



Copolímeros de poliuretano del tipo poli[(hexametilen-carbamato-butanodiol)-co-(carbonato-co-éster)]

Polyurethane copolymers of the type poly[(hexamethylene-carbamate-butandiol)-co-(carbonato-co-ester)]

Copolímeros de poliuretano do tipo poli[(hexametileno-carbamato-butanodiol)-co-(carbonato-co-éster)]

Borja Fernández-d'Arlas¹; Maria Angeles Corcuera²; Arantxa Eceiza²

¹POLYMAT y Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ²Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España.

*borja.fernandezdarlas@ehu.eus

Fecha Recepción: 12 de junio de 2015

Fecha Aceptación: 18 de mayo de 2016

Resumen

Los poliuretanos segmentados termoplástico elastoméricos (PUSTE) comprenden una familia de materiales muy versátiles debido a su potencial empleo en diversos campos tales como biomedicina. Entre los PUSTE los formados por policarbonatos dioles y diisocianatos alifáticos son especialmente atractivos debido a su bioestabilidad y biocompatibilidad. En este trabajo se presentan los resultados del análisis morfológico y conducta mecánica de una familia de PUSTEs formados por 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,4-butanodiol (BD) y un copolímero cauchoso de polycaprolactona y polihexametilen carbonato diol, PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL, sintetizados con distinta relación entre bloques rígidos (HDI-BD) y copolímero cauchoso.

Palabras clave: poliuretanos elastoméricos segmentados, diisocianato alifático, policarbonato, copolímeros, relación estructura-propiedades.

Abstract

Segmented thermoplastic polyurethane elastomers (PUSTE) comprise a family of very versatile materials with large potential for their applicability in different fields such as biomedicine. Among the PUSTEs the ones formed by polycarbonates diols and aliphatic diisocyanates are especially attractive due to their bioestability and biocompatibility. In this work we present the results of morphological and mechanical characterization of different PUSTEs formed by 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-butanediol and a copolymer of polycaprolactone and polyhexamethylene carbonate diol, PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL, synthesized with different ratios between rigid (HDI-BD) segments and the rubbery copolymer.

Keywords: elastomeric segmented polyurethanes, aliphatic diisocyanate, polycarbonate, copolymers, structure-properties relationship.

Resumo

Os poliuretanos segmentados termoplástico elastoméricos (PUSTE) compõem uma família de materiais versátil devido ao seu potencial uso em diversas áreas tais como biomedicina. Entre o PUSTE aqueles formaram por policarbonato dióis e diisocianatos alifáticos são especialmente atraentes porque seu biostability e biocompatibilidade. Este trabalho apresenta os resultados da análise morfológica e comportamento mecânico de uma família de PUSTEs é composto por 1,6-hexametilen diisocianato

(HDI), 1,4-butanodiol (BD) e um copolímero de policaprolactona e polihexametilen carbonato de diol, PCL-b-PHMC-b-PCL, sintetizado com proporção diferente de copolímero de cauchoso de blocos rígida (HDI-BD).

Palabras-chave: poliuretanos elastoméricos segmentados, diisocianato alifático, policarbonato, copolímeros, relação estructura-propiedades.

Introducción

Los poliuretanos son una familia de polímeros que pueden presentarse en forma de espumas rígidas [1-3], espumas flexibles [1-4], redes interpenetradas [5,6], redes elastoméricas [7], en dispersiones acuosas híbridas [8], materiales termoplásticos de carácter plástico [9] o elastomérico [10-12]. De entre estos últimos, los poliuretanos segmentados termoplástico elastómeros (PUSTE) son copolímeros muy versátiles debido a la variedad de propiedades mecánicas, térmicas, superficiales o debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad [13], que presentan en función de la proporción [14] y naturaleza de sus bloques constituyentes [15]. Estos copolímeros pueden representarse como una estructura de tipo $-[D-M-(D-E)]_x-$, donde D representa a un diisocianato, M un macrodiol, normalmente de media masa molecular, y E es un diol de baja masa molecular, empleado como extendedor de cadena, y x es el grado de polimerización de los bloques con elevada densidad de grupos uretano o carbamato. Los bloques $(D-E)_x$ tradicionalmente han sido denominados "rígidos", por su tendencia a formar estructuras cristalinas, asociadas mediante enlaces de hidrógeno, cuando se emplean ciertos diisocianatos y glicoles, como 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) o 4,4'-metileno difenil diisocianato (MDI) polimerizados con 1,4-butanodiol (BD) [16]. Sin embargo, los bloques uretánicos $(D-E)_x$ no siempre forman estructuras cristalinas rígidas. Por ejemplo, cuando el diisocianato tiene una alta barrera conformacional, como en el caso del isoforon diisocianato (IPDI), la tendencia es formar segmentos vítreos con temperatura de transición vítrea mayor a la ambiental ($T_{vit} > T_{amb}$), y relativamente rígidos [9]. Cuando se emplean extendedores de cadena con alta barrera conformacional, como N-metil dietanol amina (MDEA) o 3-metil-1,5-pentanodiol (3MPD), en combinación con HDI [17,18], o el diisocianato de lisina con 1,3-pentanodiol [19], se obtienen segmentos semiflexibles ($T_{vit} < T_{amb}$) de carácter elastomérico.

La incompatibilidad termodinámica entre los bloques induce a una separación en fases

submicrométricas [20], existiendo factores como los estéricos, que condicionan su cinética [21] y grado de separación [22]. Los PUSTE han sido generalmente sintetizados empleando segmentos uretánicos cristalinos de tipo HDI-BD o MDI-BD, en combinación con macrodioles de tipo poliéster [13] o poliéter [23,24] de media o alta masa molecular, como componente de la fase flexible. Diversos poliuretanos basados en poliésteres, poliéteres o sus copolímeros han sido estudiados como materiales biodegradables, para ser empleados como materiales soporte para el crecimiento celular en implantes temporales [25] o para ser compostados tras su uso [26]. En los últimos años, los policarbonatos dioles también han sido investigados [30-35] como componentes de la fase flexible debido a su mayor estabilidad a la degradación hidrolítica (< poliéster) [27] y oxidativa (< poliéter) [28], en comparación con los basados en poliéster [29] o poliéter [25,26,28], haciéndolos atractivos para el desarrollo de implantes de larga duración [30,31]. La mayor compatibilidad de los productos de degradación de los poliuretanos derivados de diisocianatos alifáticos, en comparación con los derivados de diisocianatos aromáticos [32], hace que los diisocianatos alifáticos como el HDI presenten mayor interés para aplicaciones biomédicas. Asimismo, la mayor estabilidad de los poliuretanos derivados de diisocianatos alifáticos a la fotodegradación y a la degradación térmica [40], los hace atractivos para su uso en aplicaciones a la intemperie.

Con el fin de entender la influencia de la relación entre los bloques constituyentes, en este trabajo se analizan la morfología y propiedades térmicas y mecánicas de una familia de PUSTE sintetizados a partir de segmentos cristalinos de HDI-BD y un macrodiol con estructura de copolímero tribloque, poli(hexametilen carbonato-co-caprolactona)diol con una temperatura de fusión, T_f , menor a la ambiental de manera que $T_{vit} < T_f < T_{amb}$ (Esquema 1). En esta familia de PUSTE, por lo tanto, la terminología aplicada coincide con la tradicional, en cuanto a que los segmentos de alta densidad de uretano, HDI-BD, son cristalinos y rígidos, mientras que la fase del macrodiol es amorfa y

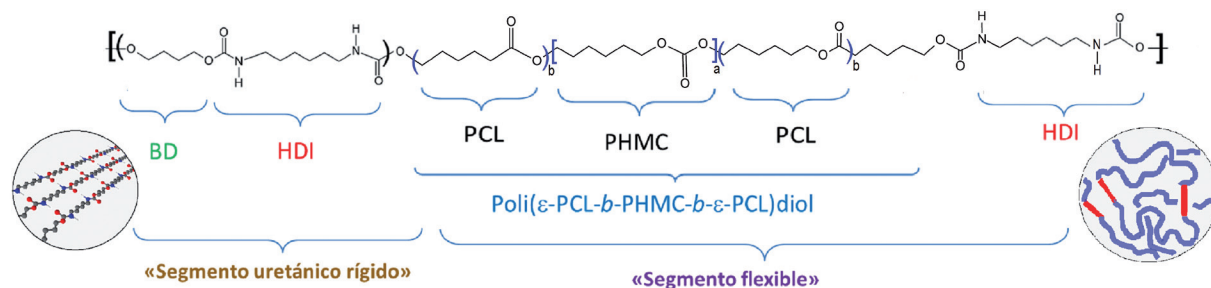
flexible. Se han sintetizado PUSTEs con distinto grado de polimerización del bloque HDI-BD, y los materiales han sido caracterizados mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, microscopía de fuerzas atómicas, ensayos de tracción uniaxial, ensayos de dureza y ensayos dinamo-mecánico-térmicos. Además se han realizado tratamientos térmicos o de recocido a 36°C para analizar la influencia de la proporción de bloques en los procesos de envejecimiento.

Procedimiento experimental

Materiales

El 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) ha sido suministrado por Bayer (Desmodur-H, Leverkusen, Alemania) y ha sido empleado tal y como se recibió. El 1,4-butanodiol (BD) ha sido suministrado por Aldrich y se ha empleado sin tratamiento previo.

El macrodiol ha sido suministrado por Polimeri Europa bajo el nombre comercial de Ravecarb 111 (Ravenna, Italia), está compuesto por unidades polimerizadas de hexameten carbonato (PHMC) copolimerizadas con ϵ -caprolactona (ϵ -PCL), dando lugar a un copolímero tribloque de estructura poli(ϵ -PCL-*b*-PHMC-*b*- ϵ -PCL). Se ha determinado la masa molecular del macrodiol mediante valoración química por retroceso [33]. El grado de polimerización de los bloques ha sido calculado a partir del análisis del espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN). El macrodiol ha sido secado en un rotavapor a 70°C durante 2h, previamente a su utilización. En el Esquema 1 se recoge la estructura general de los poliuretanos y sus componentes. La Tabla 1 muestra algunas de las propiedades físicas determinadas para el macrodiol. Los disolventes tetrahidrofurano (THF) y dimetil formamida (DMF) han sido empleados tal y como se recibieron.



Esquema 1. Estructura general de los PUSTEs sintetizados.

Las áreas circulares representan la conformación adoptada por los segmentos rígidos HDI-BD, con elevada asociación intermolecular, y las cadenas

de los segmentos flexibles, [PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL]- (HDI), con elevado volumen libre.

Tabla 1. Características químico-físicas del macrodiol poli(ϵ -PCL-*b*-PHMC-*b*- ϵ -PCL) empleado en este trabajo.

Abreviación	I_{OH}° (mg KOH g ⁻¹)	M_n^{\diamond} (g·mol ⁻¹)	a*	b*	T_{vit}^{\S} (°C)	T_f^{\S} (°C)	Estado físico a 25°C
PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL	55,4	2023	6	4	-80	5	Fluido viscoso

[◊]Índice de hidroxilo determinado mediante la norma ASTM-D 4274-88. $\diamond M_n$: masa molecular promedio en número, calculada a partir de I_{OH} . *Grados de polimerización de cada bloque, calculados a partir de la masa molecular obtenida a partir del I_{OH} en combinación con el análisis de resonancia magnética nuclear. [§]Temperaturas de transición vítrea (T_{vit}) y fusión (T_f) medidas mediante calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 40°C·min⁻¹.

Síntesis de poliuretanos

Los PUSTEs se han sintetizado en masa mediante el método de polimerización en dos etapas reportado con anterioridad [11,17]. Brevemente, en un reactor cerrado, con atmósfera de N₂, se han introducido el macrodiol y HDI para hacerlos reaccionar durante 5h a 95°C. Tras ese tiempo se ha adicionado la cantidad adecuada de

BD para completar la reacción, se ha agitado vigorosamente durante 5min y la mezcla viscosa se ha dejado curar en prensa a 50bar y 100°C durante 10h.

Se han preparado PUSTEs con distinta proporción entre bloques flexibles y rígidos, variando la relación estequiométrica según se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura, relación molar entre los precursores de los poliuretanos sintetizados y contenido de segmento rígido (SR), HDI-BD.

Nomenclatura	PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL : BD : HDI	SR (%masa)
PU10	4:1:5	10
PU14	3:2:5	14
PU17	1:1:2	17
PU21	2:3:5	21
PU25	1:2:3	25
PU30	1:3:4	30
PU40	2:9:11	40
PU50	1:7:8	50
PU80	1:31:32	80
HDI-BD	0:1:1	100

Calorimetría diferencial de barrido

Las transiciones térmicas características han sido analizadas mediante barridos calorimétricos en atmósfera inerte desde -100 hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 40°Cmin⁻¹, utilizando un calorímetro Perkin Elmer DSC-7. Se han empleado masas de polímero comprendidas entre 5-10mg.

Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

Los espectros infrarrojo de los PUSTEs con un contenido de HDI-BD del 10 al 40%*m*, han sido adquiridos mediante muestras depositadas sobre pastillas de KBr a partir de disoluciones de los mismos en THF. El espectro del PU80 ha sido realizado empleando un dispositivo de reflectancia atenuada, "Golden-Gate". Se ha empleado en todos los casos un equipo Nicolet-Nexus-FTIR promediando un total de 40 barridos con una resolución de 2cm⁻¹ en el rango de 4000-400cm⁻¹.

Microscopía de fuerzas atómicas

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas han sido adquiridas en el modo de contacto intermitente o *tapeado*, empleando un Nanoscope IIIA y puntas de óxido de silicio con diámetro medio de puntas de en torno a 10nm, sobre la superficie de los PUSTEs fracturados en N₂ líquido.

Tracción uniaxial

Los ensayos de tracción uniaxial se han realizado empleando películas obtenidas a partir de disoluciones de los PUSTE con una concentración de 25mgmL⁻¹ en una mezcla de DMF/THF=1/1. La velocidad de cruceta ha sido de 100mmmin⁻¹, la distancia entre mordazas de 8,5±0,5mm, el espesor de las películas de entre 80-140µm, y la anchura de 2,5mm. El equipamiento empleado ha sido una máquina de tracción MTS-*insight*-10 provista de mordazas neumáticas (*Advantage Pneumatic Grips*) y una célula de carga de 250N. Los resultados estadísticos se han obtenido promediando un mínimo de 3 ensayos.

Dureza

La dureza de los PUSTEs ha sido analizada con un durómetro DuroTech modelo M202 siguiendo la norma Shore D. Se han empleado más de 10 medidas sobre cada muestra, de unos 2mm de espesor, para obtener un valor medio.

Ensayos mecánico-dinámico-térmicos

Para los ensayos mecánico-dinámico-térmicos se ha utilizado un equipo TA-Q-800, empleando muestras de geometría similar a las empleadas en los ensayos de tracción. La distancia entre mordazas ha sido de $12,5 \pm 0,6$ mm. La frecuencia de ensayo ha sido de 1Hz, la amplitud de $24 \mu\text{m}$, el rango de temperaturas de -100 a 100°C y la velocidad de calentamiento de 3°Cmin^{-1} .

Ensayos de envejecimiento térmico

Para el estudio del envejecimiento se han introducido muestras en cápsulas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se han introducido en un horno a 150°C para lograr el reblandecimiento de la fase amorfa. Tras 10min se han sometido a un enfriamiento rápido introduciéndolas en viales sumergidos en un baño de hielo a 0°C . Posteriormente se han introducido en un horno a 36°C , donde han sido mantenidas durante distintos tiempos y después ensayadas mediante DSC desde 0 hasta 180°C a una velocidad de 30°Cmin^{-1} .

Resultados y Discusión

Análisis morfológico de los poliuretanos mediante calorimetría

La Figura 1a muestra los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de los bloques puros que constituyen la familia de PUSTEs estudiada en este trabajo. El macrodiol, PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL, presenta una temperatura de transición vítrea, $T_{vit} \approx -80^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización $T_c \approx -50^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión $T_f \approx 5^\circ\text{C}$. Por otro lado, los segmentos con alta densidad de uretano, formados por unidades de HDI-BD, presentan una $T_{vit} \approx 60^\circ\text{C}$ y una $T_f \approx 162^\circ\text{C}$. La mayor temperatura de fusión que presentan los bloques HDI-BD respecto a los cristales del macrodiol, se debe a la mayor cohesividad de los cristales HDI-BD al estar sus cadenas asociadas por puentes de hidrógeno [22,34,35], tal y como se discutirá en el apartado de caracterización mediante espectroscopía infrarroja.

La Figura 1b muestra los termogramas de algunos de los PUSTE sintetizados, con distinta proporción de segmentos HDI-BD. Se observa que tanto el PU10 como el PU17, con baja proporción de HDI-BD, presentan una endoterma de fusión en torno a los 5°C , correspondiente a segmentos cristalizados de PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL.

Al incrementar la proporción de HDI-BD, esta endoterma desaparece debido a que la presencia de segmentos y dominios de HDI-BD impide la cristalización del macrodiol.

A su vez, puede observarse que la transición en torno a 60°C evoluciona desde una endoterma, con bajas proporciones de HDI-BD, a una transición vítrea con altas proporciones de HDI-BD. Esta transición está asociada a los dominios amorfos de HDI-BD, que en PUSTE con baja proporción de HDI-BD generan un exceso entálpico durante el envejecimiento térmico del material. Cuando los PUSTE tienen mayor proporción de HDI-BD esta transición adopta las características de una transición vítrea, debido a que los segmentos tienen mayor grado de polimerización y menos capacidad de desarrollar relajación entálpica tras superar la transición vítrea.

Al aumentar la proporción de HDI-BD se observa también la aparición de una endoterma de fusión con mayor entalpía y temperatura de fusión según aumenta el grado de polimerización de los segmentos HDI-BD. Esta transición está relacionada con la fusión de las estructuras lamelares de HDI-BD altamente asociadas mediante puentes de hidrógeno, bien con cadenas paralelas o antiparalelas formando estructuras con cierta semejanza a las láminas- β de algunas proteínas. El grado de mezcla de los distintos bloques en la fase amorfa puede analizarse mediante el estudio de las transiciones vítreas de cada una de las fases (flexible y rígida). En la Figura 2 se recogen los valores de las temperaturas y variaciones de capacidad calorífica (ΔC_p) en las transiciones vítreas de cada fase, en función de la fracción de HDI-BD en el PUSTE. La T_{vit} da idea de la energía conformacional de movimientos segmentales, mientras que la ΔC_p da idea de la cantidad de estos segmentos en el conjunto del PUSTE [22,36-38]. Como puede observarse en la Figura 2a, no se observa una variación significativa de la T_{vit} de los segmentos rígidos con el aumento del grado de polimerización de HDI-BD. Esto sugiere que el grado de polimerización de HDI-BD no determina la energía conformacional de sus segmentos en fases amorfas. Como se observa en la Figura 2b, sin

embargo, el aumento del grado de polimerización de HDI-BD sí que disminuye notablemente la ΔC_p , lo cual indica que cuanto mayor es su proporción más tendencia tienen a autoasociarse en fases cristalinas. En el caso de la fase flexible, la situación es distinta, tal y como puede verse en las Figuras 2c y 2d. La evolución de la T_{vit} con la fracción de

HDI-BD es claramente creciente, lo cual sugiere una mayor incorporación de segmentos HDI-BD de mayor grado de polimerización, con los cuales la fase flexible también puede interactuar a modo de aceptores de enlaces de hidrógeno [22] influyendo en la energía conformacional de movimientos segmentales.

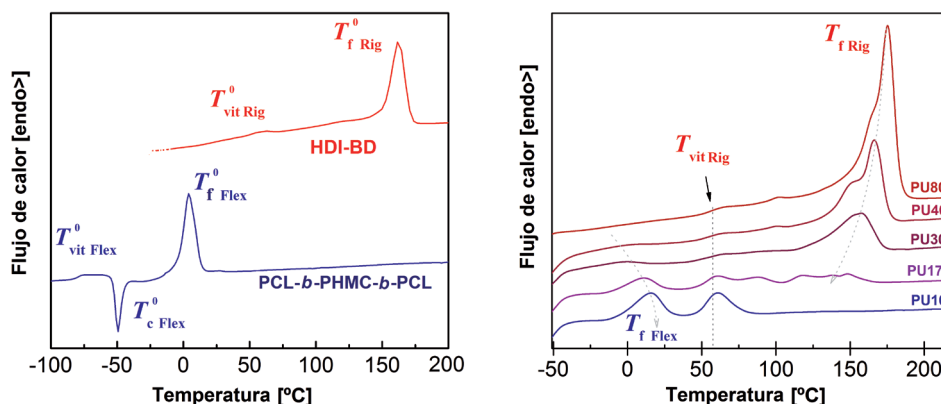


Figura 1. Termogramas de a) bloques HDI-BD y PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL y b) PUSTEs sintetizados con diferente contenido de HDI-BD.

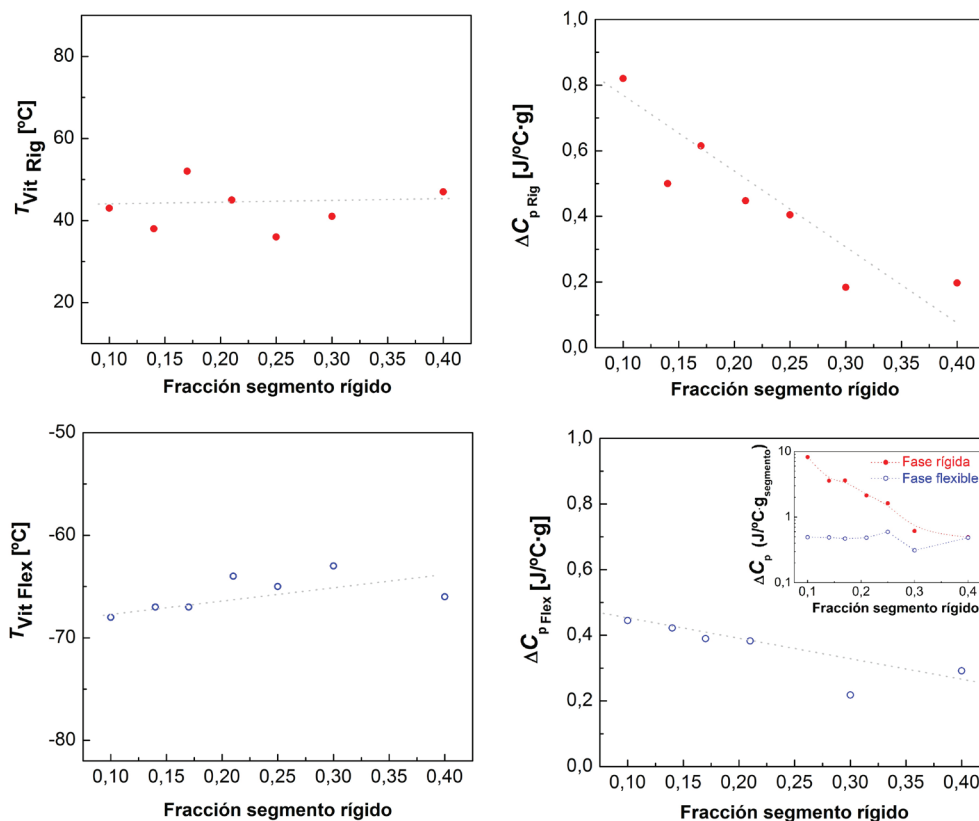


Figura 2. Análisis de las transiciones vítreas con la composición. a) Temperatura de transición vítrea de la fase rígida, $T_{vit\ Rig}$, b) variación de la capacidad calorífica en la $T_{vit\ Rig}$ ($\Delta C_{p\ Rig}$), c) temperatura de transición vítrea de la fase flexible, $T_{vit\ Flex}$ y d) variación de la capacidad calorífica en la $T_{vit\ Flex}$ ($\Delta C_{p\ Flex}$). En el inserto se representa la capacidad calorífica de cada transición normalizada respecto a la fracción de cada componente mayoritario de cada fase.

La disminución de la ΔC_p con la fracción de segmentos HDI-BD en el caso de la fase flexible, es mucho menor que en la fase uretánica rígida (Figura 2d). En el caso de la fase flexible la ligera disminución de ΔC_p puede atribuirse al cambio composicional en el PUSTE. Esto se puede aclarar analizando el inserto de la Figura 2d en el que se representa la ΔC_p normalizada respecto a la fracción en masa de cada segmento. En el caso de la fase rígida de HDI-BD se aprecia una disminución de en torno a un orden de magnitud por gramo de segmentos HDI-BD, mientras que en el caso de la fase flexible no existe una evolución apreciable.

Análisis morfológico mediante espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es un técnica muy útil para el estudio de las interacciones intermoleculares entre polímeros [39]. Las bandas de vibración de tensión de los grupos N-H y C=O presentan desdoblamiento cuando estos grupos participan en enlaces de hidrógeno, lo cual permite estimar el grado de separación de fases de distintos bloques y su proporción en fases cristalinas o amorfas, con mayor o menor proporción bandas asociadas a enlaces de hidrógeno, respectivamente. La Figuras 3a y 3b muestran la región de las vibraciones de tensión N-H y C=O, respectivamente, para cuatro PUSTEs con distinto grado de polimerización de HDI-BD. En la región N-H se observan los picos correspondientes a (I) vibración de N-H libres y (II) vibración de N-H asociados por enlaces de hidrógeno. En la región del grupo carbonilo además de los C=O del grupo uretano libre y asociado, para PUSTEs basados en macrodioles de tipo poliéster y policarbonato, también se pueden observar las bandas de los C=O de los grupos ésteres y carbonatos, como en el caso del copolímero PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL.

En este caso se aprecian fundamentalmente 4 picos que pueden atribuirse a (III) C=O de carbonatos y ésteres libres, (IV) C=O de carbonatos y ésteres asociados por enlaces de hidrógeno, (V) C=O de uretanos libres y (VI) C=O de uretanos asociados por enlaces de hidrógeno. La región carbonilo ha sido ampliamente estudiada para el análisis de la estructura secundaria de proteínas como las sedas [40-42], poliamidas [43-46] o poliuretanos [17-23,47,48] y poli(urea)uretanos [49]. A partir del estudio de esta región se puede obtener información composicional de las fases cristalina

y amorfa, que puede ser contrastada con datos DSC, y que a su vez varía mucho en función de la estructura de los diisocianatos empleados [13,14,24,25]. Una aproximación a este estudio se puede realizar mediante la definición del Índice de enlaces de Hidrógeno, R , el cual se define como la relación entre las absorbancias de la especie asociada por puentes de hidrógeno y la libre, considerando similares sus coeficientes de absorptividad molar [36,50]. En la Figura 3c se presenta el índice R para el C=O uretano: $R=A_{(VI)}/A_{(V)}$. Como puede observarse el coeficiente R de los uretano aumenta con el contenido de segmento rígido, HDI-BD. Esto indica que cuanto mayor es su proporción más interactúan entre ellos mismos mediante enlaces de hidrógeno.

A partir de este índice, se puede definir el Grado de Separación de Fases como $GSF=R/(R+1)=A_{(VI)}/(A_{(VI)}+A_{(V)})$, y que asume valores en el rango de 0 a 1. En la Figura 3d se representan los valores de GSF en función del %masa de segmento rígido.

Los puntos representan la delimitación entre la fracción de uretanos disueltos en fases amorfas (área superior) y los asociados por puentes de hidrógeno embebidos en lamelas cristalinas (área inferior). El aumento de la fracción de segmentos rígidos con alta densidad de uretano, HDI-BD, da lugar a un aumento del GSF, de manera paralela a la tendencia observada por Vega-Baudrit *et al.*, para PUSTEs con segmentos MDI-BD [51].

Microscopía de fuerzas atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) ha sido ampliamente empleada para el estudio del autoensamblado de distintos copolímeros de bloque [52,53] inclusive de distintos poliuretanos [11,17,18,54,55]. La caracterización morfológica de copolímeros mediante AFM se basa en la distinta respuesta mecánica de sus fases bajo el voladizo del escáner. Es por ello que los dominios cristalinos de los segmentos HDI-BD, con alta densidad de puentes de hidrógeno, presentan una respuesta mecánica muy diferente a la fase amorfa flexible ya que $T_{vit Flex} < T_{amb} < T_{vit Rig}$, y el estado de cada fase es diferente. En la Figura 4 se muestran las imágenes de fase de PUSTEs con distinta proporción de HDI-BD. Se aprecia que al aumentar el porcentaje de segmentos rígidos la escala de fases aumenta, indicando una variación de las propiedades superficiales de los PUSTE en función del %masa de HDI-BD, tales como fuerzas de adhesión voladizo-PUSTE y/o propiedades visco-elásticas [56]. El PU10 con

10% en masa de HDI-BD, exhibe dominios muy pequeños distribuidos uniformemente a lo largo de la fase flexible. El PU17, con mayor grado de polimerización de HDI-BD, presenta dominios rígidos más grandes que se aprecian en la Figura 4b como puntos más claros, de mayor fase. En la imagen del PU30, no se aprecian dominios diferenciados, probablemente debido a su mayor empaquetamiento. Los valores de distancia entre dominios, obtenidos midiendo directamente sobre las imágenes, fueron $22,6 \pm 9,4$ nm (PU10), $24,3 \pm 4,1$ nm (PU17) y $9,9 \pm 4,3$ nm (PU30). Los datos, por lo tanto, sugieren que al aumentar la proporción de HDI-BD los dominios se aglomeran. Asimismo, los tamaños de los dominios rígidos

medidos igualmente, fueron $11,2 \pm 2,0$ nm (PU10), $12,8 \pm 2,1$ nm (PU17) y $8,4 \pm 2,0$ nm (PU30). El tamaño de los dominios no parece tener una tendencia clara, tal vez por complejos fenómenos competitivos entre nucleación y crecimientos lamelares en función de la proporción de HDI-BD [27]. Por otra parte el análisis de las imágenes mediante los espectros de densidad de energía, permite estimar la distancia entre dominios, promediando las distancias entre puntos con mayor fase [57]. Las distancias entre dominios, así obtenidas, disminuye de manera $PU10(31,5\text{nm}) > PU17(25,5\text{ nm}) > PU30(17,0\text{nm})$, nuevamente reafirmando la tendencia de aglomeración con el aumento de la proporción de HDI-BD.

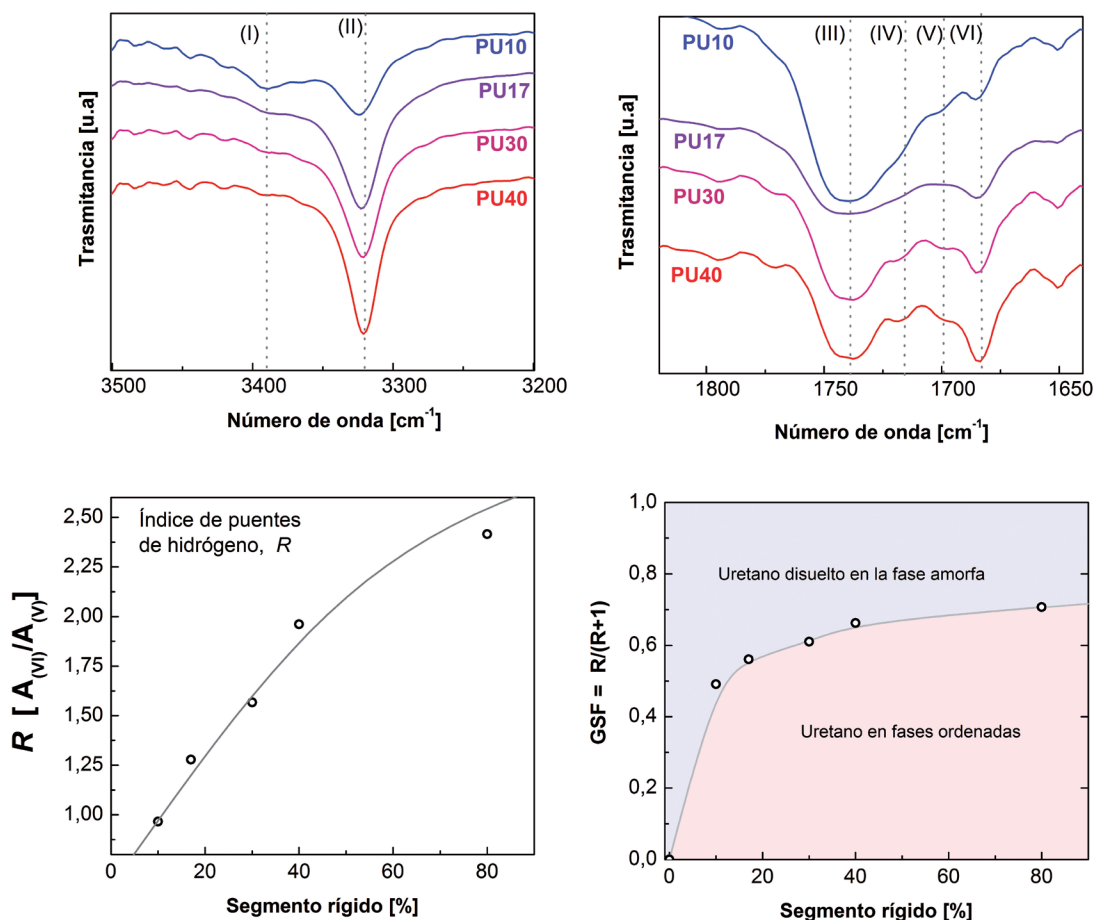


Figura 3. Análisis mediante espectroscopía infrarroja de los PUSTEs. a) Región de la vibración de tensión N-H y b) y tensión C=O para varios de los PUSTE analizados. c) Evolución del índice de puentes de hidrógeno, R, con el contenido de segmento rígido. d) Evolución con el contenido de segmento rígido del Grado de Separación de Fases, GSF.

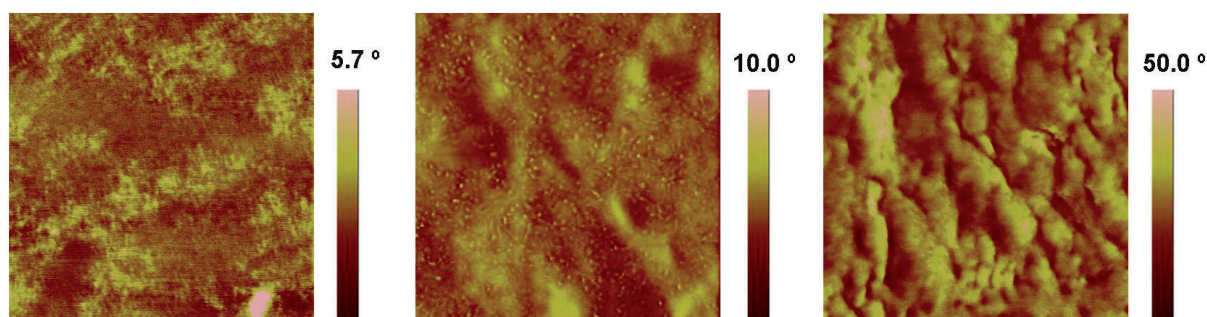


Figura 4. Caracterización morfológica mediante microscopía de fuerzas atómicas. Imágenes de fase de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ de la superficie de rotura criogénica de a) PU10, b) PU17 y c) PU30.

Propiedades mecánicas

En la Figura 5a se presentan las curvas representativas tensión-deformación de cuatro PUSTEs con distinta proporción de HDI-BD. Puede apreciarse la gran influencia de la composición sobre la conducta mecánica. Al incrementar la proporción de HDI-BD se aprecia un dramático incremento en el módulo y límite elástico. La mayor cohesividad de las cadenas de HDI-BD, a través de sus enlaces de hidrógeno, favorece la transferencia de carga a través del material, aunque asimismo también favorece la propagación de las grietas, por lo que la deformabilidad de los PUSTEs disminuye notablemente al aumentar la proporción de HDI-BD. El aumento del módulo con el contenido de segmentos uretánicos e atribuye al aumento de rigidez bien por su carácter vítreo [9] o cristalino [11].

Un caso especial son los poliuretanos con segmentos (D-E) semiflexibles ($T_{vit} < T_{amb}$), y macrodioles cristalinos, en los que al aumentar la proporción de D-E se puede dar una disminución del módulo elástico [58].

En la Figura 5b se recogen los datos estadísticos de la deformación a rotura, ϵ_{max} , tensión a rotura, σ_{max} y módulo elástico, E , de los PUSTEs en función del contenido de segmento rígido HDI-BD. La Figura 5c muestra los valores de dureza de los PUSTEs representados frente al contenido de segmento HDI-BD. Al igual que el módulo y límite elástico, la dureza crece proporcionalmente con el contenido de segmento HDI-BD, de manera paralela a otros poliuretanos reportados en la literatura [59].

Los resultados del análisis dinámico- mecánico-térmico realizados para tres PUSTE con distinta proporción de HDI-BD, se muestran en la Figura 5d. Como puede observarse al aumentar el

contenido de segmentos rígidos aumenta el módulo dinámico en todo rango de temperaturas analizadas. También puede observarse, que el PU10, con baja proporción de HDI, tras la caída del módulo en la región de la $T_{vit, Flex}$ (-50 a -25°C, aprox.) el módulo se recupera ligeramente.

Esto puede atribuirse a una cristalización parcial de los bloques de PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL durante el calentamiento, que al fundir, vuelven a protagonizar una caída del módulo del material en torno a 20°C. Posteriormente al superar la $T_{vit, Rig}$ de los segmentos HDI-BD, el PU10 pierde totalmente la estabilidad termomecánica, debido a que, como se ha visto también mediante calorimetría, no presenta ningún tipo de fusión de cristales que puedan actuar a modo de entrecruzamiento físico. Sin embargo PU30 y PU50, con apreciables endotermas de fusión por encima de 150°C (ver Figura 1b), presentan una mayor estabilidad termomecánica al superar la $T_{vit, Rig}$, ya que entre $T_{vit, Rig}$ y $T_{f, Rig}$ siguen permaneciendo cristales de HDI-BD, que proporcionan entrecruzamiento físico. Los valores de $\tan\delta$ indican que al aumentar el contenido de HDI-BD el carácter elástico predomina sobre el viscoso en regiones de $T > T_{vit, Flex}$.

Influencia del recocido en los PUESTES

La influencia del recocido o envejecimiento térmico sobre la morfología de los poliuretanos [38-60] así como de otros polímeros [61] puede ser importante si la temperatura del recocido es cercana a la de la T_{vit} de alguna de las fases. De entre los PUSTE estudiados los de menor proporción de segmento rígido, en el rango 10-21% de HDI-BD, son los más flexibles y los que presentan una transición vítreo con mayor exceso entálpico (ver Figura 1b). Puesto que estos materiales tienen potencialidad de ser empleados como biomateriales en ingeniería

de tejidos, se ha considerado oportuno estudiar cual es la evolución morfológica relacionada con la T_{vit} de dos PUSTE con baja proporción de HDI-BD, sometidos a un tratamiento térmico a 36°C durante distintos periodos de tiempo. En las Figuras 6a y 6b se muestran los termogramas obtenidos para PU14 y PU21 tras los tiempos indicados. Puede observarse como el recocido influye notablemente en la transición de alrededor de 50°C, asociada a la transición vítrea de los segmentos HDI-BD. Como puede observarse en las Figuras 6c y 6d tanto la $T_{vit,Rig}$ (punto de inflexión) como la variación entálpica producida por el recocido, ΔH_p , aumenta monótonamente hasta tiempos en torno a 10h, a partir del cual el crecimiento parece estabilizarse de manera asintótica. Otros autores han observado un comportamiento similar para segmentos MDI-BD, con mayor temperatura de transición vítrea, observando un crecimiento lineal tanto de la

entalpía como de la temperatura de la transición con el logaritmo del tiempo de recocido [38]. También se puede apreciar que el contenido de HDI-BD, parece influir en la evolución de la transición. La T_{vit} parece crecer más rápidamente con el recocido para el PUSTE con mayor % de HDI-BD. Sin embargo, el aumento en la variación entálpica, promovido por el recocido, es mayor en el PU14, como puede verse en la Figura 6d. Este fenómeno puede deberse a la mayor movilidad de los segmentos HDI-BD en el PU14, por tener menor grado de polimerización que en el PU21. De la misma manera el mayor aumento de la T_{vit} en el caso del PU21 puede estar relacionado con que los segmentos amorfos HDI-BD, pueden tener mayor probabilidad de entrar en contacto mutuo para formar estructuras más ordenadas y que proporcionen una mayor energía conformacional para el movimiento segmental de las unidades HDI-BD.

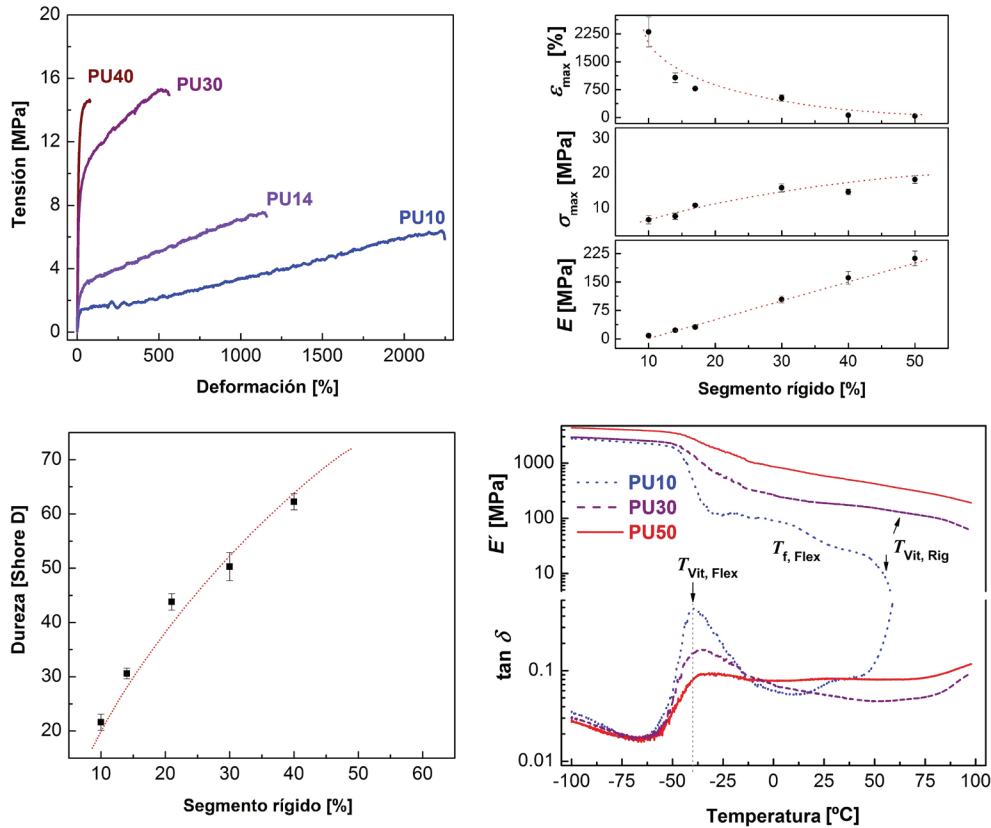


Figura 5. Propiedades mecánicas de los PUSTE. a) Curvas representativas de tensión-deformación de varios PUSTE con distinta proporción de HDI-BD. b) Evolución de la deformabilidad, tensión de rotura y módulo elástico con la proporción de segmento rígido. c) Dureza de los PUSTEs en función de su proporción de segmento rígido. d) Módulo de almacenamiento, E' , y tangente de pérdidas, $\tan \delta$, en función de la temperatura.

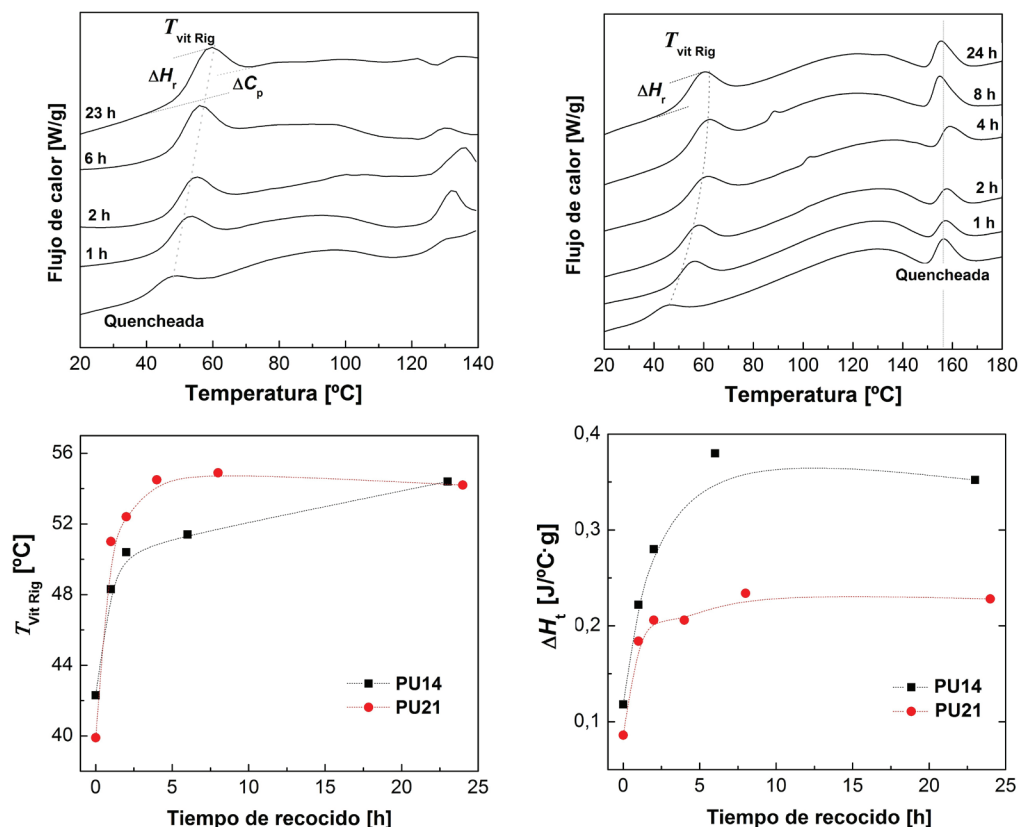


Figura 6. Ensayos de envejecimiento térmico de dos PUSTEs. Termogramas obtenidos tras un recocido a 36°C durante distintos tiempos (h) de a) PU14 y b) PU21. Evolución con el tiempo de recocido de c) la temperatura de transición vítrea de la fase rígida y d) entalpía relacionada con el recocido, ΔH_t .

Conclusiones

Se ha sintetizado una familia de PUSTEs compuesta por segmentos cristalinos HDI-BD, y segmentos flexibles basados en un copolímero, PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL. Los materiales se han caracterizado tanto morfológicamente como mecánicamente. Se ha estudiado la evolución morfológica con el aumento del grado de polimerización de los bloques rígidos formados por el diisocianato y el extendedor de cadena, HDI-BD, mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía infrarroja y microscopía de fuerzas atómicas. Un aumento de la proporción de HDI-BD impide la cristalización de los segmentos PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL, pero da lugar a la formación de cristales de mayor cohesividad debido a los enlaces de hidrógeno entre segmentos HDI-BD. Mediante calorimetría y espectroscopía infrarroja se ha observado que al aumentar el contenido de HDI-BD, disminuye su proporción en fases amorfas. Mediante microscopía de fuerzas atómicas se ha observado una disminución de la distancia entre

dominios rígidos con el aumento de la proporción de los segmentos HDI-BD.

Mediante ensayos mecánicos se ha observado un aumento de la rigidez como consecuencia de la formación de cristales de HDI-BD, con el aumento de su grado de polimerización. También se ha visto un aumento del límite elástico y de la dureza, pero se ha observado una pérdida en la deformabilidad. El aumento del contenido de HDI-BD mejora la estabilidad termomecánica al formarse mayor número de cristales que actúan como entrecruzamientos físicos. El envejecimiento térmico a 36°C influye de manera diferente sobre los PUSTEs en función del contenido en HDI-BD. Los PUSTEs con menor % de HDI-BD parecen incrementar su T_{vit} más moderadamente mientras que dan lugar a mayores entalpías de recocido, como se había observado cualitativamente para el conjunto de las muestras. Esto puede estar vinculado con la mayor movilidad de cadena de los segmentos HDI-BD cuando su grado de polimerización es menor, debido a su menor participación en estructuras cristalinas.

Referencias bibliográficas

- [1] Ugarte L, Saralegi A, Fernández R, Martín L, Corcuera MA, Eceiza A. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. *Ind. Crop Prod.* 2014;62(1):545-51.
- [2] Mazo PC, Franco A, Ríos LA, Restrepo G. Obtención de espumas flexibles de poliuretano a partir de aceites de palma y castor modificados. *Scientia et Technica*, 2007;XIII(36):607-11.
- [3] Padrón-Gamboa G, Arias-Marín EM, Romero-García J, Benavides-Mendoza A, Zamora-Rodríguez J, García-Rodríguez SP. Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Propiedades físicas y de biodegradabilidad. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004;48(2):156-64.
- [4] Rangel NA, de Alva HE, Romero J, Rivera JL, Álvarez A, García E. Síntesis y caracterización de materiales reforzados ("composites") de poliuretano poroso/hidroxiapatita. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007;8(2):99-111.
- [5] Fuentes EL, Pérez S, Martínez SI, García AR. Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición. *rev.ion.* 2011;24(2):45-50.
- [6] Olvera-Izaguirre V, Rivera-Armenta JL, Antonio-Cruz RdC, Mendoza-Martínez AM. Comportamiento térmico de IPN's de poliuretano/poli(metacrilato de metilo) modificados con cargas inorgánicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007;8(4):313-22.
- [7] Vega-Baudrit J, Sibaja-Ballesteros M, Hernández-Hernández ME, Alvarado-Aguilar P. Síntesis y caracterización de redes elastoméricas de poliuretano (EPU) utilizado en la elaboración de calzado. I. estudio de la relación estructura-propiedad. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2006;7(3):99-112.
- [8] Guzmán GA, Pardini OR, Aznar CA, Malvy JI. Dispersiones acuosas poliuretánicas e híbridos acrílico-poliuretánicas para la terminación de productos del cuero. XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y técnicos de la Industria del Cuero. Buenos Aires, Argentina; 2004. Tabajo 7.
- [9] Fernández-d'Arlas B, Corcuera MA, Labidi J, Mondragon I, Eceiza A. Poly(urea) urethanes based on amorphous quaternizable hard segments and a crystalline polyol derived from castor oil. *Colloid. Polym. Sci.* 2013;291(5):1247-54.
- [10] Walezko RS, Korley LTJ, Pate BD, Thomas E and Hammond PT. Role of Increased Crystallinity in Deformation-Induced Structure of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO Soft Segments and HDI Hard Segments. *Macromolecules*. 2009;42(6):2041-53.
- [11] Fernández-d'Arlas B, Corcuera MA, Runt J, Eceiza A. Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers. *Polym. Int.* 2014;63(7):1278-87.
- [12] Pulido-Florez J, Valero-Valdivieso M, Higuera-Arias L, Rodríguez-Gómez S. Elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificado químicamente: síntesis y propiedades fisicoquímicas, físico-mecánicas y térmicas. *rev.ion.* 2008;21(1):79-86.
- [13] Báez JE, Ramírez D, Valentín JL, Marcos-Fernández A. Biodegradable Poly(ester-urethane-amide)s Based on Poly(ϵ -caprolactone) and Diamide-Diol Chain Extenders with Crystalline Hard Segments. *Synthesis and Characterization. Macromolecules*. 2012;45(17):6966-80.
- [14] Mishra A, Aswal VK, Maiti P. Nanostructure to Microstructure Self-Assembly of Aliphatic Polyurethanes: The Effect on Mechanical Properties. *J. Phys. Chem. B.* 2010;114(16):5292-300.
- [15] Rueda-Larraz L, Fernández-d'Arlas B, Tercjak A, Ribes A, Mondragon I, Eceiza A. Synthesis and microstructure-mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment. *Eur. Polym. J.* 2009;45(7):2096-109.
- [16] Patterson CW, Hanson D, Redondo A, Scott S, Henson N. Conformational Analysis of the Crystal Structure for MDI/BDO Hard Segments of Polyurethane Elastomers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999;37(17):2303-13.
- [17] Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralagi A, Corcuera MA, Mondragon I, Eceiza A. Molecular Engineering of Elastic and Strong Supertough Polyurethanes. *Macromolecules*. 2012;45(8):3436-43.

- [18] Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza I. Hacia la mimesis de la seda de araña a partir de poliuretanos con segmentos cortos de unidades rígidas y semiflexibles. *Rev. Lat. Met. Mat.* 2015;35(1):39-48.
- [19] Calvo-Correas T, Santamaría-Echart A, Martín L, Valea A, Corcuera MA, Eceiza A. Novel thermally-responsive biopolyurethanes from biobased diisocyanates (Tesis de maestría). España: Universidad del País Vasco; 2015.
- [20] Cooper SL, Tobolsky AV. Properties of linear elastomeric polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1966;10(12):1837-44.
- [21] Yilgor I, Yilgor E, Guler IG, Ward TC, Wilkes GL. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer.* 2006;47(11):4105-14.
- [22] Fernández-d'Arlas B, Rueda L, de la Caba K, Mondragon I, Eceiza A. Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI. *Polym. Eng. Sci.* 2008;48(3): 519-29.
- [23] Lin SB, Hwang KS, Tsay SY, Cooper SL. Segmental orientation studies of polyether polyurethane block copolymers with different hard segment lengths and distributions. *Colloid Polym. Sci.* 1985;263(2):128-40.
- [24] Martin DJ, Meijs GF, Gunatillake PA, Yozghatlian SP, Renwick GM. The Influence of Composition Ratio on the Morphology of Biomedical Polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999;71(6):937-52.
- [25] Santerre JP, Woodhouse K, Laroche G, Labow RS. Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials.* 2005;26(35):7457-70.
- [26] Kim YD, Kim SC. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 1998;62(2):343-52.
- [27] Fernández-d'Arlas. Nanocomposites de poliuretanos elastoméricos y nanotubos de carbono multipared (Tesis Doctoral). España: Universidad del País Vasco (UPV/EHU); 2010.
- [28] Salacinski HJ, Tai NR, Carson RJ, Edwards A, Hamilton G, Seifalian AM. In vitro stability of a novel compliant poly(carbonate-urea) urethane to oxidative and hydrolytic stress. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002;59(2):207-18.
- [29] Hirotsu T, Ketelaars AAJ, Nakayama K. Biodegradation of poly(e-caprolactone)-polycarbonate blend sheets. *Polym. Degrad. Stab.* 2000;68(3):311-6.
- [30] Pinchuk L. A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new generation of "biostable" polyurethanes. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1994;6(3):225-67.
- [31] Gogolewski S. Selected topics in biomedical polyurethanes. A review. *Colloid Polym. Sci.* 1989;267(9):757-85.
- [32] Tang YW, Labow RS, Santerre JP. Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes. *Biomaterials.* 2003;24(17):2805-19.
- [33] ASTM-D 4274-88. Polyurethane Raw Materials: Determination of hydroxyl Numbers of Polyols. Test Method A. Julio (2005).
- [34] Sung CS, Scheider NS. Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules.* 1997;10(2):452-8.
- [35] Fernández CE, Bermúdez M, Moñoz-Guerra S, León S, Versteegen RM, Meijer EW. Crystal Structure and Morphology of Linear Aliphatic n-Polyurethanes. *Macromolecules.* 2010;43(9):4161-71.
- [36] Wang CB, Cooper SL. Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethane ureas. *Macromolecules.* 1983;16(5):775-86.
- [37] Chen TK, Chui JY, Shieh TS. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. *Macromolecules.* 1997;30(17):5068-74.
- [38] Chen TK, Shieh TS, Chui JY. Studies on the First DSC Endotherm of Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate and 1,4-Butanediol. *Macromolecules.* 1998;31(4):1312-20.
- [39] Cesteros-Iturbe LC. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 2004;5(3):111-32.
- [40] Rajkhowa R, Hu X, Tsuzuki T, Kaplan DL, Wang X. Structure and Biodegradation Mechanism of Milled Bombyx mori Silk Particles. *Biomacromolecules.* 2012;13(8):2503-12.

- [41] Banderkar J, Krimm S. Vibrational analysis of peptides, polypeptides, and proteins: Characteristic amide bands of β -turns. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1979;76(2):774-7.
- [42] Papadopoulos P, Ene R, Weidner I, Kremer F. Similarities in the Structural Organization of Major and Minor Ampullate Spider Silk. *Macromol. Rapid Commun.* 2009;30(9):851-7.
- [43] López-Carrasquero F. Análisis conformacional de polímeros mediante espectroscopía infrarroja de polarización (DIR). *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2003;4(4):48-64.
- [44] Rabani G, Luftmann H, Kraft A. Synthesis and properties of segmented copolymers containing short aramid hard segments and aliphatic polyester or polycarbonate soft segments. *Polymer*. 2005;46(1):27-35.
- [45] Franco-García L. Síntesis y caracterización de nuevas poliamidas con unidades monometilénicas. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 1994.
- [46] Lee KH, Kim KW, Pesapane A, Kim HY, Rabolt JF. Polarized FT-IR Study of Macroscopically Oriented Electrospun Nylon-6 Nanofibers. *Macromolecules*. 2008;41(4):1494-8.
- [47] Yilgör E, Yilgör I, Yurtsever E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer*. 2002;43(24):6551-9.
- [48] Zha L, Wu M, Yang J. Hydrogen Bonding and Morphological Structure of Segmented Polyurethanes Based on Hydroquinone-Bis(β -hydroxyethyl)ether as a Chain Extender. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999;73(14):2895-902.
- [49] Yeh F, Hsiao BS, Sauer B, Michel S, Siesler H. In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer. *Macromolecules*. 2003;36(6):1940-54.
- [50] Huang SL, Lai JY. Structure-tensile properties of polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 1997;33(10-12):1563-7.
- [51] Vega-Baudrit J, Sibaja-Ballesteros, Martín-Martínez JM, Porras M. Perspectivas y uso de materiales nanoestructurados en el mejoramiento de materiales reforzados poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*: 2010;11(7):574-92.
- [52] Magonov SN, Cleveland J, Elings V, Denley D, Whangbo MH. Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film. *Surf. Sci.* 1997;389(1-3):201-11.
- [53] Ocando C, Tercjak A, Martín MD, Ramos JA, Campo M, Mondragon I. Morphology Development in Thermosetting Mixtures through the Variation on Chemical Functionalization Degree of Poly(styrene-butadiene) Diblock Copolymer Modifiers. Thermomechanical Properties. *Macromolecules*. 2009;42(16):6215-24.
- [54] McLean RS, Sauer BB. Tapping-Mode AFM Studies Using Phase Detection for Resolution of Nanophases in Segmented Polyurethanes and Other Block Copolymers. *Macromolecules*. 1997;30(26):8314-7.
- [55] Garret JT, Siedlecki CA, Runt J. Microdomain Morphology of Poly(urethane urea) Multiblock Copolymers. *Macromolecules*. 2001;34(20):7066-70.
- [56] Tamayo J, García F. Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1997;71(16):2394-6.
- [57] Fernández-d'Arlas B, Rueda L, Khan U, Coleman JN, Mondragon I, Eceiza A. Inverting Polyurethanes Synthesis: Effects on nano/micro-structure and mechanical properties. *Soft Materials*. 2011;9(1):79-93.
- [58] Fernández-d'Arlas B, Fernández R, Runt J, Eceiza A. Polyurethanes containing a crystalline polyol and semiflexible urethane segments. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014;132(3):41281.
- [59] Kultys A, Pikus S. Polyurethanes Containing Sulfur. III. New Thermoplastic HDI-Based Segmented Polyurethanes with Diphenylmethane Unit in Their Structure. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001;39(10):1733-42.
- [60] Saiani A, Daunch WA, Verbeke H, Leenslag JW, Higgins JS. Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation. *Macromolecules*. 2001;34(26):9059-68.
- [61] Díaz-Calderón P, Quero F, MacNaughtan B, Rousennova M, Enrione J. Efecto del sorbitol sobre la relajación estructural en películas de gelatina en estado vítreo. *rev. ion.* 2015;28(2):93-101.