

Estudio cinético de la síntesis en masa de poliuretanos de 1,6-hexamtilen diisocianato y distintos glicoles de baja masa molecular

Borja Fernández-d'Arlas¹, Arantxa Eceiza^{1,*}

¹Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián.

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco

(UPV/EHU). Pza Europa 1, 20018 Donostia-San Sebastián (España)

Kinetic study of the bulk synthesis of polyurethanes formed by 1,6-hexamethylen diisocyanate and different low molecular weight glycols

Estudi cinètic de síntesi en massa dels poliuretans de 1, 6-hexamtilen diisocyanate i diferents glicols de baixa massa molecular

Recibido: 7 de octubre de 2014; revisado: 8 de junio de 2015; aceptado: 12 de junio de 2015

RESUMEN

Los poliuretanos (PU) segmentados presentan tal versatilidad que permiten diseñar materiales con distintas propiedades mecánicas, tales como alta elasticidad, resiliencia y alta tenacidad de fractura. El estudio sistemático de la morfología y propiedades de distintos bloques de poliuretano permite entender su contribución en las propiedades finales de los PU sintetizados a partir de distintos bloques. En este trabajo se estudia la cinética de síntesis en masa de poliuretanos formados a partir de 1,6-hexamtilen diisocianato (HDI) y cinco distintos glicoles de baja masa molecular que difieren en su estructura y composición química: 1,4-butanodiol (BD), etilenglicol (EG), propilenglicol (PPgli), N-metil dietanolamina (MDEA) y 3-metil 1,5-pentanodiol (3MPD). También se discute algunos aspectos morfológicos de los PUs formados a partir de estos dioles. La exotermicidad de la reacción estequiométrica entre el HDI y los glicoles sigue el orden MDEA > PPgli > EG > BD > 3MPD. Las velocidades de reacción siguen aproximadamente el orden MDEA > PPgli > BD > 3MPD > EG. La diferencia entre el orden de exotermicidad y de cinética de curado parecen ser influidas por las viscosidades de los glicoles así como por las características de los PU formados.

Palabras clave: Cinética de síntesis; Poliuretanos; 1,6-Hexamtilen diisocianato; Bloques alta densidad de puentes de hidrógeno

SUMMARY

Segmented polyurethanes (PU) present such versatility that allow us to design materials with varied mechanical properties, such as elasticity, resilience or toughness. The systematic study of the morphology-properties relationship of different blocks constituent of PU would allow us to understand their role in the mechanical properties of PU made up of distinct blocks. In this work we study the kinetics of bulk synthesis of different 1,6-hexamethylene diisocyanate PUs formed upon reaction with different low molecular weight glycols with varied chemical structure and composition: 1,4-butanediol (BD), ethylenglicol (EG), propylene glycol

(PPgli), N-methyl diethanolamine (MDEA) and 3-methyl 1,5-pentanediol (3MPD). Some morphological aspects of the PU formed thereof are discussed. The exothermal behavior of the stoichiometric reactions follow the order MDEA > PPgli > EG > BD > 3MPD. The speed of reactions follows approximately the following order: MDEA > PPgli > BD > 3MPD > EG. The difference between the exothermal behavior and the curing kinetics appear to be promoted by the glycols viscosity as well as by the nature of formed PU.

Keywords: Synthesis kinetics; Polyurethanes; 1,6-Hexamethylen diisocyanate; High density of hydrogen bonding blocks

RESUM

Poliuretans (PU) segmentats presenta aquesta versatilitat que permet dissenyar materials amb diferents propietats mecàniques com gran elasticitat i tenacitat a fractura alta estan. L'estudi sistemàtic de la morfologia i les propietats dels diferents blocs de poliuretans ens permet comprendre la seva contribució a les propietats finals de la PU sintetitzat de diferents blocs. Aquest treball explora la cinètica de síntesi en massa dels poliuretans formada a partir de 1, 6-hexamtilen diisocyanate (HDI) i cinc glicols diferents de baixa massa molecular que difereixen en la seva composició, estructura i química: 1,4-butanodiol (BD), l'etilenglicol (EG), propilenglicol (PPgli), N-metil dietanolamina (MDEA) i 3-metil-1, 5-pentanediol (3MPD). Alguns aspectes morfològics de la PUs formada a partir de aquests diols també es discuteix. La exotermicidad entre la reacció estequiomètrica HDI i glicols segueix l'ordre MDEA > PPgli > EG > BD > 3MPD. Les taxes de reacció són en aproximadament l'ordre MDEA > PPgli > BD > 3MPD > EG. La diferència entre l'ordre de exotermicidad i la cinètica de curat semblen estar influenciat per la viscositat de la glicols, així com per les característiques de la PU formada.

Paraules clau: Cinètica de síntesi; Poliuretans; 1, 6-Hexamtilen diisocyanate; Alta densitat blocs de ponts d'hidrogen

*Autor para la correspondencia: arantxa.eceiza@ehu.es; Tel.: (0034)-943-017185; Fax: (0034)-943-017130

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos segmentados presentan morfologías y propiedades mecánicas muy versátiles. Ello hace de los PU materiales prometedores para mediante el diseño macromolecular desarrollar materiales que bio-mimeten las propiedades de materiales super-tenaces tales como las sedas.¹ Las posibilidades de desarrollar distintos materiales mediante la combinación de diisocianatos y glicoles son prácticamente ilimitadas.²⁻⁶ La combinación de distintos bloques puede otorgar distintas propiedades fisicoquímicas de manera análoga a como lo hacen los bloques de poli(alanina) o poli(glicina) en las sedas, proporcionando cristalinidad y deformabilidad, respectivamente.⁷⁻⁹

La estructura química de los bloques y su proporción influye notablemente en la morfología y en las propiedades mecánicas de los poliuretanos,¹⁰ la capacidad de auto-ensamblarse, capacidad de asociarse mediante puentes de hidrógeno, tamaño o geometría de dominios así formados o propiedades térmicas.^{1,11,12} Es por esta gran versatilidad dada que con el fin de descubrir las estructuras moleculares capaces de proporcionar morfologías y propiedades mecánicas análogas a las sedas, aparece indispensable el estudio sistemático de la síntesis y propiedades de nuevos bloques de poliuretano.¹⁰

El control de la síntesis de los homopolímeros es así imprescindible para conocer la reactividad de cada uno de los monómeros, bien para desarrollar la síntesis de los homopolímeros o bien para predecir el grado de segmentación de los distintos bloques de un copolímero formado a partir de varios glicoles. En trabajos anteriores se han desarrollado estudios de la cinética de formación de poliuretanos a partir de diisocianatos aromáticos^{13,14} o alifáticos^{15,16,17} pero en la extensa mayoría de los casos haciéndolos reaccionar frente a polioles de masa molecular intermedia o alta y/o llevando a cabo la reacción en disolución. En este trabajo se presentan los resultados del estudio mediante calorimetría diferencial de barrido de la cinética de formación en masa de distintos poliuretanos o policarbamatos formados a partir de hexametileno diisocianato (HDI) y 1,4-butanodiol (BD), etilenglicol (EG), propilenglicol (PPgli), N-metil dietanolamina (MDEA) o 3-metil 1,5-pentanodiol (3MPD). En el estudio se presentan resultados cinéticos tanto de curados dinámicos como isoterms a distintas temperaturas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los reactivos empleados han sido 1,6-hexametileno diisocianato (HDI, Desmodour, Bayer, Leverkusen, Alemania), 1,4-butanodiol (BD, Sigma Aldrich, Madrid, España), etilenglicol (EG, Panreac, Barcelona, España), propilenglicol (PPgli, Quimidroga, Barcelona, España), N-metil dietanolamina (MDEA, Sigma-Aldrich) y 3-metil 1,5-pentanodiol (3MPD, Sigma-Aldrich). Estos reactivos han sido utilizados según han sido suministrados. Sus estructuras químicas se muestran en la Figura 1

Preparación de mezclas reactivas

Se han preparado mezclas reactivas (4-5 g) en relación estequiométrica de HDI y los correspondientes dioles dentro de viales sumergidos en un baño de hielos a 0 °C, para evitar en lo posible en avance de la reacción antes de los ensayos calorimétricos. Estos viales se han cerrado, sella-

do y almacenado en un refrigerante a -28 °C hasta ser empleados en los sucesivos ensayos dinámicos e isoterms.

Caracterización

Los ensayos calorimétricos dinámicos se han realizado empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C·min⁻¹. Los ensayos isoterms a 25, 40, 50 y 75 °C y se han prolongado hasta observar una estabilización del flujo de calor. Los ensayos calorimétricos han sido llevados a cabo en un equipo Mettler Toledo-DSC822e pesando en todos los casos cantidades de muestra en el rango de 4-11 mg. Los análisis térmicos se han llevado a cabo desde -80 hasta 250 °C calentando a 20 °C·min⁻¹ y enfriando a 10 °C·min⁻¹. Las muestras para estos ensayos han sido previamente curadas a 100 °C durante 10 h y posteriormente post-procesadas en prensa a 180 °C, 50 bar durante ≈ 5 min seguido de un enfriamiento lento bajo presión. La velocidad de enfriamiento media en prensa es de aproximadamente 1 °C·min⁻¹.

El esquema de las reacciones así como las estructuras de los poliuretanos formados se muestran en la Figura 1.

Ajuste de datos e iteración

La iteración de los datos de velocidad de reacción frente a conversión, $d\alpha/dt$ vs α , se ha llevado a cabo empleando el programa Origin 7.5 ajustando los datos a un modelo tipo Kamal-Sourour (descrita abajo) con los valores obtenidos experimentalmente de $k_1 = 0,0002, 0,0006, 0,0010, 0,0073$ y $0,0100$ para los sistemas BD, EG, PPgli, MDEA y 3MPD, respectivamente, y eligiendo como puntos iniciales de la iteración para las variables $[k_2, m \text{ y } n]$ los valores $[0,06; 0,09; 0,8]$. Los ajustes se han llevado a cabo realizando 100 iteraciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mezclas reactivas de HDI con distintos dioles se han sometido a un barrido de temperaturas con el fin de estimar la entalpía de reacción total para cada sistema así como para comparar las reactividades relativas mediante la comparación de las temperaturas en las cuales la tasa de liberación de calor es máxima. En la Figura 2 se muestran las curvas de flujo de calor frente a la temperatura obtenidas en el ensayo. Se puede apreciar claramente que la exotermicidad de la reacción de formación de los policarbamatos (o poliuretanos) correspondientes es altamente dependiente de la naturaleza del diol. De esta manera la exotermia sigue el orden MDEA >> PPgli >> EG ≥ BD > 3MPD. En el caso del MDEA la gran entalpía de formación ha de atribuirse al carácter catalítico de la amina terciaria. Esta hipótesis se ve fortalecida considerando el hecho que las estructuras del 3MPD y del MDEA son semejantes a excepción de la presencia del nitrógeno en el caso del MDEA remplazando al carbono C3 del 3MPD. La viscosidad no parece ser el único factor decisivo en la cinética ya que, como se recoge en la Tabla 1, dioles con menor viscosidad que el MDEA presentan entalpías de formación menores y temperaturas de tasa máxima de liberación de calor superiores a las del MDEA. Todo ello nos lleva a pensar que efectivamente la presencia de un grupo amino terciario disminuye notablemente la energía de activación de la reacción, acelerando el proceso y liberando mucho más calor neto.

Para comparar la tendencia a gelificar de cada sistema, la variación del flujo de calor con la temperatura mostradas

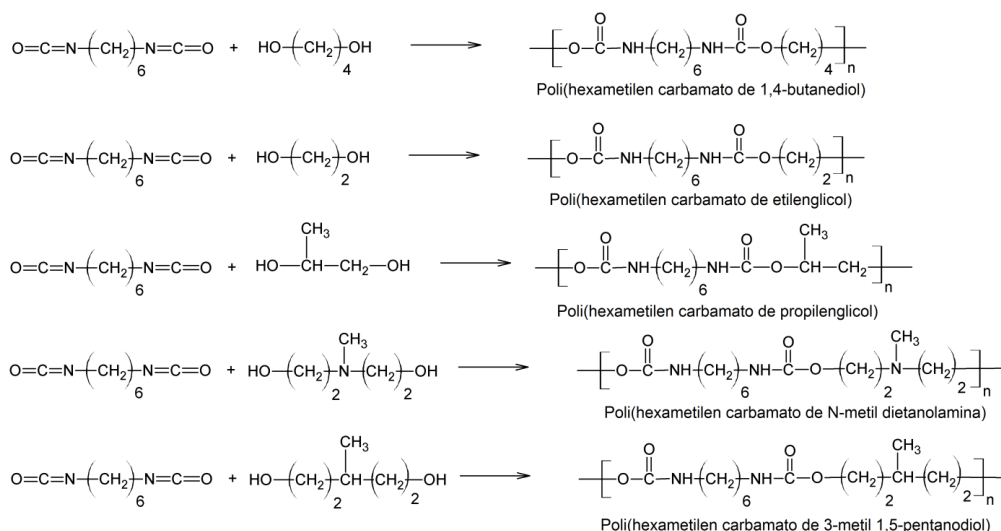


Figura 1. Esquema de las reacciones y poliuretanos que se han estudiado, formados a partir de ellas.

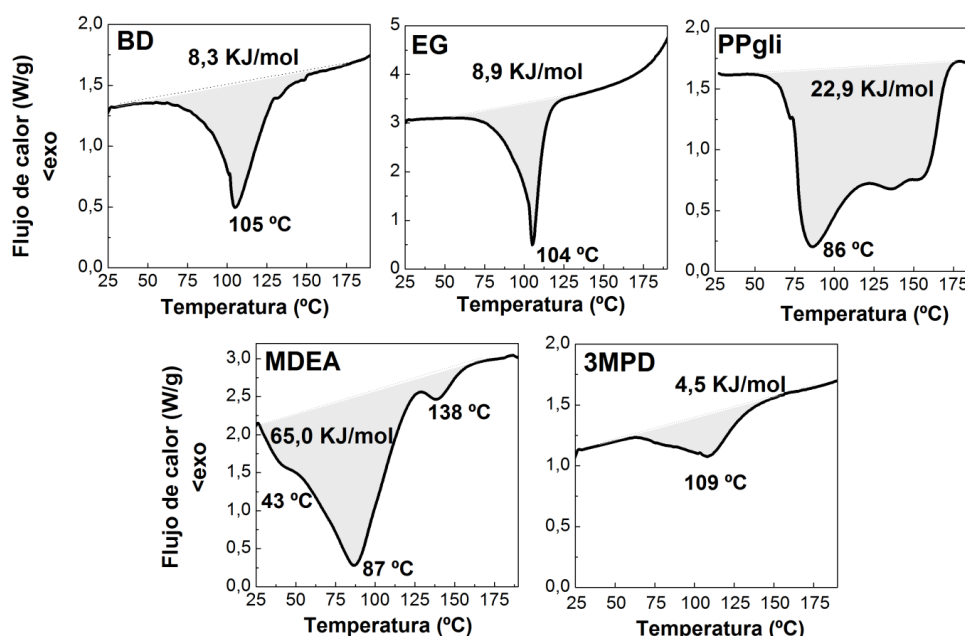


Figura 2. Termogramas de barridos dinámicos de los sistemas reactivos formados a partir del HDI y los glicoles indicados.

en la Figura 2 se han convertido en datos de conversión, α , frente a temperatura (Figura 3) mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{Q} \int_{20^\circ\text{C}}^T H(T) dT \quad (1)$$

Donde α es la conversión a una temperatura T , y $H(T)$ es el flujo de calor a esa temperatura, y Q es el calor total liberado. Las curvas α vs. T para cada uno de los dioles se recogen en la Figura 3. Claramente se aprecia que, a excepción del MDEA, para el resto de dioles la conversión no se incrementa apreciablemente hasta alcanzar temperaturas entorno a los 70 °C. En el caso del MDEA a 50 °C la conversión ya es del orden del 20 %. También se aprecia en la Figura 4 que tanto el MDEA como el PPgli, pese a tener temperaturas de tasa máxima de reacción relativamente bajas parecen gelificar a temperaturas mayores que sistemas con EG o 3MPD. Esta observación puede deberse a varios factores, tales como la alta viscosidad

del 3MPD y la elevada tendencia a formar puentes de hidrógeno en sistemas de poliuretanos basados en EG y BD, que según avanza la reacción deberían contribuir a una gelificación anticipada, ya que como es de esperar la naturaleza y propiedades físicas de los reactivos, pero también de los productos poliméricos, han de influir en el proceso de polimerización en masa de estos poliuretanos. Así, y como se matizará más adelante, las temperaturas de transición vítrea de los productos poliméricos resultantes parecen influir directamente en la cinética de reacción.

También se ha realizado una caracterización de las reacciones de modo isoterma a distintas temperaturas. La Figura 4 recoge las curvas de velocidad de reacción frente a conversión, $d\alpha/dt$ vs α , para todos los sistemas, en las cuales la velocidad de reacción y la conversión han sido calculadas mediante la integración de las curvas de flujo de calor (no mostradas, ver datos suplementarios)

mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{Q(T)} \int_{t=0}^t H(t) dt \quad (2)$$

Donde $Q(T)$ es el calor total liberado para un sistema particular a una temperatura T , y $H(t)$ es el flujo de calor a un tiempo t . Las temperaturas de estudios seleccionadas han sido 25, 40, 50 y 75 °C. Como puede apreciarse en la Figura 4 los sistemas BD, EG y PPgli, presentan curvas de conversión típicas de comportamientos autocatalíticos con máximos de velocidades de conversión a valores de conversión intermedios, mientras que los sistemas MDEA y 3MPD parecen comportarse como sistemas cinéticos con menor dependencia en la formación de productos. Con el fin de modelizar estos comportamientos se ha elegido el modelo autocatalítico de Kamal-Sourour¹⁸:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

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

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cong k_1 \quad (4)$$

Las curvas de puntos en las Figura 5 corresponden a los ajustes a la ecuación (3) empleando los valores medios de m y n obtenidos para el rango de temperatura considerado, mientras que los valores de k_1 y k_2 usados han sido los resultantes de su ajuste al modelo pre-exponencial o de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Donde $k(T)$ es la constante cinética a una temperatura T , A el factor de frecuencia, E_a la energía de activación y R la constante de los gases ideales. Los valores de k_1 y k_2 suelen aumentar con la temperatura aunque dependiendo del sistema lo hacen con distinta dependencia, como veremos a continuación. Los valores de m y n están relacionados con el mecanismo de reacción, los cuales se han considerado que deberían ser razonablemente parecidos en el rango de temperatura considerado, por lo cual los valores obtenidos de la iteración de las curvas $d\alpha/dt$ vs. α a distintas temperaturas, han sido promediados y empleados para dibujar las curvas discontinuas de las Figuras 4 y 5.

En la Figura 4 se puede apreciar que, especialmente a temperaturas bajas, los sistemas BD, EG y PPgli presentan máximos de velocidad de reacción a conversiones intermedias mientras que los sistemas MDEA y 3MPD lo hacen a conversiones menores. Máximos de velocidad de

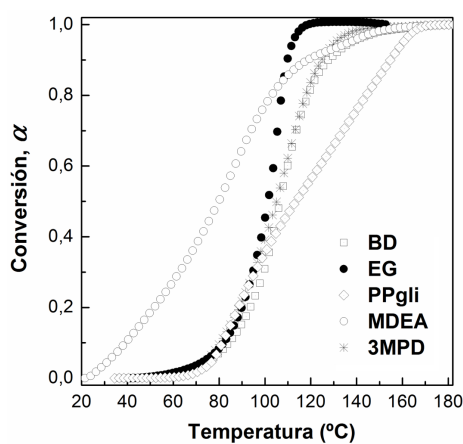


Figura 3. Curvas de conversión frente a temperatura de los distintos sistemas reactivos, derivadas de la integración de los datos de la Figura 2.

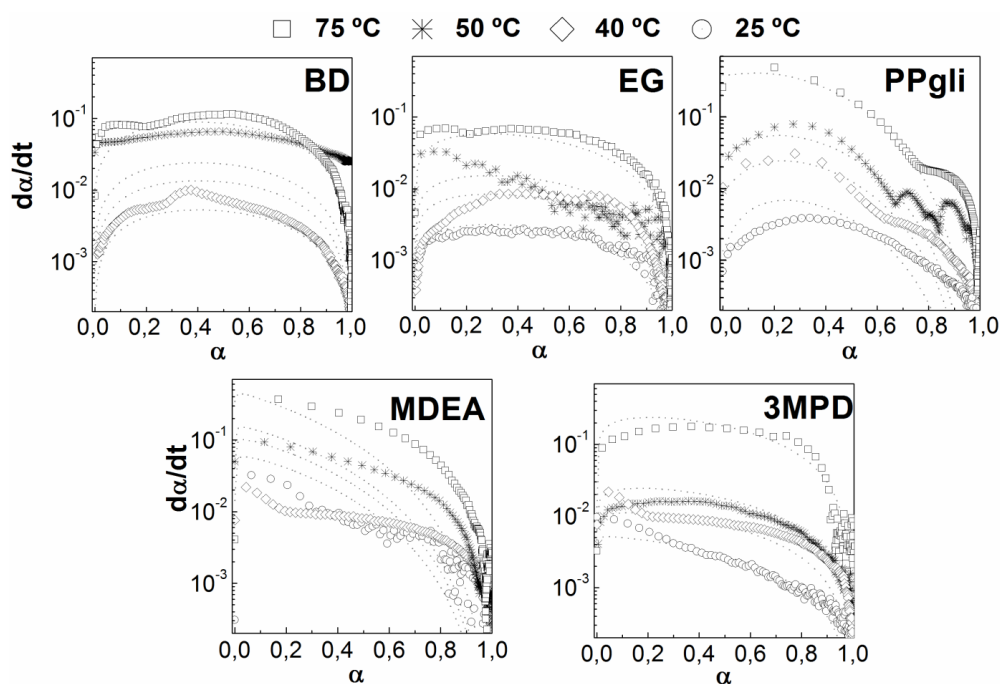


Figura 4. Curvas experimentales de velocidad de reacción frente a conversión de los distintos sistemas reactivos curados a 25, 40, 50 y 75 °C (símbolos) derivadas de las curvas de flujo de calor empleando la ecuación (2). Las curvas de puntos son los ajustes a la ecuación (3).

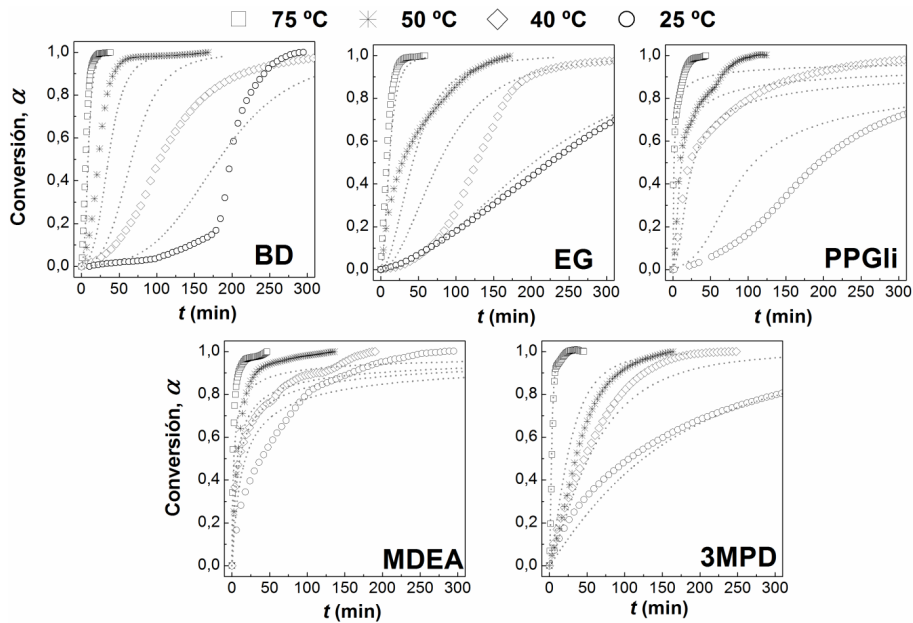


Figura 5. Curvas experimentales (símbolos) de conversión frente a tiempo para curados a distintas temperaturas, obtenidas a partir de la integración de los datos de la Figura 4. Las curvas discontinuas corresponden a los ajustes realizados a la ecuación (3) y su integración frente a α .

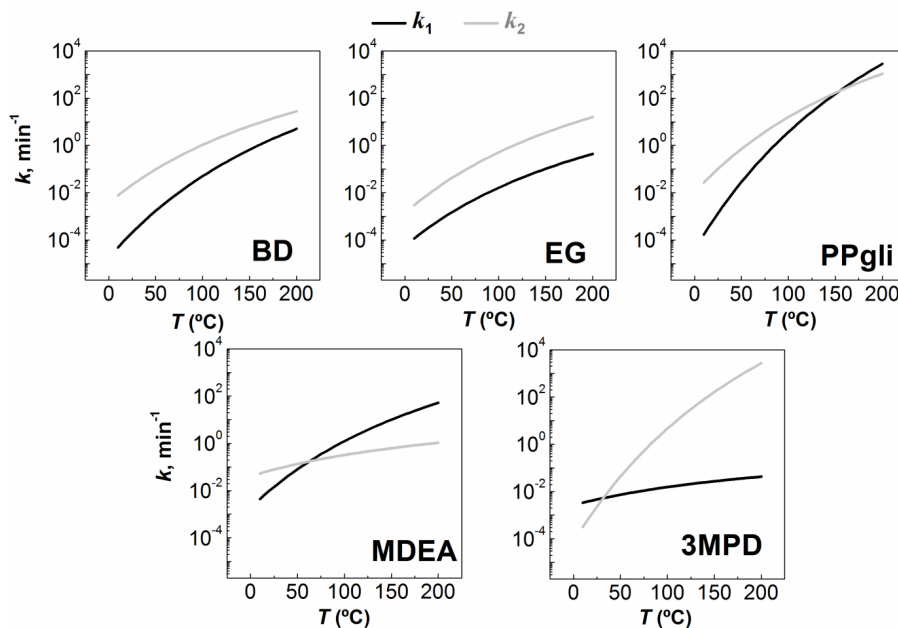


Figura 6. Valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (5), representadas frente a la temperatura usando la misma expresión.

reacción a conversiones intermedias son característicos de reacciones autocatalíticas. Una apreciación que se puede considerar interesante es el hecho de que con el aumento de la temperatura el sistema PPgli parece evolucionar a un sistema en el que la autocatálisis es menos importante, mientras que en el sistema 3MPD parece ocurrir lo contrario. Esta divergencia en comportamiento puede estar relacionada con la diferencia de viscosidades de estos glicoles, casi tres veces mayor la del 3MPD a 20°C, así como debido a las diferencias entre las transiciones vítreas de los polímeros formados (ver Tabla 2). La explicación en base a la diferencia de estas propiedades físicas no está clara pero una hipótesis podría ser la si-

guiente: con el aumento de la temperatura la disminución de la viscosidad del 3MPD favorece la difusión de estas moléculas y su colisión con moléculas del polímero favoreciendo la autocatálisis. En el caso de los sistemas BD, EG y PPgli el aumento de la temperatura también disminuye la viscosidad, pero la disminución de la temperatura de reacción por debajo de la transición vítreas de los polímeros formados ($T_{vit} \sim 40-50$ °C) parece ralentizar la reacción notablemente (Figura 4 y 5) evidenciando la naturaleza autocatalítica del mecanismo de reacción. El carácter autocatalítico se manifiesta en que la velocidad de reacción es mayor a conversiones intermedias. Las curvas de puntos de la Figura 5 y representan los ajustes a la ecuación (3)

obtenidos mediante la iteración de los datos de la Figura 4, e integrados frente a α . Puede observarse que salvo algunas desviaciones los ajustes se corresponden aproximadamente con los valores experimentales. Como puede observarse en la Figura 5 los sistemas BD, EG y PPgli presentan generalmente un comportamiento autocatalítico más ralentizado, que se manifiesta a tiempos mayores. Esto puede relacionarse con los valores de los exponentes de la reacción obtenidos de la iteración de la ecuación (3) recogidos en la Tabla 3. Puede observarse que el ratio de exponentes m/n disminuye en el orden $BD > EG > PPgli > 3MPD > MDEA$. Los valores bajos de m indican un gran peso de la autocatalisis en la velocidad de reacción, especialmente a conversiones bajas. Es por ello que en los sistemas con valores más altos de m el peso del mecanismo autocatalítico no se manifieste hasta tiempos mayores, cuando hay más polímero formado, y donde se aprecia una evolución de tipo sigmoidea en el patrón α vs. t . De entre los sistemas con una viscosidad inferior a 100 mPa·s (BD, EG y PPgli) a pesar de que el EG es el de menor viscosidad de entre ellos, es el PPgli el que reacciona más rápido. Si nos fijamos en los valores de tensión superficial el BD y el PPgli presentan una tensión superficial más cercana al HDI que el EG. Esto puede favorecer su homogenización y reactividad. Comparando PPgli y BD, con tensiones superficiales cercanas, el PPgli, con menor viscosidad es el más reactivo. Por ejemplo, a partir de la Figura 5 puede observarse la diferencia de tiempos para alcanzar una conversión del 0,6 a 75 y 50 °C para el PPgli (2 y 13 min) y compararlo con los sistemas BD (6 y 25 min) y EG (9 y 40 min). A temperaturas inferiores de 50 °C las tendencias no son tan claras posiblemente debido los efectos proporcionados por los polímeros formados, tal y como se ha mencionado con anterioridad (ver Tabla 3). Los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 obtenidos mediante iteración de las curvas de la Figura 4 para cada temperatura, han sido empleados para determinar los parámetros A y E_a de la ecuación (5) y dibujar las curvas de las ecuaciones correspondientes en función de la temperatura que se presentan en la Figura 6. Como puede observarse en todos los casos salvo en el sistema 3MPD a bajas temperaturas (< 50°C) la constante autocatalítica k_2 , es superior a k_1 . Como puede observarse la evolución de las constantes con la temperatura es distinta para cada sistema siendo tal vez el patrón más común el del sistema 3MPD similar a sistemas con polioles de mayor peso molecular,¹⁵ en el que la constante k_2 supera a la k_1 , al incrementar la temperatura y en el que la velocidad de la reacción se desplaza a conversiones más altas al aumentar la temperatura, tal vez debido a fenómenos relacionados con la viscosidad de los reactivos así como de las propiedades de los polímeros formados.

Tabla 1. Propiedades físicas de los monómeros estudiados.

Glicol	Tf (°C)	Viscosidad, 20 °C (mPa·s)	Tensión superficial, σ_s 25 °C (mN/m)	* σ_s (mN/m)
BD	20 ¹⁸	80 ¹⁹	44 ²⁰	[39,6±3,0]
EG	-13 ²¹	21 ²¹	48 ²²	[43,4±3,0]
PPgli	-60 ²³	55 ²⁴	36 ²⁵	[38,0±3,0]
3MPD	<- 50 ²⁶	173 ²⁶	-	[36±3]
MDEA	-21 ²⁷	101 ²⁸	38,9 ²⁹	[43,0±3,0]
HDI	-67 ³⁰	-	-	[39,4±7,0]

* Predicha por ACS, labs³¹

Tabla 2. Propiedades térmicas de los poliuretanos obtenidos.

Sistema	T_{vit} (°C)	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} (Jg ⁻¹)
BD	22	159	101
EG	30	172	88
PPgli	42	136	42
3MPD	-2	85	48
MDEA	-15	64	59

Tabla 3. Órdenes parciales de reacción de los sistemas estudiados.

Sistema	\bar{m}	\bar{n}	\bar{m}/\bar{n}
BD	0,87	1,25	0,70
EG	0,53	1,23	0,43
PPgli	1,26	3,58	0,35
3MPD	0,34	1,24	0,27
MDEA	0,13	2,87	0,04

CONCLUSIONES

Las reacciones de formación de poliuretanos con glicoles de baja masa molecular han sido estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido. Los datos de flujo de calor se han convertido en datos de velocidad de reacción y los resultados han sido ajustados al modelo autocatalítico de Kamal-Sourour. El sistema MDEA, con un nitrógeno terciario presenta la mayor velocidad y exotermia de reacción debido a la acción catalítica del nitrógeno. Entre los demás sistemas aunque la velocidad de reacción parece influir en casos extremos de viscosidad elevada, como en el caso del 3MPD, entre los sistemas con viscosidad del mismo orden (BD, EG y PPgli) la viscosidad parece no ser el único factor determinante de la cinética siendo las diferencias entre las tensiones superficiales de los reactivos y la naturaleza de los polímeros obtenidos una posible explicación para evaluar su comportamiento cinético.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la ayuda posdoctoral "Beca de Especialización de Doctores" y al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13 y al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación otorgada. Los autores agradecen a Loli Martín de la unidad "Macroestructura-Nanotecnología" de la Unidad de los servicios SGiker de la UPV/EHU por su asesoramiento técnico.

REFERENCIAS

1. Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralegi A, Corcuera M, Mondragon I, Eceiza A. *Macromolecules*, 3436(45): 2012.
2. Báez JE, Ramírez D, Valentín JL, Marcos-Fernández A. *Macromolecules*, 6966(45) 2012.
3. Valdés BSG, Guerra M, Mieres G, Alba L, Brow A, Rangel-Vázquez NA, Sosa M, de la Hoz Y. *Rev. Iber. Polim.*, 377(9): 2008.
4. Bjelovic Z, Ristic IS, Simendic JB, jovicic M, Pavlicevic J, Pilic B, Cakic S. *Hem. Ind.*, 841(66): 2012.
5. Han J, chen B, ye L, Zhang A, Zhang J, Feng Z. *Front. Mater. Sci. China*, 25(3): 2009.

-
6. Liu H, Zhou J, Liu X, Zuo D, Gu S, Xu W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 631(1): 2013.
 7. Pérez-Rigueiro J, Elices M, Antón J, Guinea GV. *Anal. Mecan. Fract.*, 421(20): 2003.
 8. Simmons AH, Michael CA, Jelinski LW. *Science*, 84(271): 1996.
 9. Elices M, Guinea GV, Plaza GR, Karatzas C, Riekel C, Agulló-Rueda F, Daza R, Pérez-Rigueiro J. *Macromolecules*, 1166(44): 2011.
 10. Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza A. *Rev. Lat. Met. Mat.* 35(1): 2015.
 11. Fernández-d'Arlas B, Rueda L, de la Caba K, Mondragon I, Eceiza A. *Polym. Eng. Sci.*, 519(48): 2008.
 12. Chen CT, Eaton RF, Chang YJ, Tobolsky AV. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2105(16): 1972.
 13. Eceiza A, dela Caba K, Kortaberria G, Gabilondo N, Marieta C, Corcuera MA, Mondragon I. *Eur. Polym. J.*, 3051(41): 2005.
 14. Gambiroza-Jukic M, Gomzi Z, Mencer HJ. *J. Appl. Polym. Sci.*, 513(47): 1993.
 15. Fernández-d'Arlas B, Rueda L, Stefani PM, de la Caba K, Mondragon I, Eceiza A. *Thermochi. Act.* 94 (459): 2007,
 16. Li S, Vatanparast R, Vuorimaa E, Lemmetyinen H. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 2213(38): 2000.
 17. Fuentes LE, Ramírez SS, Coconubo AL, Ramírez A. *Rev. ION* 15 (26):2013.
 18. Kamal MR, Sourour S, *Polym. Eng. Sci.* 59 (13): 1973.
 19. BASF diols. 1, 4-Butanediol.
 20. Grzegorz Czechowski, Arkadiusz Rabiega, and Jan Jad'zyn. The Viscous Properties of Diols. III. 1,2- and 1,4-Butanediol in Water and 1-Pentanol. *Znaturforsch.*, Pp. 569: 2003
 21. Ashland. 1,4-Butanediol.
 22. CisProQuim. Hoja de Datos de Seguridad. Etilenglicol.
 23. MEGlobal. Ethylene Glicol, Product Guide.
 24. Eintrag Zu 1,2-Propandiol en GESTIS-Stoffdatenbank, IFA
 25. Lyondell. Propylene glicol. Technical data
 26. Dow Chemical Company. Propilenglicol Industrial. Hoja de datos técnicos.
 27. Kuraray. 3-Methyl-1,5-Pentandiol, folleto, 2006.
 28. Sigma-Aldrich. N-Metildietanolamina. Ficha de Seguridad
 29. Dow Chemical Company. N-methyldiethanolamine (MDEA), Hoja de datos de técnicos.
 30. Alvarez E, Rendo R, Sanjurjo B, Sánchez-Vilas M, Navaza JM. *J. Chem. Engi. Data*, 43 (6): 1998.
 31. Diisocianato de hexametileno. Instituto Nacional de Seguridad e Higien en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad, 2007.
 32. Predicha por ACD/labs. Chemspider. 3-Methylpentane-1,5-diol.