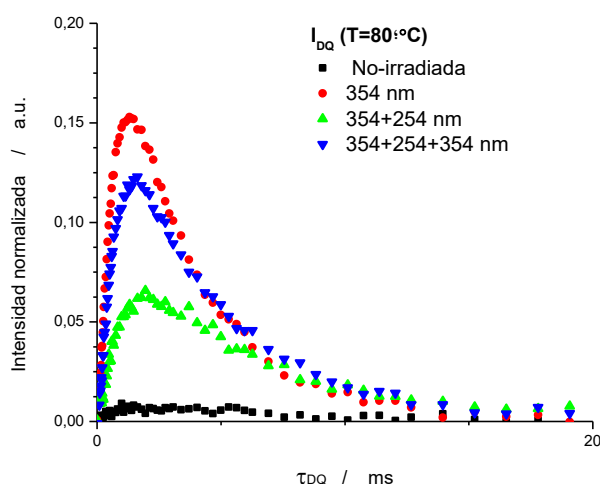


Figura 10. Curvas para la intensidad de doble cuanto (I_{DQ}) del polímero no irradiado y de los materiales irradiados

Tras cuantificar la fracción de defectos, se calculó la intensidad de doble cuanto normalizada, I_{nDQ} . En la figura 11 se presenta la curva de I_{nDQ} para el polímero no irradiado y para el polímero irradiado a 354+254+354 nm. Con objeto de ilustrar la diferencia entre eliminar o no los defectos, se representa también la curva del polímero irradiado sin que se haya realizado previamente la sustracción de defectos, en la que se ve que la intensidad sigue creciendo con el tiempo de relajación sin llegar a un *plateau*.

A pesar de realizar el proceso de normalización de acuerdo con los procedimientos habituales no se consiguió durante el análisis que el valor de I_{nDQ} en el *plateau* llegase a 0.5, con lo que no se pudo calcular D_{res} . Ese fenómeno podría atribuirse a la presencia de segmentos poliméricos elásticamente no activos (defectos) que presenten un comportamiento similar a los segmentos de red acoplados dipolarmente, y al no ser diferenciables no es posible identificarse apropiadamente y sustraerse su contribución en los cálculos.

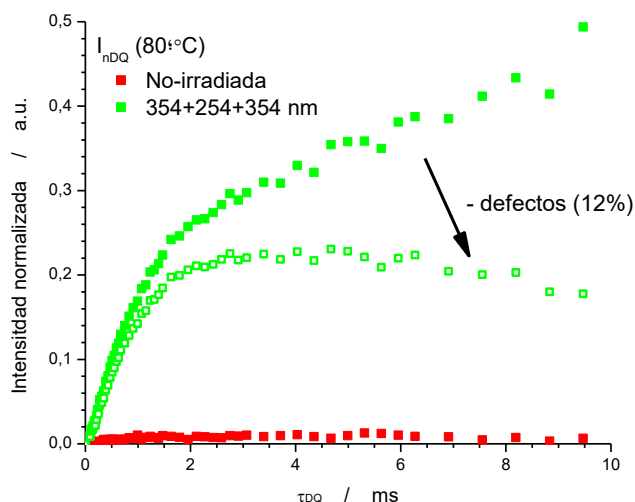


Figura 11. Curvas para la intensidad de doble cuanto normalizada (I_{nDQ}) del polímero no irradiado y del polímero irradiado a 354+254+354 nm sin sustraer los defectos y después de sustraer los defectos

Aun así, se pudieron hacer cálculos semicuantitativos de la densidad de entrecruzamiento en los materiales irradiados. En la figura 12 se muestran las intensidades de doble cuanto normalizadas (I_{nDQ}) en función del tiempo de evolución de doble cuanto (τ_{DQ}). La intensidad de la muestra no irradiada cercana a cero está relacionada con los segmentos de polímero no acoplados y móviles isotrópicamente debidos a la ausencia de entrecruzamientos en la muestra. Por el contrario, la densidad de entrecruzamiento más elevada fue para el material irradiado a 354 nm (1^{er} ciclo de irradiación) de acuerdo a la máxima intensidad alcanzada para esta muestra. La densidad de entrecruzamiento relativa se calculó a partir del valor de I_{nDQ} a un $\tau_{DQ}=2.75$ ms (tiempo al cual el valor de I_{nDQ} ha alcanzado un *plateau*), tomando como referencia del 100% del valor alcanzado del material irradiado por primera vez a 354 nm.

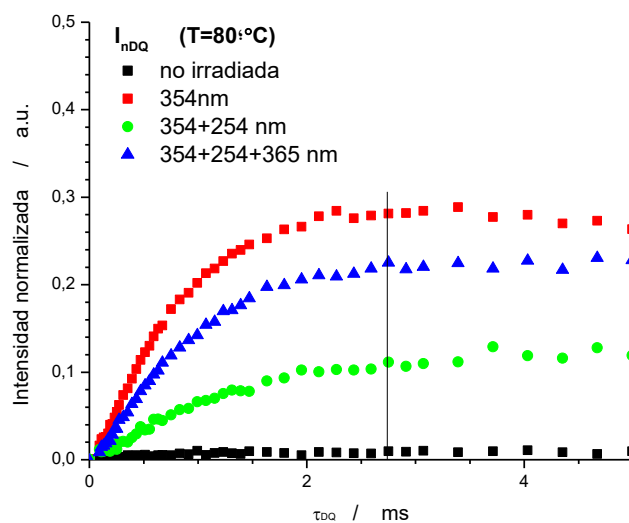


Figura 12. Intensidad de doble cuanto normalizada (I_{ndQ}) frente al tiempo de evolución de doble cuanto (τ_{DQ}) tras sustraer la contribución de los defectos no acoplados de la red para el polímero no irradiado y para los materiales irradiados.

Quando se comparan los resultados obtenidos tras medir la conversión de la fotodimerización mediante Raman y el entrecruzamiento relativo cuantificado a través de RMN-DQ se observa que ambas técnicas proporcionan información complementaria sin una equivalencia directa entre ellas. Por ejemplo, los valores obtenidos para la muestra irradiada a 354+254 nm fueron comparables (35% de conversión mediante Raman, tomando el valor de la señal tras irradiar a 354 nm como el 100%, vs 37.5% de densidad relativa de entrecruzamiento mediante RMN-DQ); pero para la muestra irradiada a 354+254+354 nm la fotodimerización alcanzó un valor del 99% respecto a la muestra irradiada a 354 nm, y la conversión analizada por RMN-DQ llegó hasta un 79.4%, un 20% menos. Las medidas Raman cuantifican la reacción fotoquímica de las unidades de cumarina, mientras que el ensayo de RMN-DQ es sensible a la variación asociada en la red polimérica. La discordancia entre estos valores debe estar fundamentalmente relacionada con la formación de defectos inelásticos en las redes y de entrelazamientos.

El proceso de fotodimerización forma entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas, pero la red creada posee bastantes defectos que se revelan mediante RMN. El material después de la fotodimerización está compuesto de segmentos poliméricos elásticamente activos (acoplados dipolarmente) entre las restricciones (con independencia de su naturaleza) y defectos de red inelásticos (no acoplados). En la Figura 13 se muestra una representación esquemática de la red formada. Los defectos de la red se componen principalmente de segmentos de polímero que no se encuentran entre los puntos de reticulación y, por tanto, tienen movimientos isotrópicos, como por ejemplo cadenas colgantes, extremos de la cadena, bucles o cadenas no entrecruzadas (ver elipses y línea gruesa en la Figura 13). Estos segmentos no acoplados están claramente identificados por una cola de relajación más lenta en el RMN y no contribuyen a la fracción dipolar acoplada elásticamente y activa del material que es el responsable de la curva de acumulación I_{nDQ} que se mostró en la Figura 12. La fracción de defectos no acoplados (medida por RMN) disminuyeron con el aumento en la densidad de reticulación, como ya se ha demostrado en los materiales elastoméricos. [12] Esta disminución también se ha encontrado para estos poliuretanos, como se muestra en la Tabla 1; la cantidad calculada de defectos es similar para el materiales irradiados a 354 nm y significativamente mayor para el material fotoescindido a 254 nm.

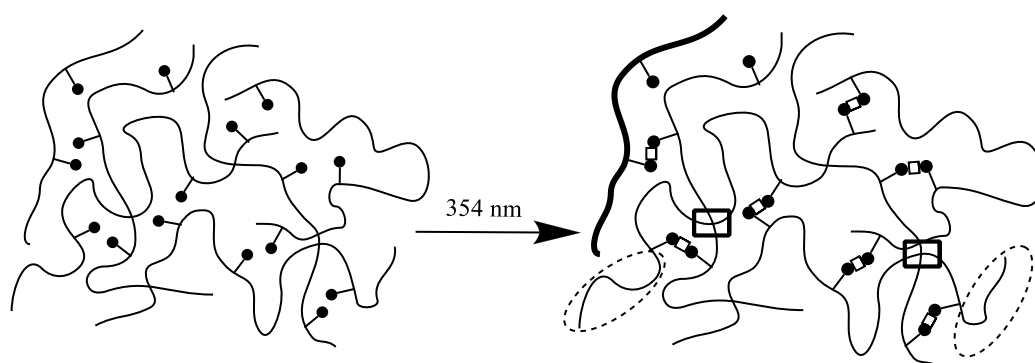


Figura 13. Representación de los defectos producidos en la red después de la fotodimerización de las unidades de cumarina (círculos negros). Los defectos de la red (elipses y línea gruesa) y los entrecruzamientos (cuadrados) están resaltados

La cumarina, a través de su dimerización, tiene la capacidad de formar puntos de reticulación de diferente funcionalidad, como se representa esquemáticamente en la figura 13. Idealmente, la estructura de red debería estar formada por entrecruzamientos tetrafuncionales (2 cadenas están unidas por cada par de unidades de cumarina reaccionadas), pero cuando una unidad de cumarina está unida a un extremo de la cadena, el punto de reticulación es ahora trifuncional, y la densidad de reticulación que se mide por medio de experimentos de RMN-DQ depende de la funcionalidad del entrecruzamiento. Cuando la densidad de entrecruzamiento relativa se calcula mediante RMN-DQ, sólo se tiene en cuenta la fracción de los segmentos elásticamente activos, mientras que cuando la conversión de unidades de cumarina se mide por Raman, se mide toda la cumarina reaccionada, ya produzcan entrecruzamiento o no, y ya tenga el punto de entrecruzamiento una funcionalidad u otra.

El otro factor principal que explica la diferencia en los resultados obtenidos mediante Raman y RMN-DQ es la contribución de los entrelazamientos. Los entrelazamientos de las cadenas del polímero (que principalmente dependerá del peso molecular de las cadenas poliméricas y su arquitectura) reducen fuertemente el espacio conformacional disponible para las cadenas de polímero, y por tanto se miden en los experimentos de NMR-DQ, añadiéndose al efecto de los entrecruzamientos covalentes producidos por las unidades de la cumarina. La conversión medida por Raman obviamente no tiene en cuenta los entrelazamientos físicos.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades térmicas y mecánicas de los filmes. En todos los materiales, los segmentos de PCL fueron capaces de cristalizar. Las temperaturas del máximo de la endoterma de fusión en el primer barrido de calentamiento fueron mayores para el polímero no irradiado y para el polímero fotoescindido (354+254 nm), como se ve en la Figura 14.

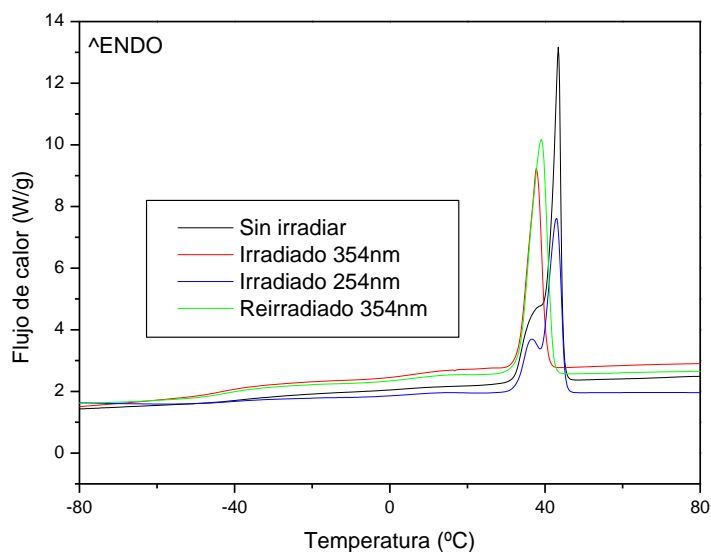


Figura 14. Curvas de DSC para el primer barrido. En negro, el polímero sin irradiar; en rojo, la muestra 354 nm; en azul, la muestra 354+254 nm; en verde, la muestra 354+254+354 nm

En estos materiales los cristales de PCL fueron más grandes debido a que también las restricciones eran menores. Por la misma razón, estos materiales cristalizaron mejor en el barrido de enfriamiento. Como se ve en la Figura 15, el polímero no irradiado presentó una exoterma de cristalización con un mínimo a $-6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el polímero fotoescindido presentó una exoterma más pequeña con el mínimo a menor temperatura, $-13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a las restricciones producidas por el entrecruzamiento remanente tras la irradiación. Los otros dos materiales, el irradiado a 354 nm (sometido a un único proceso de dimerización) y el poliuretano 354+254+354 nm (sometido a un ciclo de fotorreversibilidad y una reacción de fotodimerización adicional), no fueron capaces de cristalizar en el enfriamiento.

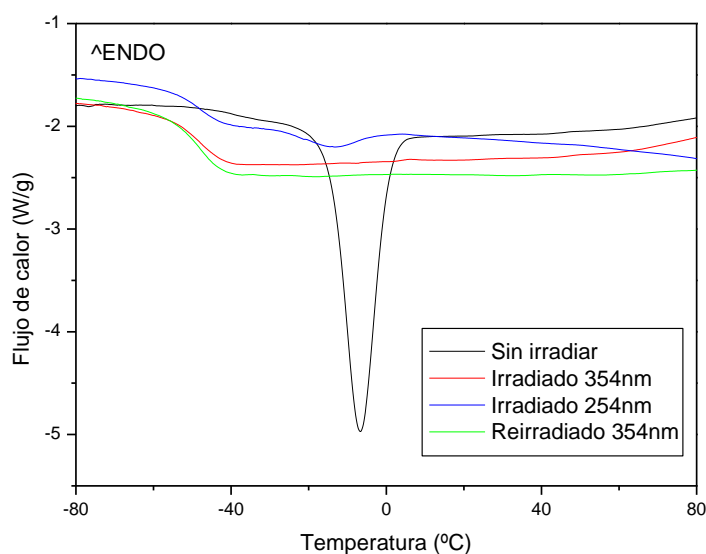


Figura 15. Curvas de DSC para el enfriamiento. En negro, el polímero sin irradiar; en rojo, la muestra 354 nm; en azul, la muestra 354+254 nm; en verde, la muestra 354+254+354 nm

En el segundo barrido de calentamiento, Figura 16, los materiales presentaron una Tg seguida de una exoterma de cristalización (muy pequeña para el polímero no irradiado) e inmediatamente una endoterma de fusión. Como se puede observar a partir de los datos de la Tabla 1, en el segundo barrido la cristalinidad se redujo del polímero no irradiado a los polímeros irradiados debido a las restricciones al movimiento de las cadenas producidas por los entrecruzamientos. Por lo tanto, después de la primera dimerización, la cristalización se redujo en un 70% (30% de cristalización respecto al polímero no irradiado); después de la fotoescisión, la cristalinidad aumentó a un 56.5% del valor del material no irradiado, mientras que en el segundo ciclo de fotodimerización la cristalización se ve reducida de nuevo a un valor de 45.6% respecto al valor del material no irradiado.

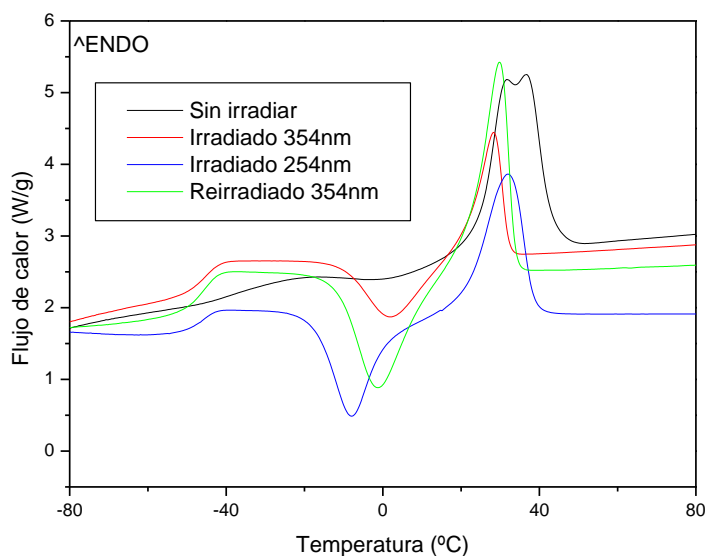


Figura 16. Curvas de DSC para el segundo barrido. En negro, el polímero sin irradiar; en rojo, la muestra 354 nm; en azul, la muestra 354+254 nm; en verde, la muestra 354+254+354 nm

La cristalinidad de los segmentos de PCL se calculó tomando 148.24 J/g como el valor para el calor de cristalización para una PCL pura de alto peso molecular 100% cristalina. [14] Después de la irradiación, la cristalinidad de la PCL se situó aproximadamente entre 10 y 20%. Respecto al peso total del polímero, la cristalinidad de los materiales irradiados fue muy baja, aproximadamente entre 9 y 16%, por lo tanto, los materiales irradiados presentaron una cristalinidad muy baja y esto se reflejó en las propiedades mecánicas como se discutirá más adelante.

Los puntos de fusión siguieron la misma tendencia, siendo mayor para el que poseía mayor cristalinidad. Los valores de los puntos fusión fueron muy inferiores a los valores encontrados para una PCL de alto peso molecular (se midieron en las mismas condiciones unos puntos de fusión entre 62 y 65 °C para PCLs con pesos moleculares entre 40000 y 80000 g·mol⁻¹), mostrando que los cristales de PCL formados eran más pequeños que para una PCL de alto peso molecular debido a que los segmentos de las cadenas de PCL eran más cortas

en los poliuretanos preparados en este trabajo. El valor de la Tg disminuyó desde -37.5 °C para el polímero no irradiado hasta una temperatura de alrededor de -47 °C para los polímeros irradiados, como consecuencia de la disminución de las restricciones de cadena causada por la disminución de la cristalinidad. Aunque los polímeros irradiados alcanzaron una diferente cristalinidad en el segundo barrido de calentamiento, los valores de Tg medidos fueron similares puesto que prácticamente todo el material era amorfo después del enfriamiento del material, y cristalizó al calentar por encima de la Tg.

Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas del poliuretano no-irradiado y de los poliuretanos irradiados.

Muestra	Conv. * (%)	Entrec. (%)	Defec. c. (%)	Tg (°C)	Mp (°C)	ΔH (J/g)	Crist. ** (%)	σ_u (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
No irradiada	-	0	-	-37.5	36.6	42.1	36.7 (28.4)	1.9±0.3	2.1±0.3	146±9
354nm	75 (100%)	100	13.2	-46.9	28.3	12.6	11.0 (8.5)	>6.7	>430	27±8
354+254nm	26 (35%)	37.5	33.8	-46.6	32	23.8	20.8 (16.1)	>5.7	>430	63±12
354+254+354nm	74 (99%)	79.4	12.5	-46.8	29.7	19.2	16.7 (12.9)	>7.5	>510	48±14

* Conversión de la foto-dimerización. Entre paréntesis, el porcentaje de conversión en la fotodimerización tomando como 100% el valor para la muestra 354 nm

** Porcentaje de cristalinidad de los segmentos de PCL. Entre paréntesis, porcentaje de cristalinidad del material

Para evaluar las propiedades mecánicas de estas muestras se emplearon probetas rectangulares de aproximadamente 3.8 mm de anchura y 30 mm de longitud cortadas directamente de los filmes. La velocidad de separación de las mordazas fue de 5 mm min⁻¹ y el alargamiento se calculó respecto a la distancia inicial de separación de las mordazas de 15 mm. El material no irradiado resultó ser blando y presentó unas propiedades mecánicas muy bajas. El entrecruzamiento debido a la fotodimerización produjo materiales elastoméricos tenaces (ver Figura 17), los cuales recuperaron su forma inicial casi completamente después de realizar el ensayo mecánico. Cuando se

ensayaron los materiales irradiados, las muestras siempre escaparon de las mordazas antes de la ruptura. Los resultados de los materiales irradiados que se muestran la tabla 1, son la media de los valores de resistencia a la tracción y del alargamiento alcanzados antes de escapar de las mordazas. Cuando se analizó el módulo, quedó claro que la cristalinidad era el factor principal que influía, mucho más alta para el material no irradiado. Para los materiales irradiados, cuanto más alta era la cristalinidad, mayor fue el módulo.

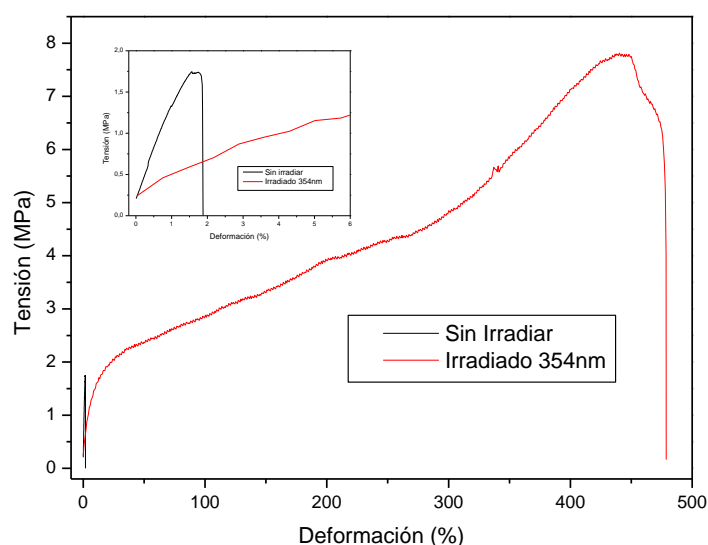


Figura 17. Curvas tensión-deformación para el polímero sin irradiar (línea roja gruesa) y para la muestra fotodimerizada a 354 nm (línea azul delgada). En el gráfico insertado se muestra una ampliación de la curva para el polímero sin irradiar.

Cuando se compararon las propiedades mecánicas con las de materiales similares basados en polietilenglicol (PEG) de $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de peso molecular, diisocianato de isoforona y un diol basado en cumarina, [1] quedó claro que el material diseñado en este estudio alcanzó mejores propiedades mecánicas. Los materiales fotodimerizados basados en PEG, con un 8 y un 18% en peso de diol basado en cumarina (que se encontraba en los segmentos duros, como extendedor de cadena), alcanzaron una tensión y una deformación máximas de 1.2 MPa y 65% y 3.6 MPa y 240%, respectivamente. El material fotodimerizado en este estudio (354 nm enTabla 1), con un 15% en peso de cumarina diol, prácticamente duplicó los valores en comparación con los

materiales basados en PEG. Por lo tanto, el uso de PCL en lugar de PEG como segmento blando y la inclusión de las unidades de cumarina en los segmentos blandos produjo materiales con unas propiedades mecánicas superiores.

Materiales similares con cadenas lineales basadas en silicona y grupos de cumarina colgantes resultaron complicados de comparar. [15] En ese trabajo, los valores de la tensión a rotura de los materiales fotodimerizados (entrecruzados) se encontraron entre 50 y 200 MPa, los cuales eran completamente erróneos. Para una muestra comercial empleada como referencia, se encontró un valor de tensión a rotura de aproximadamente 350 MPa. El suministrador de esa muestra de referencia, en su hoja técnica, proporciona un valor de 6.7 MPa. Si corregimos los valores dados en ese artículo para los materiales entrecruzados usando el valor de 6.7 MPa para el material de referencia, entonces los valores corregidos están ahora entre aproximadamente 1 y 3.8 MPa, el valor de 3.8 MPa correspondiendo al material con el contenido de cumarina más alto, un 14% en peso, que es similar al 15.1% del poliuretano estudiado en este capítulo de la Tesis. El poliuretano descrito en este capítulo alcanzó un valor de más de 6.7 MPa, y por tanto sus propiedades mecánicas fueron sustancialmente mejores.

La comparación de las propiedades con las de los poliuretanos ramificados descritos en el capítulo anterior basados en PEG [11] y en PCL [16] (sintetizados en esta Tesis), es favorable a los materiales descritos en este capítulo, con un valor máximo de 2.25 MPa para el material entrecruzado basado en PEG con un 20% en peso de cumarina y un valor máximo de 5.4 MPa para el material entrecruzado basado en PCL con un 10% en peso de cumarina.

6.5 AUTORREPARACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO

La capacidad de autorreparación, al igual que en el capítulo anterior, se midió por microscopía confocal. En primer lugar, se realizó la agresión por indentación, utilizando para ello la punta de 0.75 mm de diámetro del equipo Erichsen 318 y la máquina de ensayos mecánicos. La fuerza de indentación fue

de 5 N mantenida durante 5 segundos. La profundidad de la indentación se caracterizó en el microscopio confocal (Figura 18).

Para realizar el presente experimento, se preparó un recubrimiento de 30 μm , que se irradió a 354 nm. Luego se procedió a la indentación del recubrimiento mediante la punta de 0.75 mm y la máquina de ensayos mecánicos. Tras la indentación, se procedió a la irradiación del recubrimiento a 254 nm para dar lugar a la fotoescisión de los dímeros y posteriormente, una re-irradiación a 354 nm para dar de nuevo la fotodimerización del recubrimiento, y se evaluó la autorreparación del mismo. A través de la espectroscopia de Raman, se cuantificó la conversión de fotodimerización y fotoescisión en cada uno de los momentos de irradiado. En la primera irradiación a 354 nm, la conversión de la fotodimerización fue del 80%, mientras que en el caso de la fotoescisión la conversión máxima alcanzada fue 70%. Por último, en el caso de la re-irradiación a 354 nm, la conversión de fotodimerización fue del 78%.

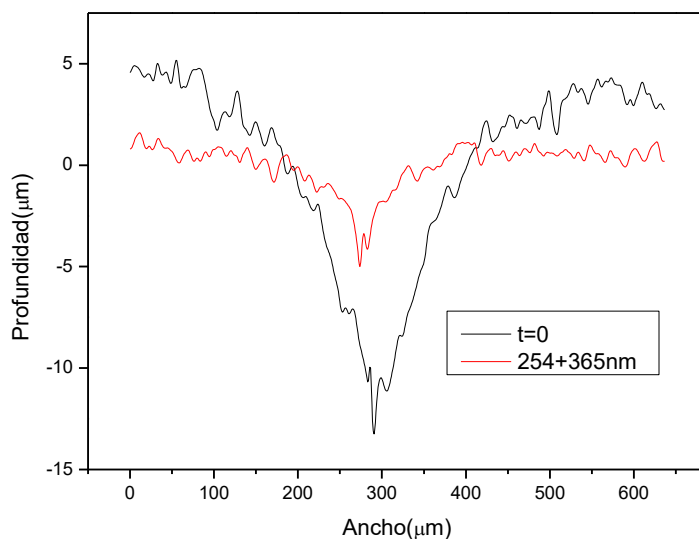


Figura 18. Perfil de la indentación realizada a $t=0$ en el material irradiado a 354nm y tras la irradiación posterior a 254 y a 354 nm

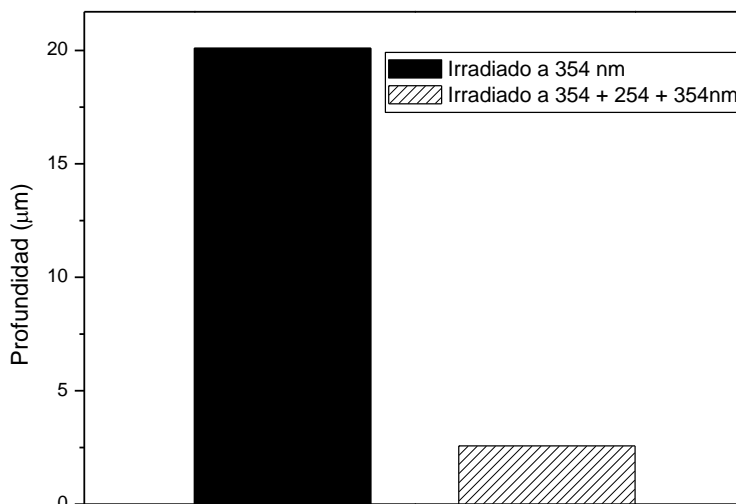


Figura 19. Profundidad de la indentación realizada a $t=0$ y tras la irradiación a 254 y 354nm

Los resultados de la autorreparación del mismo, se muestran a continuación (Figura 19). La columna de la izquierda muestra la profundidad de la indentación en el polímero, y la columna de la derecha muestra la profundidad del recubrimiento después de haber sido irradiado a 254 nm y luego a 354 nm en el tiempo óptimo (cuantificado mediante la espectroscopia Raman).

Las dos figuras (18 y 19) muestran la autorreparación del recubrimiento, siendo su porcentaje de recuperación en torno al 85%. Hay que señalar que el fotorreactor donde se realizó la irradiación alcanzaba una temperatura de 60 °C, por lo que con el fin de saber el efecto de la temperatura con la autorreparación del recubrimiento, se procedió a calentar dicho recubrimiento a 60 °C en una estufa. En esta formulación se consiguió una recuperación del 50%. Es por ello por lo que se puede afirmar que en este caso la autorreparación de este tipo de polímero interviene tanto la fotosensibilidad como la acción de la temperatura.

6.6 CONCLUSIONES

Se diseñó un nuevo monómero de cumarina diol y se incorporó en la cadena de una policaprolactona diol para la preparación de un poliuretano lineal con el grupo cumarina dentro del segmento blando. La eficacia de la fotoreacción de la cumarina para dar un dímero y de la fotoescisión para restituir los grupos cumarina se perdió al aumentar los ciclos de fotodimerización/fotoescisión, de forma más significativa en la fotoescisión. La fotodimerización produjo un material entrecruzado como demostró su insolubilidad y los resultados de RMN de campo bajo. Se demostró que no hay una equivalencia directa entre la conversión de la reacción de fotodimerización medida por Raman y la densidad de entrecruzamiento medida por RMN de campo bajo, debido principalmente a la existencia de defectos y de entrelazamientos en la red formada. La cristalización de los segmentos de policaprolactona se redujo drásticamente tras la irradiación a 354 nm debido a las restricciones impuestas por el entrecruzamiento.

La fotodimerización transformó el poliuretano lineal blando y débil inicial en un material entrecruzado elastomérico tenaz. La cristalización de la policaprolactona en los materiales irradiados fue muy baja y sólo influyó el valor del módulo.

Las propiedades mecánicas de los materiales irradiados fueron superiores a las de materiales similares descritos en la literatura.

Las medidas de autorreparación mostraron que estos materiales se pueden autorreparar en muy alto porcentaje, parcialmente debido al efecto de la temperatura y parcialmente debido al ciclo de rotura y reformación por irradiación de los dímeros de cumarina.

6.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* 53 (2012) 2691-2698.
- [2] R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, A. Gonzalez-Jimenez, J. L. Valentin, A. Marcos Fernandez, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 245–255.
- [3] V. Kapasi, *John Wiley & Sons* 21 (2002).
- [4] G. A. Abraham, A. Marcos Fernández, J. San Román, *J. Biomed. Mater. Res.* 76A (2006) 729–736.
- [5] A. Marcos Fernández, G. A. Abraham, J. L. Valentín, J. San Román, *Polymer* 47 (2006) 785–798.
- [6] J. E. Báez, A. Marcos Fernández, R. Lebrón Aguilar, A. Martínez Richa, *Polymer* 47 (2006) 8420-8429.
- [7] D. Kehrloesser, R. P. Baumann, H. C. Kim, N. Hampp, *Langmuir* 27 (2011) 4149–4155.
- [8] Y. Chen, C. Jean, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1759-1768.
- [9] J. S. Chung, H. S. Kim, K. H. K. Chae, *Polym. J.* 3 (1995) 12-18.
- [10] M. Nagata, Y. Yamamoto, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 915–921.
- [11] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373-18380.
- [12] J. L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M. A. Malmierca, L. González, W. Chassé, K. Saalwächter, *Macromolecules* 43 (2010) 4210–4222.
- [13] W. Chassé, J. López Valentín, G. D. Genesky, C. Cohen, K. Saalwächter, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 44907.

- [14] D. W. Van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Elsevier Science* (1990).
- [15] A. S. Fawcett, T. C. Hughes, L. Zepeda-Velazquez, M. A. Brook, *Macromolecules* 48 (2015) 6499-6507.
- [16] R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, L. Peponi, A. Marcos-Fernández, *Exp. Polym. Lett.* 10 (2016) 84-95.

Capítulo 7. Nuevos poliuretanos segmentados lineales a partir de cumarina diol

7.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se presentan nuevos poliuretanos fotorreactivos basados en cumarina dihidroxilada, en los que la cumarina se utiliza tanto como iniciador de la polimerización de la apertura de anillo de la ϵ -caprolactona, como extendedor de cadena y como la combinación de ambos para reaccionar con el diisocianato de isoforona (IPDI), policaprolactona diol de peso molecular 527 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PCL527) y 1,4-butanodiol (BD) para producir tres poliuretanos diferentes en los que el monómero de cumarina está dentro del segmento blando, dentro del segmento duro, o en ambos. Se evaluó la fotorreversibilidad por espectroscopia UV-Visible, las propiedades mecánicas y la evaluación de la autorreparación de estos poliuretanos.

7.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

A continuación se exponen los diferentes materiales que han sido sintetizados, los cuales se clasifican en los siguientes subapartados.

- Síntesis de modelos de segmento duro
- Síntesis de poliuretanos segmentados modelo
- Síntesis de poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor
- Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHMC
- Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHEOMC
- Síntesis de poliuretanos fotorreversibles con DHEOMC

7.2.1 Síntesis de modelos de segmento duro

Los modelos de segmento duro se prepararon a partir de la mezcla de diisocianatos IPDI y HDI con butanodiol como extendedor. Como ejemplo, se describe la reacción de síntesis del polímero (IPDI:HDI) (50:50)-BD (50:50 hace referencia a la proporción en moles de los diisocianatos). En un matraz de fondo redondo de 25 mL, se disolvieron 1.18 g (10.5 meq) de IPDI, 0.88 g (10.5 meq) de HDI y 0.88 g (20.0 meq) de BD en 10 mL de DMAc. Se añadieron dos gotas del catalizador SnOct₂ y se dejó reaccionando con agitación magnética a 80 °C durante 3 h, seguido de 24 h a temperatura ambiente.

La solución polimérica resultante se vertió sobre un molde de teflón y el disolvente se evaporó a temperatura ambiente durante 48 h. De la misma manera, se prepararon el resto de los modelos, que difirieron en la proporción de los isocianatos IPDI y HDI. En la siguiente tabla se muestran las cantidades empleadas para sintetizar los polímeros.

Tabla 1. Cantidades de los reactivos, en gramos, empleadas para la síntesis de los modelos de segmento duro

	IPDI	HDI	BD
(IPDI:HDI) (100:0)-BD	2.20	-	0.85
(IPDI:HDI) (90:10)-BD	2.07	0.19	0.89
(IPDI:HDI) (80:20)-BD	1.83	0.34	0.88
(IPDI:HDI) (70:30)-BD	1.61	0.53	0.89
(IPDI:HDI) (60:40)-BD	1.37	0.60	0.88
(IPDI:HDI) (50:50)-BD	1.18	0.88	0.88

7.2.2 Síntesis de poliuretanos segmentados modelo

Los poliuretanos segmentados modelo se prepararon a partir de policaprolactona diol de peso molecular $527 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, diisocianato IPDI y butanodiol como extendedor. También se preparó el modelo de PCL527 con IPDI sin extendedor.

La síntesis del poliuretano IPDI-PCL527 se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito para el polímero del capítulo anterior.

Tabla 2. Cantidades de los reactivos, en gramos, empleadas para la síntesis de los poliuretanos segmentados modelo

	IPDI	BD	PCL527
IPDI-BD	3.63	1.42	-
IPDI-PCL527	1.56	-	3.47
IPDI-(BD:PCL527)(25:75)	1.82	0.16	3.03
IPDI-(BD:PCL527)(50:50)	0.79	0.16	0.88
IPDI-(BD:PCL527)(75:25)	2.73	0.76	1.52

La síntesis de los poliuretanos segmentados se llevó a cabo usando siempre el mismo procedimiento experimental. Como ejemplo se detalla la síntesis del poliuretano modelo IPDI-(BD:PCL527) (25:75). En un matraz de fondo redondo de 25 mL se adicionaron 1.82 g (16.3 meq) de IPDI, junto con 0.16 g (3.6 meq) de BD y 3.03 g (11.4 meq) de PCL527. La mezcla de productos se disolvió en 20 mL de 1,2-dicloroetano. Se adicionaron también dos gotas de catalizador SnOct_2 y la disolución se calentó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas con agitación magnética. Una vez transcurrido este periodo de tiempo, la solución

polimérica resultante se vertió sobre un soporte de vidrio para llevar a cabo la eliminación del disolvente a temperatura ambiente durante 48 horas. A partir de este material, se realizaron filmes con diferente espesor, para su posterior caracterización.

7.2.3 Síntesis de poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor

Estos poliuretanos se prepararon empleando PCL527 como macroglicol, IPDI como diisocianato y una mezcla de BD y el diol de cumarina DHMC como extendedores. El peso total de DHMC en el poliuretano final fue de 5, 10 y 15% en peso. El porcentaje de segmento duro se varió mezclando el BD y la PCL527 en dos proporciones molares, 25:75 y 50:50.

En la tabla 3 se muestran las cantidades pesadas empleadas para llevar a cabo las diferentes síntesis.

Tabla 3. Cantidades de los reactivos, en gramos, empleadas para la síntesis de los poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor

Polímeros	IPDI	BD	PCL 527	DHMC
IPDI-(BD:PCL527)(25:75) 5%wt DHMC	1.83	0.16	2.76	0.25
IPDI-(BD:PCL527)(25:75) 10%wt DHMC	1.83	0.15	2.60	0.50
IPDI-(BD:PCL527)(25:75) 15%wt DHMC	1.88	0.13	2.18	0.75
IPDI-(BD:PCL527)(50:50) 5%wt DHMC	1.88	0.38	2.23	0.25
IPDI-(BD:PCL527)(50:50) 10%wt DHMC	2.13	0.38	2.07	0.50
IPDI-(BD:PCL527)(50:50) 15%wt DHMC	2.23	0.31	1.82	0.77

El procedimiento de síntesis fue el mismo que para los poliuretanos segmentados del epígrafe anterior. Los diferentes componentes se mezclaron en el matraz de reacción y se disolvieron en 20 mL de 1,2-dicloroetano. Se añadió el SnOct₂ y se mantuvo la mezcla de reacción en agitación durante 3 horas a 80 °C. Tras ese tiempo, la mezcla de reacción se vertió sobre un soporte de vidrio para llevar a cabo la eliminación del disolvente a temperatura ambiente durante 48 horas. A partir de este material, se realizaron filmes con diferente espesor, para su posterior caracterización.

7.2.4 Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHMC

La síntesis del diol de policaprolactona a partir de cumarina diol (DHMC), se realizó siguiendo el procedimiento general para la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona. [1] En un matraz redondo de 25 mL se introdujo ϵ -caprolactona (CL, 22.8 mmol, 2.6 g), DHMC (3.42 mmol, 1 g) y SnOct₂ (0.1% peso respecto al peso de monómero). La mezcla se calentó a 120 °C durante un periodo de 24 horas manteniendo agitación continua. Una vez finalizado este periodo de tiempo, se conectó una bomba de vacío (aproximadamente 100 mbar) durante 2 horas mientras la mezcla de reacción seguía a 120 °C para eliminar la ϵ -caprolactona sin reaccionar. Tras enfriar se obtuvo un sólido con un rendimiento casi cuantitativo. Las cantidades empleadas para la síntesis fueron para obtener una PCL con cumarina de aproximadamente 1000 g·mol⁻¹ (PCL1000) con objeto de que su cristalinidad fuese baja o nula.

La caracterización del producto obtenido se realizó mediante ¹H RMN. A continuación se muestra el espectro obtenido en la figura 1. En el espectro de protón del producto se identificaron las bandas relacionadas con la caprolactona polimerizada y con las unidades de cumarina. Sin embargo, las señales relacionadas con la cumarina presentaron una gran cantidad de señales de difícil asignación. Para determinar las distintas especies de la cumarina se realizó la síntesis de otras dos policaprolactonas usando DHMC como iniciador: una PCL con peso molecular aproximadamente 8000 g·mol⁻¹, y una PCL con peso molecular final aproximadamente 725 g·mol⁻¹. La primera (PCL8000) se

polimerizó en las mismas condiciones que la PCL de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y ajustando la cantidad de ϵ -CL para obtener un peso molecular de $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; y la segunda (PCL $80 \text{ }^\circ\text{C}$) se polimerizó ajustando la cantidad de ϵ -CL para obtener un peso molecular de $725 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y usando una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, con lo que la polimerización de la ϵ -CL será incompleta.

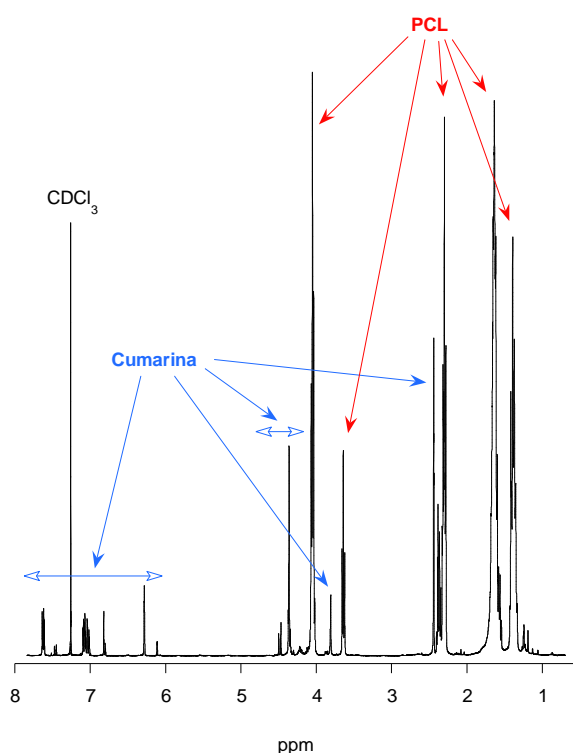
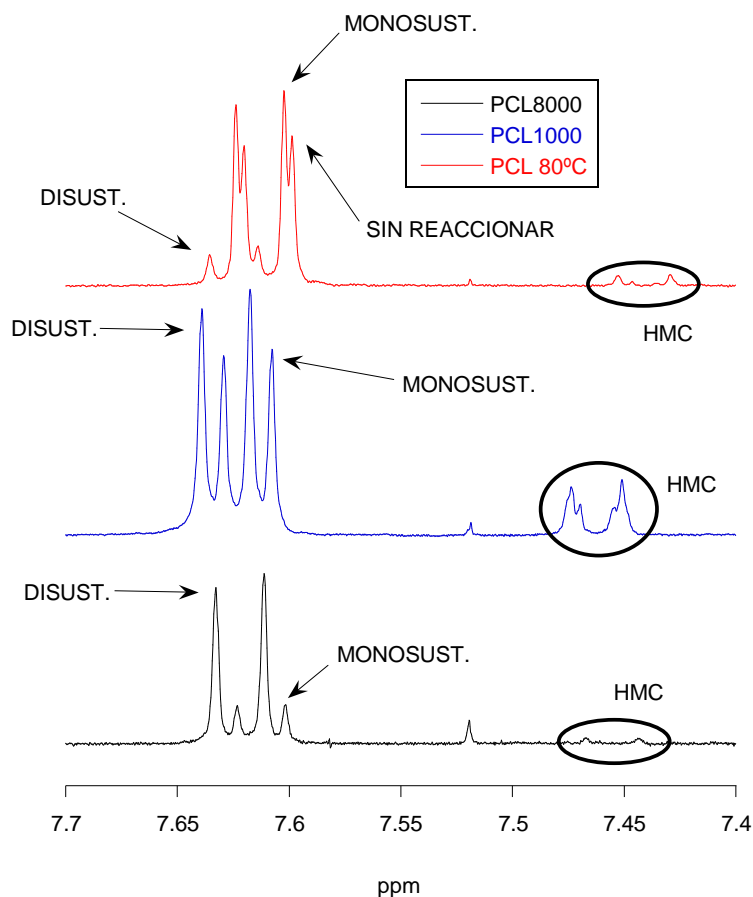
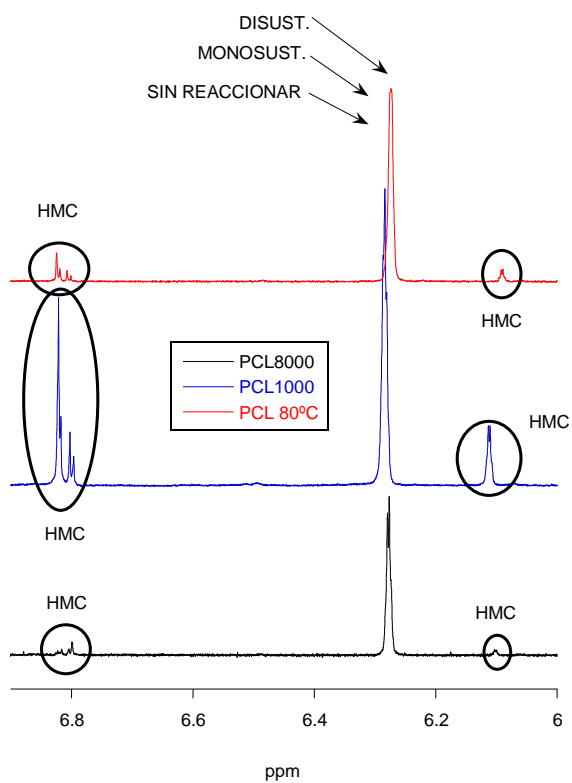
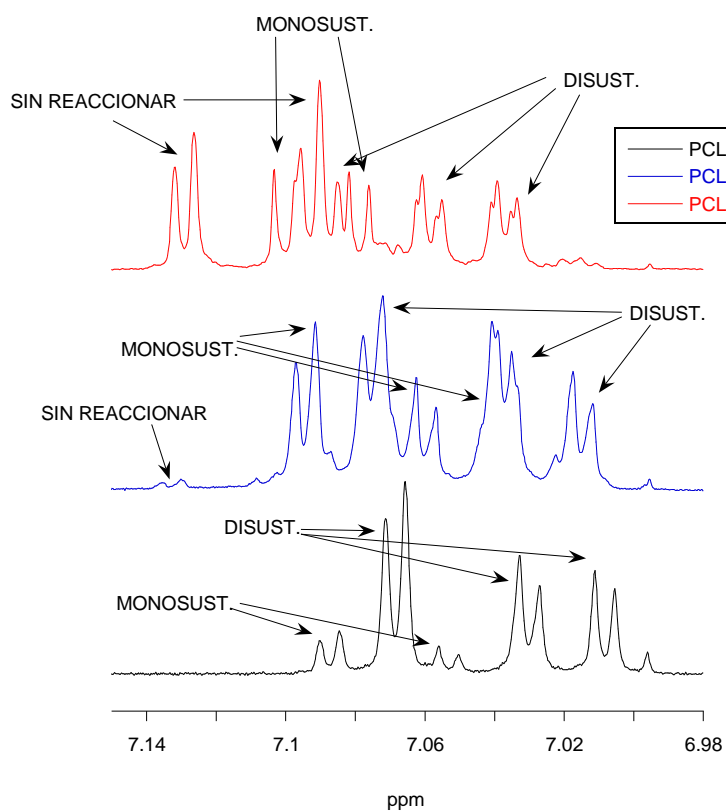


Figura 1. Espectro ^1H RMN del producto obtenido

Con la ayuda de los espectros de protón de esas otras dos policaprolactonas se pudieron asignar las señales correspondientes a las distintas especies. En la Figura 2 se presentan distintas ampliaciones de los espectros de las 3 policaprolactonas con las distintas asignaciones.

Como ya se indicó en el capítulo 6 para la PCL iniciada con cumarina, normalmente en la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -CL iniciada con dioles, se obtienen especies disustituidas, monosustituidas y monómero sin reaccionar, y a medida que el peso molecular final de la PCL diol aumenta, las cantidades relativas de las especies monosustituidas y del monómero sin reaccionar van disminuyendo. Para la PCL8000 es lógico pensar que la cantidad de monómero sin reaccionar sea muy pequeña, y que la especie más abundante sea la disustituida, con lo que las señales de la cumarina en la PCL8000 se asignaron, las más intensas a especies disustituidas, y las menos intensas a especies monosustituidas.





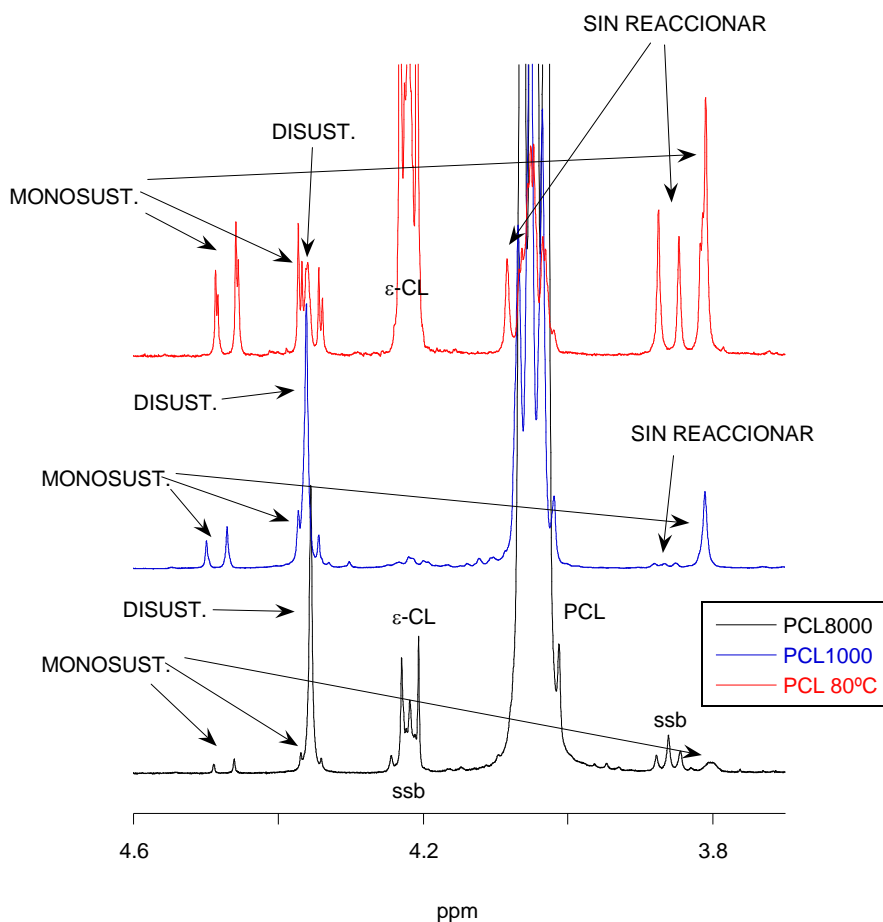


Figura 2. Ampliaciones de los espectros ^1H RMN de las policaprolactonas con las asignaciones propuestas para las señales de la cumarina (ssb = *spinning side bands*)

Del valor de las integrales se obtuvo un contenido molar relativo de 64% especies disustituidas y 26% de especies monosustituidas. Además se identificaron unas señales (rodeadas por un círculo negro en la Figura 2) cuya proporción de áreas relativa de 1:2:1 indica que son también especies de cumarina, y que se asignaron a HMC, y señales debidas a residuos de ϵ -CL. Partiendo de estas asignaciones, se pudieron identificar en los espectros de la PCL1000 y de la PCL 80 °C las señales correspondientes a las especies disustituidas, a las monosustituidas y al monómero sin reaccionar. También se encontraron en estas dos PCLs las señales correspondientes a HMC, significativamente intensas en la PCL1000, y para la PCL 80 °C señales de ϵ -CL

de gran intensidad por la polimerización incompleta. Para la PCL 80 °C la proporción molar de especies calculada a partir de los valores de las integrales fue de 9.9% : 51.9% : 38.2% para especies disustituidas, monosustituidas y monómero sin reaccionar respectivamente (sin tener en cuenta el HMC), que es lo esperado por el bajo grado de polimerización. Para la PCL1000, la proporción relativa de especies calculada fue de 53.9% : 30.3% : 1.2% : 14.6% para especies disustituidas, monosustituidas, monómero sin reaccionar y HMC respectivamente. Si no tenemos en cuenta la fracción de HMC (entonces las proporciones molares relativas de especies sería 63.1% : 35.5% : 1.4% para especies disustituidas, monosustituidas y monómero sin reaccionar respectivamente), se comprueba que para la PCL1000 apenas queda monómero sin reaccionar, y que la especie más abundante es la disustituida. Las proporciones relativas se comparan bien con las encontradas para una PCL1250 iniciada con dietilenglicol. [2]

Teniendo en cuenta los reactivos de partida y el mecanismo de la reacción por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona, se concluyó que el HMC debía provenir de una reacción de transesterificación entre los grupos hidroxilo de las moléculas de PCL en crecimiento y los grupos éster de la molécula de cumarina, según se muestra en la Figura 3. Mediante esa reacción de transesterificación se generaría el HMC, que al ser monofuncional limitaría el crecimiento de las cadenas al actuar como un terminador en la reacción posterior cuando se emplease el polioli en la reacción de síntesis de un poliuretano. Así mismo, se producirían especies de PCL trifuncionales (y si esas especies a su vez transesterificasen, darían lugar a especies de funcionalidad superior a 3), que en la posterior reacción de formación de un poliuretano darían lugar a polímeros ramificados y en último término, a conversión total, entrecruzados.

Por tanto, y debido a la formación de esas especies monofuncionales (HMC) y polifuncionales (funcionalidad ≥ 3) se desechó el empleo de esta policaprolactona diol de 1000 g·mol⁻¹ con cumarina para la preparación de poliuretanos lineales segmentados.

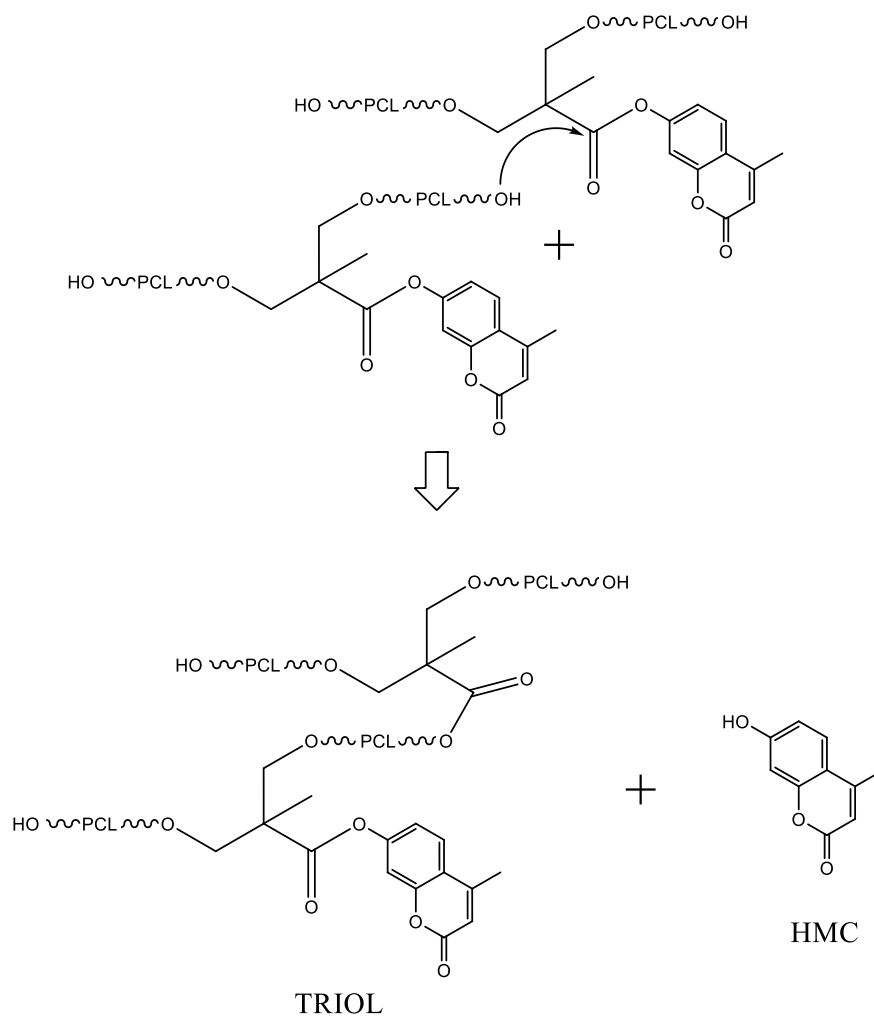


Figura 3. Esquema de la reacción de transesterificación entre los grupos hidroxilo de las cadenas de PCL en crecimiento y los grupos éster de la cumarina

7.2.5 Síntesis del diol de policaprolactona a partir de DHEOMC

La polimerización se llevó a cabo siguiendo un procedimiento general para la polimerización de apertura de anillo de ϵ -caprolactona. En un matraz de fondo redondo de 25 mL previamente seco, se añadieron ϵ -caprolactona (79 mmol, 9 g), DHEOMC (9.57 mmol, 3.22 g) y SnOct_2 (0.1% peso respecto al peso de monómero) y se calentó con agitación magnética a 120 °C durante 24 h. Una

vez que transcurrió este periodo de tiempo, se conectó una bomba de vacío (presión final de aproximadamente 100 mbar) al matraz de reacción para eliminar la ϵ -caprolactona sin reaccionar durante 1 hora a 120 °C. La bomba se desconectó y el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido viscoso parcialmente cristalino con un rendimiento casi cuantitativo.

La estructura química del producto y su peso molecular se caracterizaron por ^1H RMN.

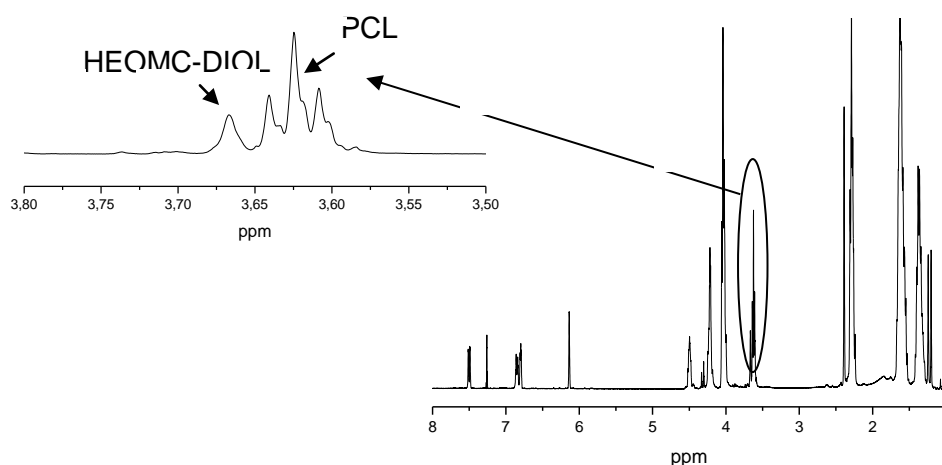


Figura 4. Espectro de protón de la policaprolactona iniciada con DHEOMC

Como ya se explicó en el capítulo 6, a partir de señales de ^1H RMN no se pudo identificar ningún pico relacionado con DHEOMC sin reaccionar, pero suponiendo que no queda DHEOMC sin reaccionar, lo cual es muy probable a la vista de los resultados obtenidos para la PCL1000 iniciada con DHMC descrita en el subapartado anterior, a partir de las señales a 3.66 ppm (singlete) y 3.62 ppm (triplete), asignadas a $-\text{CH}_2\text{-OH}$ del DHEOMC y $-\text{CH}_2\text{-OH}$ terminal de caprolactona respectivamente, se pudieron calcular los porcentajes molares de monosustitución y de disustitución: 35% de monosustituido (2 en la Figura 5) y 65% para disustituido (1 en la Figura 5). El peso molecular final calculado del PCL diol fue de $M_n = 1231 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es muy similar al peso molecular teórico a obtener según las cantidades de reactivos empleadas.

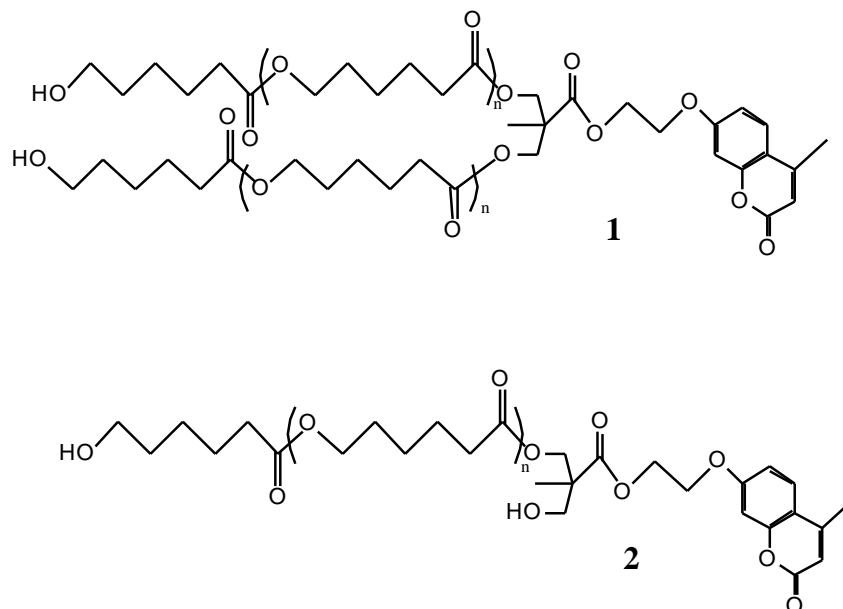


Figura 5. Estructura química de la policaprolactona iniciada con DHEOMC

7.2.6 Síntesis de poliuretanos fotorreversibles con DHEOMC

En un matraz de fondo redondo de 25 mL, se añadieron diferentes cantidades de diisocianato de isoforona, policaprolactona-DHEOMC $1231 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1,4-butanodiol, policaprolactona diol $527 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y cumarina DHEOMC. Con el fin de comparar el efecto de la cumarina actuando como extendedor de cadena o como iniciador de polioli, se sintetizaron 3 poliuretanos diferentes.

El procedimiento de síntesis fue el mismo para los 3 polímeros. En un matraz de fondo redondo de 25 mL se introdujeron los diferentes reactivos; las cantidades pesadas para cada producto se muestran en la tabla 4. La mezcla de los componentes se disolvió en 20 mL de 1,2-dicloroetano. Se añadieron ocho gotas de catalizador de SnOct_2 y la solución agitada se calentó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. La solución polimérica resultante se vertió en un molde de silicona y se evaporó el disolvente a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h.

Tabla 4. Cantidades de reactivos, en gramos, empleadas en la síntesis de los poliuretanos con DHEOMC

	IPDI-(BD-(PCL1231-PCL527))(50-50)	IPDI-(BD-PCL527)(50-50) 10% DHEOMC	IPDI-(BD-(PCL1231PCL527))(50-50)5% DHEOMC
DHEOMC	-	0.50	0.25
PCL 1023	1.86	-	0.94
PCL527	1.17	2.09	1.58
BD	0.34	0.35	0.34
IPDI	1,76	2.21	1.89

7.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS MODELO

7.3.1 Propiedades térmicas de los modelos de segmento duro

Se prepararon distintos modelos de segmento duro mezclando los diisocianatos IPDI y HDI y haciéndolos reaccionar con el BD como extendedor en una relación molar isocianato:OH de aproximadamente 1.05:1 en DMAc anhidra como disolvente. Se sabe que la reacción de HDI con BD produce segmentos duros cristalinos. [3,4] La formación de dominios cristalinos es contraproducente a la hora de formular un recubrimiento fotorreactivo ya que es necesario que sea transparente para que la radiación penetre lo más posible.

En la siguiente tabla se presentan las propiedades térmicas de los segmentos duros modelo preparados.

Tabla 5. Propiedades térmicas de los modelos de segmento duro

Relación molar IPDI/HDI	Tg / °C
50/50	24*
60/40	63
70/30	73
80/20	80
90/10	90
100/0	88

* Se encontró una endoterma de fusión; segmento duro parcialmente cristalino

Para el modelo con relación molar de diisocianatos 50/50, el segmento duro es parcialmente cristalino. Como se puede ver en la Figura 6, en el primer barrido se observa una endoterma de fusión entre aproximadamente 75 y 150 °C con varios máximos, y en el segundo barrido, tras el enfriamiento, el material es completamente amorfo, y tras superar la Tg a aproximadamente 24 °C, se produce una exoterma de cristalización con el mínimo a aproximadamente 92 °C seguida de una endoterma de fusión con el máximo a aproximadamente 129 °C. El resto de combinaciones dieron lugar a materiales completamente amorfos. De los resultados es evidente que al aumentar la cantidad relativa de IPDI (que tiene un anillo de ciclohexano en su estructura, mientras que el HDI tiene una cadena hidrocarbonada y por tanto más flexible), el valor de la Tg aumenta llegando a un valor máximo en torno a 90 °C.

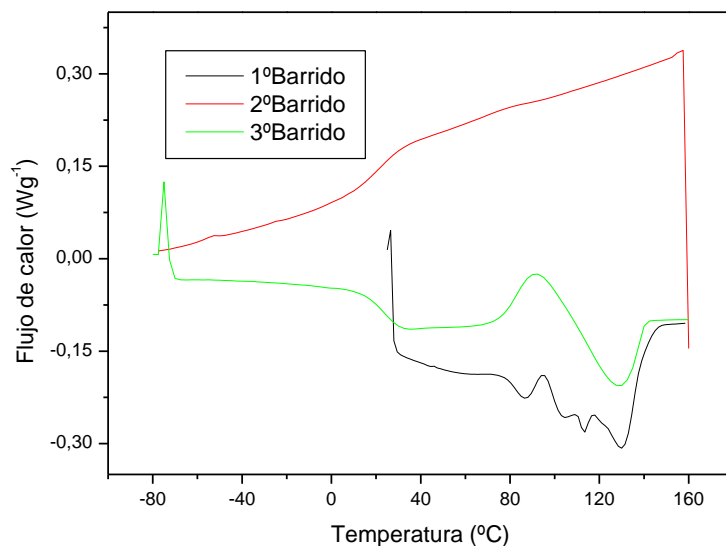


Figura 6. Curvas de DSC para el modelo de segmento duro IPDI+HDI/BD 50/50. En negro el primer calentamiento, en rojo el enfriamiento y en verde el segundo ciclo de calentamiento.

A la hora de sintetizar los poliuretanos segmentados, la longitud del segmento duro será menor que para los modelos, lo que llevará a valores de T_g , menores a las del modelo. Para la síntesis de los poliuretanos segmentados se empleó el IPDI puro sin mezclar con el HDI con objeto de alcanzar la T_g más alta posible para que quedase por encima de temperatura ambiente.

7.3.2 Propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos segmentados modelo

Para la preparación de los poliuretanos segmentados modelo se empleó como macroglicol la policaprolactona diol corta PCL527 para que en el material final no cristalizase y fuese por tanto transparente. Como diisocianato se empleó IPDI y como extendedor BD.

Se varió la relación molar macroglicol/extendedor en tres proporciones y se completó la serie con el modelo sin extendedor y con el modelo de segmento duro puro (el modelo IPDI-BD de la sección anterior). En la tabla 6 se recogen las relaciones molares de los reactivos y el porcentaje en peso de segmento duro (%HS) calculado según la fórmula usualmente empleada en la industria de los poliuretanos:

$$\%HS = \frac{\text{Peso diisocianato} + \text{Peso extendedor}}{\text{Peso total de polímero}} \cdot 100$$

Definido de esta forma, el poliuretano modelo sin extendedor nos daría una cantidad de aproximadamente 30% de segmento duro, lo que no tiene sentido ya que no hay extendedor para formar segmento duro. Por ello, se ha añadido otra columna con la cantidad de segmento duro que podríamos denominar “efectivo” (%HS*), que es el que se podría segregar en un dominio de segmento duro puro y que no tiene en cuenta la cantidad de isocianato que se une con el macroglicol que consideramos entonces que forma parte del segmento blando.

Este segmento duro “efectivo” se definiría así:

$$\%HS * = \frac{\text{Peso diisocianato} + \text{Peso extendedor} - \text{Peso isocianato unido al poliol}}{\text{Peso total de polímero}} \cdot 100$$

Se midieron las propiedades térmicas y mecánicas de estos poliuretanos, que se recogen en la tabla 7.

Tabla 6. Relaciones molares de reactivos (PCL527:IPDI:BD) y porcentaje en peso de segmento duro (%HS) y de segmento duro “efectivo” (%HS*) para los modelos de poliuretanos segmentados

POLIURETANO	Relación molar	%HS	%HS*
PCL527+IPDI 100/0	1:1:0	30	0
PCL527+IPDI+BD 75/25	1:1.43:0.43	40	15
PCL527+IPDI+BD 50/50	1:2.13:1.13	52	32
PCL527+IPDI+BD 25/75	1:4.26:3.26	70	58
IPDI+BD 0/100	0:1:1	100	100

Tabla 7. Propiedades térmicas y mecánicas de los modelos de poliuretanos segmentados

POLIURETANO	Tg / °C	Tensión a rotura /MPa	Alargamiento a rotura / %
PCL527+IPDI 100/0	-15	-	-
PCL527+IPDI+BD 75/25	0	0.5	>2500
PCL527+IPDI+BD 50/50	20	15.8	1550
PCL527+IPDI+BD 25/75	51	23.4	400
IPDI+BD 0/100	88	40.9	41

Todos los polímeros resultaron ser amorfos. Como era de esperar, el valor de la Tg aumentó al aumentar el contenido de segmento duro, y para el contenido más alto de segmento duro de los poliuretanos segmentados, el PCL527+IPDI+BD 25/75, el valor de Tg estuvo por debajo del valor del modelo

de segmento duro puro, debido a la menor longitud de los segmentos duros para el poliuretano segmentado. Solo se encontró una T_g lo que indica que no hay separación de fases debido a la irregularidad estructural del diisocianato y por tanto estos materiales forman una sola fase homogénea.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el valor de tensión a rotura y el valor del alargamiento a rotura aumentó y disminuyó respectivamente, con el aumento del contenido de segmento duro. Esto es lo esperado, ya que al aumentar el contenido de segmento duro aumenta la cantidad y la longitud de los segmentos polares rígidos en la cadena. Además del contenido de segmento duro, hay que tener en cuenta el valor de T_g ; como se puede ver por los valores de la tabla 3, por encima de la relación 50/50 el valor de T_g está por encima de la temperatura ambiente, que es la temperatura a la que se midieron las propiedades mecánicas, por lo que el material PCL527+IPDI+BD 25/75 será más rígido al estar, al menos en parte, por encima de su T_g .

7.4 PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE POLIURETANOS SEGMENTADOS CON DHMC COMO EXTENDEDOR

Se prepararon tres series de poliuretanos incluyendo la cumarina-diol DHMC como co-extendedor en un contenido en peso del 5, 10 y 15%. Como macroglicol se empleó la policaprolactona diol PCL527, como diisocianato el IPDI y como extendedor el BD. Como en la sección anterior, se varió la relación molar macroglicol/BD en dos proporciones, 75/25 y 50/50. La relación 25/75 para un 5% y un 15% en peso de DHMC resultó tan rígida como el modelo de segmento duro IPDI-BD y por eso no se preparó con un 10% en peso y los datos para esa relación no se incluyen.

En la tabla 8 se recogen las relaciones molares de los reactivos y el porcentaje en peso de segmento duro (%HS) y de segmento duro efectivo (%HS*) calculados. Para estos polímeros, tanto el BD como el DHMC forman parte del segmento duro.

Tabla 8. Relaciones molares de reactivos (PCL527:IPDI:BD:DHMC) y porcentaje en peso de segmento duro (%HS) y de segmento duro “efectivo” (%HS*) para los poliuretanos segmentados con DHMC incluido como co-extendedor

POLIURETANO	Relación molar	%HS	%HS*
PCL527+IPDI 100/0	1:1:0:0	30	0
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 5%	1:1.56:0.40:0.16	45	22
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 5%	1:2.35:1.15:0.20	56	38
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 10%	1:1.67:0.33:0.34	51	27
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 10%	1:2.44:1.1:0.43	59	42
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 15%	1:2.04:0.42:0.62	56	37
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 15%	1:2.90:1.14:0.76	65	50

Se midieron las propiedades térmicas y mecánicas de estos poliuretanos, que se recogen en la tabla 9. Según se desprende de los datos de la tabla, los valores de T_g aumentan con el aumento en el contenido de segmento duro, sin que haya una influencia significativa del contenido de cumarina-diol. Así, si se comparan los polímeros PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 5% y PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 15%, se puede observar que el contenido de segmento duro es en ambos del 56% y ambos tienen un valor similar de T_g. También las propiedades mecánicas dependen del contenido de segmento duro, aumentando la tensión a rotura y disminuyendo el alargamiento a rotura con el aumento del contenido de segmento duro, y para esos mismos polímeros (PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 5% y PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 15%), los valores de las propiedades mecánicas son similares en cuanto a la tensión a rotura, y solo el valor del alargamiento es inferior para el polímero PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 15%.

Tabla 9. Propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor

POLIURETANO	Tg / °C	Tensión a rotura MPa	Alargamiento a rotura %
PCL527+IPDI 100/0	-15	-	-
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 5%	-19	0.4	> 2500
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 5%	26	13.8	830
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 10%	11	0.7	> 2500
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 10%	26	8.4	430
PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 15%	25	13.1	350
PCL527+IPDI+BD+DHMC 50/50 15%	33	9.5	110

También es evidente por los datos de la tabla, como se vió para los poliuretanos segmentados modelo de la sección anterior, que las propiedades mecánicas y el valor de la Tg están relacionados, y cuando el valor de la Tg está sustancialmente debajo de la temperatura ambiente (polímeros con %HS \leq 51% o %HS* \leq 27%), el material es blando y sin apenas propiedades mecánicas, y cuando el valor está en torno a la Tg o por encima (polímeros con %HS \geq 56% o %HS* \geq 37%), las propiedades mecánicas son relativamente buenas.

Si se comparan los datos con los de los poliuretanos segmentados modelo sin DHMC de la sección anterior, también el cambio entre materiales blandos y materiales tenaces con relativamente buenas propiedades mecánicas se produce alrededor del mismo intervalo de contenido de segmento duro, entre el 40 y el 52% para los poliuretanos segmentados sin DHMC y entre 51 y 56% para los poliuretanos segmentados con DHMC.

Como ya se indicó en la sección 7.2.4, no se pudo obtener una policaprolactona diol con DHMC como iniciador, y por tanto no sería posible preparar los correspondientes poliuretanos con la cumarina dentro del segmento blando. Por ello, no se profundizó el estudio de la fotopolimerización en estos materiales y se procedió a la preparación de poliuretanos con DHEOMC tanto dentro del segmento blando, ya que si que se pudo obtener policaprolactona dioles con DHEOMC como iniciador, como dentro del segmento duro y distribuido en ambos, y a su estudio exhaustivo en cuanto a comportamiento frente a la radiación y propiedades.

7.5 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS FOTORREVERSIBLES CON DHEOMC

A la vista de los resultados de propiedades térmicas y mecánicas para los poliuretanos segmentados modelo y con DHMC como extendedor, se prepararon polímeros con un 10% en peso de cumarina diol, y con una relación molar 50/50 respecto a macroglicol/BD. En el polímero con la cumarina diol dentro del segmento blando se combinaron la PCL diol con cumarina de peso molecular $1231 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PCL527, IPDI y BD (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%); en el polímero con la cumarina diol dentro del segmento duro se combinaron PCL527, IPDI, BD y DHEOMC (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%); y en el polímero con la cumarina diol dentro de ambos segmentos se combinaron la PCL diol con cumarina de peso molecular $1231 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PCL527, IPDI, BD y DHEOMC de modo que un 5% en peso de cumarina quedó situado dentro de cada uno de los segmentos (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%).

En la tabla 10 se recogen las relaciones molares de los reactivos y el porcentaje en peso de segmento duro (%HS) y de segmento duro efectivo (%HS*) calculados

Tabla 10. Relaciones molares de reactivos (PCL1231CUM:PCL527:IPDI:BD:DHEOMC) y porcentaje en peso de segmento duro (%HS) y de segmento duro "efectivo" (%HS*) para los poliuretanos segmentados con DHEOMC.

POLIURETANO	Relación molar	%HS	%HS*
PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%	1:1.50:5.10:2.60:0	40	24
PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%	0:1:2.42:1.05:0.37	59	42
PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+ DHEOMC 50/50 5+5%	1:3.95:11.00:5.08:0.97	49	33

Mediante el uso de GPC, se pudo cuantificar el peso molecular promedio, M_n , y otros parámetros, de estos polímeros. En la siguiente tabla se muestran los resultados de la caracterización. Como se puede ver, para los 3 poliuretanos se alcanzó un alto peso molecular durante la síntesis.

Tabla 11. Resultados de GPC para los poliuretanos con DHEOMC

	PCL1231CUM+ PCL527+IPDI+ BD 50/50 10%	PCL527+IPDI+ BD+DHEOMC 50/5010%	PCL1231CUM+PCL527+ IPDI+BD+DHEOMC 50/505+5%
M_n	90600	100800	46600
M_w	146500	148600	1626900
M_p	133000	132800	85300
M_z	220400	211300	443900
M_z/M_w	1.50	1.42	2.73

7.5.1 Estudio de fotorreversibilidad

Con el fin de cuantificar el comportamiento fotorreversible de estos poliuretanos, se llevó a cabo la caracterización espectroscópica mediante UV-Vis y análisis Raman. Las películas de poliuretano delgadas de un espesor en torno a 3 μm se prepararon por evaporación desde disolución en la pared exterior de las células de cuarzo, mientras que los poliuretanos que poseían aproximadamente 150 μm de espesor se prepararon por evaporación desde disolución en un molde de silicona. Las películas se secaron a vacío para la eliminación completa del disolvente. Estas películas transparentes se irradiaron con un conjunto de lámparas de 354 nm para producir la reacción de fotodimerización, y con un conjunto de lámparas de 254 nm para producir la reacción de fotoescisión.

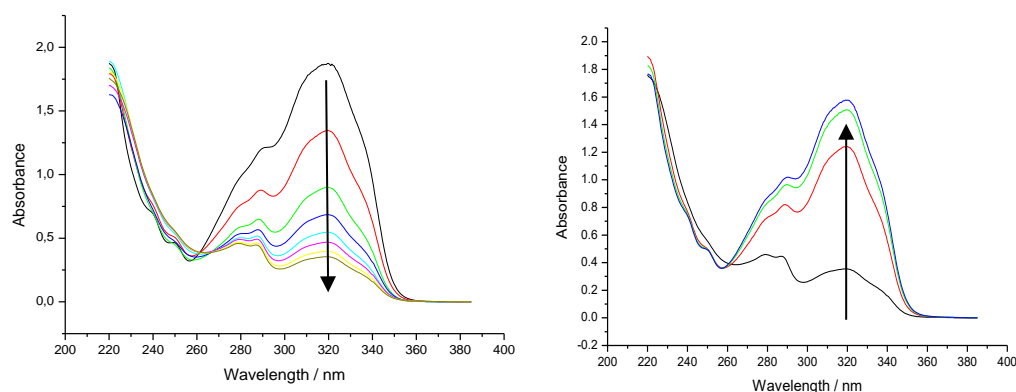


Figura 7. Espectro UV de fotodimerización y fotoescisión del polímero PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%

En la figura 7 se pueden observar los espectros UV para el polímero PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%. En la figura de la izquierda se representa la reacción de fotodimerización, en la que disminuye la absorción a 320 nm, que está relacionada con la cumarina: transición $\pi-\pi^*$ atribuida a los electrones del núcleo de benceno conjugado y transición $\pi-\pi^*$ atribuida al núcleo pirona. Cuando el poliuretano se irradia a 354 nm, tiene lugar

la disminución de la absorbancia debida a la desaparición del doble enlace con la formación de un anillo de ciclobutano. Por el contrario, cuando el poliuretano fotosensible se irradia a 254 nm, se lleva a cabo la reacción de fotoescisión; es decir, el doble enlace es restaurado y la absorción a 320 nm se recupera, como se puede observar en la figura de la derecha.

Cuando se compararon los ciclos de fotodimerización/fotoescisión de los poliuretanos, se encontró que la conversión fue ligeramente menor para el poliuretano en el que el DHEOMC actuaba como extendedor, según se puede ver en la figura 8. Esto se debe a que cuando el DHEOMC está en el segmento duro, y unido a grupos uretano polares que interaccionan entre sí por puentes de hidrógeno, es menos móvil que cuando se encuentra dentro de los segmentos amorfos de policaprolactona y unido por enlaces éster.

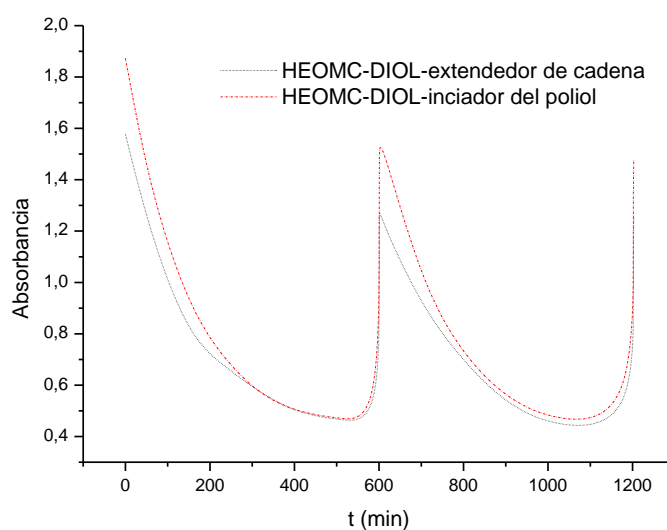


Figura 8. Ciclos de fotodimerización/fotoescisión para el poliuretano con el DHEOMC como extendedor de cadena y como iniciador del poliol.

Con el objetivo de caracterizar la fotorreversibilidad de los poliuretanos fotosensibles, a los tres polímeros se les realizaron hasta cuatro ciclos de fotodimerización y fotoescisión. Para ello, se irradiaron a los tiempos óptimos previamente verificados; es decir, 90 min para la fotodimerización y 90 segundos para la reacción de fotoescisión. En la siguiente figura (figura 9) se puede observar los ciclos de irradiación realizados al polímero en el que el derivado de

cumarina DHEOMC actuaba como iniciador del polioli, PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%. Como ya se observó para los poliuretanos ramificados descritos en el capítulo 5 y para el poliuretano lineal sin extendedor descrito en el capítulo 6, tanto la fotodimerización como la fotoescisión perdieron eficiencia a medida que se aumentaban los ciclos de irradiación, al igual que otros autores han observado con anterioridad, y que atribuyeron al equilibrio entre fracciones dimerizadas y fotoescindidas. [5-10] También, se pudo apreciar que la bajada en el rendimiento de las irradiaciones es más notoria en la reacción de fotoescisión, al igual que otros autores han comentado con anterioridad. [6]

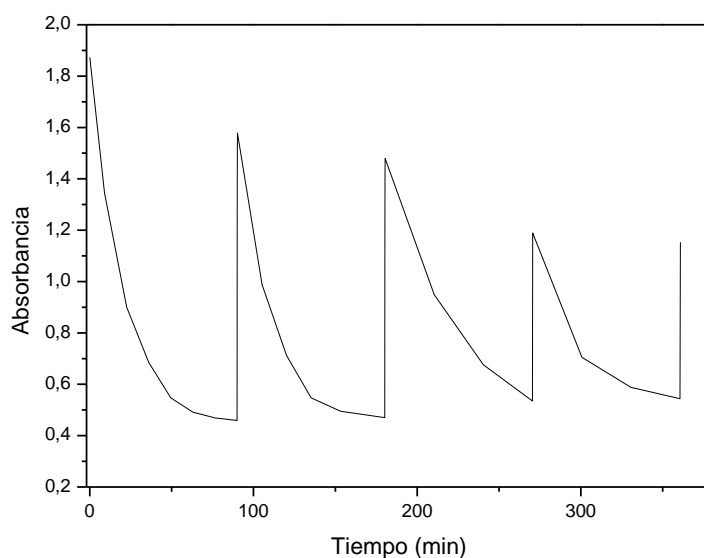


Figura 9. Ciclos consecutivos de fotorreversibilidad para el poliuretano PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%

Para las películas gruesas se empleó la espectroscopía Raman para la evaluación de la fotorreversibilidad, debido a que estos filmes no podían medirse por UV. Para las películas gruesas se realizó la irradiación a 354 nm por un tiempo de 240 min al término del cual se alcanzó un valor de conversión de la fotodimerización del 73 al 75% y para la fotoescisión se irradió 10 minutos a 254 nm alcanzándose una conversión final en torno al 50% (reducción de

aproximadamente el 23%). Tras la re-irradiación a 354 nm volvió a incrementarse la conversión de dimerización hasta el 71-73%, un valor ligeramente inferior al alcanzado durante la primera irradiación. Para la evaluación de la conversión tras la irradiación se empleó la relación del pico relacionado con el doble enlace de la cumarina a 1617 cm^{-1} respecto al pico de referencia a 1442 cm^{-1} relacionado con los grupos metileno, como se ve en la figura 10.

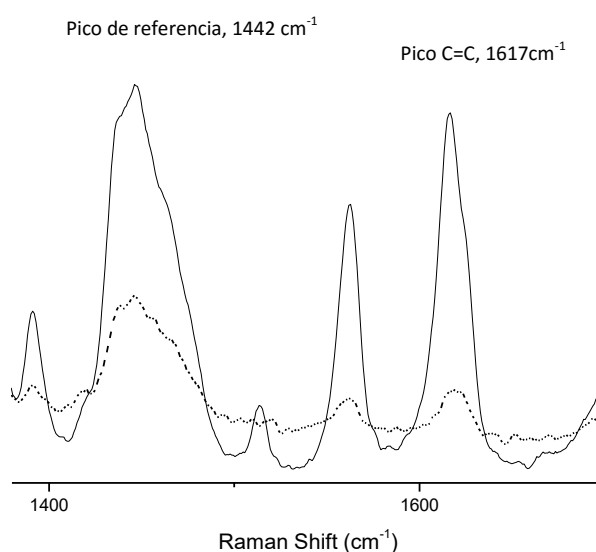


Figura 10. Espectro Raman del poliuretano PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10% no irradiado (línea continua) y tras la irradiación a 354 nm (línea punteada).

7.5.2 Propiedades térmicas

En las figuras 11, 12 y 13 se muestran las curvas del segundo barrido de calentamiento para los tres polímeros antes de irradiar y después de irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm, y en la tabla 12 se muestran los valores de Tg.

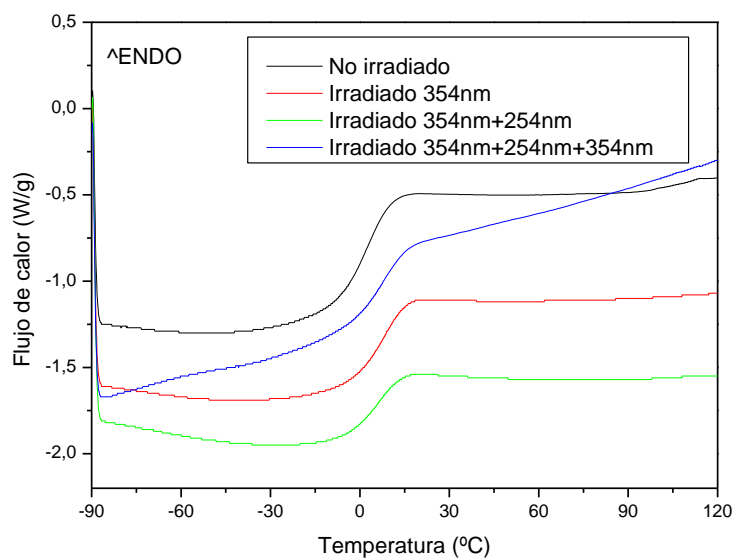


Figura 11. Curvas del segundo barrido de calentamiento para el poliuretano PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10% (DHEOMC en el segmento blando)

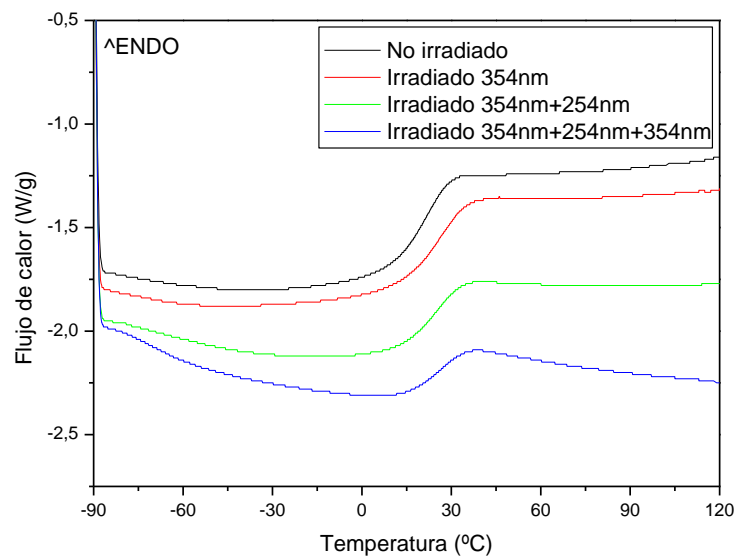


Figura 12. Curvas del segundo barrido de calentamiento para el poliuretano PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10% (DHEOMC en el segmento duro)

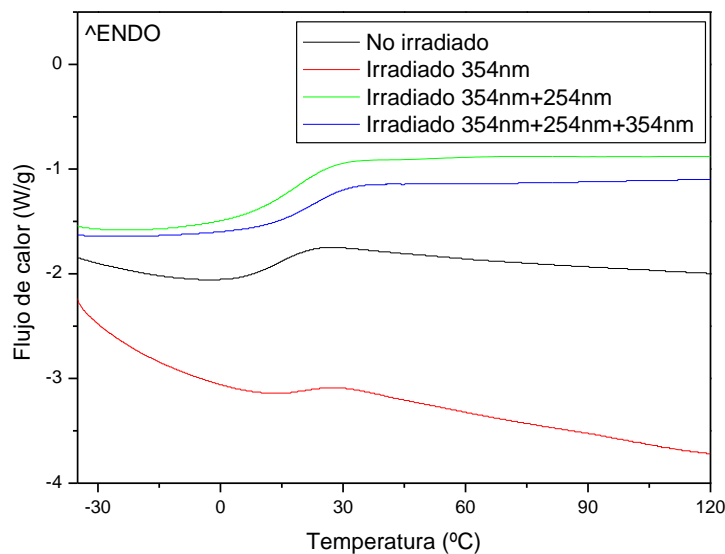


Figura 13. Curvas del segundo barrido de calentamiento para el poliuretano PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5% (DHEOMC distribuido entre ambos segmentos)

Tabla 12. Valores de Tg (°C) en el segundo barrido de calentamiento para los tres polímeros con DHEOMC antes de irradiar y después de irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm.

	PCL1231CUM+ PCL527+IPDI+B D 50/50 10%	PCL527+IPDI+ BD+DHEOMC 50/5010%	PCL1231CUM+ PCL527+IPDI+B D+DHEOMC 50/505+5%
No irradiado	1.1	20.0	14.6
Irradiado 354 nm	4.9	24.2	20.9
Irradiado 354+254 nm	4.1	23.8	15.8
Irradiado 354+254+354 nm	5.1	25.1	20.8

Todos los polímeros resultaron ser amorfos, y con una sola Tg, lo que indica que el material es homogéneo y con una sola fase. Antes de la irradiación, el valor de la Tg dependió principalmente del contenido de segmento duro, como ya se encontró para los poliuretanos con DHMC en el segmento duro. Así, para el polímero con DHEOMC dentro del segmento blando (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%), que tiene un 40% en peso de segmento duro, el valor de la Tg es de 1.1 °C; para el polímero con el DHEOMC distribuido entre ambos segmentos (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%), que tiene un 49% en peso de segmento duro, el valor de la Tg es de 14.6 °C; y para el polímero con el DHEOMC dentro del segmento duro (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%), que tiene un 59% en peso de segmento duro, el valor de la Tg es de 20.0°C.

En la figura 14 se muestran los valores de Tg de todos los poliuretanos segmentados preparados en función del porcentaje de segmento duro (%HS). Se puede comprobar que hay una relación prácticamente lineal entre el valor de Tg y el %HS (salvo para el poliuretano PCL527+IPDI+BD+DHMC 75/25 5% que se sale de la tendencia con un valor muy bajo) sin que haya una influencia significativa por la sustitución de parte del BD por cumarina diol en el segmento duro o de parte de PCL527 por PCL1231 iniciada con DHEOMC.

La irradiación a 354 nm produjo un aumento de la Tg en los tres poliuretanos debido al entrecruzamiento producido por las unidades de cumarina, que reducen la movilidad de las cadenas. Cuando las cumarinas están situadas en el segmento blando, es obvio que las cadenas de PCL verán su movimiento reducido por el entrecruzamiento. Cuando las cumarinas se sitúan en el segmento duro, si éste estuviera segregado en una fase rígida con una temperatura de transición por encima de la temperatura ambiente, su movilidad estaría muy restringida y no sería fácil que dimerizaran, pero al encontrarse en un sistema sin segregación de fases, y con una Tg menor o cerca de la temperatura ambiente, tienen movilidad suficiente como para poder dimerizar.

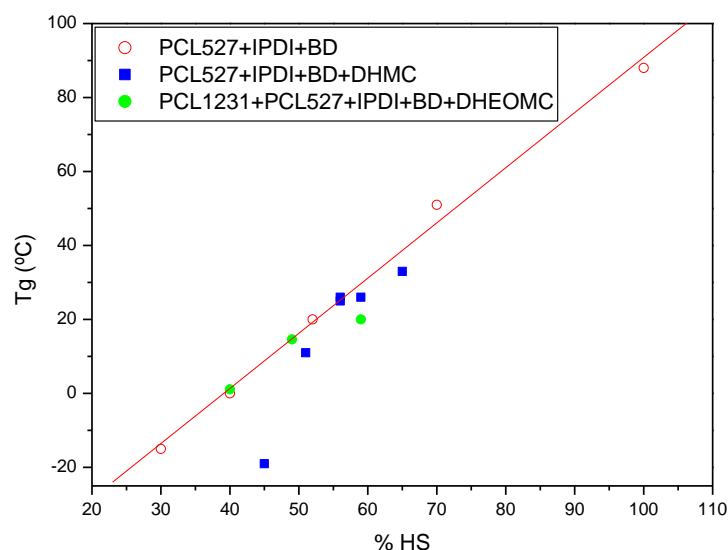


Figura 14. Valores de Tg frente al contenido de segmento duro (%HS) para los polímeros segmentados modelo (círculos rojos), poliuretanos segmentados con DHMC como extendedor (cuadrados azules) y poliuretanos segmentados con DHEOMC (círculos verdes)

La fotoescisión a 254 nm disminuyó la Tg por la reversión de parte del entrecruzamiento. Esta reducción fue sin embargo pequeña ya que la fotoescisión tuvo un rendimiento relativamente bajo para el tiempo de irradiación empleado (de aproximadamente 75% de material dimerizado a aproximadamente 50% de material dimerizado según las medidas por Raman). La re-dimerización de los poliuretanos a 254 nm volvió a incrementar el valor de la Tg hasta el valor de la primera irradiación o ligeramente superior por el nuevo aumento en la densidad de entrecruzamiento. Según las medidas de Raman, el rendimiento de la re-dimerización fue algo inferior al valor alcanzado en la primera dimerización, así que el ligero aumento de la Tg se atribuye a reacciones secundarias producidas durante las irradiaciones, que dan lugar a un entrecruzamiento extra que se suma al producido por la dimerización de las cumarinas. Este entrecruzamiento secundario explicaría el porqué en la segunda irradiación no se llega a alcanzar el valor de conversión de dimerización

alcanzado en la primera irradiación, que sería debido a la restricción extra añadida en la movilidad de las cadenas introducida por ese entrecruzamiento secundario.

7.5.3 Propiedades mecánicas

En las tablas 13, 14 y 15 se detallan las propiedades mecánicas de los poliuretanos sin irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm.

Tabla 13. Propiedades mecánicas del poliuretano con DHEOM en el segmento blando (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%) sin irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm

PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%	RAMAN	Propiedades Mecánicas	
	Conversión(%)	σ_u (MPa)	ϵ (%)
t=0	0	0.64 ± 0,11	> 2500
Fotodimerización (primer ciclo)	77	53 ± 11	1190 ± 110
Fotoescisión (primer ciclo)	51	37 ± 8	1320 ± 80
Fotodimerización (segundo ciclo)	73	51 ± 10	1243 ± 120

Para los poliuretanos sin irradiar, como se vió anteriormente para el resto de poliuretanos segmentados descritos en este capítulo, las propiedades dependieron del valor de la Tg (a su vez dependiente del %HS). Así, cuando la Tg fue inferior a temperatura ambiente (< 15 °C), como para los poliuretanos con la cumarina en el segmento blando y con la cumarina distribuida entre el segmento blando y el segmento duro, los materiales resultaron ser muy blandos, con un valor de tensión a rotura menor a 1.1 MPa y un valor de alargamiento a

rotura muy alto, mayor de 2400%. Cuando la Tg se situó alrededor de temperatura ambiente (20 °C) como para el poliuretano con la cumarina en el segmento duro, las propiedades resultaron ser relativamente buenas, 17 MPa de tensión a rotura y 580% de alargamiento a rotura.

Tabla 14. Propiedades mecánicas del poliuretano con DHEOM en el segmento duro (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%) sin irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm

PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%	RAMAN	Propiedades Mecánicas	
	Conversión(%)	σ_u (MPa)	ϵ (%)
t=0	0	17 ± 2	580 ± 80
Fotodimerización (primer ciclo)	75	54 ± 3	700 ± 50
Fotoescisión (primer ciclo)	46	33 ± 4	530 ± 140
Fotodimerización (segundo ciclo)	74	43 ± 5	600 ± 200

Tabla 15. Propiedades mecánicas del poliuretano con DHEOM en el segmento blando y en el segmento duro (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%) sin irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm

PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%	RAMAN	Propiedades Mecánicas	
	Conversión(%)	σ_u (MPa)	ϵ (%)
t=0	0	1.1 ± 0,3	2500 ± 600
Fotodimerización (primer ciclo)	73	30 ± 3	1040 ± 50
Fotoescisión (primer ciclo)	55	29 ± 3	1330 ± 20
Fotodimerización (segundo ciclo)	71	29 ± 6	1180 ± 120

Cuando los poliuretanos se irradiaron a 354 nm, las propiedades mecánicas aumentaron enormemente como consecuencia del entrecruzamiento producido. Así, para el poliuretano con la cumarina como extendedor (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%), la tensión a rotura se incrementó en algo más de un 200%, como se puede observar en la figura 15. Para este polímero, el valor de Tg apenas aumenta, estando siempre en torno a temperatura ambiente, así que el aumento no se debe a que las cadenas se rigidicen por el aumento en la Tg. Para el poliuretano con la cumarina en el segmento blando (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%) el aumento es el más espectacular de todos, aproximadamente un 8000%, pasando de un material blando sin apenas propiedades, a un elastómero blando muy tenaz, como se puede ver en la figura 16. Para este poliuretano, la Tg se mantiene siempre muy por debajo de temperatura ambiente, así que no hay rigidización de las cadenas por aumento de la Tg y por tanto el aumento de propiedades se debe exclusivamente al entrecruzamiento generado en la irradiación.

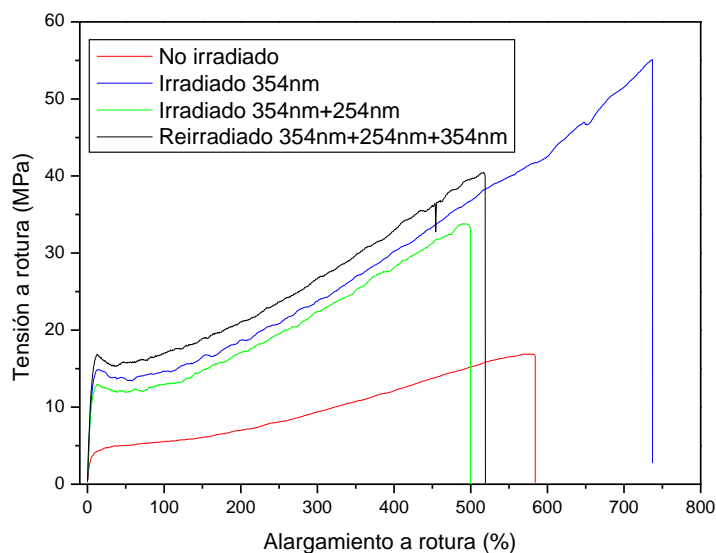


Figura 15. Curvas de tensión-deformación para el poliuretano con la cumarina en el segmento duro (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%), antes de irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm

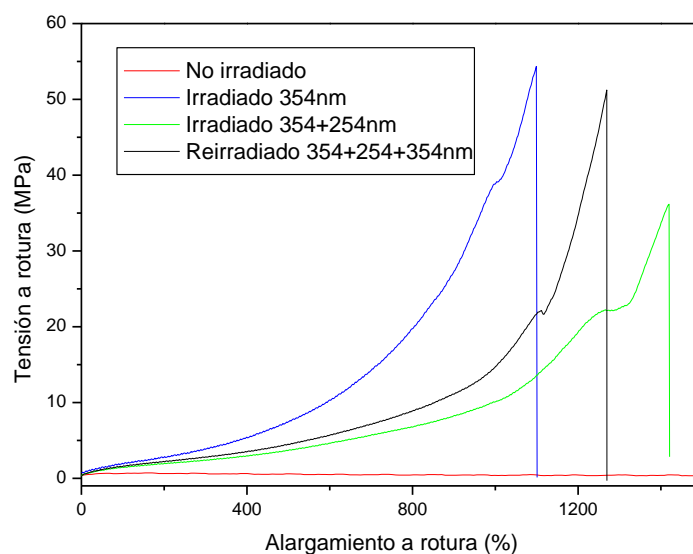


Figura 16. Curvas de tensión-deformación para el poliuretano con la cumarina en el segmento blando (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD 50/50 10%), antes de irradiar y tras irradiar a 354 nm, 354+254 nm y 354+254+354 nm

Para el poliuretano con la cumarina distribuida entre los segmentos duro y blando (PCL1231CUM+PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 5+5%) también el aumento es muy grande, del 2600% aproximadamente, pasando, como para el poliuretano con la cumarina en el segmento blando, de un material blando sin apenas propiedades, a un elastómero blando muy tenaz.

Si se compara con las propiedades de los otros poliuretanos segmentados preparados en esta tesis, las propiedades de los poliuretanos con DHEOMC irradiados a 354 nm son muy superiores, siendo el valor más alto de los poliuretanos de referencia 23.4 MPa para el poliuretano PCL527+IPDI+BD 25/75 con un 70% de segmento duro, superior al 59% de contenido de segmento duro que tiene el poliuretano con el DHEOMC como extendedor. Si se compara con los poliuretanos segmentados con un contenido entre 40 y 59% de HS, que es el que tienen los poliuretanos basados en DHEOMC, la diferencia es mayor, ya que los poliuretanos sin cumarina o con DHMC en el segmento duro no

superan los 15.8 MPa, frente a los 30-54 MPa de los poliuretanos con DHEOMC irradiados.

Como era de esperar, estos poliuretanos irradiados basados en DHEOMC tienen propiedades mucho mejores que los poliuretanos ramificados irradiados (máxima tensión a rotura 5.4 MPa) [11] y que el poliuretano lineal con cumarina en el segmento blando sin extendedor irradiado (tensión a rotura 7.5 MPa) [12] descritos en los capítulos anteriores de esta Memoria.

Existen muy pocos datos en la bibliografía de propiedades mecánicas a tensión de polímeros basados en cumarina. Todos ellos, tras ser sometidos a irradiación, mostraron propiedades muy inferiores a los polímeros basados en DHEOMC. Los valores alcanzados para poliuretanos ramificados basados en PEG corto, trímero de HDI y una hidroxycumarina, no superaron los 2.25 MPa [13]. Para una silicona lineal, el valor máximo alcanzado fue de 3.8 MPa con un 15% en peso de cumarina. [14] Y para un poliuretano lineal basado en PEG 400 o PEG 800, IPDI y una cumarina diol, por tanto un polímero lineal segmentado con la cumarina en el segmento duro, muy similar al poliuretano PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10% pero con un contenido muy superior en cumarina (18% en peso frente al 10%), el valor de tensión a rotura no superó los 3.6 MPa [9] (frente a los 54 MPa del PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10% irradiado a 354 nm). Se puede por tanto decir que estos poliuretanos segmentados basados en DHEOMC son los polímeros basados en cumarina con mejores propiedades mecánicas descritos hasta ahora.

Cuando los poliuretanos basados en DHEOMC se irradiaron a 254 nm para fotoescindir los dímeros de cumarina, las propiedades mecánicas disminuyeron debido a la disminución del entrecruzamiento en los materiales; y al volver a irradiar a 354 nm, la formación de nuevos entrecruzamientos por la dimerización de las moléculas de cumarina produjo de nuevo un aumento en las propiedades mecánicas, llegando en el caso del poliuretano con la cumarina en el segmento blando hasta casi alcanzar el valor de tensión a rotura tras la primera irradiación a 354 nm.

Como se ha señalado anteriormente, las propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados en la presente sección, tras la irradiación a 354 nm

fueron excelentes y es por ello por lo que se procedió a su comparación con dos formulaciones utilizadas en automoción, poseyendo una de ellas la capacidad autorreparante. El recubrimiento comercial de automoción está compuesto de un poliisocianato alifático (HDI trímero de baja viscosidad) Desmodur ®N3600 y de Desmophen® A 665 BA, el cual es una resina de poliacrilato. En el caso de la segunda formulación, la cual posee la capacidad para autorrepararse, se trata de una formula cerrada de Sikkens, denominada Autoclear® LV Exclusive, un barniz de dos componentes con un endurecedor y diluyentes específicos. Mediante el análisis de ¹H RMN se pudo determinar que el isocianato estaba compuesto mayoritariamente de isocianurato de HDI y en el caso del polioliol se determinó que era un polioliol de poliacrilato que contenía estireno y acrilato de butilo polimerizados como componentes principales. Hay que señalar, que a los recubrimientos de automoción se les aplica un cuaderno de carga muy exigente, basado fundamentalmente en sus propiedades mecánicas y de transparencia. En la tabla 16 se pueden observar los valores obtenidos tras los ensayos mecánicos realizados a estas formulaciones. A la vista de los resultados, se puede afirmar que uno de los materiales que se ha obtenido en el presente trabajo de tesis posee unas propiedades mecánicas superiores a los que hay en el mercado actualmente.

Tabla 16. Propiedades mecánicas de dos recubrimientos de poliuretano comerciales para automoción y del poliuretano fotosensible que contenía DHEOMC en el segmento duro (PCL527+IPDI+BD+DHEOMC 50/50 10%) tras la irradiación a 354 nm.

ENSAYOS MECÁNICOS			
SISTEMAS COMERCIALES	σ_u(MPa) [\pmSD]	ϵ (%) [\pmSD]	E (MPa) [\pmSD]
<i>Formulación automoción</i>	24.0 \pm 2.8	108.1 \pm 4.4	263.0 \pm 2.8
<i>Formulación automoción con capacidad autorreparante</i>	20.6 \pm 4.6	119.1 \pm 16.4	157.0 \pm 36.0
<i>IPDI-(BD-PCL527)(50-50) 10% DHEOMC</i>	54.2 \pm 2.7	693.4 \pm 38.6	338.0 \pm 23.0

7.5.4 Autorreparación

Se procedió a la indentación de los materiales irradiados a 354 nm (75% de conversión de la fotodimerización por Raman) con el objeto de cuantificar su capacidad de autorreparación. Para ello se aplicó con una punta de 0.75 mm de diámetro una fuerza de 7.5 N durante un periodo de 5 segundos.

Tras la realización de la indentación, se llevó a cabo la caracterización de la agresión por microscopía confocal. Tras la caracterización se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas y después a una temperatura de 68 °C durante 24 horas. Este proceso se realizó con el fin de cuantificar la autorreparación debido a los factores de tiempo y temperatura. En esta primera prueba, es importante destacar el efecto de la temperatura en el poliuretano en el que la cumarina diol está en el segmento duro del polímero. Como se puede observar en la figura 17, la autorreparación debido al efecto de la temperatura llegó a un porcentaje de autorreparación en torno al 70%.

Tras comprobar el efecto de la temperatura y tiempo, se volvió a realizar la indentación en las mismas condiciones (7.5 N, 5 s) y se irradiaron a 254 nm para producir la fotoescisión de la cumarina y tras esto, las muestras fueron irradiadas a 354 nm para dar lugar a la fotodimerización, y por tanto dar lugar a la autorreparación de la indentación realizada. A través de la espectroscopia Raman, se pudo cuantificar el porcentaje de conversión de cada uno de los polímeros. Hay que señalar, que se alcanzaron unos porcentajes de conversión muy similares a los obtenidos en los filmes caracterizados para propiedades mecánicas, llegando en el caso de la fotodimerización a un 70% de conversión.

Los resultados se muestran en la figura 17. Como se puede observar tan sólo aparecen los resultados de dos poliuretanos, faltando las propiedades de autorreparación del poliuretano en el que la cumarina actuaba como iniciador del poliol. Para este polímero, hay que señalar que no se observó capacidad de autorreparación a través de diferentes métodos aplicados (temperatura e irradiación).

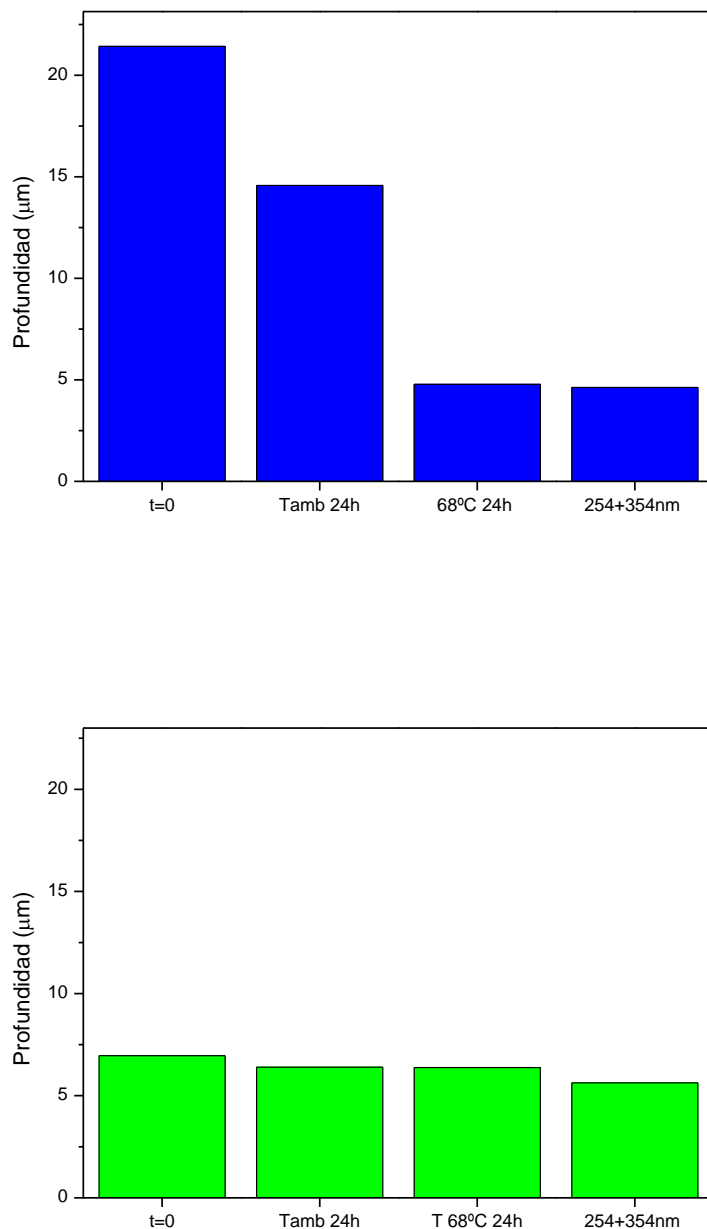


Figura 17. Comportamiento autorreparante de los PUs: IPDI-(BD-PCL527)(50-50) 10% HEOMC-DIOL (azul); IPDI-(BD-(PCL1023PCL527))(50-50)5% HEOMC-DIOL (verde).

Hay que señalar, que los resultados de autorreparación obtenidos en el presente apartado, son un tanto contradictorios. Teóricamente, el poliuretano

que contenía cumarina diol como iniciador del polioli, la cual se encuentra en el segmento blando del polímero debería tener un porcentaje de autorreparación mayor, debido a que el agente fotosensible se encuentra en la fase con mayor movilidad del polímero y por lo tanto esto daría lugar a una mayor reactividad y por lo tanto, una mayor autorreparación. Por lo contrario, el poliuretano que posee la cumarina diol actuando como extendedor de cadena, situado en la parte dura del polímero, tendría que dar una rigidez y dureza al polímero (como se ha podido observar en el apartado de propiedades mecánicas), y por lo tanto presentar un menor porcentaje de autorreparación. Y finalmente, el poliuretano que posee la mezcla de cumarina diol actuando como extendedor de cadena e iniciador del polioli, debería presentar propiedades de autorreparación intermedias.

La medida de autorreparación de los polímeros todavía no está estandarizada, y en diferentes trabajos se han desarrollado diferentes formas de medir esta propiedad. A continuación se detallan los métodos más relevantes encontrados en el estado del arte.

La autorreparación a través de la microencapsulación o la inserción de nanocargas [15,16], es usual su caracterización mediante el microscopio SEM. Por otro lado, en el caso de materiales con propiedades mecánicas bajas (materiales blandos), en numerosos casos la autorreparación se cuantifica por la evaluación de las propiedades mecánicas del material. Es decir, con un objeto cortante rompen el filme, y lo reconectan tras la aplicación de temperatura [17,18] irradiación, [13,19]. El concepto de autorreparación, en otros trabajos se ha tenido en cuenta

La medida de la autorreparación de un recubrimiento se realizó por indentación se forma similar al presente trabajo. [20] Hay que señalar, que en este caso, la indentación se realizaba de manera manual, a través del esclerómetro Erichsen 318. En el presente trabajo, la indentación se lleva a cabo de manera autónoma a través de la máquina de ensayos mecánicos.

En algunos trabajos han utilizado el microscopio AFM para la realización de la agresión y para la caracterización de la autorreparación. [21]

De los poliuretanos sintetizados, como se ha mencionado en el párrafo anterior, sólo mostraron autorreparación dos ellos. En el caso del poliuretano en el que la cumarina estaba como extendedor de cadena, el efecto de la temperatura fue muy notorio, llegando a un 70% de autorreparación, mientras que en el caso de poliuretano en el que la cumarina estaba combinada, como extendedor de cadena y como iniciador del polioliol, el efecto de temperatura no era tan evidente como el otro de poliuretano. En este caso el efecto de la irradiación fue más significativo llegando a un 20% de autorreparación.

Este resultado está totalmente relacionado con el realizado por los investigadores Zhang y Qi [22], los cuales llegaron a la conclusión que para que haya un alto porcentaje de reparación es importante la combinación de enlaces de hidrógeno y movimiento de las cadenas poliméricas. Cuando el recubrimiento de poliuretano es dañado, la mayoría de los enlaces de hidrógeno que están en la zona afectada se rompen. La reorganización de los enlaces de hidrógeno en un poliuretano está restringida por el movimiento y la reorganización de los segmentos.

En el trabajo presentado por estos investigadores hacen hincapié en que un alto contenido en segmento duro es perjudicial para la obtención de porcentajes de autorreparación altos, puesto que ello implica una restricción al movimiento de las cadenas poliméricas. Cuando el contenido de segmento duro alcanza un 50% la capacidad de autorreparación decrece.

Para finalizar con el presente apartado hay que señalar que la medida de autorreparación llevada a cabo, debería contrastarse con otros polímeros para poder dar lugar a la aceptación del método y de esta manera, poder cuantificar la autorreparación de un polímero. Este método diseñado para caracterizar la autorreparación de los poliuretanos sintetizados en la presente tesis, tiene que validarse, y es por ello que los resultados obtenidos tendrían que contrastarse con otro tipo de método de caracterización de la autorreparación, puesto que los resultados obtenidos en el presente apartado son incoherentes.

7.6 CONCLUSIONES

Mediante la síntesis y caracterización de unos modelos de segmento duro se eligió el diisocianato de isoforona (IPDI) para la preparación de poliuretanos lineales segmentados, ya que ese isocianato producía segmentos duros amorfos con la transición vítrea más alta.

No se logró preparar policaprolactona dioles empleando el diol de cumarina con el grupo éster del fenol (DHMC) ya que, según el análisis del espectro de RMN de protón, durante la reacción de polimerización por apertura de anillo se produjo una reacción de transesterificación con la formación de una proporción importante de 7-hidroxi-4-metilcumarina (HMC) y de especies ramificadas, que en la reacción posterior del poliuretano darían lugar una limitación del crecimiento de la cadena y a un material entrecruzado respectivamente.

Se pudo preparar policaprolactona diol de bajo peso molecular empleando el diol de cumarina con el grupo éster alifático separado del anillo de cumarina (DHEOMC) sin que se produjesen reacciones secundarias. Este macroglicol diol (PCL-DHEOMC) estaba compuesto de especies disustituidas (las de mayor proporción) y monosustituidas, sin que se apreciase una cantidad significativa de monómero sin reaccionar. Los poliuretanos segmentados preparados a partir de esta policaprolactona diol con cumarina alcanzaron alto peso molecular, lo que demostró que la estructura y el peso molecular calculados eran correctos.

Los poliuretanos segmentados modelo preparados con PCL corta ($527 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) para evitar su cristalización, IPDI y butanodiol (BD) solo o en combinación con la cumarina diol DHMC, mostraron que formaban una sola fase homogénea con una sola Tg, que la Tg aumentaba con el aumento en el contenido de segmento duro de forma lineal y que las propiedades mecánicas dependían mucho del valor de la Tg, ya que los poliuretanos con Tg inferiores a temperatura ambiente resultaron ser muy blandos con valores pobres de tensión a rotura, y los poliuretanos con Tg cercanas o superiores a temperatura ambiente resultaron tener buenas propiedades mecánicas.

Los poliuretanos segmentados preparados a partir de la cumarina diol DHEOMC mostraron la misma dependencia de la Tg y de las propiedades mecánicas con el contenido de segmento duro que los poliuretanos segmentados modelo. El estudio de fotorreversibilidad de estos poliuretanos, uno con la cumarina en el segmento blando, otro con la cumarina en el segmento duro y otro con la cumarina repartida equitativamente entre ambos segmentos, demostró que estos poliuretanos se comportaban igual que los poliuretanos ramificados y el poliuretano sin extendedor descritos anteriormente, con una pérdida de eficacia en la fotodimerización y en la fotoescisión con el aumento del número de ciclos, ligeramente mayor cuando la cumarina se encontraba en el segmento duro que cuando se encontraba en el segmento blando.

El entrecruzamiento producido por la dimerización mejoró enormemente las propiedades mecánicas de los poliuretanos, obteniéndose materiales elastoméricos muy tenaces. La fotoescisión resultó en una disminución de las propiedades como consecuencia de la disminución del entrecruzamiento, y la refotodimerización del material volvió a incrementar las propiedades al volver a aumentar la densidad del entrecruzamiento. Comparados con los otros poliuretanos preparados en esta tesis y con los poliuretanos similares encontrados en la bibliografía, estos poliuretanos segmentados basados en la cumarina diol DHEOMC son los materiales con mejores propiedades mecánicas descritos hasta el momento. Comparados con formulaciones empleadas en automoción, una de ellas calificada de autorreparable, el poliuretano con el DHEOMC en el segmento duro mostró propiedades superiores.

Los ensayos de autorreparación, realizados empleando un método de indentación diseñado para esta tesis, mostraron resultados incoherentes, sin que se pudiese encontrar una correlación con la estructura del poliuretano.

7.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. A. Abraham, A. Marcos Fernández, J. San Román, *J. Biomed. Mater. Res.* 76A (2006) 729-736.
- [2] A. Marcos Fernández, G. A. Abraham, J. L. Valentín, J. San Román, *Polymer* 47 (2006) 785-798.
- [3] B. Fernández, L. Rueda, K. De la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, *Polym. Eng. Sci.* 19 (2008) 519-529.
- [4] J. Pavličević, M. Špírková, M. Jovičić, O. Bera, R. Poreba, J. Budinski-Simendić, *Composites* 45 Part B (2013) 232-238.
- [5] D. Kehrloesser, R. P. Baumann, H. C. Kim, N. Hampp, *Langmuir* 27 (2011) 4149-4155.
- [6] Y. Chen, C. Jean, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1759-1768.
- [7] J. S. Chung, H. S. Kim, K. H. Chae, *Kor. Polym. J.* 3 (1995) 12-18.
- [8] M. Nagata, Y. Yamamoto, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 915-921.
- [9] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* 53 (2012) 2691-2698.
- [10] R. H. Aguirresarobe, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 505-509.
- [11] R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, L. Peponi, A. Marcos-Fernández, *express Polym. Lett.* 10 (2016) 84-95.
- [12] R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, A. Gonzalez-Jimenez, J. L. Valentin, A. Marcos-Fernandez, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 245-255.
- [13] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373-18380.
- [14] A. S. Fawcett, T. C. Hughes, L. Zepeda Velazquez, M. A. Brook, *Macromolecules* 48 (2015) 6499-6507.
- [15] N. Peter, L. Hang, W. Ho, W. Chak, H. Nga, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43090-43102.

- [16] L. Huang, Y. Ningbo, W. Yingpeng, Z. Yi, Z. Qian, H. Yi, M. Yanfeng, C. Yongsheng, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2224-2228.
- [17] H. Mallek, C. Jegat, N. Mignard, S. Abid, M. Taha, *J. Polym. Sci.* 129 (2013) 954–964.
- [18] F. Wang, M. Zhi Rong, M. Qiu Zhang, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13076–13084.
- [19] J. Ling, M. Q. Rong, M. Q. Zhang, *Chin. J. Polym. Sci.* 10 (2014) 1286-1297.
- [20] N. García Huete, J. M. Laza, J. M. Cuevas, B. Gonzalo, J. L. Vilas, L. M. León, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 481-487.
- [21] J. Li, H. Huang, M. Fielden, J. Pan, L. Ecco, C. Schellbach, G. Delmas, P. M. Claesson, *RSC Adv.* 6 (2016) 19111-19127.
- [22] Y. Zhang, Y. H. Qi, Z. P. Zhang, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 94-99.

Capítulo 8. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron tres derivados de 7-hidroxi-4-metil cumarina, uno monohidroxilado ya descrito anteriormente y dos dihidroxilados descritos por primera vez en este trabajo.

A partir del derivado monohidroxilado de cumarina se prepararon poliuretanos ramificados basados en una mezcla de policaprolactona lineal de bajo peso molecular con una policaprolactona triol o tetrol de bajo peso molecular y el 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) con una estructura controlada con el máximo peso molecular posible sin llegar a la gelificación y un contenido en peso de cumarina del 5 y del 10% en los extremos de las cadenas. Estos poliuretanos presentaron muy baja cristalinidad de la policaprolactona y segregación de las unidades de cumarina terminales.

Cuando se fotodimerizaron unos poliuretanos lineales modelo con lámparas con el máximo del perfil de irradiación a 313 nm se produjo un comportamiento anómalo en dos etapas, no descrito antes en la bibliografía, que a altos grados de conversión, medida por UV, produjo una alta irreversibilidad en la fotoescisión con lámparas de 254 nm. Los mejores perfiles de fotodimerización en cuanto a conversiones y tiempos se encontró con lámparas con el máximo del perfil de irradiación a 354 nm. La reacción de fotoescisión para restaurar los grupos cumarina nunca fue completa y en los ciclos de fotodimerización/fotoescisión siempre se produjo un cierto nivel de irreversibilidad que aumentó con el aumento en el número de ciclos. Se demostró que la espectroscopía Raman proporcionaba valores de conversión similares a la espectroscopía UV dentro del error de la técnica y se empleó para calcular la conversión en filmes gruesos.

Los poliuretanos ramificados mostraron el mismo comportamiento frente a la irradiación que los poliuretanos lineales modelo. La fotodimerización produjo materiales entrecruzados blandos con unas propiedades mecánicas discretas pero mejores que poliuretanos similares descritos en la bibliografía basados en polietilenglicol de bajo peso molecular. Las propiedades mecánicas disminuyeron con la fotoescisión por la reducción del entrecruzamiento y aumentaron con una nueva fotodimerización por el aumento de nuevo del entrecruzamiento. Estos

materiales mostraron cierta capacidad de autorreparación a daños por indentación, mejor para los poliuretanos preparados a partir del tetrol.

A partir de los derivados de cumarina dihidroxilados (DHMC y DHEOMC) se prepararon policaprolactona (PCL) dioles mediante polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona. El estudio de la estructura química de las PCL dioles demostró que mientras para las obtenidas a partir de DHEOMC se formaba la PCL diol constituida por una mezcla de especies de cumarina monosustituidas y disustituidas, para las obtenidas a partir de DHMC se producía una reacción secundaria de transesterificación que daba lugar a una mezcla de especies entre las que se encontraba la 7-hidroxi-4-metil cumarina y PCLs de funcionalidad superior a 2, lo que impedía la síntesis de poliuretanos lineales.

Por primera vez se sintetizó un poliuretano con grupos cumarina dentro del segmento blando por reacción de una PCL diol con grupos cumarina y HDI. El comportamiento frente a los ciclos de fotodimerización y fotoescisión con lámparas de 354 nm y 254 nm respectivamente fue similar a la de los poliuretanos lineales y ramificados con cumarina en los extremos de cadena estudiados previamente. La fotodimerización de este nuevo poliuretano lineal de alto peso molecular produjo un material entrecruzado insoluble. Se empleó la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de campo bajo para estudiar la red entrecruzada formada y se comprobó que no hay una correspondencia directa entre la conversión medida por UV o Raman y la densidad de entrecruzamiento medida por RMN de campo bajo, debido principalmente a la existencia de defectos y de entrelazamientos en la red formada.

La formación del entrecruzamiento redujo drásticamente la capacidad de cristalización de los segmentos de PCL y transformó el material inicial, blando y débil, en un material elastomérico tenaz, con unas propiedades mecánicas superiores a los materiales ramificados descritos anteriormente y a los materiales similares descritos en la literatura. La fotoescisión redujo las propiedades mecánicas por la reducción del entrecruzamiento y una nueva fotodimerización aumentará las propiedades por el aumento de nuevo del entrecruzamiento. Las medidas de autorreparación mostraron que estos materiales se pueden autorreparar en muy alto porcentaje, parcialmente debido

el efecto de la temperatura y parcialmente debido al ciclo de rotura y reformación por irradiación de los dímeros de cumarina

Se sintetizó a partir de DHEOMC una PCL diol corta para evitar la cristalinidad de los segmentos de PCL y se prepararon tres poliuretanos lineales con un 10% en peso de cumarina combinando la PCL con cumarina con otra PCL diol de bajo peso molecular, el diisocianato de isoforona (IPDI), butano diol (BD) y la cumarina diol DHEOMC. Los tres poliuretanos resultantes, de alto peso molecular, contenían los grupos cumarina en el segmento blando, en el segmento duro o equitativamente distribuida entre el segmento blando y el duro. Se eligió el IPDI como diisocianato tras la síntesis y el caracterización de una serie de segmentos duros modelo porque producía segmentos duros completamente amorfos y con una Tg relativamente alta por encima de la temperatura ambiente.

Dos series de poliuretanos lineales segmentados modelo con IPDI como diisocianato, una sin cumarina y otra con DHMC formando parte del segmento duro, mostraron que con este diisocianato los poliuretanos resultantes no se producía separación de fases y que el material resultante tenía una sola fase con una sola Tg que aumentaba de forma lineal con el aumento del contenido de segmento duro en el poliuretano. Las propiedades mecánicas dependieron principalmente del valor de la Tg (directamente relacionada con el porcentaje de segmento duro) de modo que los poliuretanos con Tg inferiores a temperatura ambiente resultaron ser muy blandos con valores pobres de tensión a rotura, y los poliuretanos con Tg cercanas o superiores a temperatura ambiente resultaron tener buenas propiedades mecánicas.

Los tres poliuretanos lineales segmentados conteniendo DHEOMC mostraron el mismo comportamiento frente a los ciclos de fotodimerización/fotoescisión que los poliuretanos ramificados y el poliuretano lineal con DHEOMC estudiados anteriormente, y la misma dependencia de la Tg y de las propiedades mecánicas que los poliuretanos segmentados modelo sin cumarina y con DHMC en el segmento duro.

La fotodimerización de estos tres poliuretanos produjo materiales entrecruzados elastoméricos muy tenaces con unas propiedades mecánicas

enormemente mejoradas respecto al material sin irradiar, especialmente en el poliuretano con la cumarina en el segmento blando, que pasó de ser un material muy blando con una tensión a rotura muy baja a un material blando elastomérico pero muy tenaz con una tensión a rotura muy alta. Estos poliuretanos segmentados basados en la cumarina diol DHEOMC, tras la fotodimerización, son los materiales basados en cumarina con las mejores propiedades mecánicas descritos hasta el momento. La fotoescisión redujo las propiedades mecánicas por la reducción del entrecruzamiento y una nueva fotodimerización aumentará las propiedades por el aumento de nuevo del entrecruzamiento. Los resultados de la autorreparación para estos materiales, en cambio, fueron incoherentes, sin que se pudiese encontrar una correlación con la estructura del poliuretano.

La presente Tesis Doctoral ha dado lugar a los siguientes resultados

Patentes

PCT/ ES2014/ 070824. R. Seoane Rivero, A. Marcos-Fernández, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta.

PCT/ ES2015/ 126970. R. Seoane Rivero, A. Marcos-Fernández, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta

Publicaciones

R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, L. Peponi, A. Marcos-Fernández, *express Polym. Lett.* 10 (2016) 84-95.

R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta, A. Gonzalez-Jimenez, J. L. Valentin, A. Marcos-Fernandez, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 245-255.

Ponencias en congresos internacionales

- “*Poliuretanos autorreparables*”. R. Seoane Rivero, P. Bilbao Solaguren, K. Gondra Zubieta. Marcos-Fernández, Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Noviembre de 2013, México.