



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

Programa de Doctorado en Química

**Sistemas híbridos de
poliuretano/polihidroxiuretano
a partir de precursores bicíclicos**

Tesis Doctoral

presentada por

Juan Francisco Ferrer Crespo

Directores: Clara Gómez Clari y Rafael Muñoz-Espí

Enero, 2024

Clara María Gómez Clari, catedràtica d'universitat, i **Rafael Muñoz-Espí**, professor titular d'universitat, ambdós membres del Departament de Química Física i investigadors de l'Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València,

Clara María Gómez Clari, Catedrática de Universidad, y Rafael Muñoz-Espí, Profesor Titular de Universidad, ambos miembros del Departamento de Química Física e investigadores del Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València,

CERTIFIQUEM

CERTIFICAMOS

Que la present tesi doctoral, titulada

Que la presente tesis doctoral, titulada

**“Sistemas híbridos de poliuretano/polihidroxiuretano
a partir de precursores bicíclicos”,**

i presentada per

y presentada por

Juan Francisco Ferrer Crespo,

estudiant del Programa de Doctorat en Química de la Universitat de València, va ser realitzada sota la nostra direcció a l'Institut de Ciència dels Materials (ICMUV).

estudiante del Programa de Doctorado en Química de la Universitat de València, fue realizada bajo nuestra dirección en el Institut de Ciència dels Materials (ICMUV).

Amb el present escrit autoritzem el dipòsit d'aquesta tesi doctoral.

Con el presente escrito autorizamos el depósito de esta tesis doctoral.

Paterna, 17 de gener de 2024

Paterna, 17 de enero de 2024



Clara M. Gómez Clari



Rafael Muñoz-Espí

Directors de la tesi / *Directores de la tesis*

Resumen

Uno de los polímeros más versátiles que existen es el poliuretano. Es el único que puede ser usado en aplicaciones tan diversas como suelos deportivos, aislante en construcción, espuma flexible en colchones, materiales con propiedades biocompatibles etc. Su polivalencia se debe a que a diferencia de otros polímeros que se obtienen por polimerización de un monómero, un poliuretano se obtiene por la mezcla de un diol y un diisocianato. El problema que tiene este polímero es uno de sus componentes, el isocianato. Este compuesto está catalogado como sustancia peligrosa en el reglamento REACH. Para aquellas aplicaciones en las cuales el producto final se obtiene *in situ*, mediante mezcla entre un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales con un poliol, es necesario buscar alternativas.

En este trabajo se han explorado rutas sintéticas para obtener poliuretanos elastoméricos evitando el uso de isocianato. Para ello, se ha estudiado la reacción de aminólisis entre una diamina y un compuesto bicíclico para obtener un polihidroxiuretano. Se han sintetizado diferentes precursores bicíclicos a partir de carbonato de glicerol. Los mejores resultados se obtuvieron al hacer reaccionar un prepolímero de poliuretano en el cual se ha sustituido el isocianato terminal por carbonato de glicerol para hacerlo reaccionar con hexametildiamina (HMDA). El resultado de esta reacción es un compuesto híbrido poliuretano-polihidroxiuretano cuyas propiedades mecánicas difieren en función del número de enlaces uretano de la cadena principal.

Resum

Un dels polímers més versàtils que existeixen és el poliuretà. És l'únic que pot ser usat en aplicacions tan diverses com sòls esportius, aïllant en construcció, espuma flexible en matalassos, materials amb propietats biocompatibles, etc. La seua polivalència es deu al fet que, a diferència d'altres polímers que s'obtenen per polimerització d'un monòmer, un poliuretà s'obté per la mescla d'un diol i un diisocianat. El problema que té aquest polímer és un dels seus components, l'isocianat. Aquest compost està catalogat com a substància perillosa en el reglament REACH. Per a aquelles aplicacions en les quals el producte final s'obté *in situ*, mitjançant mescla entre un prepolímer de poliuretà amb grups isocianat terminals amb un poliol, és necessari buscar-hi alternatives.

En aquest treball s'han explorat rutes sintètiques per a obtenir poliuretans elastomèrics evitant l'ús d'isocianat. Per a això, s'ha estudiat la reacció de aminólisis entre una diamina i un compost bicíclic per a obtenir un polihidroxietà. S'han sintetitzat diferents precursors bicíclics a partir de carbonat de glicerol. Els millors resultats es van obtenir en reaccionar un prepolímer de poliuretà en el qual s'ha substituït l'isocianat terminal per carbonat de glicerol per a fer-lo reaccionar amb hexametilendiamina (HMDA). El resultat d'aquesta reacció és un compost híbrid poliuretà-polihidroxietà, les propietats mecàniques del qual difereixen en funció del nombre d'enllaços uretà de la cadena principal.

Abstract

One of the most versatile polymers that exist is polyurethane. It is the only one that can be used in applications as diverse as sports floors, insulation in construction, flexible foam in mattresses, materials with biocompatible properties, etc. Its versatility is due to the fact that unlike other polymers that are obtained by polymerization of a monomer, a polyurethane is obtained by mixing a diol and a diisocyanate. The problem with this polymer is one of its components, isocyanate. This compound is classified as a dangerous substance in the REACH regulation. For those applications in which the final product is obtained in situ, by mixing a polyurethane prepolymer with terminal isocyanate groups with a polyol, it is necessary to look for alternatives.

In this work, synthetic routes have been explored to obtain elastomeric polyurethanes avoiding the use of isocyanate. To this end, the aminolysis reaction between a diamine and a bicyclic compound has been studied to obtain a polyhydroxyurethane. Different bicyclic precursors have been synthesized from glycerol carbonate. The best results were obtained by reacting a polyurethane prepolymer in which the terminal isocyanate has been replaced by glycerol carbonate to react with hexamethylenediamine (HMDA). The result of this reaction is a polyurethane-polyhydroxyurethane hybrid whose mechanical properties differ depending on the number of urethane chain links from the main one.

Agradecimientos

La curiosidad es un comportamiento instintivo natural que en el ser humano origina la observación, la investigación y el aprendizaje. Este comportamiento se manifestó en mí ya desde pequeño, llevándome a desmontar mis juguetes para tratar de averiguar cómo funcionaban. Probablemente fue la causa de querer estudiar una carrera científica, y por lo que acabé en la facultad de químicas. Aunque siempre tuve la inquietud por obtener un doctorado, es algo que desestimé hasta que en mi camino se cruzó Rafa. Recuerdo esa primera clase de química física del último curso que tuve con Rafa. Fue en ese preciso momento cuando supe que tenía que hacer mi TFG con él. Por eso es la primera persona a la que quiero mencionar en este apartado de agradecimientos.

Gracias Rafa por aceptarme como alumno de TFG, por mostrarme y enseñarme lo que significa dedicarse a la investigación. Creo que sin duda me has potenciado y me has ayudado en muchos momentos críticos de esta etapa. Ejerces el tipo de liderazgo que me gusta y pretendo practicar en mi actual posición. Siempre nos has considerado como uno más y has estado disponible. He aprendido mucho de ti y valoro todos los consejos que has ido dando durante este largo camino.

La siguiente persona a la que quiero dar las gracias es a Clara. Gracias a ti fue viable poder continuar cuando acabé mi TFG. Me diste la oportunidad de entrar en un gran proyecto que me permitió obtener el TFM y continuar con el doctorado. Como todo el que te conoce sabe, eres como indica tu nombre, Clara. Eres directa, sabes lo que quieres y así lo haces saber. Aunque eres dura, sé que te preocupas por tus alumnos y trabajar contigo es garantía de éxito.

Gracias a ambos, os considero con todo el cariño como mis padres científicos.

La tercera persona gracias a la cual ha sido posible este trabajo es Andrés. Gracias a ti he podido ver la investigación desde el punto de vista de una empresa. Aunque tiene la misma base que la investigación académica, es muy

diferente en el día a día. Todo lo vivido sin duda me ha servido para llegar donde estoy ahora mismo.

También quiero agradecer a todas las personas que han coincidido conmigo en este largo camino. Olaia, tú fuiste la primera del grupo en obtener el doctorado y nos mostraste el camino. Has sido un ejemplo de dedicación, disciplina, orden y conocimiento. Gracias a ti me di cuenta de la importancia de que en un equipo coexistan diferentes disciplinas para afrontar los retos desde diferentes puntos de vista. Gracias David Vie por estar siempre ahí y por tu paciencia. La de veces que he ido a preguntarte o pedirte consejo y siempre me has recibido con tu buen rollo. Manuel, el siguiente en obtener el doctorado. Mil gracias por estar ahí, sin duda aprendí mucho contigo. Fuiste como el hermano mayor que va abriendo camino a los pequeños y que se sabía todos los trucos. Jose, mi compi de despacho. Y pensar que al principio te consideraba como un “rival” porque estabas en el otro grupo de investigación, que equivocado estaba. Echo de menos esas charlas donde sacábamos ideas mientras discutíamos teorías o veíamos como diseñar un ensayo. También echo de menos esos momentos cuando íbamos a comer toda la cuadrilla y nos servía como momento de desconexión. Inés, mi compi de fatigas. Juntos hemos llevado el laboratorio con lo que ello conlleva. Indispensables esas charlas, arreglando el mundo y el doctorado. Mi química analítica de referencia. Desde el inicio compartiendo penas y glorias junto con Andrea (qué lejos queda aquello, ¿no?). Me alegró mucho haber compartido un congreso contigo, Jose y Asmaa. Nunca olvidaré esa aula magna y la impresión que nos dio. Aunque son de fuera de la universidad, también en cierto modo los quería tener presentes en estos agradecimientos ya que han formado parte de mi vida durante la redacción de esta tesis. Mafé y Sheila, mis compis de trabajo, gracias por estar ahí. Solo vosotros sabéis lo duro que ha sido compaginar esto con el ritmo frenético que llevamos sobre todo tú, Sheila, ¡ánimo que ya lo tienes!

Finalmente, y no por ello menos importante, sino todo lo contrario, quería dar las gracias a la persona más importante en mi vida y que me ha sufrido en todo este proceso. Amparo, solo tú sabes por todo lo que he pasado. Gracias por

Agradecimientos

aguantarme en todos los momentos buenos y malos, por creer en mí y por impulsarme a seguir adelante. Sin ti estoy seguro de que no habría sido posible.

Se lo dedico a mi familia, en especial a mis sobrinos Aitana y Carles.

Índice

Abreviaturas y acrónimos.....	xvii
1 Motivación.....	1
2 Fundamentos teóricos y revisión de trabajos previos	5
2.1 Importancia de los poliuretanos.....	5
2.2 Química de los poliuretanos	6
2.3 Polihidroxiuretano: una alternativa a los poliuretanos convencionales	8
2.4 Polímero híbrido poliuretano/polihidroxiuretano	14
3 Materiales y métodos.....	17
3.1 Reactivos.....	17
3.2 Síntesis de los monómeros.....	19
3.2.1 Síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (BC-U)	19
3.2.2 Síntesis de adipato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC-A)	20
3.2.3 Síntesis de sebacato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC-S)	20
3.2.4 Síntesis de prepolímeros de poliuretano.....	21
3.3 Síntesis de poliuretanos	23
3.3.1 Síntesis a partir de carbonatos bicíclicos.....	23
3.3.2 Síntesis a partir de prepolímeros de poliuretanos bicíclicos	23
3.4 Técnicas de caracterización	25
3.4.1 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	25
3.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .	25
3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	25

3.4.5	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	25
3.4.6	Análisis dinámico mecánico (DMA).....	26
3.4.7	Espectrometría de masas	26
4	Síntesis de precursores bicíclicos	27
4.1	Introducción	27
4.2	Síntesis de precursores bicíclicos a partir de CC5	28
4.2.1	Síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (BC-U)	30
4.2.2	Síntesis de adipato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC- A)	31
4.2.3	Síntesis de sebacato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC- S)	33
4.3	Síntesis de precursores bicíclicos a partir de prepolímeros de poliuretano	35
4.4	Resultados	36
4.4.1	Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN).....	37
4.4.2	Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	42
4.4.3	Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)..	46
4.4.4	Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)....	50
4.5	Influencia del diisocianato en la síntesis de prepolímero bicíclico....	55
4.6	Conclusiones	57
5	Síntesis de poliuretanos sin isocianato	59
5.1	Introducción	59
5.2	Obtención de poliuretanos sin isocianato	60
5.3	Síntesis de PHU	61
5.3.1	Influencia del disolvente.....	62
5.3.2	Influencia de la estructura de la amina	64

5.3.3	Influencia del tipo de catalizador	64
5.3.4	Masas molares de los PHU.....	65
5.4	Morfología de los poliuretanos híbridos.....	66
5.5	Resultados y discusión.....	68
5.5.1	Caracterización mediante resonancia magnética nuclear (RMN)	72
5.5.2	Caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	74
5.5.3	Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
5.5.4	Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)....	81
5.6	Influencia del segmento rígido en las propiedades del polímero híbrido de poliuretano	83
5.6.1	Caracterización de los materiales con diferente relación molar.	84
6	Nuevas formulaciones en la síntesis de PHU y HPU	95
6.1	Conclusiones.....	100
7	Conclusiones generales.....	105
7.1	Perspectivas de futuro: síntesis de nanopartículas híbridas PHU/PS/PMM.....	109
	Bibliografía.....	111
	Anexos.....	131

Abreviaturas y acrónimos

A <i>p</i> -TOS	Ácido <i>para</i> -toluensulfónico
AA	Ácido adípico
AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)
Bi	Catalizador neodecanoato de bismuto
CbC	Carbonato bicíclico
CbC5	Carbonato bicíclico de 5 miembros
CbC5	Carbonato bicíclico de 5 miembros
CbC6	Carbonato bicíclico de 6 miembros
CC5	Carbonato cíclico de 5 miembros
CC5S	Ditiocarbonato cíclico de 5 miembros
CC6	Carbonato cíclico de 6 miembros
CC7	Carbonato cíclico de 7 miembros
CC8	Carbonato cíclico de 8 miembros
CS	Cloruro de sebacoilo
CSR	Contenido en segmento rígido
DBA	Dibutilamina
DCC	<i>N,N'</i> -d ciclohexilcarbodiimida
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DMAP	4-(<i>N,N'</i> -dimetilamino)piridina
EDA	Etilendiamina
GC	Carbonato de glicerol
HMDA	Hexametilendiamina
HDPE	Polietileno de alta densidad

HPU	Polímero híbrido de poliuretano y polihidroxiuretano
IPDA	Diamina de isoforona
IPDI	Diisocianato de isoforona
LDPE	Polietileno de baja densidad
LU	Mezcla de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y 2,4'-metildifenilo con nombre comercial Lupranate
MeOH	Metanol
NCO	Isocianato
NEt ₃ •HCl	Sal formada en la neutralización entre ácido clorhídrico y trietilamina
NIPU	Poliuretano sin isocianato
PDL	1,5-pentanodiol
PH50	Polihexametenpentametilencarbonatodiol
PHU	Polihidroxiuretano
PP	Polipropileno
PTMG200	Politetrametilen éter glicol de peso molecular 2000 g mol ⁻¹
PTMG25	Politetrametilen éter glicol de peso molecular 250 g mol ⁻¹
PTU	Politiuretano
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
ROP	Polimerización por apertura de anillo (<i>Ring opening polymerization</i>)
RT	Temperatura ambiente (<i>Room Temperature</i>)

TBD	Catalizador 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno
TEA	Trietilamina
TMC	Carbonato de trimetileno
Técnicas	
DMA	Análisis dinámico mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ESI/APCI-TOF	Espectrómetro de masas con fuente de ionización por electrospray e ionización química a presión atmosférica, analizador híbrido doble cuadrupolo y tiempo de vuelo
FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HSQC	Correlación cuántica simple heteronuclear
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
TGA	Análisis termogravimétrico
Símbolos	
k_{CC5}	Constante de velocidad para la aminólisis de carbonato cíclico de 5 miembros
k_{CC6}	Constante de velocidad para la aminólisis de carbonato cíclico de 6 miembros
k_{CC7}	Constante de velocidad para la aminólisis de carbonato cíclico de 7 miembros
m_{SR}	Masa del segmento rígido
m_T	Masa total de todos los componentes del HPU
T_g	Temperatura de transición vítrea

T_{g1}	Temperatura de transición vítrea del segmento flexible
T_{g2}	Temperatura de transición vítrea del segmento rígido
T_s	Resistencia al rasgado
$T_{5\%}$	Temperatura correspondiente a la pérdida de un 5% de masa
$T_{50\%}$	Temperatura correspondiente a la pérdida de un 50% de masa
$T_{>99\%}$	Temperatura correspondiente a la pérdida de más de un 99% de masa

Muestras

PR0	Prepolímero a partir de PDL-LU
PR1	Prepolímero a partir de PH50-LU
PR2	Prepolímero a partir de PTMG25-LU
PR3	Prepolímero a partir de PTMG200-LU
PR4	Prepolímero a partir de PDL-IPDI
PR5	Prepolímero a partir de PH50-IPDI
PR6	Prepolímero a partir de PTMG25-IPDI
PR7	Prepolímero a partir de PTMG200-IPDI
BC-A	Carbonato bicíclico a partir de ácido adípico y carbonato de glicerol
BC-S	Carbonato bicíclico a partir de dicloruro de sebacoilo y carbonato de glicerol
BC-U	Carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas
BC-PR1	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PH50-LU
BC-PR2	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PTMG25-LU

BC-PR3	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PTMG200-LU
BC-PR4	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PDL-IPDI
BC-PR5	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PH50-IPDI
BC-PR6	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PTMG25-IPDI
BC-PR7	Carbonato bicíclico a partir de prepolímero PTMG200-IPDI
PHU-A1	Polihidroxiuretano compuesto por BC-A y HMDA a 110 °C
PHU-A2	Polihidroxiuretano compuesto por BC-A y HMDA a 130 °C
PHU-A3	Polihidroxiuretano compuesto por BC-A y HMDA a 150 °C
PHU-A4	Polihidroxiuretano compuesto por BC-A y EDA a 150 °C
PHU-S1	Polihidroxiuretano compuesto por BC-S y HMDA a 150 °C
PHU-S2	Polihidroxiuretano compuesto por BC-S y EDA a 150 °C
HPU200-1	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA y 0.05% de Bi a 80 °C
HPU200-2	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA, 0.1% Bi, TBD y 0.05% de Bi a 80 °C
HPU200-3	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA y 0.1% de Bi a 80 °C
HPU200-4	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA, 0.1% Bi, TBD y 0.1% de Bi a 80 °C
HPU200-5	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA y 0.05% de Bi a 120 °C

HPU200-6	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA, 0.1% Bi, TBD y 0.05% de Bi a 120 °C
HPU200-7	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA y 0.1% de Bi a 120 °C
HPU200-8	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA, 0.1% Bi, TBD y 0.1% de Bi a 120 °C
HPU200-9	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA y 0.05% de Bi a 80 °C
HPU200-10	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA, 0.1% Bi, TBD y 0.05% de Bi a 80 °C
HPU200-11	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA y 0.1% de Bi a 80 °C
HPU200-12	Polímero híbrido compuesto por PR7, IPDA, 0.1% Bi, TBD y 0.1% de Bi a 80 °C
HPU200-13	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA y 0.05% de Bi a 120 °C
HPU200-14	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA, 0.1% Bi, TBD y 0.05% de Bi a 120 °C
HPU200-15	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA y 0.1% de Bi a 120 °C
HPU200-16	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA, 0.1% Bi, TBD y 0.1% de Bi a 120 °C
HPU200-17	Polímero híbrido compuesto por PR7, HMDA, 0.1% Bi, TBD y 0.1% de Bi a 100 °C
HPU200-17-28	Polímero HPU200-17 con un contenido en segmento rígido del 28%
HPU200-17-42	Polímero HPU200-17 con un contenido en segmento rígido del 42%

HPU200-17-49	Polímero HPU200-17 con un contenido en segmento rígido del 49%
HPU200-17-55	Polímero HPU200-17 con un contenido en segmento rígido del 55%
HPU200-38	Polímero híbrido de poliuretano compuesto por un prepolímero de policarbonatodiol e IPDI
HPU200-38-28	Polímero HPU200-38 con un contenido en segmento rígido del 28%
HPU200-38-42	Polímero HPU200-38 con un contenido en segmento rígido del 42%
HPU200-38-49	Polímero HPU200-38 con un contenido en segmento rígido del 49%
HPU200-38-55	Polímero HPU200-38 con un contenido en segmento rígido del 55%

1 Motivación

“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar
lo que nadie más ha pensado”

Albert Szent-Györgyi

La industria química está en continuo desarrollo para la mejora de los procesos de producción y para adaptarse a la demanda de nuevos productos y de nuevas normativas medioambientales. Esta tesis es fruto de la colaboración entre la Universitat de València y la empresa japonesa UBE para el desarrollo de un nuevo tipo de poliuretano. Más concretamente, la colaboración se llevó a cabo con la división UBE Corporation Europe ubicada en Castellón, encargada de dirigir y coordinar la estrategia y actividades de las empresas filiales del grupo. Cuentan con líneas de producción de caprolactama para la producción de nylon, fertilizantes y productos como 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol y policarbonatodiolos usados en la síntesis de poliuretano entre otros. El proyecto recibió financiación del programa conjunto Eurostars-2 y Horizon 2020 de investigación e innovación de la Unión Europea bajo el título “Development of Non-Isocyanate Polycarbonate Polyurethane Systems for Foams, Elastomers, and Coatings”.

La demanda en la producción de poliuretanos ha crecido exponencialmente en las últimas décadas.¹ Aunque el producto final de poliuretano es un material biocompatible, uno de los componentes necesarios para su obtención, el isocianato, es altamente tóxico.²⁻⁶ Además, parte de los poliuretanos llegan al consumidor final en forma de prepolímero, es decir con grupos isocianato libres que pueden seguir reaccionando hasta conseguir el acabado final del producto. A nivel europeo existe la regulación REACH,⁷ un reglamento que se adoptó para el registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y mezclas

químicas. El reglamento REACH es de obligado cumplimiento para los estados miembros de la Unión Europea y es cada vez más restrictivo con el uso de isocianatos,⁸ por lo que es necesaria la búsqueda de nuevas rutas sintéticas para la obtención de poliuretano. En este contexto, el proyecto de investigación de esta tesis consistió en el desarrollo de nuevos sistemas de poliuretano con ausencia de isocianato.

La alternativa al uso de isocianatos para la producción de poliuretanos consiste en la obtención del grupo uretano a partir de una reacción de polimerización diferente a la clásica poliadición entre diol y diisocianato. En este trabajo se ha obtenido poliuretano mediante la reacción de aminólisis entre un carbonato bicíclico y una diamina. El polímero de poliuretano obtenido tiene grupos hidroxilo en posición β al grupo uretano. Estos grupos $-OH$ mejoran la estabilidad hidrolítica por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares y permiten la modificación de la cadena polimérica.⁹⁻¹¹ Además, dan nombre a esta nueva clase de materiales: polihidroxiuretanos. La obtención de carbonatos cíclicos se ha llevado a cabo mediante el uso de carbonato de glicerol como precursor, un componente que se sintetiza a partir de materias primas provenientes de la biomasa como el glicerol y el CO_2 .¹²⁻¹⁴ Este método de síntesis de poliuretanos no solo reduce el impacto medioambiental, sino que también es susceptible de mejorar las propiedades de estos y facilitar la obtención de nuevos materiales híbridos gracias a la reactividad de los grupos hidroxilo formados.

El objetivo general de esta tesis es la síntesis de precursores con carbonatos bicíclicos terminales para la obtención de polímero de polihidroxiuretano. Para reducir el impacto medioambiental del isocianato en productos como los prepolímeros de poliuretano para materiales elastómeros, se propone como alternativa la obtención de un polímero híbrido poliuretano/polihidroxiuretano.

De manera concreta se determinaron los siguientes objetivos específicos:

- Partir de carbonato de glicerol para la síntesis de los precursores bicíclicos. Es una molécula no inflamable, con baja velocidad de

evaporación, no tóxica y que puede utilizarse además de como intermedio en la síntesis de polímeros, como disolvente verde.

- Evaluar el uso de diferentes macrodioles en función de sus grupos funcionales para la obtención de prepolímeros de poliuretano con carbonatos cíclicos terminales.
- Estudio de la influencia del contenido en segmento rígido en las propiedades mecánicas de los polímeros híbridos obtenidos. Un aumento en la proporción molar de isocianato durante la síntesis del prepolímero aumenta el contenido en segmento rígido e influye en las propiedades finales.

El Capítulo 2 está orientado a los fundamentos teóricos relacionados con los polímeros de poliuretano, así como a la revisión de los trabajos previos sobre la síntesis de poliuretanos sin isocianato. El procedimiento experimental y las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados se encuentran en el Capítulo 3. El Capítulo 4 describe la síntesis de precursores bicíclicos que, junto con las aminas, son los monómeros utilizados en la síntesis de poliuretanos sin isocianato. A partir de carbonato de glicerol se han ideado dos tipos de precursores. El primer tipo se sintetiza mediante una reacción de esterificación con ácido adípico y mediante una reacción de adición-eliminación con dicloruro de sebacoilo. El segundo tipo de precursor bicíclico aprovecha los isocianatos libres de un prepolímero de poliuretano preparado con un exceso de isocianato. De este modo, al reaccionar estos grupos isocianato con carbonato de glicerol, obtenemos un polímero bicíclico de bajo peso molecular. En el Capítulo 5 se describen las síntesis de polihidroxiuretano y de polímero híbrido de poliuretano/polihidroxiuretano al hacer reaccionar los precursores bicíclicos con dos tipos de diamina diferente, hexametildiamina y etilendiamina. El Capítulo 6 se centra en nuevas formulaciones de poliuretano sin isocianato con perspectivas de futuro. Para finalizar, se recogen las conclusiones de este trabajo en el Capítulo 7.

2 Fundamentos teóricos y revisión de trabajos previos

2.1 Importancia de los poliuretanos

El primer poliuretano fue sintetizado en 1937 por Otto Bayer y su equipo de la I.G. Farbenindustrie en Leverkusen, Alemania.¹⁵ El descubrimiento de este nuevo polímero fue fruto de la rivalidad con la empresa Dupont de Estados Unidos, donde el equipo liderado por Carothers habían sintetizado las primeras poliamidas o nylon.¹⁶ El nuevo método que utilizó Bayer fue una reacción de poliadición. A diferencia de la policondensación donde además del polímero se obtienen compuestos de bajo peso molecular como agua o alcoholes, con la poliadición el único producto obtenido es el polímero. Este método permitió un mayor control en la pureza y morfología del compuesto macromolecular crucial para el desarrollo industrial.¹⁷ Los primeros poliuretanos producidos a escala industrial fueron en forma de espumas flexibles y materiales elastómeros en los años 40.¹⁸⁻²¹ En la actualidad, con la mejora de las técnicas de procesado, las diferentes formulaciones y los aditivos, los poliuretanos son materiales que se pueden encontrar en una gran variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones abarcan sectores tan diferentes como las industrias del calzado, automovilística, eléctrica, materiales técnicos deportivos, textiles, de sellado, recubrimientos y materiales biocompatibles en ingeniería médica.²²⁻³⁴

El gran potencial que ofrecen los poliuretanos se basa en la relación que hay entre su estructura y sus propiedades. La unidad repetitiva en este tipo de polímero es el grupo uretano, que se obtiene de la reacción entre un alcohol ($-OH$) y un isocianato ($-NCO$). Además, pueden contener otros grupos en su estructura como ésteres, éteres, grupos aromáticos o ureas. Debido a la gran variedad de compuestos con grupos reactivos ($-OH$), a los diferentes tipos de isocianato y las diferentes formas de combinarlos entre ellos, se pueden clasificar los diferentes tipos de poliuretanos según sus propiedades en: rígidos, flexibles, termoplásticos, con base acuosa, aglutinantes, de revestimiento, adhesivos, selladores y elastómeros. En términos globales, de la demanda total de los

transformadores de plásticos en Europa en 2018, el poliuretano supuso el 8% del total por detrás del PP (19%), LDPE (17%), HDPE (12%) y PVC (10%).³⁵

Los poliuretanos en forma de elastómeros poseen una perfecta combinación entre las propiedades mecánicas, físicas y químicas, además de una excelente biocompatibilidad³⁶⁻³⁸. También es posible el diseño de formulaciones específicas para exhibir propiedades como conductividad eléctrica, memoria de forma, así como propiedades dieléctricas.³⁹⁻⁴⁴

2.2 Química de los poliuretanos

A diferencia del resto de polímeros olefinicos, un poliuretano no proviene de la polimerización de un monómero, como ocurre por ejemplo con un polietileno o un polipropileno. Tampoco es un polímero que contenga únicamente grupos uretano, ya que puede estar compuesto por grupos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ésteres, éteres, amidas o urea entre otros. El grupo uretano es el resultado de la reacción de polimerización y su estructura se muestra en la Figura 1. Aunque el grupo uretano se puede obtener mediante la reacción entre un éster clorofórmico y una amina, o un éster carbámico y un diol, su desarrollo industrial ha dependido de la reacción entre diisocianato y diol. Desde el punto de vista estructural, la cadena del diol aportará flexibilidad al polímero, mientras que la estructura del grupo isocianato aportará rigidez.

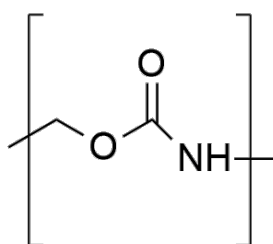


Figura 1. Fórmula del grupo uretano

Los isocianatos se obtienen de la reacción entre una amina y fosgeno. Son moléculas muy reactivas con aminas, alcoholes, agua y ácidos carboxílicos. Se pueden clasificar en isocianatos aromáticos y alifáticos. Los isocianatos aromáticos suelen ser los más utilizados debido que son más baratos, más reactivos y confieren mejores propiedades mecánicas.⁴⁵ Tienen la desventaja de

que los dobles enlaces conjugados son inestables a la luz solar y pierden las propiedades mecánicas con el tiempo a la vez que amarillean.⁴⁶⁻⁴⁸ Los diisocianatos aromáticos más relevantes a nivel industrial son el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, (MDI) y el diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno, (TDI).⁴⁹

Los diisocianatos alifáticos tienen como principal ventaja que no se degradan con la luz ya que no tienen dobles enlaces conjugados.⁵⁰ Son menos reactivos que los diisocianatos aromáticos, sensiblemente más caros y tienen una mayor resistencia a la intemperie.⁵¹ Los más representativos a nivel industrial son el diisocianato de hexametileno (HDI) y el diisocianato de isoforona (IPDI).⁴⁹

Los dioles utilizados en la industria de los poliuretanos son macromoléculas con pesos moléculas comprendidos entre 300-12000 g mol⁻¹ por lo que se denominan macrodioles o polioles. Los macrodioles más utilizados son de tipo poliéterdiol⁵²⁻⁵⁵ y poliésterdiol.⁵⁶⁻⁶⁰ Para poliuretanos con mayores prestaciones se utilizan policaprolactonas⁶¹⁻⁶³ y policarbonatodioles,⁶⁴⁻⁶⁷ que son macrodioles de mayor coste de producción.

A nivel industrial, además de polioles y diisocianatos, también se le puede añadir a la mezcla catalizadores, plastificantes, surfactantes o extendedores de cadena como dioles o diaminas (de bajo peso molecular) para obtener más segmentos uretano o urea respectivamente. Si en lugar de dioles y diisocianatos se usan polioles o poliisocianatos se obtendrán poliuretanos entrecruzados, por lo que podemos obtener diferentes rangos de dureza y flexibilidad.⁶⁸ Las combinaciones posibles entre los diferentes tipos de diisocianatos, macrodioles, aditivos y extendedores de cadena son las que hacen que podamos tener la gran variedad de poliuretanos. Atendiendo a la estabilidad térmica se pueden clasificar como termoestables si degradan antes de fluir y termoplásticos si fluyen antes de degradar. Los poliuretanos termoestables más comunes se encuentran en forma de espuma rígida. Dentro de los poliuretanos termoplásticos es donde existe mayor variedad, y podemos encontrarlos en forma de elastómeros, espumas flexibles, adhesivos y textiles entre otros.^{49,69}

Los poliuretanos elastómeros son polímeros termoplásticos segmentados de cadena lineal obtenidos mediante la reacción de un poliol de alto peso molecular, un diisocianato y un diol de bajo peso molecular como extendedor de cadena. Como se puede observar en la estructura final del polímero, mostrada en la Figura 2, además de alternarse los segmentos rígidos y los segmentos flexibles, existen grupos polares que podrán interactuar formando un entrecruzamiento químico por puentes de hidrógeno entre las cadenas lineales. La presencia de estos enlaces intermoleculares en los elastómeros de poliuretano hace que se pueda conseguir una alta resistencia a los esfuerzos de tracción y compresión sin necesidad de modificar la composición con aditivos o con cargas de refuerzo. De este modo, podemos obtener materiales elásticos con un grado de dureza, imposible de alcanzar en las gomas convencionales.⁷⁰⁻⁷³

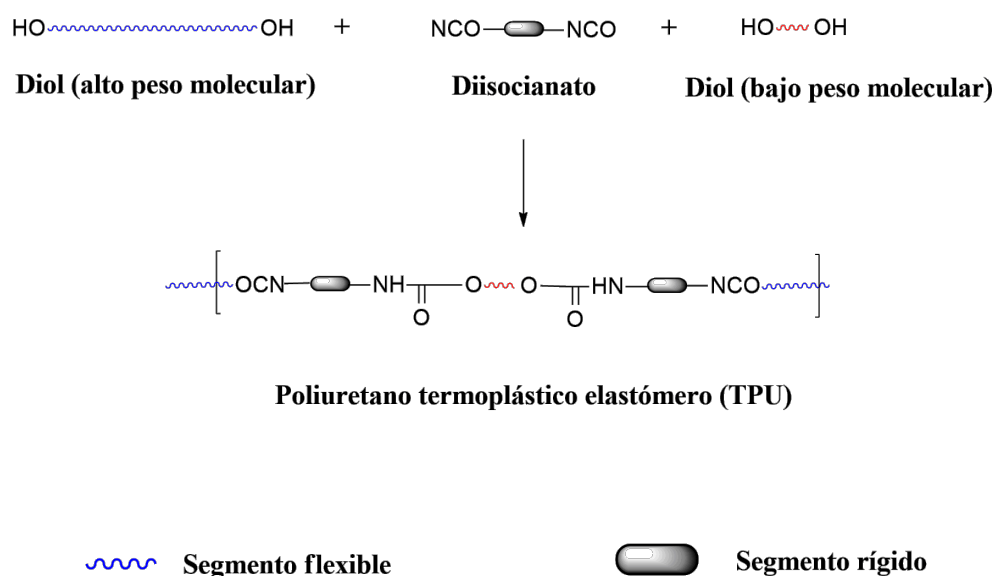


Figura 2. Representación esquemática de la formación de un poliuretano termoplástico

2.3 Polihidroxietano: una alternativa a los poliuretanos convencionales

Una parte del desarrollo de nuevos procesos en la industria química está destinado a la adaptación a posibles cambios en las normativas medioambientales. Si existen procesos o sustancias susceptibles de un mayor control por parte de las autoridades reguladoras, es lógico plantear alternativas más rentables. Un problema importante de los polímeros de poliuretano es su peligroso impacto medioambiental durante las distintas etapas de su ciclo de

vida, principalmente por el uso de isocianatos durante la síntesis.⁴ La regulación REACH en Europa restringe progresivamente el uso de isocianatos,⁷⁴ por lo que urge el desarrollo de poliuretanos libres de isocianatos para su posterior escalado a nivel industrial.

En todo campo de investigación se acaban generando acrónimos que son utilizados por la comunidad científica del ámbito de investigación y acaban siendo usados en las publicaciones. Siempre resulta desafiante para los iniciados en el tema de investigación familiarizarse con estos acrónimos. Antes de profundizar en la síntesis de poliuretanos con ausencia de isocianatos, repasemos la nomenclatura que aparece en la bibliografía, en especial a los acrónimos NIPU, PHU, H-NIPU y HPU.

El acrónimo *NIPU* (del inglés *non-isocyanate polyurethane*) corresponde al nombre genérico para los poliuretanos libres de isocianatos. Dentro de los *NIPU*, los *PHU* (del inglés *polyhydroxyurethane*) hacen referencia a los poliuretanos libres de isocianatos obtenidos por la reacción entre carbonatos cíclicos y aminas en cuya estructura se encuentran unidades repetitivas de grupos hidroxiiuretano. *H-NIPU* (del inglés *hybrid non-isocyanate polyurethane*) y *HPU* (del inglés *hybrid polyurethane*) que describen la mezcla de polímero de poliuretano con polímero de polihidroxiiuretano.

Principalmente existen cuatro rutas sintéticas para la obtención de NIPU,^{9,10,75-78} como se muestra en la Figura 3: policondensación, transposición, polimerización por apertura de anillo y poliadición.

Todas las rutas tienen sus ventajas y desventajas. A continuación, se detalla brevemente los precursores usados en cada ruta, así como las limitaciones y ventajas y los pesos moleculares promedios obtenidos.

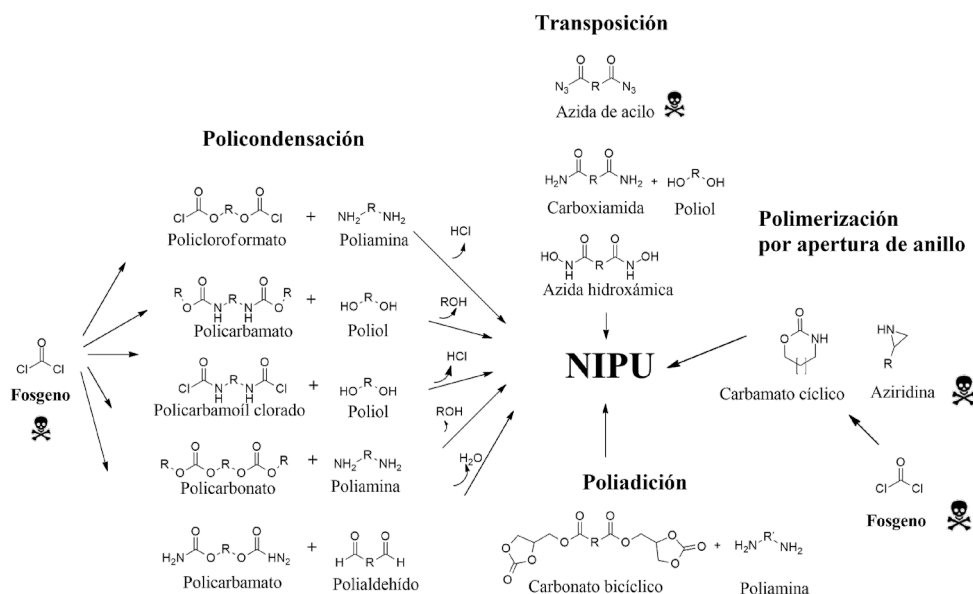


Figura 3. Rutas sintéticas para la obtención de NIPU (basado en Cornille *et al.*⁷⁹)

La síntesis de NIPU por policondensación se puede llevar a cabo mediante reacciones entre policloroformato y poliamina, poliacarbamato y poliol, poliacarbamoíl clorado y poliol, policarbonato y poliol. Sin embargo, para estas síntesis se requiere el uso de fosgeno o derivados para la obtención de los precursores. Además, durante la policondensación son liberados subproductos como HCl o alcoholes, con lo que su uso industrial queda limitado. Los pesos moleculares promedios obtenidos están comprendidos entre 5000 y 30000 g mol⁻¹.^{9,10,77,78} La ruta más interesante por policondensación consiste en la reacción entre policarbonato y polialdehído, que implica la liberación de agua durante la polimerización. Esta síntesis está aún poco estudiada, pero existe una patente.⁸⁰

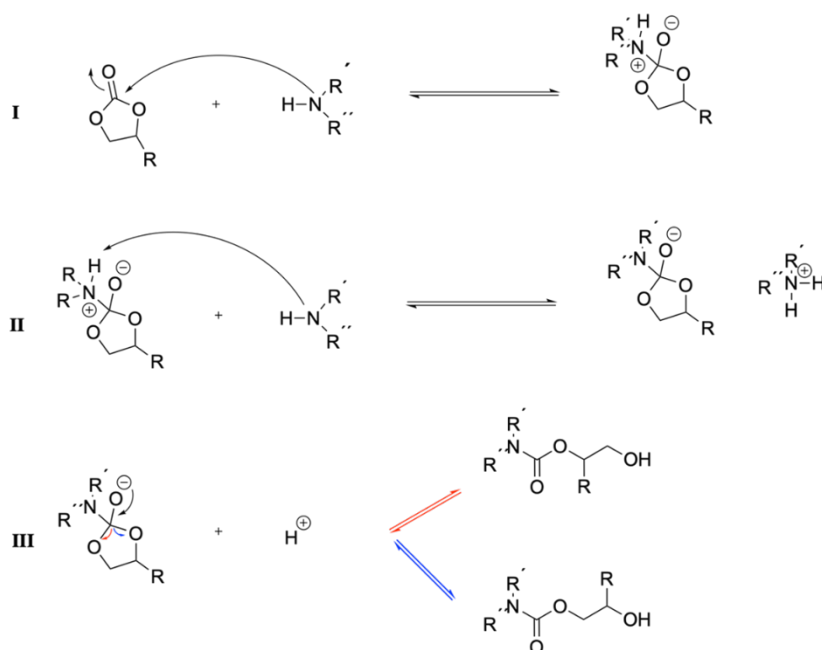
La ruta de síntesis de NIPU por transposición, se puede llevar a cabo mediante la reacción de azida de acilo, carboxiamida y azida hidroxámica con poliol. Durante estas transposiciones se producen isocianatos, y algunos de los reactivos, como la azida,⁸¹ son muy perjudiciales para la salud. Mediante esta ruta es posible la obtención de polímeros con pesos moleculares promedio entre 5000 y 11000 g mol⁻¹.^{82,83}

La síntesis de NIPU mediante polimerización por apertura de anillo describe el uso de carbonatos cíclicos o aziridinas. Esta ruta sintética no libera subproductos, pero requiere de altas temperaturas y los carbonatos cíclicos se producen generalmente con el uso de fosgeno. Además, las aziridinas son sustancias tóxicas. Mediante esta ruta se obtuvieron polímeros con pesos moleculares promedio entre 5000 y 30000 g mol⁻¹.⁸⁴⁻⁸⁸

La última ruta de síntesis que conduce a NIPU es la poliadición de carbonatos bicíclicos y diaminas. Esta ruta tiene la ventaja de que evita el uso de isocianatos y fosgeno. Los carbonatos cíclicos no son tóxicos ni sensibles a la humedad como los isocianatos. El producto obtenido es un PHU, debido a la presencia de grupos hidroxilo primarios y secundarios insaturados en la cadena polimérica. Estos grupos hidroxilo pueden formar enlaces por puente de hidrógeno *intra-* e *intermoleculares* con los grupos carbonato permitiendo la mejora de la resistencia química a disolventes no polares. La primera patente sobre esta reacción de poliadición se registró en 1950.⁸⁹ Figovsky *et al.*⁹⁰ publicaron una lista de las patentes registradas sobre la obtención de PHU, que evidencia el interés de la industria por esta ruta sintética. Sin embargo, este método de síntesis de NIPU presenta dos inconvenientes:

- La baja reactividad entre el carbonato cíclico y la amina.
- El bajo peso molecular debido al limitado grado de avance de la reacción a temperatura ambiente.

Para entender mejor el funcionamiento de la ruta de poliadición de carbonatos bicíclicos y diaminas, hay que centrarse en la reacción de aminólisis. En 2003 Garipov *et al.*⁹¹ propusieron un mecanismo de tres etapas para la apertura del carbonato cíclico por una amina como el indicado en la Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo de la reacción de carbonato cíclico con una amina (basado en Garipov *et al.*⁹¹)

La primera etapa de la reacción es la etapa limitante y consiste en el ataque nucleófilo de la amina al grupo carbonilo con la obtención de un intermedio tetraédrico. En la segunda etapa, una segunda amina desprotona el intermedio tetraédrico. En la tercera etapa la densidad electrónica inicia la ruptura del enlace carbón-oxígeno y origina un hidroxiuretano. Dependiendo de la estructura del intermedio tetraédrico, la apertura del ciclo produce unidades repetitivas con alcoholes primarios o secundarios, aunque la formación de alcoholes secundarios está favorecida⁹². Además, el tamaño del anillo del carbonato cíclico influye en la cinética de la reacción con aminas, como se demuestra en diferentes publicaciones⁹²⁻⁹⁶ cuyos autores sintetizaron anillos de 5 y 6 miembros de carbonato cíclico e hicieron reaccionar con diaminas. Endo *et al.*⁹⁵ compararon la reactividad entre carbonatos cíclicos de 5,6 y 7 miembros (CC5, CC6 y CC7 respectivamente) con aminas alifáticas. Sus resultados concluyeron que un aumento en el tamaño del carbonato cíclico aumentaba la constante de velocidad y por lo tanto la reactividad ($k_{\text{CC5}} = 0.02 \text{ L mol}^{-1}$, $k_{\text{CC6}} = 1.19 \text{ L mol}^{-1}$, $k_{\text{CC7}} = 48.5 \text{ L mol}^{-1}$). Yuen *et al.*⁹⁷ sintetizaron el primer carbonato cíclico de 8 miembros (CC8) y al comparar su reactividad con los CC5 y CC6 confirmaron

los resultados de los trabajos anteriores, es decir, que la reactividad de los carbonatos cíclicos con aminas aumenta con el tamaño del anillo.

El problema de los CC6, CC7 y CC8 es que para su preparación se requiere de sustancias perjudiciales para la salud como fosgeno o sus derivados. En trabajos anteriores se prepararon CC6 por carbonatación de oxetanos o halohidrinás⁹⁸⁻¹⁰⁰ y se observó que el rendimiento de la reacción para su obtención está condicionado a la estructura de los precursores y catalizadores. En cambio, los CC5 pueden ser obtenidos sin el uso de sustancias perjudiciales. Se pueden obtener CC5 a partir de oligocarbonatos lineales,¹⁰¹ dioles,¹⁰² halohidrinás,¹⁰³ olefinas,¹⁰⁴ propargilos sustituidos,¹⁰⁵ carbonatos halogenados¹⁰⁶ y carbonatación de epóxidos en presencia de CO₂.¹⁰⁷ También es posible partir de ditiocarbonatos cíclicos (CC5S) para la obtención de politiouretano (PTU).¹⁰⁸ El CC5S es un carbonato muy reactivo debido a que el grupo tiol es mejor grupo saliente que el grupo alcohol en las reacciones de sustitución nucleofílica. La desventaja de este carbonato es que se obtiene directamente de la síntesis entre el correspondiente precursor epóxido y disulfuro de carbono en presencia de catalizador¹⁰⁹. El compuesto CS₂ es una sustancia muy tóxica con restricciones para el uso industrial. También se pueden obtener monómeros de CC5 a partir de carbonato de glicerol.¹¹⁰⁻¹¹²

De los diferentes métodos de síntesis de carbonatos cíclicos comentados, solo el CC5 puede ser obtenido de una forma económica y segura, sin sustancias o intermedios tóxicos, como por ejemplo mediante carbonatación de epóxidos o a partir de glicerol.¹¹³ Aunque el CC5 tiene como desventaja que el ataque nucleofílico de la amina es relativamente lento, diferentes grupos de investigación¹¹⁴⁻¹¹⁸ han optado por este monómero como precursor de PHU variando los tipos de sustituyentes para mejorar su reactividad. Garipov *et al.*⁹¹ demostraron que los sustituyentes electroattractores incrementan la electrofilia del carbonilo mejorando el ataque de la amina, mientras que los sustituyentes electrodadores desfavorecen la aminólisis. Tomita *et al.*¹¹⁹ obtuvieron los mejores resultados de conversión cuantitativa del CC5 con CF₃ como sustituyente (conversión del 100% y 98% de rendimiento) aunque no se han publicado más trabajos sobre la síntesis de PHU con este reactivo.¹²⁰ Los CC5

con un doble enlace como sustituyente (electroatractor) también incrementan su reactividad, como muestran patentes registradas por BASF.^{121,122} También existen publicaciones en las que se activa el CC5 con éter.¹²³⁻¹²⁵

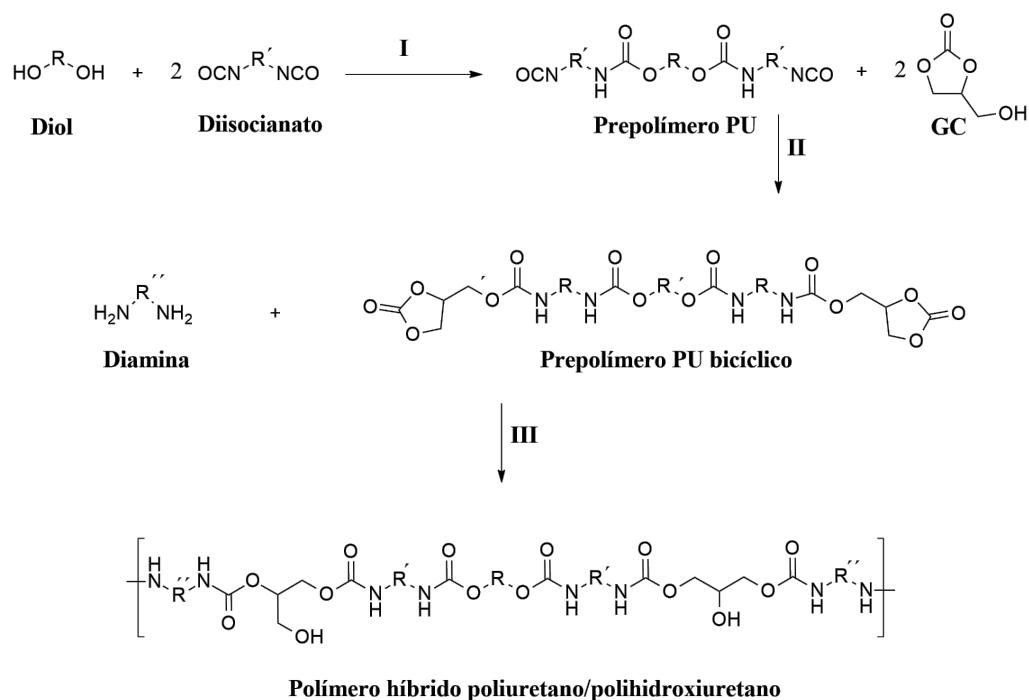
Como conclusión, de las cuatro rutas para la obtención de NIPU, la poliadición de carbonatos bicíclicos y diaminas es la ruta libre de fosgenos y subproductos nocivos que más se ha desarrollado en los últimos años. Mediante esta ruta, se produce una apertura del carbonato cíclico por parte de la amina (aminólisis) en un mecanismo de tres etapas, de las cuales la primera es la limitante de la velocidad de reacción. El tamaño del carbonato cíclico es determinante en la primera etapa de reacción. Aunque un mayor tamaño del anillo cíclico produce una mayor reactividad, su síntesis requiere de reactivos como el fosgeno. El CC5 puede ser obtenido de una forma económica y sin intermedios tóxicos a partir de glicerol. En esta tesis, se ha utilizado carbonato de glicerol como producto de partida para la obtención de precursores bicíclicos en la síntesis de PHU.

2.4 Polímero híbrido poliuretano/polihidroxiuretano

Durante los últimos años han sido muchos los intentos para diseñar rutas de obtención de poliuretano sin la necesidad de isocianato debido a su toxicidad.^{23-25,61,126-133} La ruta más prometedora en la que no se utiliza fosgeno ni sus derivados son peligrosos para la salud, es la reacción de apertura de carbonato bicíclico por parte de una diamina. No obstante, los poliuretanos obtenidos a partir de dichas rutas presentan algunas desventajas relacionadas con la baja reactividad entre el carbonato cíclico y la amina y el consecuente bajo peso molecular. Una ruta alternativa muy interesante es la obtención de un carbonato bicíclico a partir de un prepolímero de poliuretano. Mediante esta ruta sintética, obtenemos un prepolímero de poliuretano con carbonato bicíclico terminal en lugar de los grupos isocianatos.¹²⁶⁻¹²⁸ Para aquellas aplicaciones en las que se requiera un poliuretano en forma de prepolímero reactivo, ya no tendrá grupos isocianato libres, pero todavía podrá reaccionar gracias a los carbonatos cíclicos terminales. Es decir, tenemos la versatilidad de preparar un prepolímero de poliuretano con las características proporcionadas por el macrodiol y

diisocianato de partida, pero que llegará al consumidor libre de isocianato. Una vez reaccionado con una diamina tendremos un polímero con las propiedades del prepolímero de poliuretano del que proviene, más las propiedades asociadas a los grupos hidroxilo del polihidroxiuretano que se genera. Por lo tanto, tendremos un polímero híbrido de poliuretano/polihidroxiuretano.

La obtención de este polímero híbrido se divide en tres etapas como se muestra en el Esquema 2. En la primera etapa de esta ruta sintética (I), se sintetiza un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, a partir de un diol y un diisocianato mediante una reacción de poliadición nucleofílica.^{134,135} Para la obtención de grupos disocianatos libres en cada uno de los extremos de las moléculas del prepolímero, la síntesis debe realizarse con un exceso de diisocianato. El grupo isocianato ($-NCO$) contiene un átomo de carbono altamente electrofílico que puede ser atacado por diferentes grupos nucleófilos, como es el caso del grupo hidroxilo obteniéndose así grupos uretano.



Esquema 2. Reacción de poliadición entre los macrodioles y los diisocianatos, con una relación molar 1:2.

En una segunda etapa (II), mediante la misma reacción de poliadición se bloquea el grupo isocianato con carbonato de glicerol.¹¹⁸ De este modo, en los extremos

de la molécula, pasaremos a tener dos grupos terminales (carbonato bicíclico) menos tóxicos que los isocianatos.

Finalmente, en la etapa III, el prepolímero bicíclico reacciona con una diamina mediante una apertura de anillo por aminólisis^{118,128,136} y se forma un polímero híbrido poliuretano/polihidroxietano.

3 Materiales y métodos

Este capítulo está dedicado a la descripción de los reactivos utilizados y de la síntesis tanto de los precursores bicíclicos como de los polihidroxiuretanos e híbridos de poliuretano. También se hace referencia a las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de reactivos y productos preparados.

En primer lugar, se sintetizaron los precursores bicíclicos mediante dos estrategias. En la primera, se partió de carbonato de glicerol para la obtención de un carbonato bicíclico de cinco miembros (CbC5) por diferentes rutas sintéticas. En la segunda estrategia, se sintetizaron prepolímeros de poliuretano bicíclicos (BC-PR). Para ello se hizo reaccionar carbonato de glicerol con los grupos isocianato terminales de los prepolímeros de poliuretano preparados con una relación molar diol:diisocianato, 1:2.

En segundo lugar, se sintetizaron dos tipos de poliuretano a partir de los precursores bicíclicos y una diamina. Los polihidroxiuretanos a partir de los CbC5 y los híbridos poliuretano/polihidroxiuretano a partir de los BC-PR.

Finalmente se evaluó la influencia de la variación en la relación molar diol:diisocianato del prepolímero bicíclico en las propiedades mecánicas del híbrido de poliuretano.

3.1 Reactivos

Todos los reactivos se usaron como se recibieron. Siempre se usó agua Milli-Q. Los reactivos utilizados para todas las síntesis se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en esta tesis

Reactivo	Abreviatura	M _w (g cm ⁻¹)	T _f / T _e (°C)	Suministrador	Pureza
Carbonato de glicerol	GC	118	— /137	UBE Chemical	90%
Hexametilendiamina	HMDA	116.21	41/204	Acros Organics	≥99.5%
Dimetilcarbonato	DMC	90.08	4/90	Alfa Aesar	99%
<i>tert</i> -Butóxido de potasio	—	112.21	256/	Acros Organics	≥98%
Ácido adípico	AA	146.14	152/338	Acros Organics	≥99.5%
Dicloroetano	DCE	98.96	-35.7/83.5	Aldrich	99%
Diclorometano	DCM	84.93	-95/39	Acros Organics	99.6%
Ácido <i>para</i> -toluensulfónico	A p-TOS	172.2	106/	Acros Organics	99%
Dimetil sulfóxido deuterado	DMS-d ₆	84.17	18.5/189	Acros Organics	99.6%
Metanol	MeOH	32.04	-97/65	Aldrich	99.5%
Tolueno		92.14	-93/111	Aldrich	≥99.7%
Cloruro de sebacoilo	CS	239.14	-5/161	Sigma Aldrich	98%
Trietilamina	TEA	101.19	-115/89	Acros Organics	≥99%
Sulfato de sodio anhidro		142.04	884/	Panreac	≥99.7%
Hexametilendiamina	HMDA	116.21	41/204	Acros Organics	≥99.5%
Etilendiamina	EDA	60.1	8.5/118	Sigma Aldrich	≥99%
1,5-pentanodiol	PDL	104		UBE Chemical	
Eternacoll® PH50	PH50	516		UBE Chemical	
Politetrametileno éter glicol	PTMG25	265		Sigma Aldrich	
	PTMG200	2000			

(continúa)

Tabla 1. (continuación)

Reactivo	Abreviatura	M _w (g cm ⁻¹)	T _f / T _c (°C)	Suministrador	Pureza
Eternacol®UH200	UH200	2000		UBE Chemical	99%
Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y 2,4'-metildifenilo (Lupranate®)	LU	250	9.3-10.7	UBE Chemical	99%
Diisocianato de isoforona	IPDI	222	-60	UBE Chemical	99%
Diamina de isoforona	IPDA	170.30	10/247	Sigma Aldrich	≥99%
Neodecanoato de bismuto	Bi			Sigma Aldrich	≥99%

3.2 Síntesis de los monómeros

3.2.1 Síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (BC-U)

La síntesis para la obtención de la mezcla de bicíclcos CbC5 y CbC6 se llevó a cabo a 90 °C durante 8 h. En un matraz de 3 bocas se introdujeron carbonato de glicerol (8.33 g, 0.071 mol), DMC (25.36 g, 0.283 mol), HMDA (4.10 g, 0.035 mol) y *tert*-butóxido de potasio (0.42 g, 3.7 mmol). La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de argón. Se obtuvo una mezcla de carbonatos bicíclicos de 5 y 6 miembros en forma de líquido viscoso de color amarillo. Se confirmaron las estructuras mediante RMN de ¹³C y de ¹H. Rendimiento 65%.

RMN-¹³C (75 MHz, cloroformo-*d*) 156.34, 155.72, 154.81, 74.54, 73.53, 67.26 – 65.17 (m), 61.57, 40.78, 29.52, 25.98.

RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*) 5.28 (0 H, s), 4.97 – 4.81 (2 H, m), 4.55 – 4.49 (1 H, m), 4.49 – 4.39 (1 H, m), 4.26 (4 H, dddd, *J* 12.3, 6.4, 4.5, 3.0), 3.16 – 2.97 (8 H, m), 1.52 – 1.35 (9 H, m), 1.27 (8 H, d, *J* 5.8)

3.2.2 Síntesis de adipato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC-A)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introdujeron ácido adípico (9.77 g, 0.067 mol), carbonato de glicerol (19.5 g, 0.16 mol), dicloroetano (33.33 g, 0.34 mol) y ácido *p*-toluensulfónico (0.167 g, 0.97 mmol). Se conectó el matraz a una columna de destilación provista de un sistema de separación del destilado (Dean Stark modificado) y se introdujo en el baño de aceite a 100 °C. Se paró la reacción después de 6 h de la observación del primer destilado, y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante toda la noche. Después de añadir MeOH, se obtuvo un producto cristalino de color blanco. Rendimiento 44%.

RMN-¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆) 172.80, 155.13, 74.73, 66.48, 63.77, 33.33 (d, *J* 2.5), 24.10.

RMN-¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) 5.10 – 4.96 (2 H, m), 4.57 (2 H, t, *J* 8.6), 4.40 – 4.20 (6 H, m), 2.36 (4 H, q, *J* 4.2, 3.6), 1.54 (4 H, t, *J* 3.3).

3.2.3 Síntesis de sebacato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC-S)

Bajo atmósfera inerte, se introdujeron en un matraz de fondo redondo carbonato de glicerol (20 g, 170 mmol), diclorometano (60 mL) y trietilamina (8.6 g, 85 mmol). Se sumergió el matraz en un baño de hielo y bajo agitación magnética se introdujo gota a gota dicloruro de sebacoilo (18.5 g, 77.3 mmol). Se dejó reaccionar a temperatura ambiente y se mantuvo la agitación durante 12 h.

A continuación, se filtró la sal formada de cloruro de trietilamonio. La fase orgánica se lavó con una disolución al 5% en volumen de HCl para eliminar el exceso de carbonato de glicerol y se secó con sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el disolvente a vacío se obtuvo un sólido blanco cristalino. Se realizó una extracción con agua y diclorometano sobre la sal de trietilamonio filtrada y después de eliminar el disolvente a vacío y juntar todo el producto obtenido de ambos caminos se obtuvieron 25.54 g de sólido cristalino blanco. Rendimiento 81%

RMN- ^{13}C (75 MHz, cloroformo-*d*) 173.33, 154.52, 73.92, 66.12, 62.97, 33.97, 28.98, 24.79.

RMN- ^1H (300 MHz, cloroformo-*d*) 4.92 (2 H, dddd, *J* 8.5, 5.9, 4.1, 3.3), 4.56 (2 H, t, *J* 8.6), 4.41 – 4.19 (6 H, m), 2.37 (4 H, t, *J* 7.5), 1.75 – 1.51 (4 H, m), 1.29 (8 H, d, *J* 3.3).

3.2.4 Síntesis de prepolímeros de poliuretano

Todas las síntesis se realizaron en un reactor de 250 mL con agitación mecánica bajo atmósfera inerte. Se utilizó una manta calefactora y una sonda en el interior del reactor para el control de la temperatura. Debido a que los isocianatos son más líquidos que los macrodioles, se realizó una primera prueba de síntesis para evaluar la influencia en el orden de adición de los reactivos. Se obtuvo un prepolímero de menor viscosidad (y menor peso molecular) cuando se adicionó el macrodiol sobre el diisocianato. El protocolo en todas las síntesis fue la adición del macrodiol sobre el isocianato con un embudo de adición para controlar la exotermia de la reacción.

La evolución de la reacción se siguió por valoración por retroceso con dibutilamina (DBA) hasta el valor teórico de NCO libre para una relación molar 1:2 macrodiol:diisocianato¹³⁷.

El valor teórico de NCO libre se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{NCO} = \frac{g_{\text{NCO}}}{g_{\text{diisocianato}} + g_{\text{macrodiol}}} \times 100 \quad (1)$$

La reacción de bloqueo de los grupos isocianato del prepolímero se siguió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) hasta la desaparición de la banda NCO ($\approx 2200 \text{ cm}^{-1}$). La cantidad de carbonato de glicerol (CG) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$g_{\text{CG}} = \frac{g_{\text{prepolímero}} \times \% \text{NCO} \times M_{\text{w}}(\text{CG})}{100 \times 42.02} \quad (2)$$

En la Tabla 2 se muestran los dioles y diisocianatos utilizados en la síntesis de prepolímeros de poliuretano. También se indica el nombre de la muestra y el

índice de NCO calculado. En los sistemas donde se utilizó IPDI fue necesario el uso de ácido bismutoneodecanoicosil al 0.016% (m/m) como catalizador.

Tabla 2. Nomenclatura, composición e índice de NCO de los prepolímeros de poliuretano sintetizados

Nombre de la muestra	Diol	Diisocianato	%NCO
PR0	PDL	LU	14
PR1	PH50	LU	8
PR2	PTMG25	LU	11
PR3	PTMG200	LU	3
PR4	PDL	IPDI	15
PR5	PH50	IPDI	9
PR6	PTMG25	IPDI	12
PR7	PTMG200	IPDI	3

3.2.4.1 Síntesis de precursores bicíclicos a partir de prepolímeros de poliuretano

Se mezclaron prepolímero con carbonato de glicerol (con una relación molar 1:1, NCO:GC) hasta la desaparición de la banda característica del grupo NCO asociada a las vibraciones de tensión a 2270 cm^{-1} (2 h).

En la Tabla 3 se muestra la nomenclatura composición y aspecto final de los prepolímeros de poliuretano bicíclicos sintetizados mediante el bloqueo de los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol.

Tabla 3. Nomenclatura, composición y aspecto final de los prepolímeros de poliuretano bicíclicos

Nombre de la muestra	Diol	Diisocianato	Aspecto
BC-PR1	PH50	LU	Sólido
BC-PR2	PTMG25	LU	Sólido
BC-PR3	PTMG200	LU	Cera
BC-PR4	PDL	IPDI	Sólido
BC-PR5	PH50	IPDI	Sólido
BC-PR6	PTMG25	IPDI	Sólido
BC-PR7	PTMG200	IPDI	Líquido viscoso

3.3 Síntesis de poliuretanos

La síntesis de los diferentes tipos de poliuretano se realizó con una relación equimolar carbonato bicíclico:diamina. Para la homogeneización, degasificación y mezclado de los monómeros se utilizó una máquina SpeedMixer®. Se utilizó un programa de 2 minutos a 2000 rpm para homogeneizar y degasificar, y un programa de 3 minutos a 2000 rpm para el mezclado de los monómeros.

3.3.1 Síntesis a partir de carbonatos bicíclicos

Se siguió el mismo procedimiento experimental en todas las síntesis. En la Tabla 4 se presenta la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras, así como su composición y temperatura de curado. En primer lugar, se introdujo el carbonato bicíclico y la diamina en una estufa a 100 °C. A continuación, después de la homogeneización degasificación y mezclado de los monómeros, se adicionó la mezcla a un molde y se dejó curar. Para determinar las condiciones óptimas de curado, se realizaron pruebas con PHU obtenido del carbonato bicíclico **BC-A** y la diamina HMDA a 110, 130 y 150 °C.

Tabla 4. Nomenclatura, composición y temperatura de curado de los polihidroxiuretanos sintetizados

Muestra	Carbonato bicíclico	Diamina	Temperatura de curado (°C)
PHU-A1	BC-A	HMDA	110
PHU-A2	BC-A	HMDA	130
PHU-A3	BC-A	HMDA	150
PHU-A4	BC-A	EDA	150
PHU-S1	BC-S	HMDA	150
PHU-S2	BC-S	EDA	150

3.3.2 Síntesis a partir de prepolímeros de poliuretanos bicíclicos

Para determinar las condiciones óptimas en la síntesis de poliuretanos híbridos preparados a partir de prepolímero de poliuretano bicíclico **BC-PR7**, se estudiaron diferentes formulaciones a dos temperaturas de curado. En la Tabla 5 se presenta la nomenclatura utilizada, así como la composición de cada formulación. La nomenclatura del producto lleva como base **PHU200** como referencia al uso de un prepolímero con un diol de peso molecular 2000 g mol⁻¹ (PTMG200).

Para la síntesis, se siguió el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior con la diferencia de que una vez mezclado y adicionado al molde, se curó durante 24 h en una prensa hidráulica a 30 bares.

Tabla 5. Nomenclatura, composición y condiciones de curado de los poliuretanos híbridos sintetizados

Nombre	Amina	Temperatura (°C)	Catalizador	Catalizador (% peso)
HPU200-1	IPDA	80	Bi	0.05
HPU200-2			Bi + TBD	
HPU200-3			Bi	0.1
HPU200-4			Bi + TBD	
HPU200-5		120	Bi	0.05
HPU500-6			Bi + TBD	
HPU200-7			Bi	0.1
HPU200-8			Bi + TBD	
HPU200-9	HMDA	80	Bi	0.05
HPU200-10			Bi + TBD	
HPU200-11			Bi	0.1
HPU200-12			Bi + TBD	
HPU200-13		120	Bi	0.05
HPU200-14			Bi + TBD	
HPU200-15			Bi	0.1
HPU200-16			Bi + TBD	

3.3.2.1 Variación en relación molar diol:diisocianato

Para evaluar la influencia del segmento rígido en las propiedades del híbrido poliuretano/polihidroxietano, se sintetizaron prepolímeros con diferente relación molar PTMG:IPDI como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de los prepolímeros con diferente relación molar para la síntesis de híbridos de poliuretano

Muestra	Relación molar				^a Unidades uretano	^b CSR (%)
	IPDI	PTMG	GC	HMDA		
HPU200-25	2	1	2	1	4	28
HPU200-26	3	1	4	2	6	42
HPU200-27	4	1	6	3	8	49
HPU200-28	5	1	8	4	10	55

^aNúmero de grupos uretano por unidad repetitiva de prepolímero capado. ^bCalculado a partir de la fórmula $CSR = (m_{SR}/m_T) \times 100$ (msr es la suma de las masas de IPDI, GC, HMDA y m_T es la masa total).

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Para la preparación de las muestras, se diluyeron 20 mg del producto sólido en 1 mL de DMSO- d_6 . Se utilizó un espectrómetro Bruker DPX300 de 300 MHz (7 T).

3.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar los grupos funcionales presentes en el biciclo y en el polihidroxiuretano se utilizó un equipo Nicolet Nexus FT-IR. Las muestras se midieron con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Se utilizó el método genérico *ATR transmitancia EYCO*, con 32 barridos, una anchura espectral de 4000-650 cm^{-1} y una resolución de 2 cm^{-1} .

3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó un equipo DSC Q20 de TA instruments, y el programa Universal V4.7A (TA Instruments). El análisis de los prepolímeros PR y **BC-PR** se realizó con dos barridos, desde $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un incremento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento rápido. El análisis de los polímeros híbridos **HPU** se realizó con dos barridos desde $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un incremento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento rápido. El valor de la se corresponde al punto de inflexión. Los termogramas mostrados corresponden al segundo barrido.

3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó una termobalanza Setaram Setsys 16/18 con medida simultánea de la pérdida de masa en función de la temperatura y del flujo de calor (TGA-ATD). Los ensayos se realizaron en atmósfera de oxígeno con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a un flujo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

3.4.5 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El equipo utilizado fue un HLC-8320GPC. Este equipo consta de una precolumna de 35 mm ($7\mu\text{m}$) y dos columnas de 150 mm (4 y $6\mu\text{m}$). Se utilizó un IR como detector. Se usó dimetilformamida con LiBr al 0.001 M como

eluyente y un flujo de 0.6 mL min⁻¹. Como estándar se usó poliestireno de 589 a 1090000 g mol⁻¹.

3.4.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinamo-mecánico de TA Instruments, modelo 2890. Se utilizaron probetas troqueladas de película de poliuretano con forma rectangular, y dimensiones de 16 mm longitud, 6.000 mm de ancho y un espesor de 2 mm. El sistema de medida usado fue de tensión de película en modo oscilatorio con una frecuencia de 1 Hz, amplitud de 30 µm, en un intervalo de temperaturas comprendido entre -100 y 250 °C, y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Se obtuvo el módulo de almacenamiento, E' , el módulo de pérdidas, E'' , y el factor de relajación o pérdidas, $\tan \delta (E''/E')$.

3.4.7 Espectrometría de masas

Para el análisis de la masa, se usó la muestra en estado sólido después de su purificación. Se utilizó un espectrómetro de masas híbrido con analizador cuadrupolo-tiempo de vuelo, TRIPLETOF T 5600 (ABSciex): LCM/MS con una fuente de ionización ESI/APCI.

4 Síntesis de precursores bicíclicos

4.1 Introducción

Como se ha comentado en el Capítulo 2, un polímero de poliuretano está constituido por segmentos rígidos provenientes del diisocianato y segmentos flexibles provenientes del macrodiol unidos por el grupo uretano que se forma de la reacción de poliadición. También se ha comentado que la mejor ruta para obtener un NIPU es una poliadición entre un carbonato bicíclico y una diamina que da lugar a un PHU. El PHU también puede considerarse un polímero segmentado, donde el segmento rígido lo aportará el carbonato cíclico y el segmento flexible vendrá determinado por la estructura de la diamina y la estructura exocíclica del mismo carbonato cíclico. En esta tesis se proponen dos estrategias para la obtención de NIPU a partir de un precursor bicíclico y una diamina. La primera estrategia consiste en la formación de un carbonato bicíclico (CbC) a partir de un compuesto cíclico como el carbonato de glicerol mediante diferentes rutas sintéticas. Posteriormente, con la reacción entre CbC y una diamina, se obtiene un polihidroxiuretano (PHU). La segunda estrategia consiste en la formación de un prepolímero de poliuretano (PR). Un prepolímero de poliuretano es un polímero sintetizado con un exceso controlado de isocianato. De ese modo, se tienen fragmentos cortos de poliuretano con isocianato terminal además de diisocianatos libres. El prepolímero formado puede reaccionar posteriormente con un extendedor de cadena tipo diol o diamina que unirá los segmentos cortos y los diisocianatos libres formando así el poliuretano final. En nuestro caso, se hará reaccionar los grupos isocianato terminales y libres con carbonato de glicerol para obtener un prepolímero de poliuretano bicíclico (BC-PR). Finalmente se obtiene un polímero híbrido poliuretano/polihidroxiuretano (HPU) después de la reacción con una diamina.

Este capítulo se centra en la síntesis de los monómeros requeridos para las dos estrategias, es decir, la síntesis de los precursores bicíclicos CbC y del prepolímero BC-PR. En primer lugar, se introducen conceptos sobre la

estructura del carbonato cíclico y las mejores rutas para su obtención. En segundo lugar, se explican los factores que influyen en la síntesis de prepolímero de poliuretano y cómo se bloquean los grupos isocianato para obtener de ese modo un precursor bicíclico sin isocianato con grupos uretano en su cadena. En la parte final del capítulo se discutirán los resultados y la caracterización de los precursores bicíclicos obtenidos para la síntesis final de poliuretano.

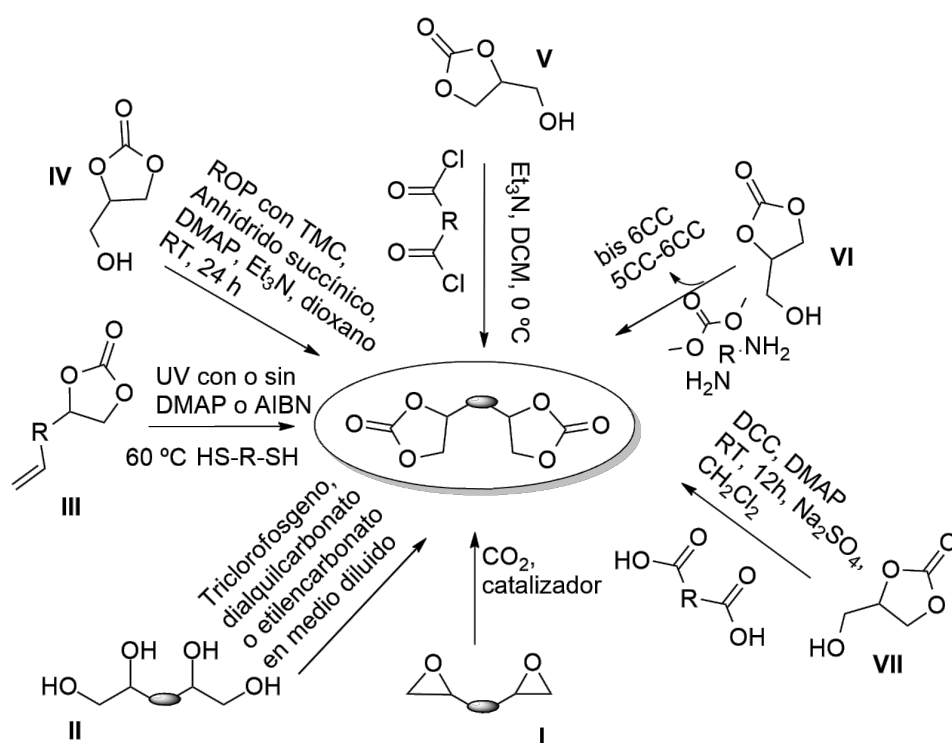
4.2 Síntesis de precursores bicíclicos a partir de CC5

Los carbonatos bicíclicos de 5 miembros (CbC5) se pueden obtener a partir de carbonatos cíclicos de 5 miembros, que presentan otro grupo reactivo, tal como un glicerol (hidroxilo) o un carbonato cíclico insaturado (doble enlace). Con el fin de evitar la apertura del anillo y que la reacción se lleve a cabo por el segundo grupo reactivo, se requieren condiciones de reacción suaves para el acoplamiento. Algunas de las rutas sintéticas para la obtención de los CbC5 se muestran en el Esquema 3. Brocas *et al.*¹³⁸ sintetizaron CbC5 a partir de poliepóxidos por inserción de CO₂ (Esquema 3-I). También hay referencias sobre la síntesis de CbC5 a partir de polioles lineales usando derivados de fosgeno, carbonato de dietilo, ésteres de imidazolcarboxílico o carbonato de etileno en condiciones particulares^{139,140} (Esquema 3-II). Otra opción es la reacción de tiol-eno sobre carbonatos cíclicos insaturados por iniciación fotoquímica o vía térmica usando 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN)^{94,108,141} (Figura 1-III).

También resulta muy interesante partir de carbonato de glicerol como precursor inicial. Una transesterificación con un diácido utilizando *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y 4-(*N,N*-dimetilamino)piridina (DMAP) a temperatura ambiente permite la formación de un carbonato bicíclico^{78,142} (Esquema 3-IV). Carré *et al.*¹⁴³ sintetizaron un carbonato bicíclico a partir de cloruro de sebacoílo y carbonato de glicerol, usando trietilamina en DCM seco para llevar a cabo la reacción (Esquema 3-V). La polimerización de apertura del anillo también se ha llevado a cabo utilizando el hidroxilo del carbonato de glicerol como iniciador. El carbonato bicíclico se obtuvo utilizando el mismo acoplamiento en condiciones suaves.¹⁴⁴ Nohra *et al.*¹⁴⁵ prepararon una mezcla de carbonatos cíclicos de 5 y 6 miembros directamente de carbonato de glicerol,

carbonato de dimetilo y diamina (Esquema 3-VI). Se optimizaron las condiciones ajustando las propiedades de solubilidad del carbonato de dimetilo y metanol y utilizando un catalizador líquido fuertemente básico.

El uso de carbonato de glicerol como producto de partida para la obtención de CbC5 ha suscitado interés tanto a nivel académico como industrial debido a que el carbonato de glicerol se puede obtener fácilmente como subproducto en la fabricación de biodiesel y ofrece la posibilidad de multitud de transformaciones químicas.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰



Esquema 3. Rutas sintéticas para la obtención de CbC5

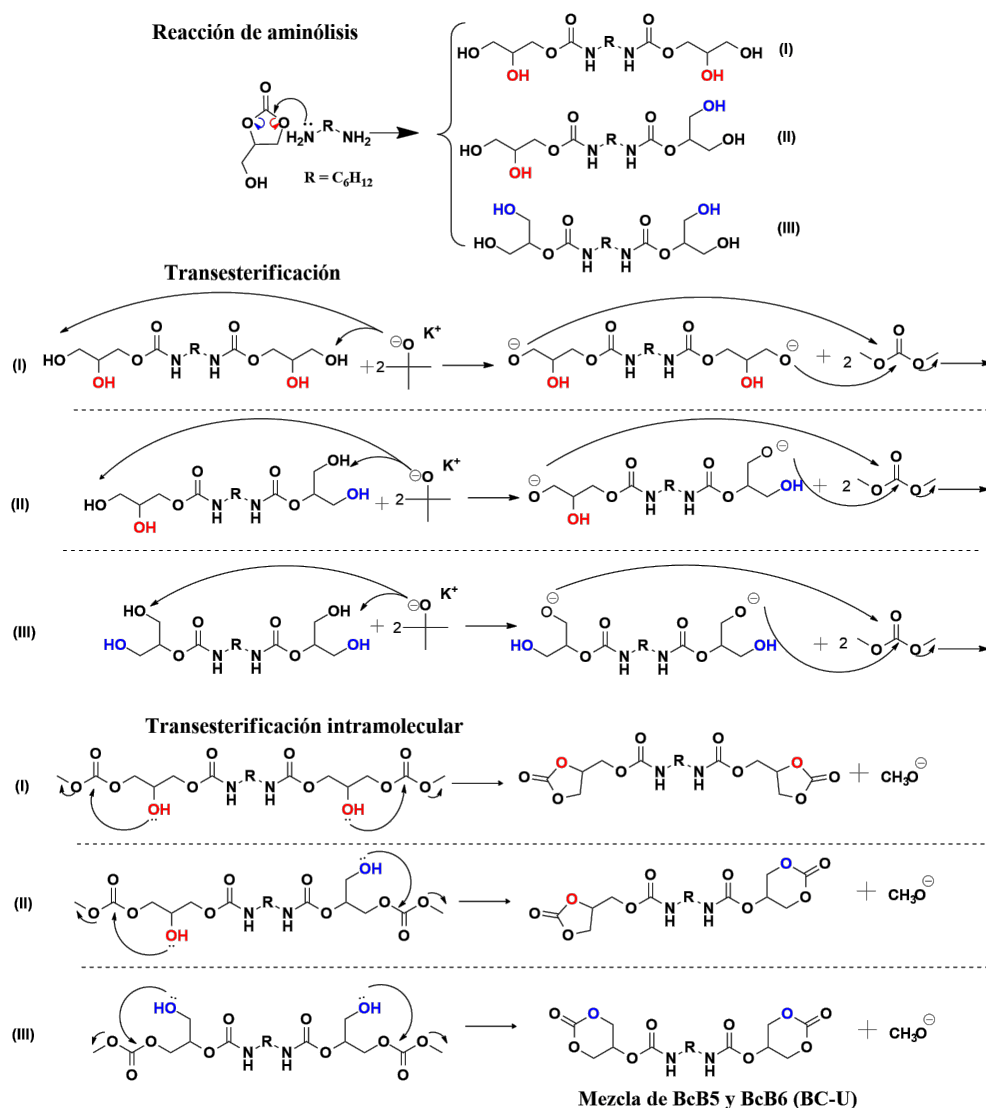
En esta tesis se descartaron las rutas que utilizan fosgeno o derivados de fosgeno, rutas que necesitaran uso de autoclave y las rutas basadas en reacciones fotoquímicas. Se optó por el uso de carbonato de glicerol como producto de partida por los beneficios citados anteriormente. Se sintetizó CbC5 y CbC6 con funciones uretano exocíclicas (Esquema 3-VI), CbC5 a partir de cloruros de acilo (Esquema 3-V) y CbC5 a partir de ácido adípico (Esquema 3-VII).

4.2.1 Síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (BC-U)

Mediante la ruta sintética del Esquema 3-VI se obtuvieron carbonatos bicíclicos de 5 y 6 miembros con funciones uretano exocíclicas. Para ello se hizo reaccionar carbonato de glicerol con una diamina produciendo una reacción de transesterificación con dimetil carbonato con el posterior cierre de los anillos. El mecanismo propuesto se muestra en el Esquema 4 y se explica a continuación.

En primer lugar, se produce la apertura mediante una reacción de aminólisis del carbonato de glicerol con una amina. Como la apertura se puede producir en ambos lados del carbonato, se forman dos tipos de alcoholes, uno primario y otro secundario más estable. En este punto tendremos una mezcla de hidroxiuretanos con alcoholes primarios (I), una mezcla de alcoholes primarios y secundarios (II) y alcoholes secundarios (III). A continuación, con la ayuda de un catalizador básico, tiene lugar una transesterificación de la molécula formada con el dimetil carbonato, el cual tiene la doble función de disolvente y reactivo. Por último, ocurre el cierre del anillo mediante otra reacción de transesterificación intramolecular con generación de metanol. Cuando se produce la transesterificación intramolecular, se obtiene una mezcla de anillos de carbonatos de 5 y 6 miembros.

Como producto final resultante se obtuvo un líquido viscoso de color amarillento. No se pudieron aislar de forma separada los distintos biciclos obtenidos.

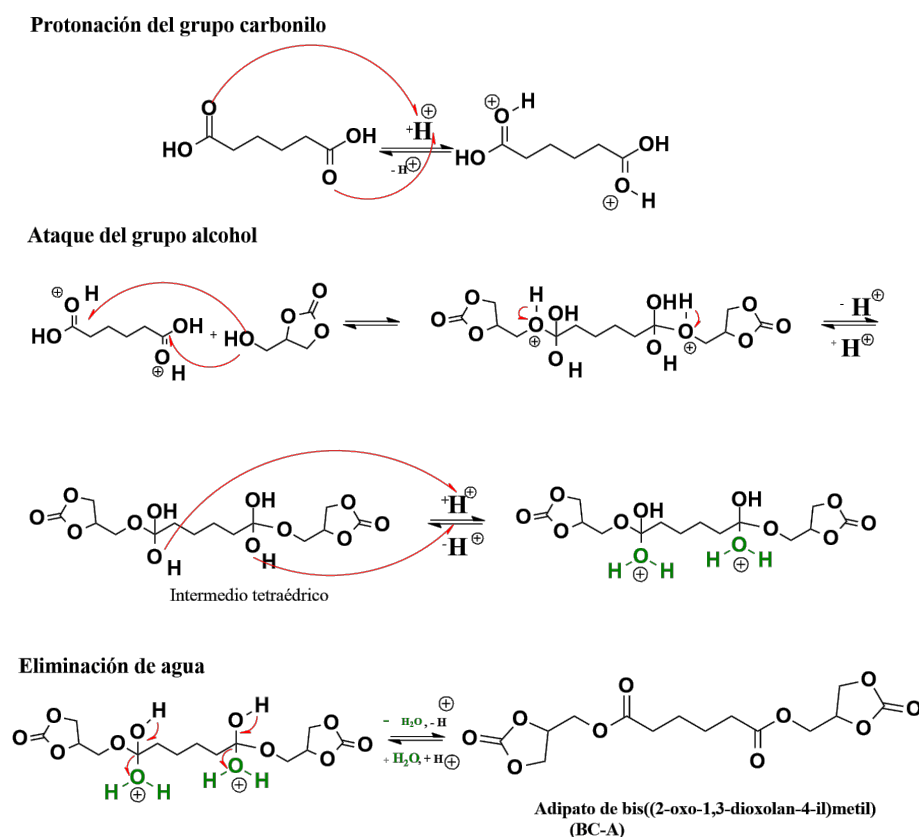


Esquema 4. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de la mezcla de carbonatos bicíclicos de 5 y 6 miembros con funciones uretano exocíclicas (BC-U)

4.2.2 Síntesis de adipato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC- A)

La síntesis del adipato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) se llevó a cabo mediante una reacción de esterificación entre el ácido adípico y carbonato de glicerol con el uso de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador. La reacción de esterificación transcurre a través de una adición seguida de una eliminación catalizada por ácido como se muestra en el Esquema 5. El catalizador ácido tiene una doble función: activa el grupo carbonilo del ácido adípico para el ataque nucleófilo del grupo alcohol del carbonato de glicerol y facilita la salida del

grupo hidroxilo en forma de agua. En la primera etapa de la reacción, se protona el oxígeno del carbonilo y se produce una activación de su carbono de manera que es atacado nucleófilamente por el alcohol del carbonato de glicerol durante la segunda etapa. La pérdida de un protón del aducto resultante produce un intermedio tetraédrico, el cual es responsable de que la reacción pueda evolucionar en ambos sentidos con la presencia de un catalizador ácido. Si se protona el oxígeno del grupo metoxi del carbonato de glicerol conduciría de nuevo al ácido adípico, mientras que si se protona cualquiera de los oxígenos del ácido permitiría la eliminación de agua para dar el éster en la etapa 3. Por ello, tanto un exceso de alcohol como la extracción del agua del medio de reacción favorecen el desplazamiento de la reacción hacia la formación del éster. Para la extracción de agua se diseñó a medida una trampa Dean Stark modificada. La síntesis se llevó a cabo según el diagrama de la Figura 4. Se obtuvo un producto cristalino de color blanco con un rendimiento del 44%.



Esquema 5. Mecanismo de reacción propuesto para la esterificación en medio ácido del carbonato de glicerol con el ácido adípico para la obtención de BC-A

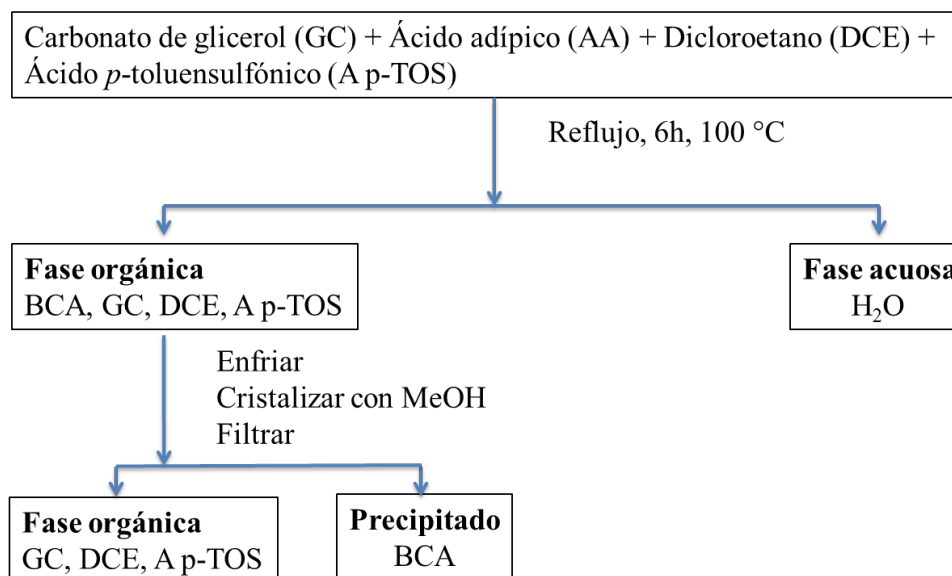
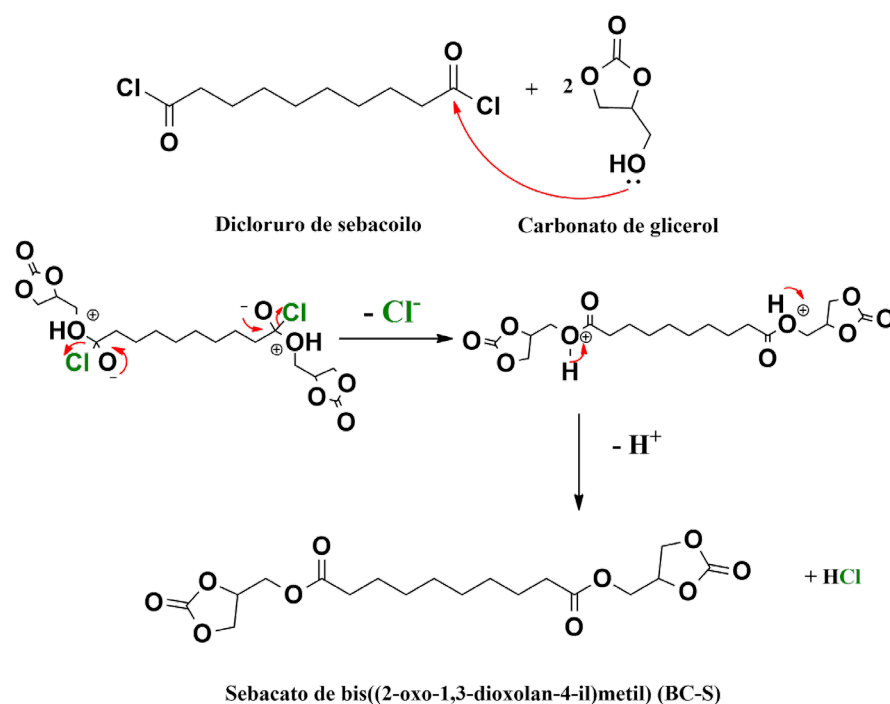


Figura 4. Diagrama de flujo de la síntesis de **BC-A**

4.2.3 Síntesis de sebacato de bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil) (BC- S)

Otro método de obtención de carbonato bicíclico es la reacción de adición-eliminación entre dicloruro de acilo y carbonato de glicerol.¹³² En el mecanismo de reacción propuesto en el Esquema 6, se observa como en un primer paso el alcohol del carbonato de glicerol actúa como nucleófilo sobre el carbonilo del dicloruro con eliminación de cloro. En este método es necesario el uso de una base como la trietilamina para neutralizar el ácido clorhídrico que se forma. De este modo tenemos una alternativa eficaz al equilibrio de formación de ésteres catalizada por ácidos, cuyo rendimiento es menor debido a la reversibilidad de la reacción.

En la Figura 5 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis. Se obtuvo una sustancia cristalina de color blanco con un rendimiento del 81%.



Esquema 6. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de **BC-S**

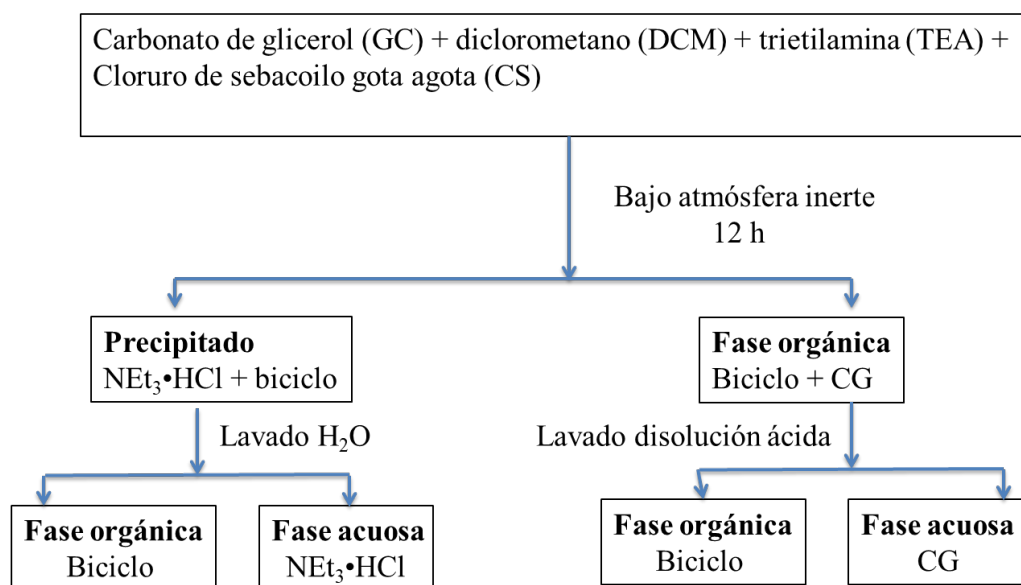
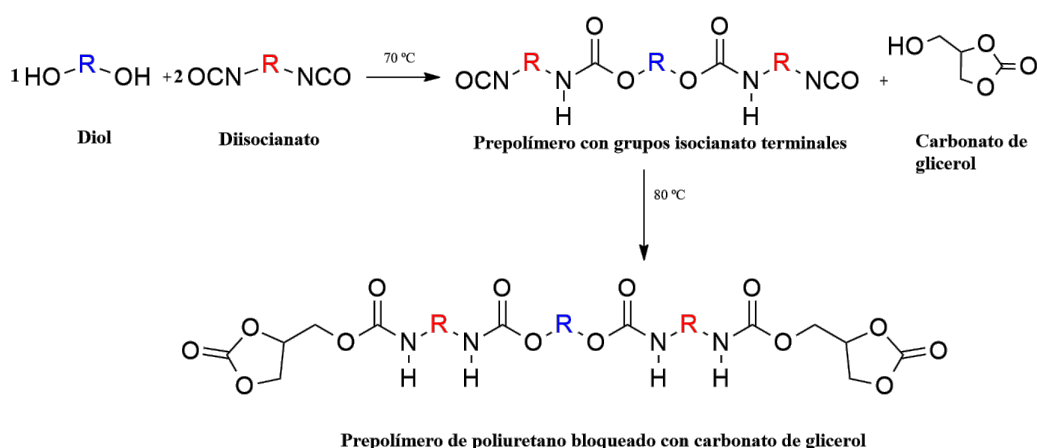


Figura 5. Diagrama de flujo de la síntesis de **BC-S**

4.3 Síntesis de precursores bicíclicos a partir de prepolímeros de poliuretano

Uno de los métodos convencionales para la obtención de poliuretanos es el denominado método del prepolímero. Para ello se hace reaccionar un macrodiol y un diisocianato en una proporción molar 1:2 (macrodiol:diisocianato).¹⁵¹ De ese modo existen grupos isocianato reactivos al final de la cadena polimérica y el polímero final se obtiene mediante la reacción con un extendedor de cadena. Como se muestra en el Esquema 7, para la obtención de precursores de poliuretano sin isocianatos, una vez obtenido un prepolímero de poliuretano con una relación 1:2, diol:diisocianato, se bloquean los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol. Con esta reacción, se obtiene un prepolímero bicíclico como monómero para la obtención de polihidroxiuretano por aminólisis. El producto de la reacción de aminólisis es un polímero híbrido poliuretano/polihidroxiuretano.^{126,128}

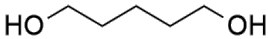
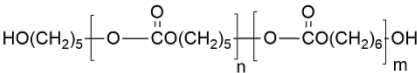
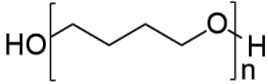
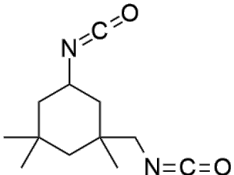
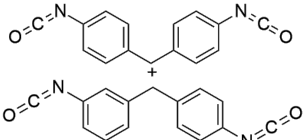


Esquema 7. Representación esquemática de la síntesis de carbonato bicíclico a partir de prepolímero de poliuretano

Para la síntesis de prepolímeros, se evaluó el uso de 3 macrodioles de diferente estructura: el 1,5-pentanodiol (PDL) con una estructura lineal y de bajo peso molecular, el polihexametilenpentametilen carbonato diol (PH50) con grupos carbonato para aportar rigidez y el politetrametilen éter glicol (PTMG) con grupos éter para aportar flexibilidad. En cuanto a los diisocianatos se utilizó el diisocianato de isoforona (IPDI), con una estructura asimétrica y una mezcla de

isómeros del diisocianato de difenilmetano con nombre comercial Lupranate (LU). La estructura y características de los reactivos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Características de los macrodioles y diisocianatos utilizados en la síntesis de prepolímero

Macrodiol	Nomenclatura	$\overline{M}_n$ (g mol ⁻¹)	T_f (°C)	Estado
 1,5-pentanodiol (UBE Chemical)	PDL	104	-	Líquido
 Polihexametilenpentametilen carbonatodiol (UBE Chemical)	PH50	516	-	Líquido viscoso
 Politetrametilen éter glicol (Aldrich)	PTMG25	265	15-45	Líquido viscoso
	PTMG200	2000		Sólido céreo
Diisocianato				
 Diisocianato de isoforona	IPDI	222	-60	Líquido
 Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y 2,4'- metildifenilo (Lupranate)	LU	250	9.3-10.7	Líquido

4.4 Resultados

Se han sintetizado dos tipos diferentes de precursores bicíclicos, las moléculas sintetizadas a partir de las rutas de obtención de carbonatos bicíclicos (**BC-U**, **BC-A** y **BC-S**) y las sintetizadas a partir de prepolímeros de poliuretano (**BC-PR**). La estructura de las primeras fue confirmada mediante resonancia magnética molecular (RMN) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Además, las estructuras de los compuestos **BC-A** y **BC-S** se confirmaron mediante ESI/APCI-TOF (Anexo A1 y A5 respectivamente). Los prepolímeros bicíclicos fueron caracterizados estructuralmente mediante FTIR y térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y

termogravimetría (TGA). Se determinó el peso molecular promedio en peso (M_w), y la polidispersidad, (D), de los precursores bicíclicos cuyos resultados, aspecto y nomenclatura se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Nomenclatura, peso molecular promedio en peso, M_w , polidispersidad, D , y aspecto de los precursores bicíclicos obtenidos a partir de las diferentes estrategias.

Sistema	M_w (g mol ⁻¹)	D	Aspecto biciclo
BC-U	-	-	Líquido viscoso
BC-A	346 ^a	-	Sólido cristalino
BC-S	402 ^a	-	Sólido cristalino
BC-PR1	3879 ^b	1.8	Sólido
BC-PR2	2954 ^b	1.6	Sólido
BC-PR3	10381 ^b	1.5	Cera
BC-PR4	2057 ^b	1.2	Sólido
BC-PR5	2821 ^b	1.6	Sólido
BC-PR6	3572 ^b	1.4	Sólido
BC-PR7	10690 ^b	1.2	Líquido viscoso

^aDeterminado mediante espectrometría de masas ESI/APCI-TOF

^bDeterminado mediante cromatografía de exclusión de tamaño

4.4.1 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN)

Mediante la resonancia magnética nuclear de protón y de carbono es posible identificar y cuantificar los protones y carbonos presentes en una estructura química. También es posible predecir el espectro de una estructura química para comparar con el producto de una síntesis y poder asignar las señales asociadas a cada carbono o protón. Para la caracterización de nuevas estructuras químicas, es una técnica crucial y necesaria juntamente con espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas.

Los monómeros sintetizados a partir de las rutas de obtención de carbonatos bicíclicos fueron caracterizados mediante esta técnica. El producto de la primera síntesis, el **BC-U** es en realidad una mezcla de carbonatos bicíclicos con anillos de 5, de 6 y mezcla de 5 y 6 miembros. Los espectros RMN de carbono y de protón se muestran en la Figuras 6 y 7, respectivamente. Se analizaron los resultados con la asignación de las señales de la molécula con ambos anillos (mezcla de 5 y 6 miembros), ya que, aunque está favorecida la formación de la estructura con anillos de 5 miembros, también existirán estructuras con anillos de 6 miembros. Para simplificar las Figuras 6 y 7, solo se muestra la estructura de la molécula intermedia. Los valores calculados de las integrales hacen referencia a las mezclas de moléculas con anillos de 5 y 6 miembros. También

se registró un espectro de coherencia cuántica simple heteronuclear (HSQC) de mayor resolución, mostrado en la Figura 8.

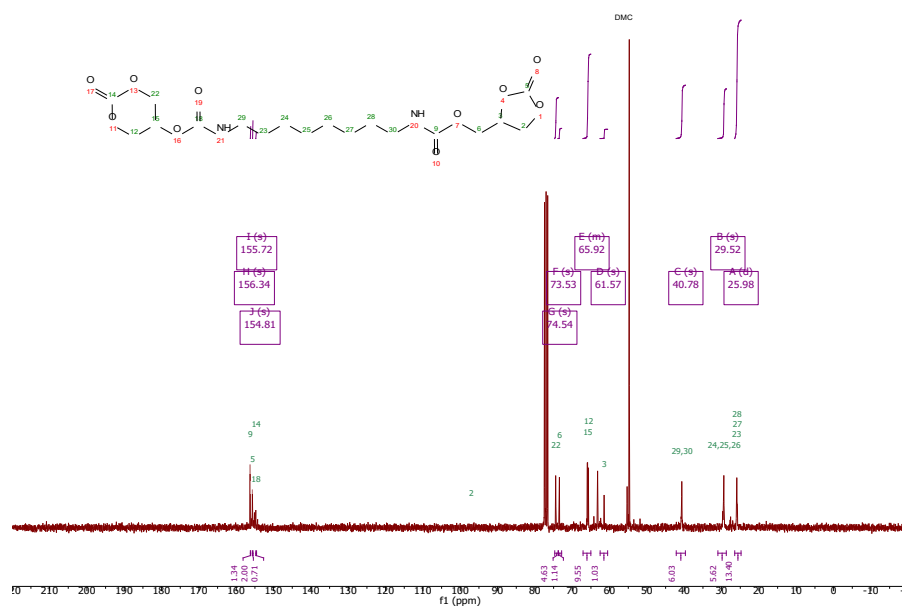


Figura 6. Espectro de RMN- ^{13}C del producto de la síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (**BC-U**). Se muestra la molécula intermedia de la mezcla de productos obtenidos

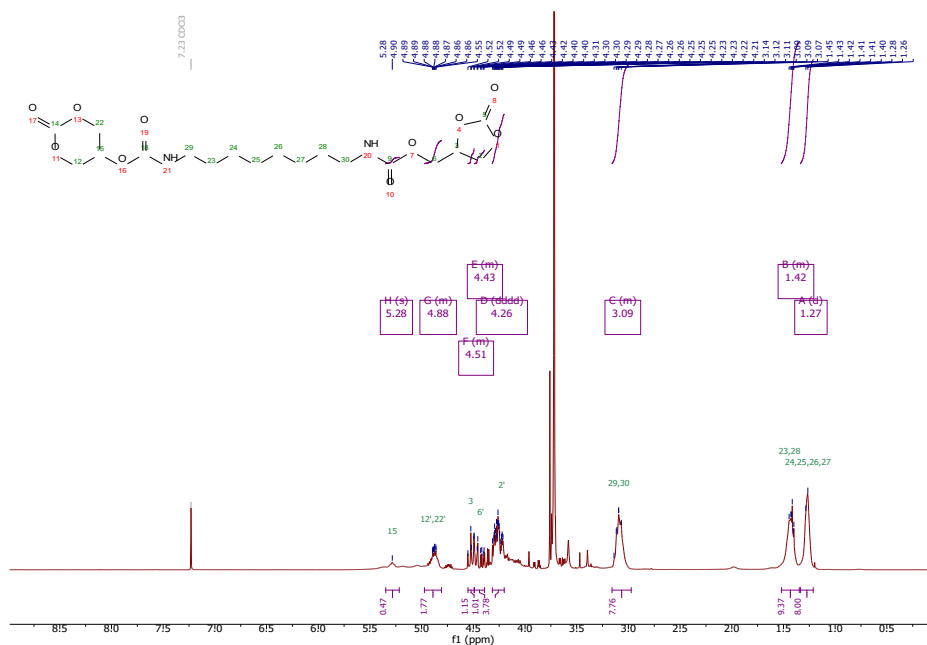


Figura 7. Espectro de RMN- ^1H del producto de la síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (**BC-U**). Se muestra la molécula intermedia de la mezcla de productos obtenidos

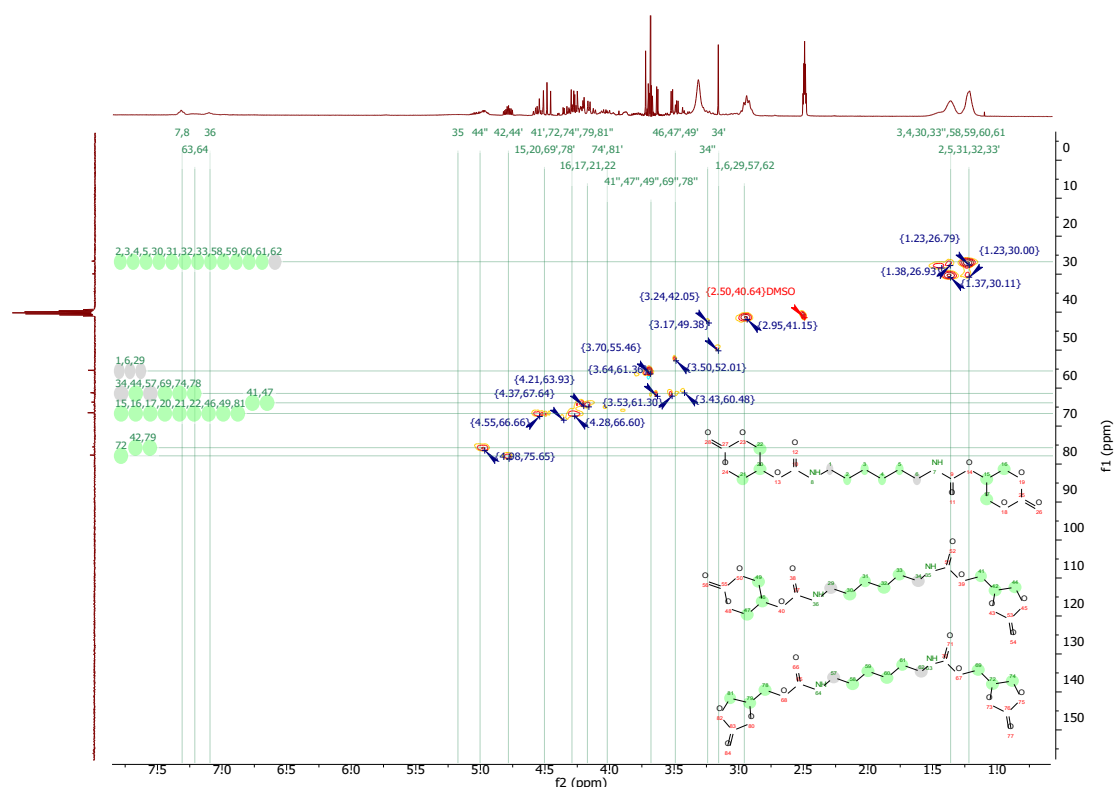


Figura 8 Espectro HSQC con autoasignación de picos para el producto de la síntesis de carbonato bicíclico con funciones uretano exocíclicas (**BC-U**)

Los resultados de los espectros de RMN confirmaron una estructura bicíclica del compuesto **BC-U**. Las asignaciones más relevantes para confirmar la ciclación de la molécula son las correspondientes a los carbonos que unen los carbonatos cíclicos con el resto de la molécula exocíclica (carbono 5 a 65 ppm y carbono 15 a 155 ppm de la Figura 6). En el espectro HSQC, donde se correlacionan las asignaciones de los RMN de protón y carbono se puede apreciar de manera más clara que hay una mezcla de CbC5 y CbC6 gracias a la autoasignación de señales. Mediante esta herramienta se compara la predicción de los picos del espectro teórico con el real y asigna colores según la probabilidad de coincidencia en verde (alta), gris (media) y roja (baja) con un error de ± 2 ppm.¹⁵²

La estructura del monómero **BC-A**, al ser un producto puro en comparación con la mezcla de anillos cíclicos obtenida en **BC-U**, resultó en un espectro con menos señales y más fácil de asignar como se puede observar en el RMN-¹³C de la Figura 9 y en el RMN-¹H de la Figura 10.

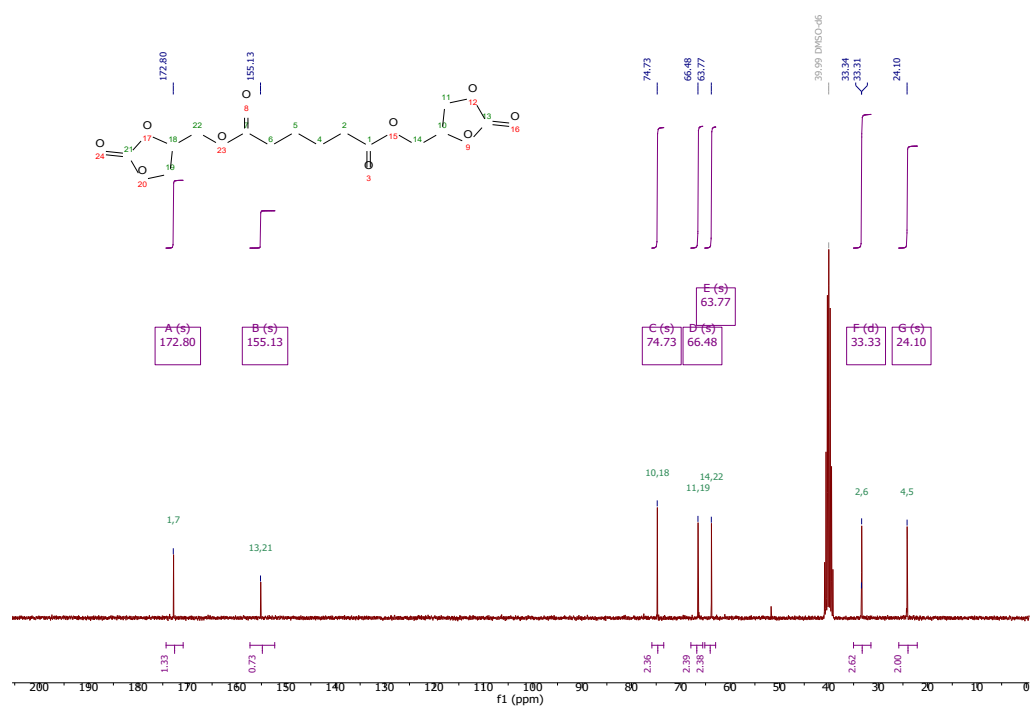


Figura 9. Espectro RMN-¹³C de la estructura del compuesto BC-A

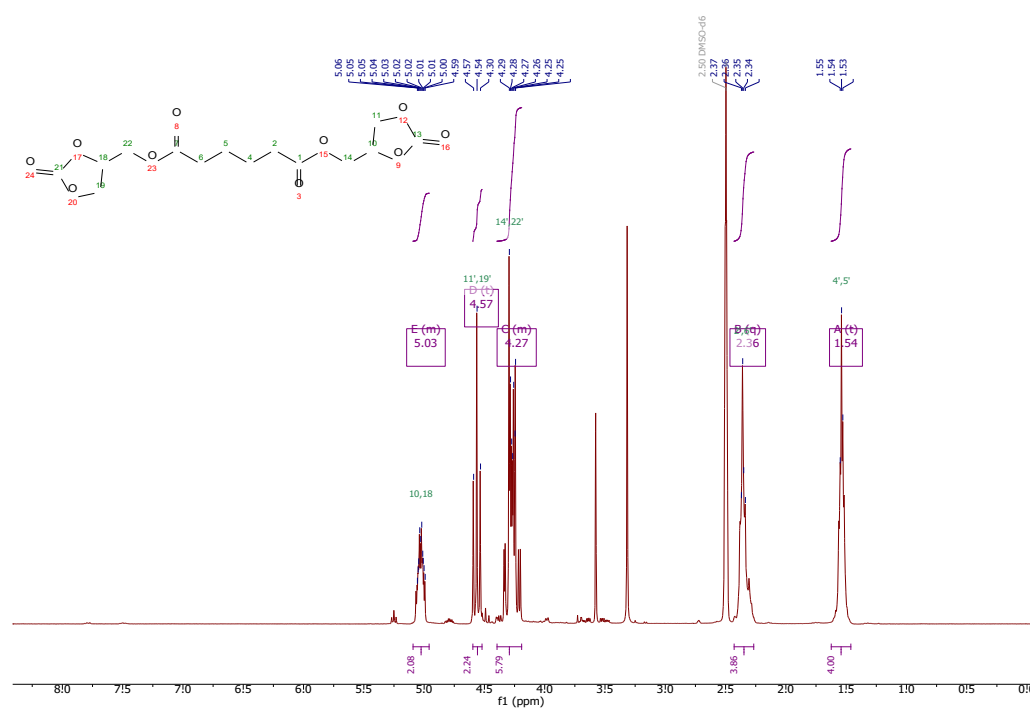


Figura 10. Espectro RMN-¹H de la estructura del compuesto BC-A

La estructura del **BC-S** solo se diferencia de la del **BC-A** en el número de carbonos lineales de la parte central de la molécula. Por ello, los espectros de RMN de ambos biciclos son casi idénticos (RMN- ^{13}C y RMN- ^1H en las Figuras 11 y 12 respectivamente).

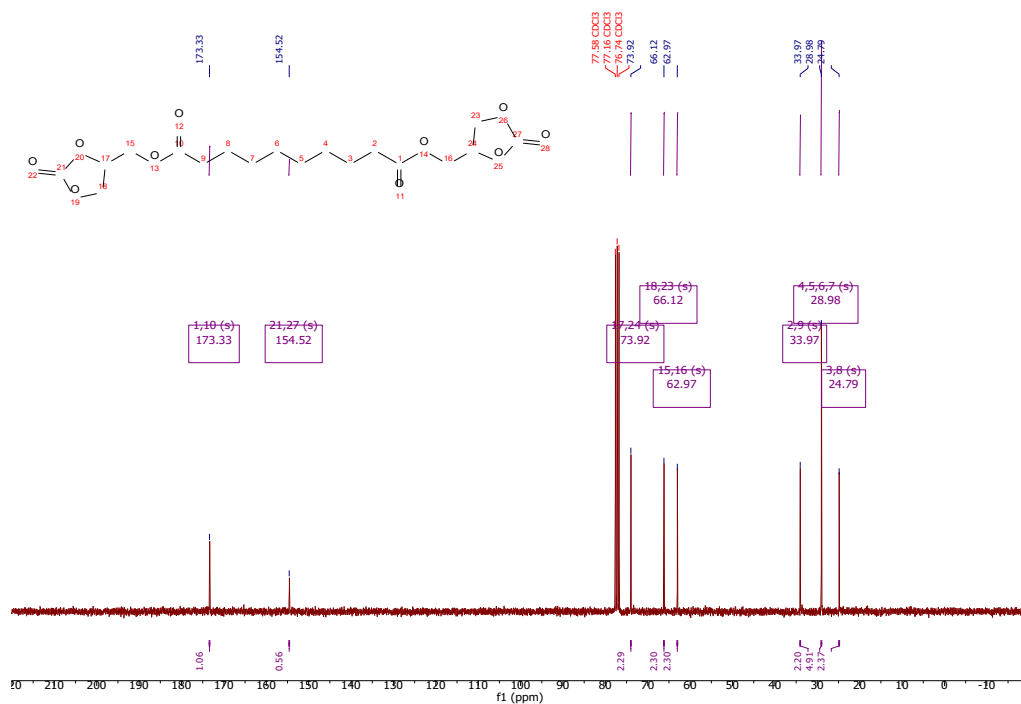


Figura 11. Espectro de RMN- ^{13}C de la estructura del compuesto **BC-S**

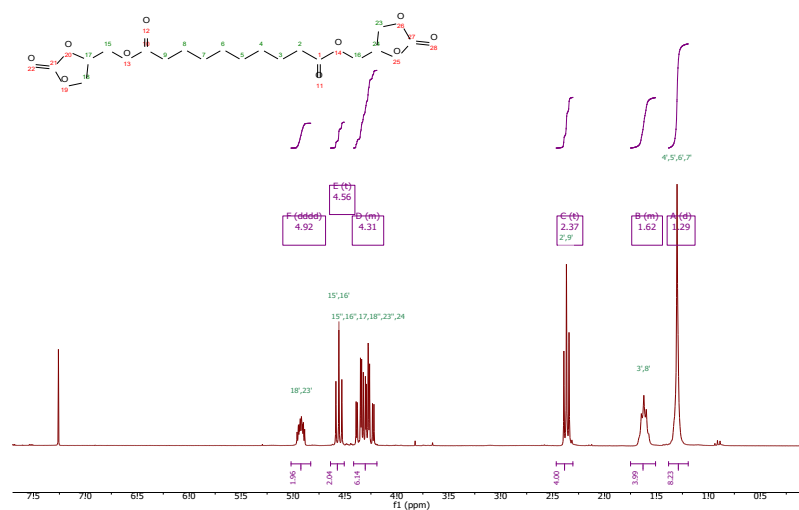


Figura 12. Espectro de RMN- ^1H de la estructura del compuesto **BC-S**

4.4.2 Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Para la caracterización de los precursores bicíclicos, así como el seguimiento de la reacción de bloqueo de los grupos isocianato de los prepolímeros de poliuretano se utilizó la espectroscopia infrarroja. Se obtuvieron los espectros tanto de los reactivos utilizados en la síntesis de las moléculas bicíclicas **BC-U**, **BC-A** y **BC-S** como de los prepolímeros bloqueados con carbonato de glicerol **BC-PR**. Se asignaron las bandas características y se compararon los espectros de los reactivos de partida con los espectros de los productos obtenidos. En la Tabla 9 se resume la asignación de las absorciones características de los principales grupos funcionales de interés.

Tabla 9. Asignación de las bandas de los espectros FTIR

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribución
3550-3460	ν (O-H) intramolecular, intermolecular
3446-3441	ν (-N-H) no asociados
3329-3320	ν (-N-H) asociados
2940	ν (-CH ₂) asimétrica
2855	ν (-CH ₂) asimétrica
2200-2275	ν (-N=C=O) isocianato
1800-1640	ν (-C=O) región amida I, carbonato glicerol
1595	ν (-C=C) de anillos aromáticos
1540	ν (-C-N) + δ (-N-H) asociados, región amida II
1465	ν δ (-CH ₂) simétrica
1405	ν (-C-C) anillo aromático
1300	ν (-N-H) + ν (-C-N) región amida III
1255	ν (-O-C=O) antisimétrica
1240	ν (-C-N) + ν (-C-O) región amida IV
1224	ν (-N-H) + ν (-C-N) uretano aromático
1110	ν (-C-O-C)
1068	ν (-C-O-C) de uretano
906	ν (-C-O-C) de carbonato
773	γ COO uretano
638	ω -NH, región amida V

ν = vibración de tensión

δ = vibración de flexión o deformación en el plano

γ = vibración de flexión o deformación fuera del plano

ω = vibración de deformación de alete

A modo de ejemplo se muestran en la Figura 13 los espectros obtenidos en la síntesis de **BC-U**. Se comparó el espectro del cloruro de sebacoílo (color azul), del carbonato de glicerol (color rojo) y compuesto bicíclico (negro). Se puede observar cómo desaparece la banda asociada a la vibración de tensión del grupo

(O–H) a 3430 cm^{-1} después de la reacción de adición del carbonato de glicerol con el cloruro de sebacoílo. La banda característica que se observa cuando se forma un biciclo es en forma de dos picos en la región amida I a 1750 cm^{-1} , como la que aparece en el espectro de color negro.

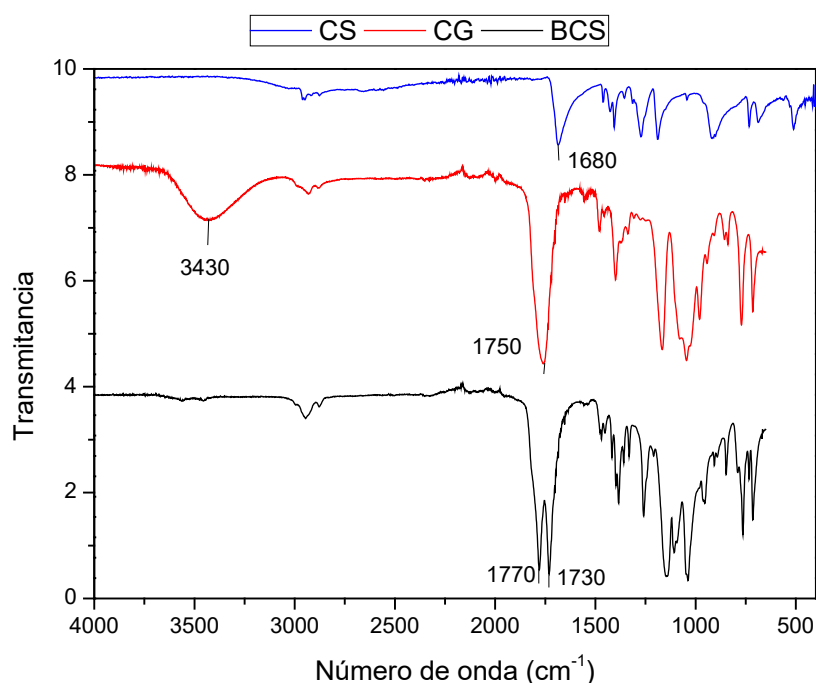


Figura 13. Espectro FTIR de bis-carbonato de sebacoílo

El seguimiento de la reacción de síntesis de prepolímero de poliuretano se hizo mediante una retrovaloración de los grupos NCO libres. La reacción se finalizó una vez alcanzado un índice NCO igual al teórico calculado según la ecuación (1) mostrada en el Capítulo 3. El índice de NCO nos indica la cantidad de grupos NCO que quedan por reaccionar. También se registró el espectro FTIR, en el cual se puede apreciar la banda característica asociada a la vibración de tensión del isocianato libre a 2200 cm^{-1} . Con la adición de carbonato de glicerol para bloquear los grupos isocianatos, esta banda característica desaparece, y aparece la banda asociada a la vibración de tensión del carbonato observable a $1640\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. De este modo, se puede seguir la reacción de bloqueo y obtención de prepolímero de poliuretano bicíclico mediante espectroscopia FTIR. Para no exponer de manera repetitiva el análisis de todos los espectros FTIR, se presenta el análisis realizado a la muestra **PR2** y **BC-PR2**.

El resto de los espectros registrados se pueden encontrar en la sección de anexos (A2, A9, A12, A13, A15, A16, A18, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27).

En la Figura 14 se muestra el espectro de infrarrojo, FTIR, del diisocianato LU en azul, del poliéterdiol PTMG25 en rojo y del prepolímero (**PR2**) en negro. En el espectro del Lupranate se observa la banda más característica asociada a la vibración de tensión del grupo --N=C=O que aparece a 2245 cm^{-1} . Esta banda permanece visible en el espectro del prepolímero ya que contiene un 10.9% de --N=C=O libre. También se observan las bandas asociadas a las vibraciones de tensión de anillos aromáticos a $1607\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. En el espectro del macrodiol se observa la banda característica asociada a la contribución por puentes de hidrógeno entre de los grupos hidroxilo alrededor de 3368 cm^{-1} . También se observan las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los grupos --CH_2 a $2938\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$. En el espectro del prepolímero **PR2** se observa la desaparición de la banda asociada a la interacción de los grupos hidroxilo del macrodiol. En su lugar aparecen, en el intervalo $3417\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, las bandas de absorción que corresponden a los grupos --NH de uretano asociados y no asociados por enlaces de hidrógeno. La banda situada entre $1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$, llamada región amida I,¹⁵³ se asocia a los grupos carbonilo de uretano asociados y no asociados mediante enlaces de hidrógeno. La región conocida como amida II por su similitud con las poliamidas se encuentra en la banda observada a 1525 cm^{-1} . A 1400 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión de los átomos de carbono del anillo aromático. La banda que aparece a 1300 cm^{-1} se relaciona con la denominada región amida III y se debe a la vibración de deformación del grupo --N-H acoplado con la vibración de tensión del grupo --C-N . La vibración de tensión del grupo --C-O acoplada con la vibración de deformación del grupo --C-N se conoce como región amida IV y se asocia a la banda a 1219 cm^{-1} . Finalmente, las bandas a 1110 cm^{-1} y 1068 se asocian a la vibración de tensión del grupo --C-O-C de uretano.

La evolución de la reacción de bloqueo de los grupos isocianato terminales del prepolímero con carbonato de glicerol se puede seguir hasta la total desaparición de la banda a 2245 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del grupo --N=C=O . En la Figura 15 se muestran los espectros FTIR para el prepolímero **PR2** (color

negro) y para el prepolímero bicíclico **BC-PR2** (color rojo). En el recuadro punteado de color naranja se muestra la desaparición de la banda asociada al grupo -N=C=O , mientras que en el recuadro punteado de color azul se muestra la aparición de la banda a 1790 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo del carbonato de glicerol junto a la región amida I a 1700 cm^{-1} .

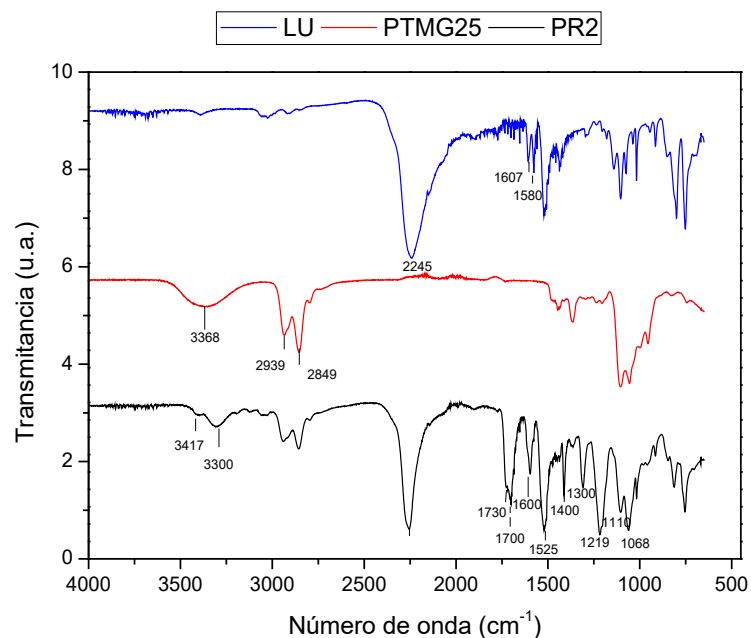


Figura 14. Espectro FTIR del Lupranate (azul), PTMG250 (rojo) y prepolímero **PR2** (negro)

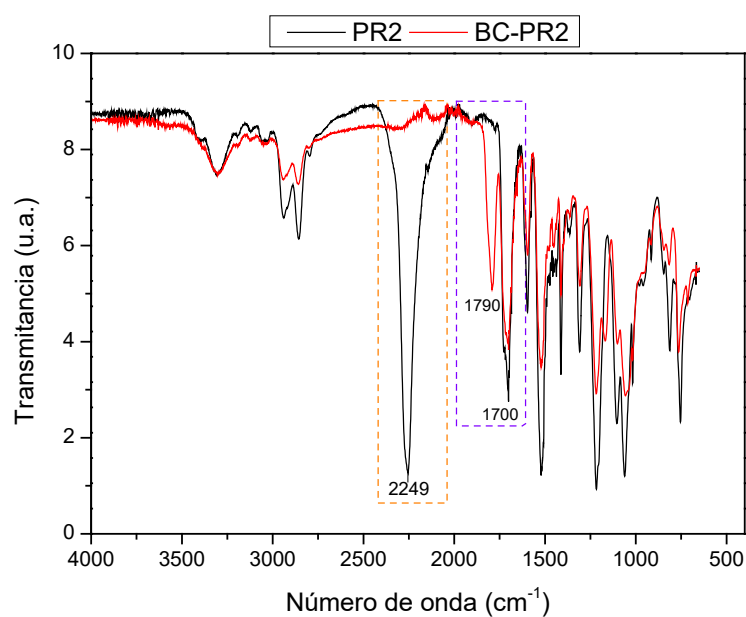


Figura 15. Espectro FTIR prepolímero **PR2** (negro) y prepolímero bloqueado con carbonato de glicerol **BC-PR2** (rojo)

4.4.3 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia en función de la temperatura y del tiempo. Esta técnica se utiliza habitualmente en la caracterización térmica de polímeros, y se pueden obtener las temperaturas características asociadas a la transición vítrea, la cristalización y la fusión.

En esta sección se muestran los termogramas obtenidos de los productos de las síntesis con LU o IPDI de los prepolímeros (**PR**) y de los prepolímeros bicíclicos (**BC-PR**). En primer lugar, se realizaron las síntesis con LU. En la Figura 16 se muestran los termogramas obtenidos mediante DSC para todos los sistemas antes y después de bloquearlos con carbonato de glicerol para obtener los prepolímeros de poliuretano bicíclicos. En el panel a) se muestran los prepolímeros antes de bloquearlos y en el panel b) se representan los termogramas obtenidos para los prepolímeros bicíclicos con LU. No se pudo realizar el bloqueo de los grupos isocianato para el sistema con PDL (**PR-0**) debido a la exotermia de la reacción que impidió la correcta mezcla de los reactivos. En la sección de Anexos se pueden encontrar los termogramas por separado de los compuestos (A8, A11, A14, A17, A19, A20, A25)

La temperatura de transición vítrea, T_g , está asociada al cambio que se produce en la estructura amorfa de un polímero cuando al aumentar su temperatura pasa de un estado sólido rígido a un estado sólido gomoso. La estructura del polímero influye en el valor de la T_g . Más concretamente, la flexibilidad de las cadenas del polímero determina su capacidad para vibrar y rotar a medida que aumenta la temperatura. A mayor rigidez, menos capacidad de movimiento de rotación al aumentar la temperatura y, por tanto, mayor valor de T_g . En el caso de los poliuretanos se diferencian dos segmentos en su estructura: el segmento flexible aportado por el diol y el segmento rígido aportado por el diisocianato. Los valores de la T_g dependerán en gran medida de la miscibilidad de ambos segmentos. El valor de la T_g del segmento flexible aumenta con el contenido en segmento rígido. Experimentalmente es lo que se observa en la Figura 16, en la cual se muestra esta transición con una flecha. La variable en estos sistemas es el segmento flexible que proviene del diol. En el caso del prepolímero con PDL

(**PR0**), con una estructura tan corta, prácticamente todo el polímero está formado por el segmento rígido aportado por el diisocianato. Cuando pasamos al sistema con PH50 (**PR1**), aunque contiene grupos carbonato que confieren rigidez, existe una mayor distancia entre los segmentos rígidos, por lo cual aumenta la flexibilidad y disminuye la T_g (58 °C para **PR0**, -12 °C para **PR1**). Los dos sistemas siguientes parten del mismo tipo de macrodiol, el PTMG. Como se observa en el panel a), en el termograma del sistema con PTMG200 (**PR3**) existe un proceso exotérmico asociado a una cristalización fría seguido de un proceso endotérmico asociado a una fusión. El proceso de cristalización fría ocurre cuando una vez fundido el polímero se enfría de manera muy rápida, de modo que no es capaz de formar núcleos estables de cristalización. Al calentar de nuevo el polímero, una vez pasada la T_g , las cadenas ganan movilidad y surge ese ordenamiento por el plegado de las cadenas. Estos procesos ligados a dominios cristalinos no se observaron en el termograma del sistema PTMG25 (**PR2**). Por lo tanto, la cristalinidad en el segmento flexible aparece cuando tenemos un PTMG con mayor peso molecular además de una estructura más regular y simétrica. Esto sugiere una gran inmiscibilidad entre los segmentos flexible y rígido. La diferencia en las T_g de estos dos sistemas (-17 °C para **PR2**, -83.5 °C para **PR3**) se debe a que al pasar de un peso molecular de 250 a 2000 g mol⁻¹ disminuye el contenido en segmento rígido. De ese modo aumenta la libertad de rotación del segmento flexible y disminuye el valor de la T_g .

En el panel b se muestran los termogramas registrados de los prepolímeros bicíclicos después de bloquear los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol. Se observó la misma tendencia, al aumentar el peso molecular del segmento flexible disminuye el valor de T_g . Además, en términos generales, al cambiar los grupos isocianato terminales por carbonatos cíclicos, aumentó la rigidez de las cadenas poliméricas como se puede observar por los valores de la T_g mostrados en la Tabla 10.

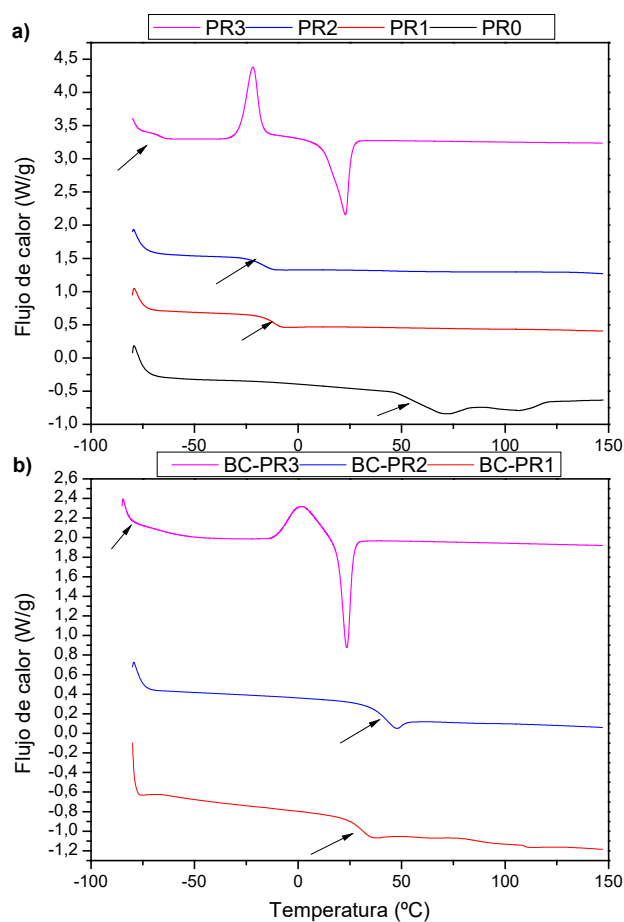


Figura 16. Termogramas de los prepolímeros preparados con LU antes de bloquearlos con carbonato de glicerol (a) y después de bloquearlos (b). Se muestra con una flecha la transición correspondiente a la T_g

Tabla 10. Temperaturas de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c) y fusión (T_f) de los prepolímeros de poliuretano preparados antes y después de bloquear los grupos isocianato con carbonato de glicerol

Sistema	T_g (°C) ^a	T_c (°C) ^b	T_f (°C) ^c
PR0	58.0	-	-
BC-PR0	-	-	-
PR1	-12.0	-	-
BC-PR1	31.0	-	-
PR2	-17.0	-	-
BC-PR2	43.0	-	-
PR3	-83.5	-22.0	23.0
BC-PR3	-83.0	-4.0	23.5

^aDeterminada como el punto de inflexión del primer barrido de DSC a 10 °C/min.

^bTemperatura del pico exotérmico por DSC.

^cTemperatura del pico endotérmico por DSC.

Para los siguientes sistemas, se mantuvo el polioliol y se cambió el diisocianato por IPDI, es decir, se cambió el segmento rígido. Los termogramas de los prepolímeros y de los prepolímeros bicíclicos de la Figura 17 (panel a) y b) respectivamente) muestran la misma tendencia observada cuando se usó LU.

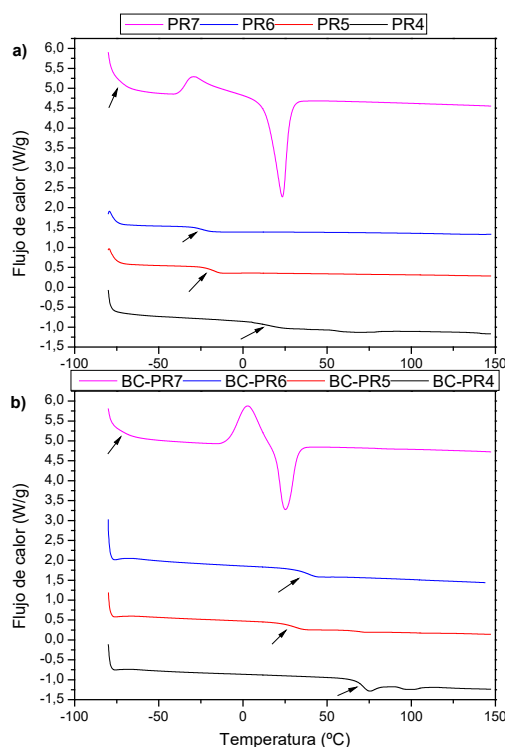


Figura 17. Termogramas de los prepolímeros preparados con IPDI antes de bloquearlos con carbonato de glicerol (a) y después de bloquearlos (b). La transición correspondiente a la T_g se muestra con una flecha

La temperatura de transición vítrea de los sistemas obtenidos con IPDI se muestran en la Tabla 11. Aunque ambos diisocianatos tienen un peso molecular similar, difieren en su estructura. Mientras que con Lupranate se favorece una estructura más ordenada, y por lo tanto la cristalinidad, el uso de una molécula como IPDI favorece la formación de dominios amorfos. Además, debido a que posee una reactividad menor, fue posible la síntesis del prepolímero bicíclico con PDL como diol. Y fue en este sistema con PDL (**PR4**) en el que se observó la mayor diferencia de T_g antes y después de bloquear los grupos isocianatos con carbonato de glicerol. En el resto de los sistemas no se apreció una gran diferencia en las temperaturas características.

Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión de los prepolímeros de poliuretano preparados antes y después de bloquear los grupos isocianato con carbonato de glicerol

Sistema	T_g (°C) ^a	T_c (°C) ^b	T_f (°C) ^c
PR4	15.5	-	-
BC-PR4	72.0	-	-
PR5	-17.0	-	-
BC-PR5	30.0	-	-
PR6	-23.5	-	-
BC-PR6	41.0	-	-
PR7	-79.0	-29.0	23.0
BC-PR7	-84.0	-7.0	24.0

^aDeterminada como el punto de inflexión del primer barrido de DSC a 10 °C/min.^bTemperatura del pico exotérmico en el termograma DSC.^cTemperatura del pico endotérmico en el termograma DSC.

4.4.4 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de polímeros permite evaluar su estabilidad térmica. Con esta técnica se registra la pérdida de masa de manera continua y con una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. Los termogramas obtenidos de cada polímero proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición. Es importante saber el rango de temperaturas óptimo bien para un posterior procesado, o bien para el rango de uso del material.

De igual manera que en la sección anterior, se analizaron en primer lugar los prepolímeros (**PR**) preparados con LU (Figura 18) y los prepolímeros bicíclicos (**BC-PR**) (Figura 19). En las Figuras 20 y 21 se muestran los prepolímeros y prepolímeros bicíclicos preparados con IPDI.

Los prepolímero preparados con LU mostraron una descomposición en una única etapa como se observa en el panel b) de la Figura 18. Los prepolímeros preparados con el diol PTMG tienen una estabilidad mayor que el resto, fue el prepolímero con el diol PTMG200 (**PR3**) el más estable térmicamente. En la Tabla 12 se recogen las temperaturas correspondientes a una pérdida en peso de un 5%, de un 50% y de cuando se ha descompuesto más del 99% del polímero. La temperatura correspondiente a la descomposición del 50% del peso prácticamente no varía entre los prepolímeros y los prepolímeros bicíclicos, pero sí que hay diferencia en la temperatura a la cual se pierde un 5% de peso. Al

sustituir los grupos isocianato terminales por carbonato de glicerol hay una ligera pérdida en la descomposición inicial. También se puede apreciar en el panel b) de la Figura 19 que existen hasta 3 etapas de descomposición para los sistemas con **BC-PR1** y **BC-PR2**.

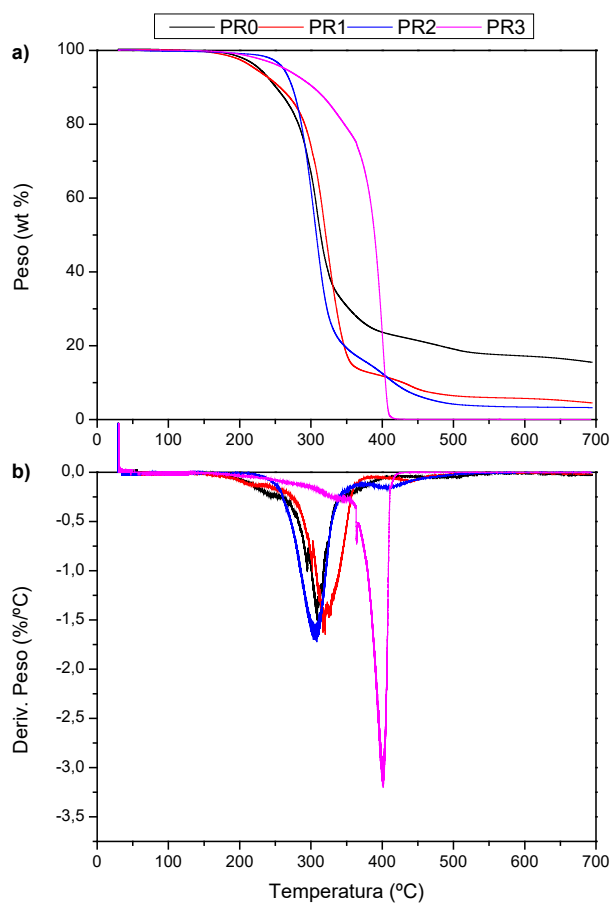


Figura 18. Termogramas de los prepolímeros preparados con LU (a) y derivada del peso (wt %) en función de la temperatura (b)

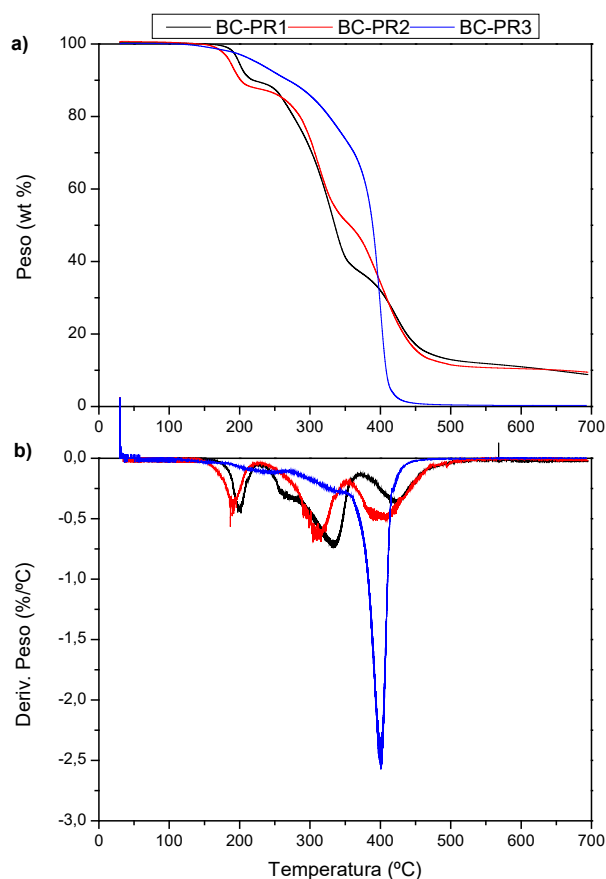


Figura 19. Termogramas de los prepolímeros bicíclicos preparados con LU (a) y derivada del peso (wt %) en función de la temperatura (b)

En los resultados de la Tabla 12, no aparece el sistema **BC-PR0** ya que no se pudo sintetizar. Cuando se preparó el prepolímero **PR0**, se usó PDL como diol. Al tener este diol una estructura tan corta, prácticamente todo el polímero está formado por el segmento rígido obteniéndose un producto sólido que imposibilitó continuar la siguiente fase de obtención de **BC-PR0**.

Los termogramas de los prepolímeros y prepolímeros bicíclicos preparados con IPDI muestran una única etapa de descomposición como en los sistemas con Lupranate, a excepción del **PR6** que muestra 3 etapas de descomposición (panel b) Figura 20). El sistema preparado con PTMG200 (**PR7**) fue el más estable térmicamente.

Los termogramas de los prepolímeros bicíclicos como en el caso de los sistemas con Lupranate mostraron 3 etapas de descomposición menos para el sistema **BC-**

PR7 donde se observó una primera etapa más suave seguida de la descomposición total.

Tabla 12. Temperaturas de descomposición para pérdidas de peso del 5%, $T_{5\%}$ del 50%, $T_{50\%}$ y para pérdidas mayores al 99%, $T_{>99\%}$ de los prepolímeros y prepolímeros bicíclicos preparados con LU

Sistema	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{>99\%}$ (°C)
PR0	228	313	>700
PR1	222	320	>700
BC-PR1	197	334	>700
PR2	262	308	>700
BC-PR2	187	355	>700
PR3	265	389	414
BC-PR3	224	389	445

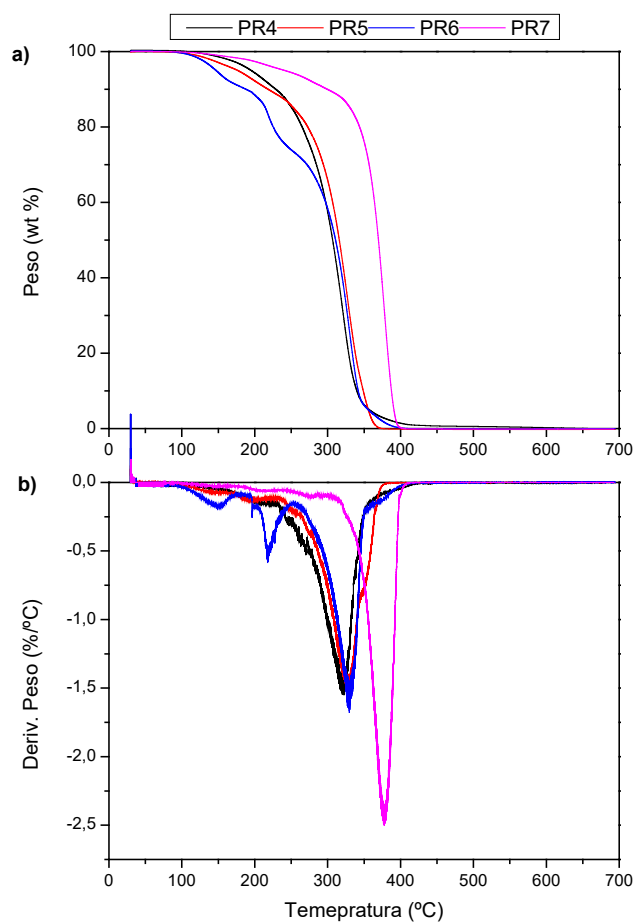


Figura 20. Termogramas de los prepolímeros preparados con IPDI. (a) y derivada del peso (wt %) en función de la temperatura (b)

Las temperaturas de descomposición correspondiente a la pérdida de un 5%, 50% y más de un 99% de peso se muestra en la Tabla 13. Entre los sistemas preparados con IPDI antes y después del bloqueo de los grupos isocianato con carbonato de glicerol se apreciaron las mismas diferencias en la $T_{5\%}$ que en los sistemas con Lupranate. Prácticamente no hubo variación en la $T_{50\%}$, pero sí que se observó una descomposición total que empezó sobre los 400 °C.

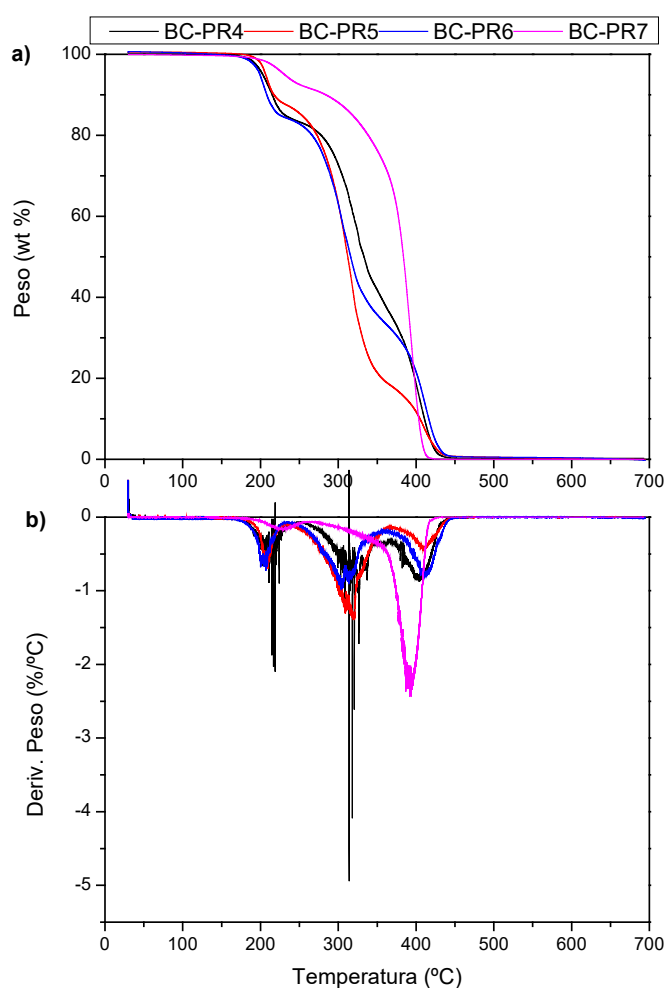


Figura 21. Termogramas de los prepolímeros bicíclicos preparados con IPDI (a) y derivada del peso (wt %) en función de la temperatura (b)

Tabla 13. Temperaturas de descomposición para pérdidas de peso del 5%, ($T_{5\%}$) del 10%, ($T_{10\%}$) y para pérdidas mayores al 99%, ($T_{>99\%}$), de los prepolímeros y prepolímeros bicíclicos preparados con IPDI

Sistema	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{>99\%}$ (°C)
PR4	194	307	608
BC-PR4	203	333	431
PR5	176	315	356
BC-PR5	206	312	438
PR6	146	311	404
BC-PR6	199	315	439
PR7	245	370	407
BC-PR7	232	383	423

4.5 Influencia del diisocianato en la síntesis de prepolímero bicíclico

En la síntesis de prepolímero de poliuretano, cuando cambiamos de tipo de diisocianato, estamos cambiando el segmento rígido de la cadena polimérica. Aunque ambos diisocianatos tienen un peso molecular similar, estructuralmente son diferentes. Estas diferencias estructurales se manifiestan en una mayor tendencia al ordenamiento en el caso de Lupranate, y un mayor desorden en el caso de IPDI. Esta diferencia estructural también afecta a la reactividad del diisocianato: Lupranate es mucho más reactivo que IPDI hasta el punto de que para el segundo se necesita un catalizador para completar la reacción. Con un diol de cadena corta y lineal como el PDL, la reacción es exotérmica y muy rápida. El bloqueo de los grupos isocianato con carbonato de glicerol no se puede completar debido a que endurece y no se llegan a mezclar. En el resto de los sistemas, una vez intercambiados los grupos isocianato terminales por grupos carbonato cíclicos y con la formación de un nuevo grupo uretano, aumenta la polaridad de los extremos de la cadena. Los prepolímeros bicíclicos preparados

con LU son sólidos duros a excepción del sistema **BC-PR3** que se obtuvo en forma de cera como se puede observar en las imágenes de la Figura 22.

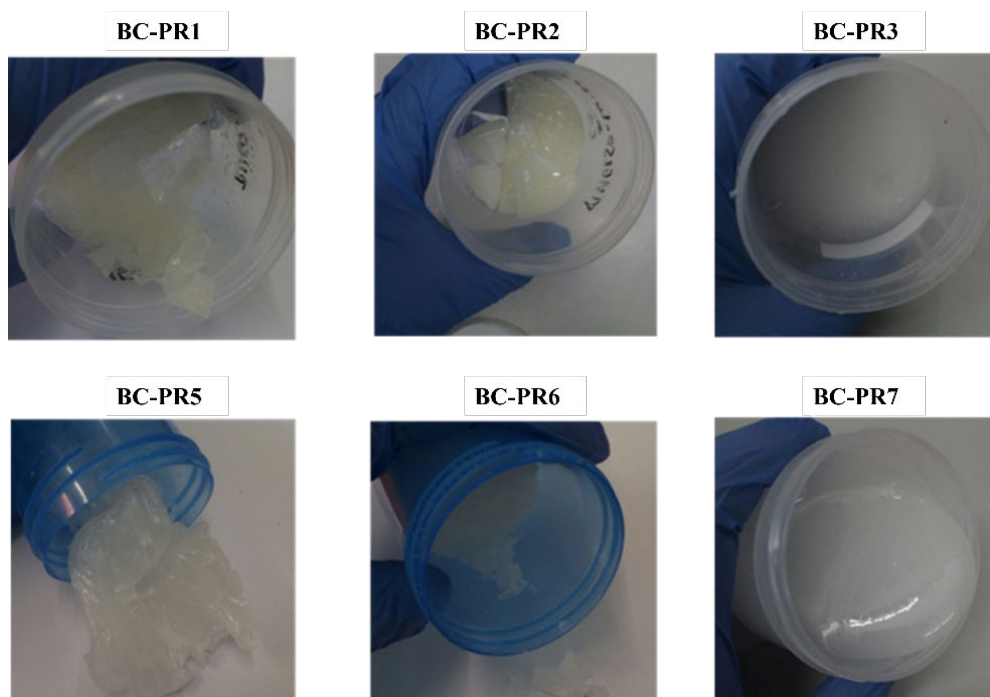


Figura 22. Fotografías de la apariencia macroscópica de los prepolímeros bicíclicos sintetizados

Los prepolímeros bicíclicos sintetizados a partir de IPDI con PH50 (**BC-PR5**) y PTMG25 (**BC-PR6**) también fueron sólidos, pero cuando se usó PTMG200 (**BC-PR7**) de mayor peso molecular el prepolímero obtenido fue líquido viscoso.

Para la formación del poliuretano híbrido final, los monómeros bicíclicos han de reaccionar con una diamina, por lo que solo aquellos que se encuentren en estado líquido a la temperatura de reacción podrán ser utilizados. De los dos sistemas con PTMG200 (**BC-PR3** y **BC-PR7**), fue elegido el sintetizado con IPDI (**BC-PR7**). Ambos sistemas tienen unas temperaturas características similares, T_g de $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ y T_f de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el **BC-PR3** y T_g de $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ y T_f de $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el **BC-PR7**. Pero este último presentó una viscosidad de 14700 cP frente a 24034 cP del sistema con Lupranate (**BC-PR3**) y una estabilidad térmica ligeramente superior si comparamos las temperaturas de descomposición.

4.6 Conclusiones

De las rutas de obtención de carbonatos bicíclicos, se obtuvieron los monómeros **BC-U**, **BC-A** y **BC-S**. Se confirmó su estructura mediante RMN, FTIR y espectrometría de masas. El monómero **BC-U** fue el primero en ser sintetizado y sirvió como experiencia para conocer las reacciones y la manera de caracterizar esta clase de compuestos. No pudo ser utilizado en la síntesis posterior de PHU, ya que mediante esta ruta se obtuvieron una mezcla de compuestos bicíclicos de 5 y 6 miembros que no pudieron ser separados. En el caso de los monómeros **BC-A** y **BC-S**, se aislaron en forma de sólido cristalino puro con un punto de fusión por debajo de los 100 °C

Se obtuvo la masa exacta de los biciclos **BC-A** y **BC-S** mediante espectrometría de masas ESI/APCI-TOF. Los pesos moleculares promedio de los biciclos obtenidos a partir de los prepolímeros fueron calculados mediante GPC. Los pesos moleculares promedio en masa fueron acordes con el peso del diol del que provenían. El valor más elevado se obtuvo con el sistema **BC-PR7** (10690 g mol⁻¹).

De las síntesis realizadas con los diversos macrodioles y los dos diisocianatos, se caracterizó su estructura por FTIR, y su estabilidad térmica mediante DSC y TGA antes y después de bloquear los grupos isocianato terminales por carbonato de glicerol. En la síntesis de los prepolímeros (**PR**), se siguió la reacción por retrovaloración con DBA hasta obtener el %NCO calculado experimentalmente para una relación molar 1:2 diol:diisocianato. Mediante espectroscopia FTIR se determinó la banda asociada al grupo –NCO. La desaparición de esta banda y la aparición de la banda asociada al carbonato de glicerol sirvió para el seguimiento de la reacción de obtención de prepolímeros bicíclicos (**BC-PR**).

Solo se obtuvo un prepolímero líquido con los sistemas **PR1**, **PR5** y **PR6**. Con el sistema **PR4** se obtuvo un prepolímero duro, aunque maleable, que se pudo fundir para su posterior reacción con carbonato de glicerol, al igual que para el sistema **PR2**. El sistema **PR0** no pudo ser utilizado en la reacción de obtención de prepolímero bicíclico.

Todos los prepolímeros bicíclicos obtenidos de la reacción entre los prepolímeros de poliuretano con carbonato de glicerol resultaron ser materiales sólidos y duros, a excepción de los obtenidos a partir de PTMG200 (**BC-PR3** y **BC-PR7**). No se observaron diferencias significativas en las temperaturas características determinadas mediante DSC entre los sistemas preparados con Lupranate y los preparados con IPDI. Los termogramas de TGA obtenidos de los prepolímeros bicíclicos con Lupranate (**BC-PR1**, **BC-PR2** y **BC-PR3**) mostraron una descomposición por etapas, aunque solo hubo descomposición total para el sistema con **BC-PR3**. Resultados similares se obtuvieron para los sistemas con IPDI, aunque sí que hubo una degradación total en todos ellos a partir de los 400 °C. Los prepolímeros bicíclicos **BC-PR3** y **BC-PR7** fueron los más estables térmicamente.

De los todos precursores bicíclicos obtenidos, se escogieron para la siguiente fase de obtención de un polímero final de poliuretano los sistemas **BC-A**, **BC-S** y **BC-PR7**.

5 Síntesis de poliuretanos sin isocianato

5.1 Introducción

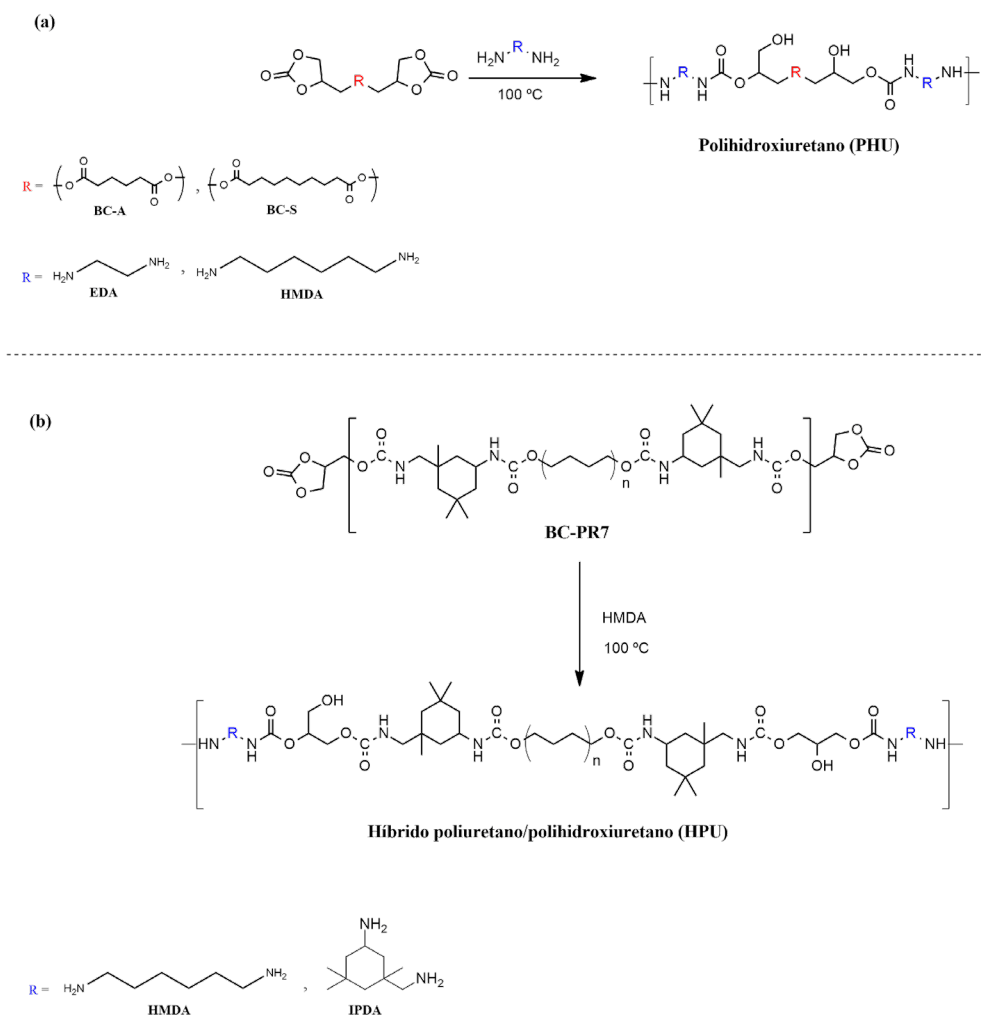
La síntesis de poliuretanos con ausencia de isocianatos (NIPU) se puede llevar a cabo, como se ha comentado en los capítulos anteriores, mediante una reacción de aminólisis entre un precursor bicíclico y una diamina^{118,128,136}. La reacción de estos monómeros da como resultado un polímero con grupos uretano y grupos hidroxilo, por lo que a esta clase de productos se les denomina polihidroxiuretanos (PHU). Hasta este capítulo se ha mostrado la síntesis y caracterización dos tipos de precursores bicíclicos sintetizados a partir de carbonato de glicerol (**BC-A** y **BC-S**), así como el obtenido a partir del prepolímero de poliuretano (**BC-PR7**). Este capítulo se centra en la síntesis y caracterización de poliuretano a partir de los precursores bicíclicos. El producto obtenido a partir de **BC-PR7** es un polímero híbrido de poliuretano/polihidroxiuretano (HPU). Como diaminas se han utilizado HMDA, IPDA y EDA.

En la primera parte de este capítulo se explican los factores que pueden afectar a la reacción de aminólisis, como el tipo amina, el tipo de disolvente, los catalizadores y los pesos moleculares promedios obtenidos trabajos anteriores de la bibliografía. En la segunda parte se muestran los resultados de la caracterización de los diferentes poliuretanos obtenidos. Finalmente se presenta una evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos híbridos sintetizados variando el contenido en segmento rígido (CSR).

5.2 Obtención de poliuretanos sin isocianato

Los PHUs presentan unas prometedoras propiedades mecánicas y de adhesión, y se han convertido en una alternativa real al uso de isocianatos en la síntesis de poliuretanos.^{116,130,154-158} Sin embargo, la síntesis de PHU plantea todavía ciertas limitaciones que dificultan su escalado a nivel industrial, por lo cual hay muchas investigaciones dedicadas a superarlas. Una nueva ruta sintética está emergiendo para paliar las desventajas y optimizar las propiedades de los PHU, la síntesis de PHU híbridos (HPU). Mediante esta nueva estrategia, se sintetiza en un primer paso un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales. En una segunda etapa, se bloquean esos grupos isocianato con carbonato de glicerol para finalmente hacerlo reaccionar en una última etapa con una diamina. De este modo se obtiene una mezcla de polímeros de poliuretano con polihidroxiuretano. Para todas aquellas aplicaciones en las que el consumidor requiera un prepolímero de poliuretano, mediante esta nueva ruta se evita la manipulación de isocianato. Se han encontrado unos pocos trabajos sobre esta nueva estrategia. Leitsch et al.¹²⁸ sintetizaron un prepolímero con polipropilenglicol de peso molecular 2000 g mol^{-1} y diisocianato de tolueno para aplicaciones adhesivas. Lee et al.¹²⁷ estudiaron las propiedades auto regeneradoras de HPU preparados con PTMG de peso molecular 1000 g mol^{-1} , IPDI y trietilentetradiamina. Finalmente, Kotanen et al.¹²⁶ obtuvieron prepolímeros bicíclicos a partir de varios prepolímeros comerciales con diferentes diisocianatos. Con estos oligómeros, probaron la viabilidad de la reacción con poliaminas ramificadas.

Los polímeros de poliuretano sintetizados en este trabajo son de dos tipos: polímeros de polihidroxiuretano (PHU) y polímeros híbridos poliuretano/polihidroxiuretano (HPU). Como se puede observar en el panel (a) del Esquema 8, los PHU se han obtenido mediante la reacción en masa de los carbonatos bicíclicos **BC-A** y **BC-S** con HMDA y EDA a una temperatura de reacción de $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El HPU (panel (b)) se obtuvo de la reacción a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de HMA e IPDA con el prepolímero bicíclico **BC-PR7**.



Esquema 8. Síntesis de poliuretanos a partir de los carbonatos bicíclicos **BC-A** y **BC-S** (panel (a)), y a partir de prepolímero bicíclico **BC-PR7** (panel (b))

Una vez obtenidos los polímeros PHU y HPU se curaron a temperatura ambiente durante una semana antes de su caracterización.

5.3 Síntesis de PHU

Si comparamos la estructura química de un PU con la de un PHU, este último presenta grupos hidroxilo adicionales producidos por la apertura del carbonato cíclico. Estos grupos hidroxilo incrementan notablemente la densidad de puentes de hidrógeno inter- e intramoleculares como se muestra en la Figura 23. Aunque el aumento de los puentes de hidrógeno conlleva una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas, también son los responsables de parte de las limitaciones de la reacción de aminólisis.^{157,159,160} Estos puentes de hidrógeno disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas que se van formando y dificultan así la conversión de los monómeros.¹⁶¹ Otro factor a tener en cuenta en la reacción de

aminólisis son las posibles reacciones laterales. Se puede producir una carbonatación de la amina por el CO_2 presente en el aire¹⁶² o el ataque de la amina al carbono α del carbonato cíclico con la formación de CO_2 .¹⁶³ La amina también puede atacar a grupos éster para formar amidas.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Finalmente, el PHU formado puede producir oxazolidinona por transposición y deshidratación.^{163,167}

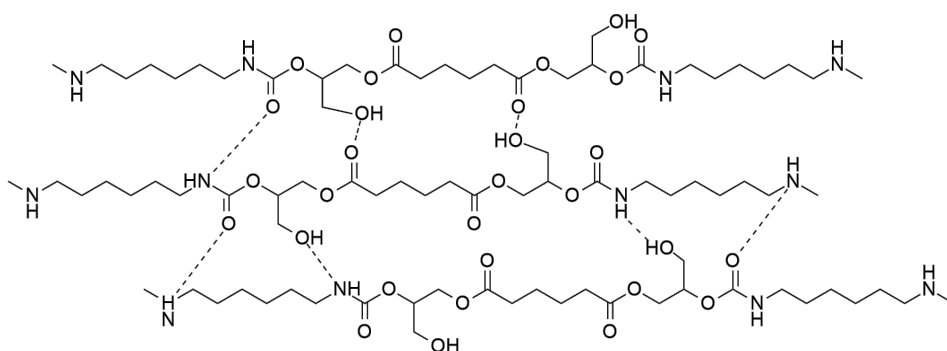


Figura 23. Unión por puentes de hidrógeno entre cadenas de PHU

Controlar los factores que limitan la reacción de aminólisis es clave para asegurar el futuro de esta ruta sintética. Estos factores van desde parámetros estructurales del carbonato cíclico, como se vio en el Capítulo 3, hasta los propios parámetros de síntesis, como el tipo de disolvente, la estructura de la amina o el uso de catalizadores. A continuación, se repasan estos factores, así como los principales trabajos publicados al respecto.

5.3.1 Influencia del disolvente

Como se comentó en el Capítulo 2, el mecanismo de reacción de aminólisis propuesto por Garipov *et al.*⁹¹ consta de tres etapas. El ataque de la amina al carbonilo con formación de un intermedio tetraédrico, la desprotonación por parte de una segunda molécula de amina y la ruptura del enlace carbono-oxígeno para originar un hidroxietano. Los estudios cinéticos de la reacción de aminólisis entre un carbonato cíclico y una amina muestran que el orden global de la reacción es 2.¹¹⁹ En el estudio de Garipov *et al.*⁹¹ se muestra que con el uso de disolventes capaces de donar protones, la etapa limitante de la reacción pasa a ser la desprotonación del intermedio tetraédrico. Esto se debe a que, en este caso, la primera etapa se produce con relativa rapidez debido al aumento de la

carga positiva sobre el átomo de carbono del carbonilo como resultado de la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de disolvente y átomos de oxígeno del anillo (Figura 24).

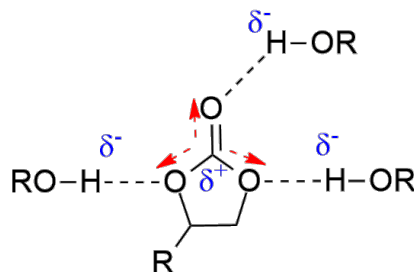


Figura 24. Efecto del disolvente protogénico en el carbonato cíclico

En cambio, con el uso de un disolvente aprótico, el ataque nucleófilo de la amina al grupo carbonilo es la etapa limitante de la velocidad. El trabajo de Cornille *et al.*¹⁶⁰ mostró que los sustituyentes electrodonadores del carbonato cíclico disminuyen la carga parcial positiva del carbonilo, reduciendo su reactividad (Figura 25). Por el contrario, los sustituyentes electroaceptores aumentan la electrofilia del carbonilo favoreciendo la aminólisis.

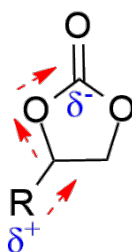


Figura 25. Disminución de la carga positiva del carbonilo

Desde el punto de vista de la obtención de PHU como vía alternativa para eliminar la toxicidad de reactivos, minimizar el impacto medioambiental y reducir costes, hay que buscar métodos de síntesis sostenibles. Algunas investigaciones se centran por ello en el desarrollo de catalizadores para suavizar las condiciones de reacción o incluso para evitar el uso de disolventes orgánicos. Hay trabajos donde se utiliza agua como disolvente para la formación de hidrogeles de PHU.¹⁶⁸⁻¹⁷¹ Las síntesis realizadas en este trabajo se han hecho sin

disolvente. Para favorecer la electrofilia del carbonilo, se sintetizaron los precursores bicíclicos con grupos electroaceptores anclados al carbonato cíclico.

5.3.2 Influencia de la estructura de la amina

La amina es susceptible de formar parte de las reacciones secundarias que limitan la formación de PHU. Una forma de controlar las reacciones no deseadas es mantener una relación equimolar entre el carbonato cíclico y la amina. Los trabajos de diferentes grupos de investigación mostraron que en la reacción de las aminas con el carbonato cíclico, las aminas secundarias resultaron menos reactivas o incluso no reactivas en comparación con aminas primarias.^{91,92,172,173} Las aminas primarias solo poseen un hidrógeno activo para la reacción de aminólisis, por lo que con su uso y con el control estricto de la relación molar 1:1 se pueden reducir enormemente las reacciones secundarias.¹⁷⁴

Un trabajo de Diakoumakos *et al.*¹⁷⁵ mostró que las aminas con grupos electroatractores en posiciones α o β , respecto al grupo amino, son más reactivas. También se observó que el peso molecular de las aminas influye en su reactividad. Las aminas de menor peso molecular son más reactivas. Nohra *et al.*¹⁷⁶ demostraron la misma tendencia variando el tamaño de la cadena alquílica de la amina y observaron que a medida que aumentaba la cadena alquílica de la amina disminuía ligeramente el rendimiento de la reacción con el carbonato cíclico.

5.3.3 Influencia del tipo de catalizador

La reacción entre el carbonato cíclico y la amina se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero con un rendimiento bajo debido a la viscosidad del medio de reacción, que va aumentando según se forma el polímero. Los estudios cinéticos de la reacción de aminólisis del carbonato de glicerol realizados por Nora *et al.*¹⁷⁶ mostraron que con el aumento de la temperatura se reduce la viscosidad del medio de reacción activando la reacción incluso con aminas impedidas estéricamente. Aunque la elevada temperatura puede conducir a la obtención de subproductos como ureas.^{164,177} El uso de catalizadores puede aumentar la reactividad a temperatura ambiente. Se puede catalizar la reacción

de aminólisis del carbonato cíclico incrementando la electrofilia del grupo carbonilo, incrementando la nucleofilia de la amina o directamente mediante la apertura del carbonato cíclico por el ataque nucleofílico del catalizador sobre el carbonilo. En la bibliografía se encuentran estudios con diferentes tipos de catalizadores, tales como ácidos de Lewis, bases, ácido fosfórico, carbenos, fosfinas, encimas, guanidinas y tioureas.^{118,178-193} Blain *et al.*¹⁹⁴ obtuvieron los mejores resultados con tioureas y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD). Aunque, hay que tener en cuenta que con el uso de TBD y una temperatura elevada se puede formar urea como reacción secundaria.¹⁹⁵

5.3.4 Masas molares de los PHU

Una de las desventajas de los PHU frente a los PU es que sus masas molares son más bajas. También hay que tener en cuenta que los valores de las masas molares son relativos y, por tanto, solo una información indicativa. En la mayoría de los trabajos consultados, las masas molares fueron determinadas mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Para poder comparar los diferentes resultados es necesario que las medidas hayan sido realizadas bajo las mismas condiciones. Maisonneuve *et al.*¹⁹⁶ recopilaron las masas molares obtenidas para diferentes PHU termoplásticos obtenidos de la poliadición de CC5 con varias diaminas. Las masas molares para sistemas sintetizados en masa y sin catalizador varían entre 900 y 13000 g mol⁻¹.

En un trabajo de Benyahya *et al.*,¹⁹⁷ utilizando condiciones de reacción optimizadas (DMF a 90 °C, PMMA), lograron alcanzar masas molares relativamente altas, de hasta 20000 con dispersidades hasta 2.5. Por otra parte, Annunziata *et al.*¹¹⁸ sintetizaron PHU con masas molares de hasta 68000 g mol⁻¹ (DMF/LiBr, 80 °C, PS), obtenidos procesando la reacción entre Jeffamine® y polioles que fueron previamente funcionalizados con carbonato de glicerol en el extremo de la cadena.

5.4 Morfología de los poliuretanos híbridos

Como se explicó en el Capítulo 2, un poliuretano termoplástico elastómero está constituido por una mezcla de segmentos flexibles y rígidos (Figura 26 (a)). El segmento flexible lo aporta el polirol de cadena larga, mientras que el segmento rígido lo constituye el diisocianato con el diol de cadena corta o extendedor de cadena. El tamaño y la estructura de ambos segmentos van a determinar las propiedades térmicas y físicas del polímero final. Por lo general, en esta clase de compuestos, el segmento flexible tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de la temperatura ambiente, mientras que el segmento rígido la tiene por encima. Existe una incompatibilidad termodinámica entre ambos segmentos,^{198,199} de manera que los segmentos rígidos se asocian entre ellos mediante enlaces por puentes de hidrógeno y se forma así la estructura secundaria (Figura 26 (b)). El segmento flexible se acaba enrollando en forma de ovillo y se forma la estructura terciaria (Figura 26 (c)). Finalmente tenemos pequeñas islas o microdominios de segmento rígido dentro del ovillo del segmento flexible y por tanto una segregación de fases. La separación de fases no siempre es total, sino más bien parcial²⁰⁰⁻²⁰² y depende no solo de la afinidad entre las fases sino también de la proporción entre los segmentos, naturaleza química y las condiciones de preparación.²⁰³

La segregación de fases parcial o miscibilidad entre fases implica que los microdominios son escasos y no están alineados. Esto ocurre debido a que hay también una interacción entre los grupos $-NH$ y $-C=O$ del segmento rígido con grupos del segmento flexible. La separación de fases implica que existan puntos de entrelazamiento físico entre las microfases de segmento rígido y el segmento flexible. Aunque diferentes estudios apuntan a que para obtener unas buenas propiedades en el poliuretano es necesaria esta separación de fases,²⁰⁴⁻²⁰⁷ también hay que tener en consideración que una excesiva separación de fases podría incurrir en una fragilidad del material por tener puntos de tensión.

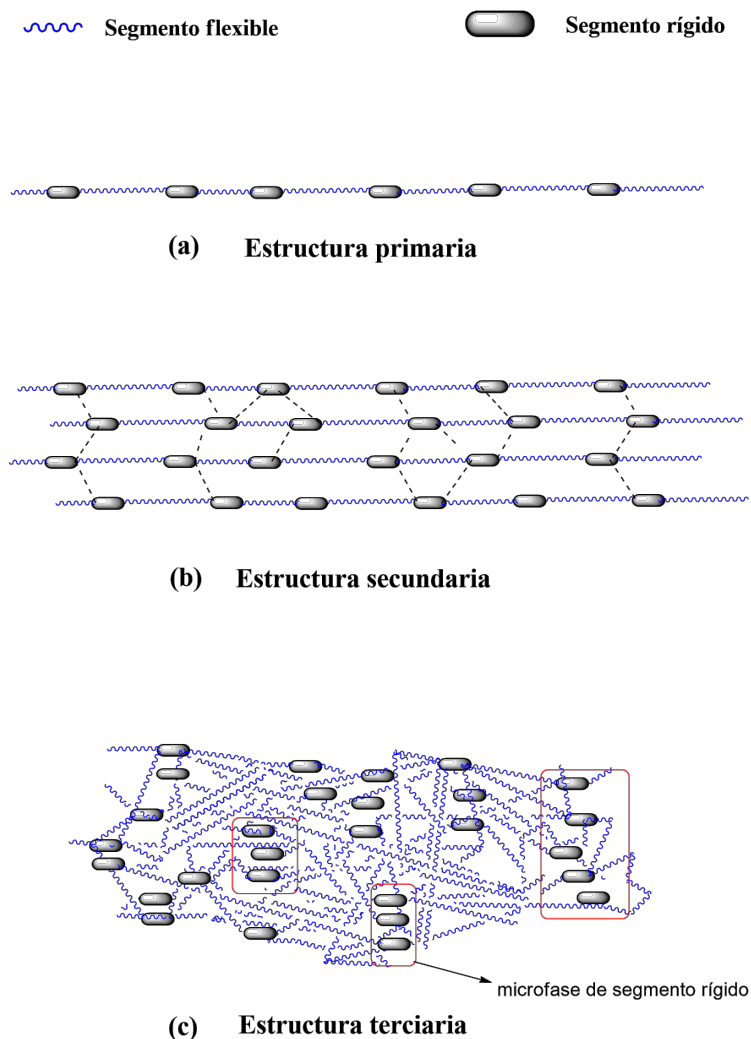


Figura 26. Representación de la estructura primaria (a), secundaria (b) y terciaria (c) de un poliuretano termoplástico elastómero

Los polímeros híbridos sintetizados en este trabajo difieren en que el segmento rígido no está compuesto solo por el diisocianato y el extendedor de cadena. Los grupos isocianato terminales han sido bloqueados con carbonato de glicerol. Por lo que el segmento rígido estará formado por el conjunto IPDI-GC-HMDA. En un poliuretano convencional, el segmento rígido está compuesto por un grupo uretano mientras que un poliuretano híbrido está formado por dos grupos uretano. Además, existen los grupos -OH formados por la apertura del carbonato cíclico que incrementan notablemente la polaridad del segmento rígido, así como su capacidad para formar uniones por puentes de hidrógeno.

5.5 Resultados y discusión

Los poliuretanos de este trabajo han sido sintetizados siguiendo la ruta de poliadición de carbonatos bicíclicos con diaminas. Para ello, en una primera etapa, se sintetizaron los precursores bicíclicos **BC-A**, **BC-S** y **BC-PR7**. Los dos primeros se sintetizaron a partir de carbonato de glicerol con ácido adípico y dicloruro de sebacoílo respectivamente. El tercer compuesto bicíclico se sintetizó a partir de prepolímero de poliuretano formado por IPDI y PTMG200 (**PR7**). Una vez obtenido el prepolímero, se bloquearon los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol. Las síntesis y caracterización de los precursores bicíclicos se pueden encontrar en el Capítulo 3. Como aminas se utilizaron HMDA, IPDA y EDA. A partir de los precursores bicíclicos **BC-A**, **BC-S** se han obtenido PHU y a partir de **BC-PR7** se han obtenido HPU.

La síntesis de PHU y HPU requiere de dos procesos diferentes. El primero es el proceso mismo de mezcla de los reactivos y la reacción de polimerización. El segundo proceso es el de curado, en el cual ya obtenemos un polímero con las propiedades finales. Tanto la síntesis de PHU como de HPU se realizó a 100 °C. Para obtener un protocolo de curado, en el caso de los PHU, se realizaron curados a diferentes temperaturas durante 24 h y se determinó la masa molar en peso mediante GPC después de una semana a temperatura ambiente. En la Tabla 14 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 14. Resumen de las síntesis realizadas de PHU con diferentes temperaturas de curado. Se muestra también los valores de los pesos moleculares promedio y polidispersidad obtenidos mediante GPC después de 24 h de curado

Muestra	Carbonato bicíclico	Diamina	Temperatura de curado (°C)	$\overline{M}_w$ (g mol ⁻¹)	D
PHU-A1	BC-A	HMDA	110	3539	4.3
PHU-A2	BC-A	HMDA	130	18398	12.1
PHU-A3	BC-A	HMDA	150	25268	6.1
PHU-A4	BC-A	EDA	150	12406	5.8
PHU-S1	BC-S	HMDA	150	17552	4.6
PHU-S2	BC-S	EDA	150	16513	5.3

Como primera aproximación, se curó el **PHU-A** a 110, 130 y 150 °C durante 24 h. Después de una semana a temperatura ambiente, los **PHU-A1** y **PHU-A2** tenían un aspecto de resina líquida mientras que el **PHU-A3** se obtuvo en forma de sólido gomoso. Se obtuvo un mayor valor en la masa molar promedio en peso a más temperatura de curado, por lo que el resto de los materiales se curaron a 150 °C.

Los HPU provienen del prepolímero compuesto por PTMG e IPDI (**PR7**). Debido a la baja reactividad del isocianato IPDI, es idóneo para la obtención de prepolímeros de poliuretano cuyo acabado lo puede finalizar el propio consumidor. No obstante, aunque la baja reactividad implica menor toxicidad, la síntesis requiere de un catalizador. En este trabajo se utilizó un catalizador de Bismuto. Como la síntesis del prepolímero y posterior formación del precursor bicíclico **BC-PR7** se realizan sin disolvente, el catalizador no puede ser separado de la mezcla de reacción y queda incorporado en la matriz polimérica. Para evaluar cómo afecta este catalizador a la reacción de aminólisis, se realizó un estudio de cribado variando el porcentaje en peso del catalizador en la formulación del prepolímero a 80 y 120 °C. También se probó el uso del catalizador TBD durante la reacción de aminólisis entre **BC-PR7** y las diaminas HMDA e IPDA. Los resultados GPC obtenidos para los polímeros curados se muestran en la Tabla 15.

El diseño de un experimento por cribado es una herramienta que permite controlar los factores o variable de entrada que afectan a una respuesta o variable de salida al mismo tiempo. Para el diseño del cribado hemos introducido las siguientes variables de entrada con los valores categóricos entre paréntesis:

- A: diamina (IPDA, HMDA).
- B: temperatura (80, 120 °C)
- C: uso de TBD (Sí, No)
- D: concentración Bi (0.05, 0.1 % en peso)

Tabla 15. Resumen de las síntesis realizadas de HPU con diferentes temperaturas de curado y diferentes porcentajes de catalizadores. Se muestra también los valores de los pesos moleculares promedio y polidispersidad obtenidos mediante GPC

Muestra	Diamina	Catalizador (% en peso)	T (°C)	$\overline{M}_w$ (g mol ⁻¹)	$\overline{D}$
HPU200-1	IPDA	0.05 Bi	80	16990	4.1
HPU200-2	IPDA	0.05 Bi	120	39498	4.0
HPU200-3	IPDA	0.05 Bi + 0.1 TBD	80	22996	3.8
HPU200-4	IPDA	0.05 Bi + 0.1 TBD	120	27971	4.6
HPU200-5	HMDA	0.05 Bi	80	21064	3.9
HPU500-6	HMDA	0.05 Bi	120	54198	4.9
HPU200-7	HMDA	0.05 Bi + 0.1 TBD	80	61544	5.0
HPU200-8	HMDA	0.05 Bi + 0.1 TBD	120	74302	8.0
HPU200-9	IPDA	0.1 Bi	80	19029	3.8
HPU200-10	IPDA	0.1 Bi	120	34587	4.5
HPU200-11	IPDA	0.1 Bi + 0.1 TBD	80	19384	3.9
HPU200-12	IPDA	0.1 Bi + 0.1 TBD	120	35186	5.2
HPU200-13	HMDA	0.1 Bi	80	105736	7.2
HPU200-14	HMDA	0.1 Bi	120	73550	5.4
HPU200-15	HMDA	0.1 Bi + 0.1 TBD	80	107552	6.4
HPU200-16	HMDA	0.1 Bi + 0.1 TBD	120	89997	9.9

Con los 4 factores se generó un diseño experimental factorial de 4² ensayos con todas las combinaciones posibles: diamina y concentración de Bi (AD), diamina y temperatura (AB), diamina y uso de TBD (AC), temperatura y concentración

de Bi (BD), etc. Como variable de respuesta se introdujeron los valores obtenidos de los pesos moleculares promedio en masa determinados por GPC. Los resultados representados en un diagrama de Pareto estandarizado se muestran en la Figura 27. En el diagrama se puede observar la línea de referencia en color azul que muestra los efectos que son estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95%.

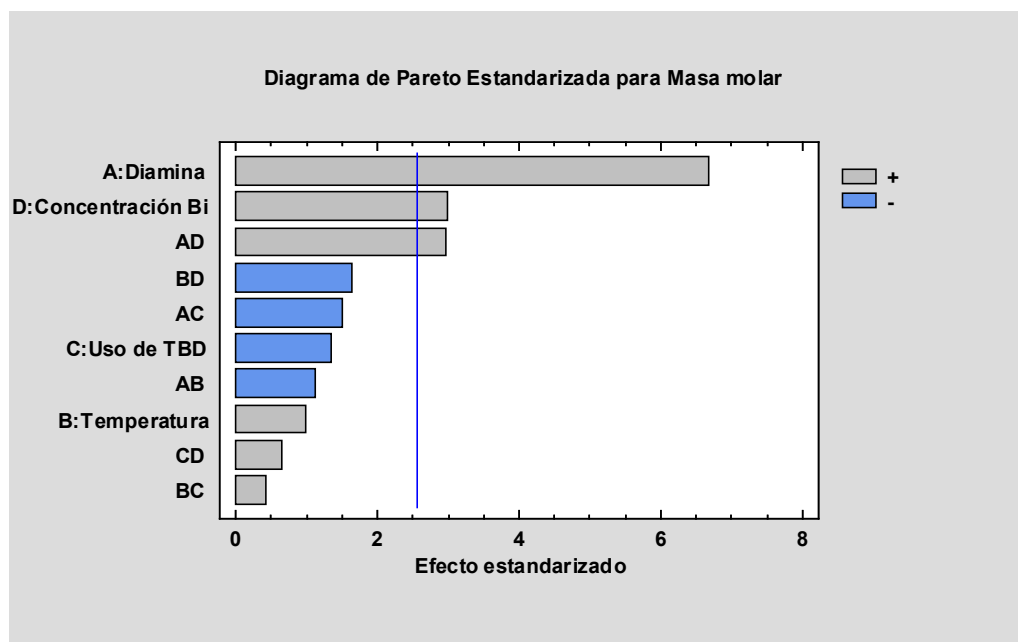


Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado del estudio de cribado sobre las variables de síntesis de HPU

Los factores que más afectan a la hora de maximizar la masa molar promedio en peso son los que aparecen de color gris. Estos factores son: el tipo de diamina usada, la concentración del catalizador de bismuto y la temperatura. Los factores en color azul son los que no afectan significativamente a la variable de respuesta. Por lo tanto, como se observa en el diagrama de Pareto, el uso de TBD como catalizador no es un parámetro que afecte a las masas molares obtenidas. Con estos resultados se concluyó que la síntesis óptima es la realizada con HMDA, con una concentración de catalizador de bismuto de 0.1% y sin el uso de TBD como catalizador de la reacción de aminólisis. Como la temperatura no afecta estadísticamente a los resultados, pero es un factor positivo para aumentar la variable respuesta, se determinó usar una temperatura de curado promedio (100 °C).

Los polímeros de PHU y HPU obtenidos muestran la Tabla 16. Son las muestras representativas de las síntesis optimizadas, y su caracterización se explica a continuación.

Tabla 16. Resumen de las muestras que van a ser caracterizadas con la composición y temperatura de curado

Muestra	Carbonato bicíclico	Diamina	T(°C)
PHU-A3	BC-A	HMDA	150
PHU-A4	BC-A	EDA	150
PHU-S1	BC-S	HMDA	150
PHU-S2	BC-S	EDA	150
HPU200-17	BC-PR7	HMDA	100

5.5.1 Caracterización mediante resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización estructural de los polímeros obtenidos se realizó mediante resonancia magnética nuclear (RMN). De forma representativa, se muestran los espectros RMN de protón de las muestras poliméricas **PHU-A3**, **PHU-S2** y **HPU200-17** en las Figuras 28, 29 y 30, respectivamente.

En el espectro de la Figura 28, se observa la asignación de los protones correspondientes a los $-\text{CH}_2$ de la HMDA (g, i, j) y del adipato (h) aparecen entre 1-1.5 ppm. Los protones del grupo $-\text{CH}$ del carbonato cíclico (a) aparece a 5.2 ppm mientras que los $-\text{CH}_2$ del carbonilo (b y c) se encuentran entre 4.5 y 5 ppm. Los protones de los grupos uretano e hidroxilo se determinaron a un desplazamiento de 7.2-7.7 ppm.

De manera análoga, en el espectro obtenido para el polímero **PHU-S2**, presentado en la Figura 29 se observa el mismo desplazamiento para los grupos uretano e hidroxilo entre 7.2 y 7.7 ppm, mientras que los protones de los grupos $-\text{CH}_2$ centrales del sebacoílo (a) se desplazan ligeramente hasta 2.1 ppm al estar más alejados de los grupos éster.

El espectro del polímero híbrido **HPU200-17** se muestra en la Figura 30. El desplazamiento químico atribuido al $-\text{CH}$ del carbonato cíclico (a) se determinó a 5.2 ppm como en los polímeros anteriores. Los protones de los grupos $-\text{CH}_3$ del IPDI (i, k) se atribuyen a los desplazamientos más intensos a 1.6 y 3.4 ppm

respectivamente. La señal que aparece a 8.1 ppm, también de gran intensidad, se atribuye a los protones de los grupos hidroxilo y uretano.

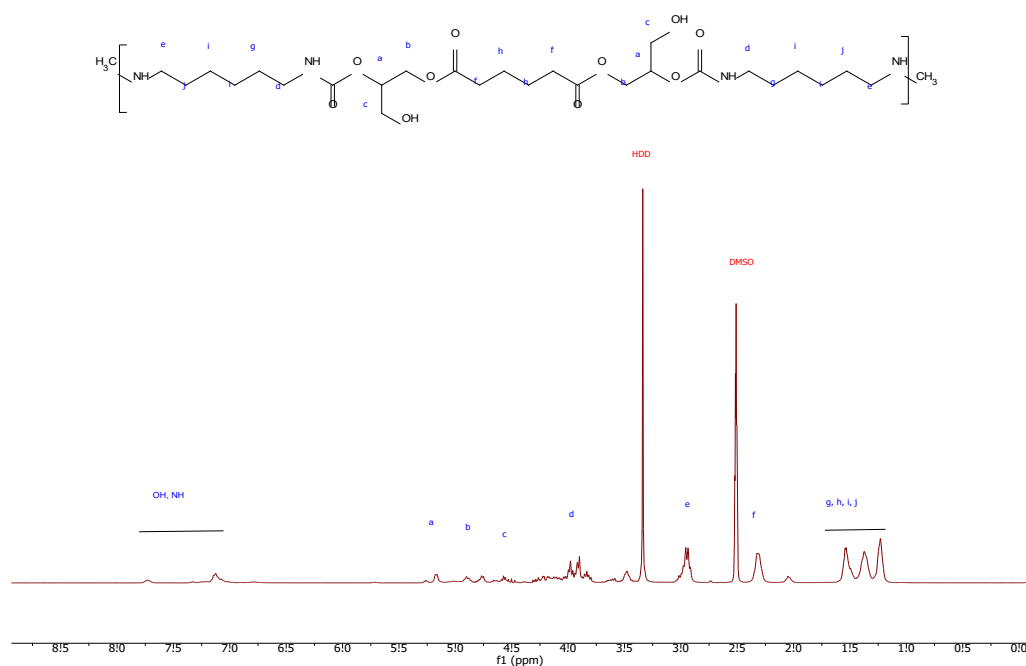


Figura 28. Espectro de RMN-¹H del polímero (PHU-A3)

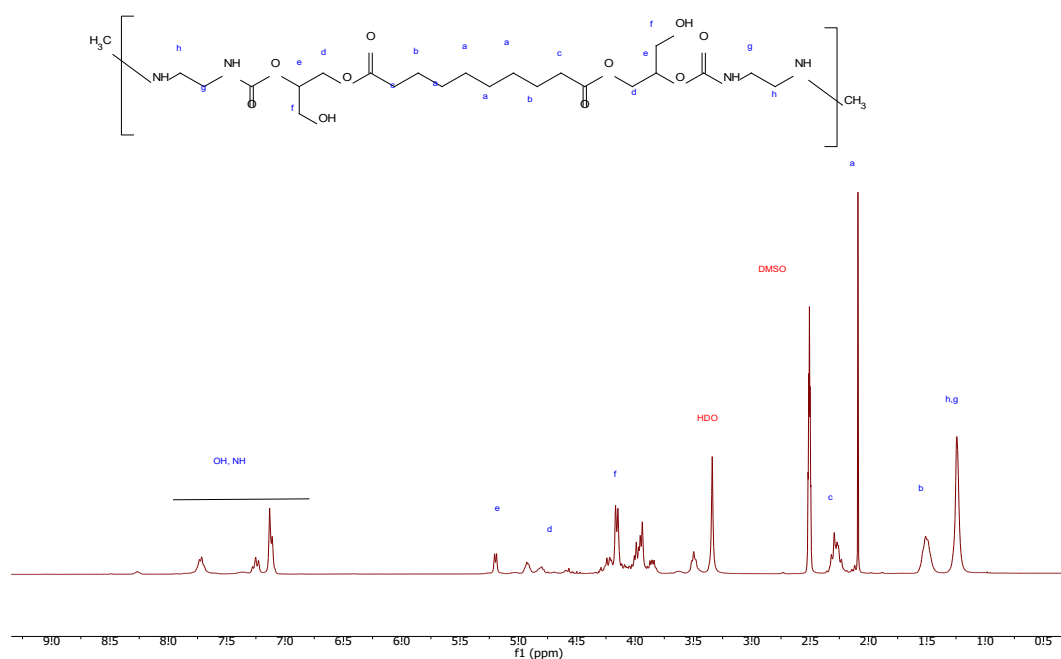


Figura 29. Espectro de RMN-¹H de del polímero (PHU-S2)

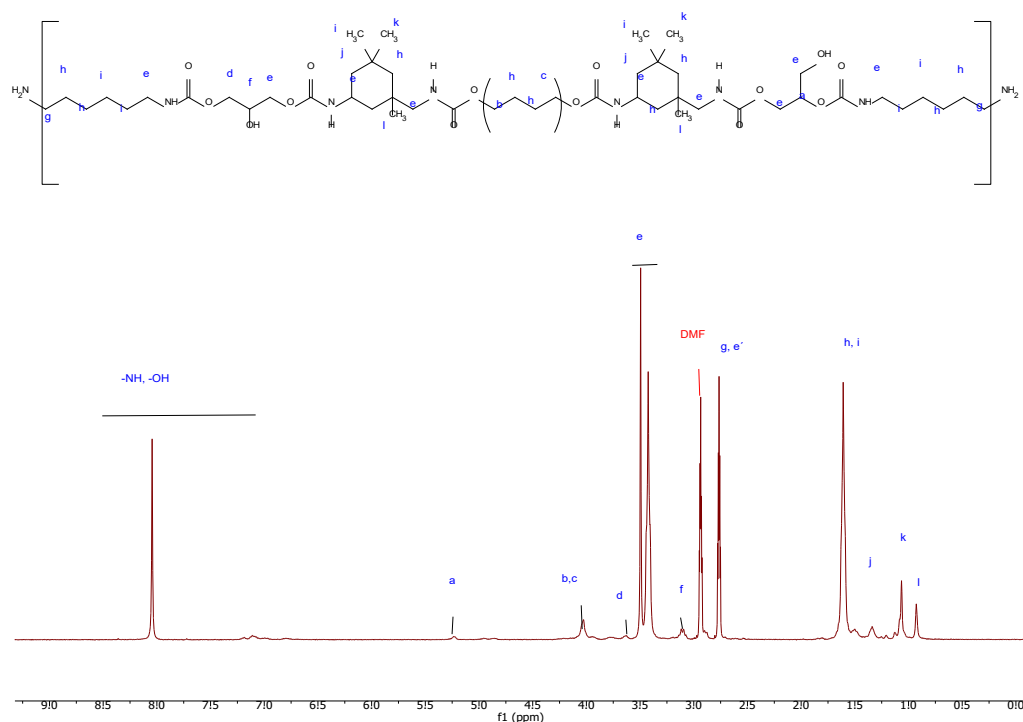


Figura 30. Espectro de RMN-¹H de del polímero (HPU200-17)

5.5.2 Caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

La principal característica observable mediante espectroscopia infrarroja de los precursores bicíclicos es la aparición de las bandas asociadas a los grupos carbonilos. Estas bandas se observan entre 1700 y 1800 cm^{-1} y se originan por el grupo carbonilo de la región amida I y por el grupo carbonilo del carbonato cíclico, respectivamente. La banda asociada a la vibración de tensión del grupo (O-H) y (N-H) aparece a los 3300 cm^{-1} y está relacionada con los grupos hidroxilo generados de la apertura del carbonato cíclico. Con la formación de grupos uretano se hace visible la banda de vibración $\nu(-\text{C}-\text{N}) + \delta(-\text{N}-\text{H})$ a 1500 cm^{-1} .

Cuando empieza la reacción de aminólisis, se produce la apertura del carbonato cíclico y desaparición de la banda asociada a ese grupo carbonilo. Mediante esta técnica de caracterización es posible seguir la reacción de síntesis de PHU como se muestra en los espectros de FTIR de la Figura 31. En la figura se han representado las 4 reacciones de formación de PHU a 0, 6 y 24 h. En primer lugar, se muestra el espectro del compuesto bicíclico en color turquesa para

BC-A (paneles (a) y (b)) y en color azul celeste para **BC-S** (paneles (c) y (d)). A continuación, aparecen los espectros obtenidos a los diferentes tiempos de reacción, en color magenta para 0 h, azul para 6 h y negro para 24 h. En todos los paneles se observa la aparición de una banda ancha a 3300 cm^{-1} , relacionada con los grupos hidroxilo generados de la apertura del carbonato cíclico. También se observa la disminución de la banda asociada al carbonilo del carbonato cíclico a 1780 cm^{-1} al pasar del compuesto bicíclico al PHU a tiempo 0 h. Esta banda debería desaparecer por completo si reacciona todo el compuesto bicíclico. La disminución progresiva al pasar de 0 h a 24 h solo se observó en el polímero **PHU-A3** del panel (a). En el resto de los casos prácticamente no se aprecia variación con el tiempo. Este hecho evidencia las limitaciones comentadas de la reacción de aminólisis para la formación de PHU. Se pueden haber producido reacciones secundarias limitando así el avance de la reacción y total conversión de los monómeros

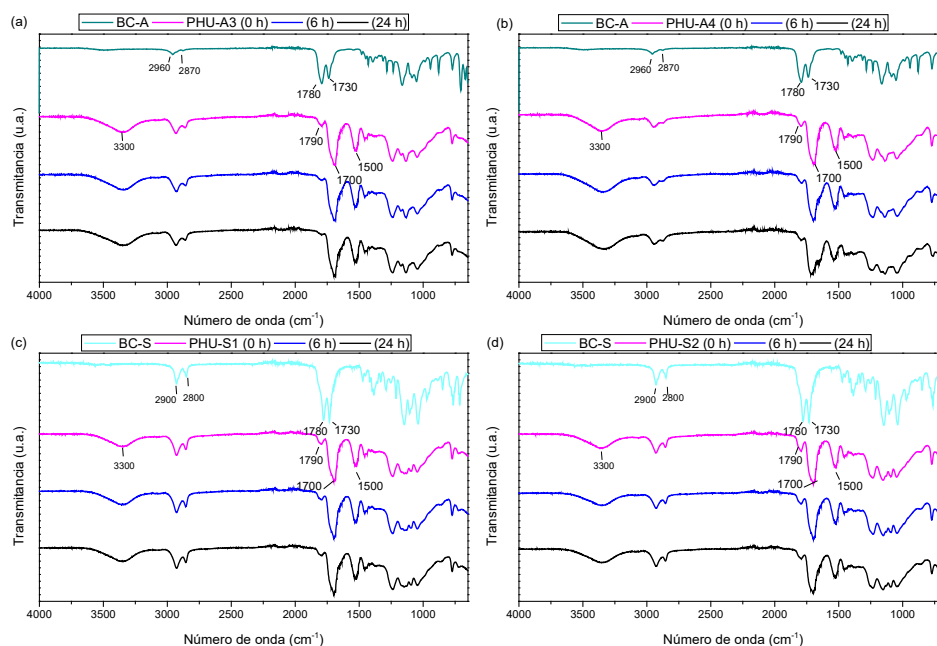


Figura 31. Espectros FTIR en los que se compara el precursor bicíclico con los PHU obtenidos a diferentes tiempos de reacción (0, 6 y 24 h). (a) **BC-A** comparado con PHU obtenido de la reacción con HMDA (**PHU-A3**). (b) **BC-A** comparado con PHU obtenido de la reacción con EDA (**PHU-A4**). (c) **BC-S** comparado con PHU obtenido de la reacción con HMDA (**PHU-S1**). (d) **BC-S** comparado con PHU obtenido de la reacción con EDA (**PHU-S2**).

El espectro FTIR obtenido para el **HPU200-17** se muestra en la Figura 32, en la que se compara con el espectro obtenido del prepolímero y del prepolímero bloqueado con carbonato de glicerol. Como muestra el espectro de **BC-PR7**, el

precursor bicíclico carece de la banda a 2250 cm^{-1} correspondiente al grupo isocianato, lo que indica que el oligómero utilizado para la obtención de poliuretano no contiene isocianato. Al igual que en los espectros de PHU, se pueden ver las bandas características a 3300 y 1530 cm^{-1} que aparecen con la formación de los hidroxilos y grupos uretano respectivamente. En cuanto a la banda de absorción del carbonilo del carbonato de glicerol a 1800 cm^{-1} vemos que desaparece por completo en el espectro del **HPU200-17**, lo que indica que a reaccionado por completo y todo el carbonato cíclico se ha abierto.

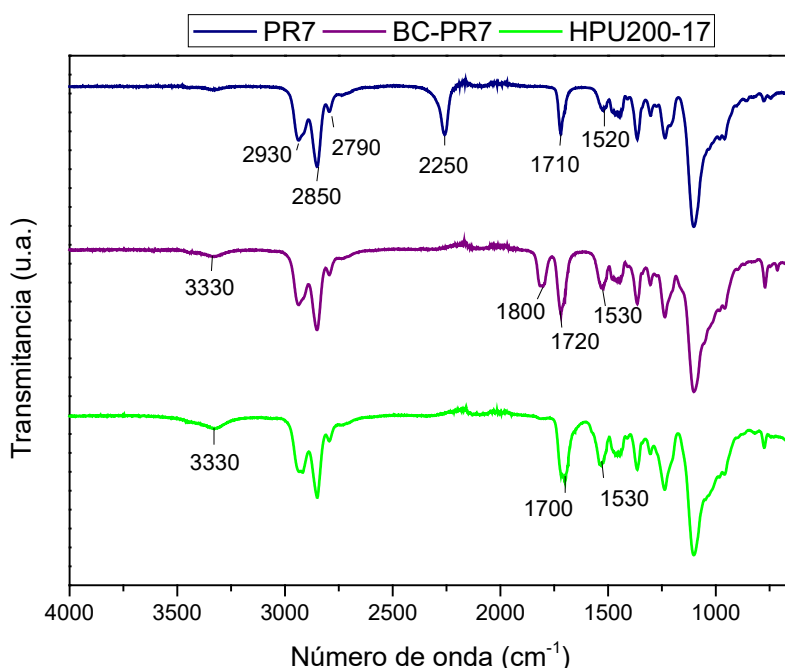


Figura 32. Espectros FTIR del prepolímero **PR7** (azul), precursor bicíclico **BC-PR7** (morado) y polímero híbrido poliuretano/polihidroxipoliuretano **HPU200-17** (verde).

Aunque el grado de conversión no puede determinarse de manera exacta mediante espectroscopia FTIR, se puede utilizar para una evaluación aproximada. Para calcular el grado de conversión aproximado por FTIR, se midió la absorbancia cada 30 min desde tiempo 0 hasta las 2 h (T_0 hasta T_4) y a las 24 h (T_5) de la reacción de aminólisis entre el precursor bicíclico **BC-PR7** y **HMDA**. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 33.

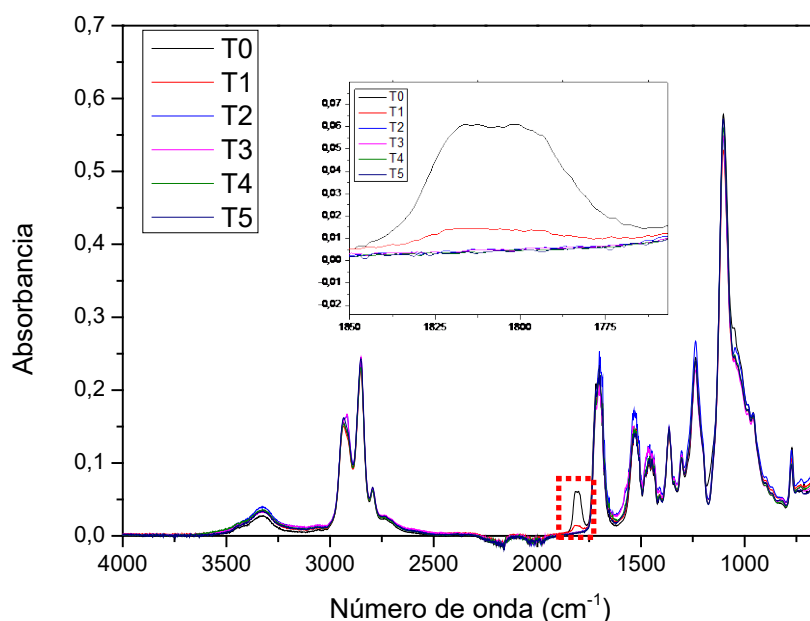


Figura 33. Espectros FTIR de la absorbancia medida cada 30 min (T₀ hasta T₄) y a las 24 h (T₅) para la reacción de aminólisis entre **BC-PR7** y HMDA mediante. Se muestra una ampliación del recuadro punteado de color rojo de la banda asociada al carbonilo del carbonato cíclico a 1800 cm⁻¹

El grado de conversión se puede calcular mediante la ecuación:

$$p = [1 - (A_t)/A_0] \times 100 \quad (1)$$

donde A_t y A_0 son las absorbancias normalizadas, respecto a la banda asociada a los $-\text{CH}_2$ que permanece invariable, a tiempo t y 0 respectivamente para la banda de absorción a 1800 cm⁻¹. Como se observa en la ampliación de la banda, ya hay una disminución notable para T₁, con una conversión del 83%. Para T₂ se calculó una conversión del 92% mientras que a T₄ el factor de conversión era de 95%. La medida de la conversión a las 24 h fue del 100%.

La caracterización de los compuestos preparados para el estudio de cribado se encuentra en los anexos (A28-A34)

5.5.3 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La caracterización térmica de los polímeros se realizó en primer lugar con una calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los termogramas obtenidos de los

PHU se muestran la Figura 34. Los 4 polímeros de poliuretano tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C. Además, todos son polímeros amorfos ya que no se observan procesos de cristalización o fusión.

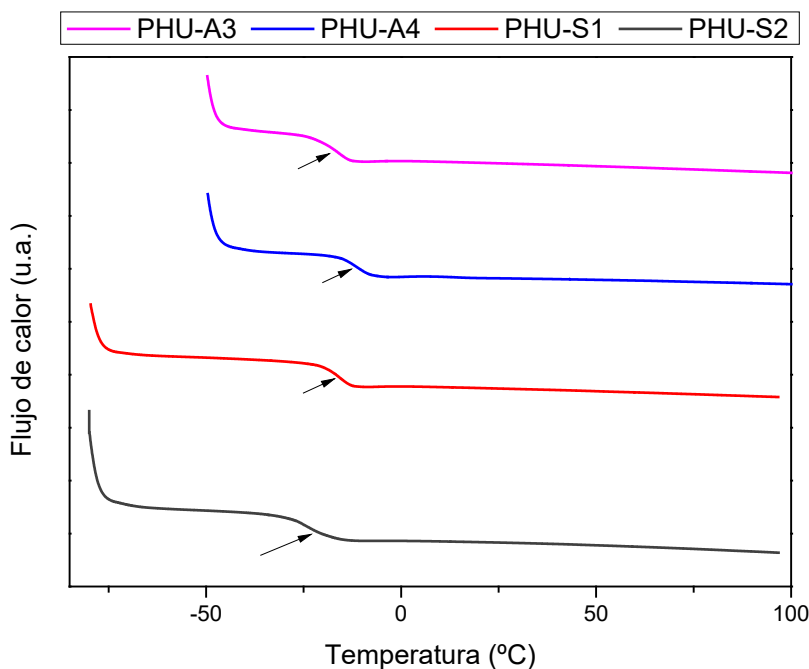


Figura 34. Termogramas obtenidos para las muestras de PHU preparadas a partir de los precursores bicíclicos **BC-A**, **BC-S** y las diaminas HMDA y EDA. En color rosa **PHU-A3**, en color azul **PHU-A4**, en color rojo **PHU-S1** y en color negro **PHU-S2**

Los valores de T_g de los PHU obtenidos con HMDA son más bajos que los obtenidos con EDA cuando se usó el compuesto bicíclico **BC-A** (−16 °C para **PHU-A3** y −11 °C para **PHU-A4**). En este caso, una mayor longitud de la cadena de la diamina conduce a un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas por lo que disminuye la energía necesaria para pasar del estado vítreo al estado gomoso. Esta relación entre la estructura de la amina y las propiedades del polímero fue demostrada por Benyahya *et al.*²⁰⁸ Estos autores sintetizaron PHU a partir de bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil]benceno-1,4-dicarboxilato (DCTer) y diversas diaminas (alifáticas, cicloalifáticas, oligoméricas y las poliaminas dietilentriamina y dietilentetramina) y compararon los valores de las T_g obtenidas mediante DSC. Sin embargo, cuando se usó el compuesto bicíclico **BC-S** se determinó un valor más bajo para el polímero con EDA, −16 °C para

PHU-S1 y $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ para **PHU-S2**. Aquí la diferencia puede deberse a que el compuesto bicíclico **BC-S** tiene mayor longitud de cadena que el compuesto **BC-A**, y por lo tanto producir el mismo efecto en la movilidad de la cadena.

El termograma del polímero híbrido de poliuretano **HPU200-17** se comparó con los termogramas de sus compuestos de partida, **BC-PR7** y **PR7**, para ver la evolución de las transiciones térmicas (panel (a) de la Figura 35). Como se discutió en el Capítulo 4, al aumentar el porcentaje de segmento rígido, aumenta T_g , que es lo que ocurre al pasar del prepolímero bicíclico ($-84\text{ }^{\circ}\text{C}$) al polímero híbrido ($-74\text{ }^{\circ}\text{C}$). También se observó que el pico de fusión se retrasó de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ al pasar del **PR7** al **BC-PR7**. En el panel (b) de la Figura 35 se muestran los termogramas obtenidos para el PTMG200 (segmento flexible) en amarillo oscuro, IPDI-GC (segmento rígido) en azul y **HPU200-17** en verde. Se calculó el valor para la T_g del segmento flexible y del segmento rígido con valores de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. En el polímero híbrido desaparece el pico de fusión. La cadena polimérica pierde la simetría aportada por el segmento flexible al introducir el segmento rígido y se vuelve más amorfa la estructura polimérica. Los segmentos rígidos quedan mezclados en la matriz amorfa, pero existen microdominios o microfases de segmento rígido dado que aparece una segunda T_g a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{g2}), como se muestra en la ampliación del termograma de la Figura 36.

De los tres trabajos citados en la introducción teórica de este capítulo, de Kotanen *et al.*¹²⁶, de Lee *et al.*¹²⁷ y de Leitsch *et al.*,¹²⁸ el segundo es el que obtiene el HPU más parecido al **HPU200-17**. Sintetizaron un HPU a partir de un prepolímero de PTMG de peso molecular 1000 gmol^{-1} , IPDI y trietilentetramina como extendedor de cadena. El tamaño del macrodiol influye mucho en la miscibilidad de los segmentos. Lee y su equipo mostraron un valor de T_g que atribuyen al segmento flexible de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin ninguna otra transición. Leitsch *et al.*, sintetizaron un HPU a partir de un polipropilenglicol 2000 gmol^{-1} , TDI como diisocianato y tetraetientriamina como extendedor de cadena. Los resultados de DSC confirmaron un valor de T_{g1} de $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de T_{g2} de $121\text{ }^{\circ}\text{C}$.

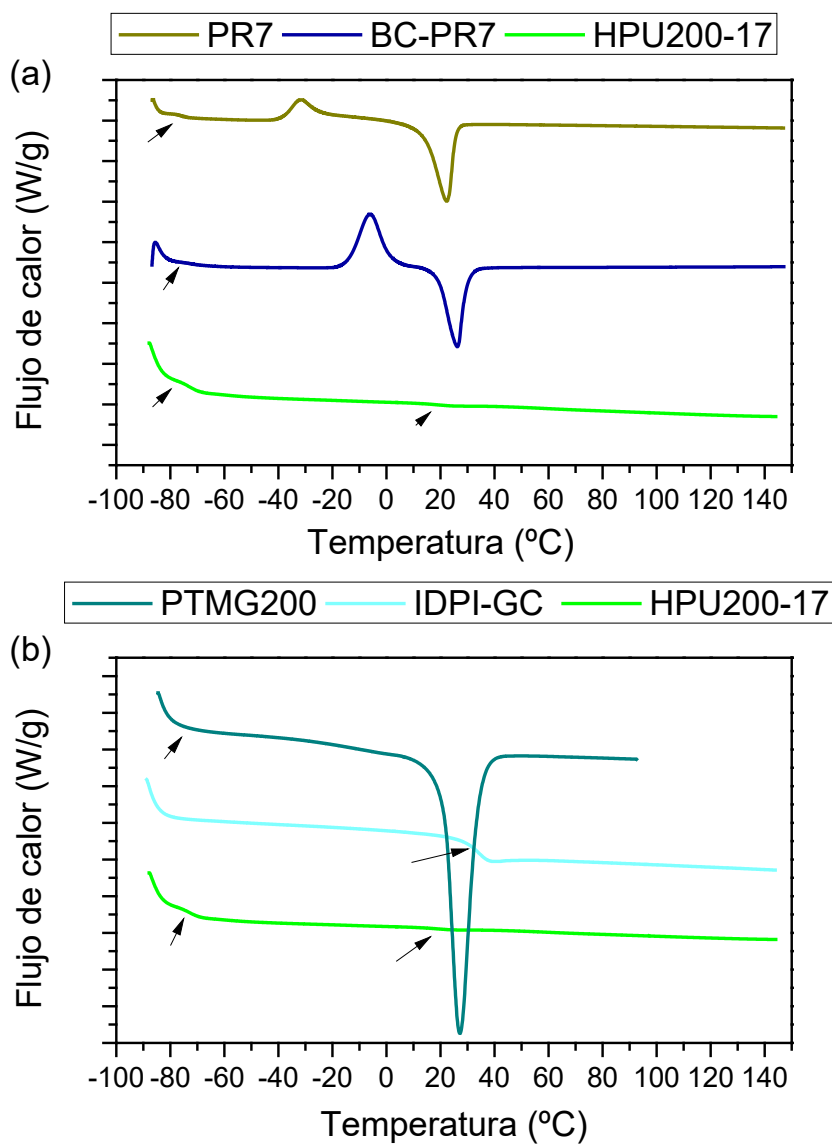


Figura 35. Termogramas obtenidos para el prepolímero **PR7**, precursor bicíclico **BC-PR7** y polímero híbrido **HPU200-17** (panel (a)). Termogramas DSC obtenidos para el poliol PTMG200, segmento rígido compuesto por IPDI-GC y polímero híbrido **HPU200-17** (panel (b))

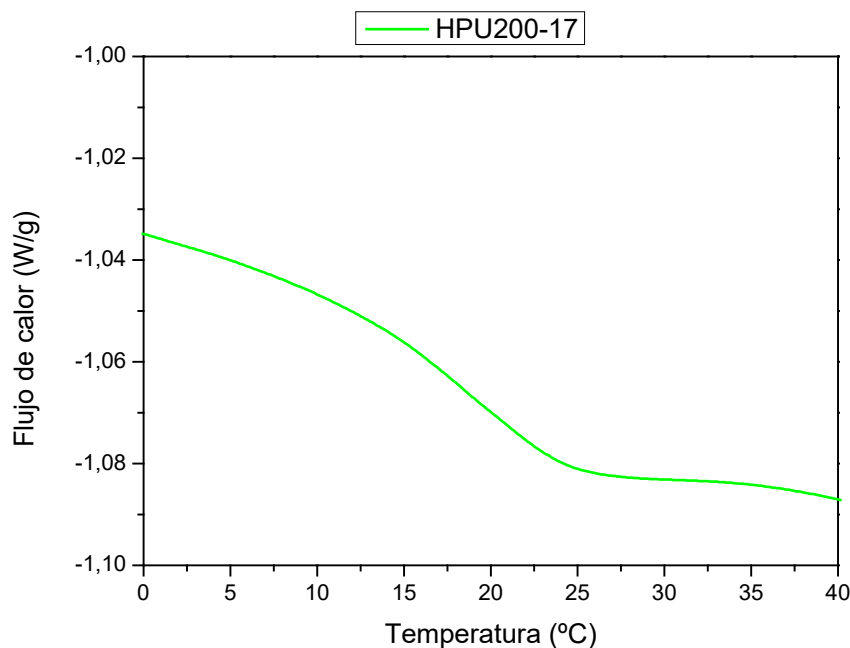


Figura 36. Ampliación de la zona del termograma donde aparece la T_{g2} del polímero híbrido HPU200-17

5.5.4 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Una vez caracterizadas las temperaturas características de los polímeros mediante DSC, se realizó un análisis termogravimétrico para evaluar la resistencia térmica de los materiales. En la Figura 37 se muestran los termogramas de todos los materiales juntos, así como la derivada de la pérdida de masa respecto al tiempo. Los valores de las temperaturas de descomposición del 5%, 50% y >99% de la masa del polímero se recogen en la Tabla 17. Todos los polímeros, a excepción del PHU-S1 y del PHU-S2, son estables hasta los 200 °C. El PHU-S2, aunque empieza a descomponer a la temperatura más baja (174 °C), es el que mayor temperatura necesita para la descomposición del 50% de la masa. Los polímeros PHU tienen dos etapas de descomposición, mientras que el polímero híbrido descompone en varias etapas. A 700 °C queda residuo sin descomponer en los PHU. Un 1.5% en PHU-A3, un 7.2% en PHU-A4, un 2% en PHU-S1 y un 5% en PHU-S2.

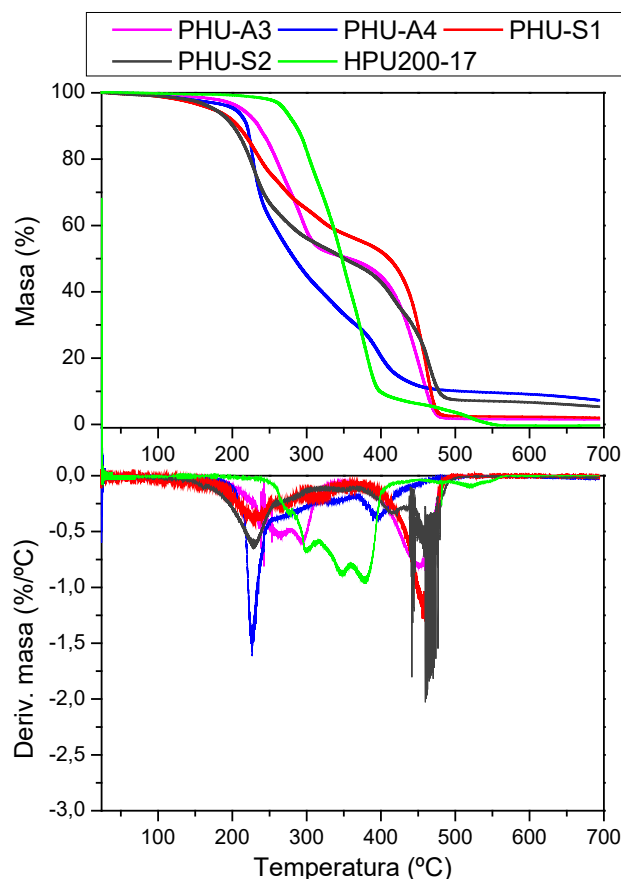


Figura 37. Termograma donde se muestra la descomposición térmica de los polímeros **PHU-A3** (rosa), **PHU-A4** (azul), **PHU-S1** (rojo), **PHU-S2** (gris) y **HPU200-17** (verde)

El polímero híbrido **HPU-20017** es el más estable térmicamente. Este polímero es el de mayor peso molecular y, además, está formado por más grupos uretano a lo largo de la cadena polimérica en comparación con el resto de los polímeros. En el trabajo de Lee *et al.*¹²⁷ se reportaron valores de descomposición térmica ($T_{5\%}$ de 273 °C) comparables a los obtenidos aquí ($T_{5\%}$ de 270 °C). Los grupos isocianato forman parte del segmento rígido del polímero, mientras que el poliol forma el segmento flexible. Para evaluar la influencia del segmento rígido en las propiedades del polímero híbrido, se evaluaron diferentes formulaciones del polímero **HPU200-17**. Los resultados correspondientes se discuten en el siguiente apartado.

Tabla 17. Temperaturas de descomposición para pérdidas de peso del 5%, $T_{5\%}$, 50% $T_{50\%}$ y para pérdidas mayores al 99%, $T_{>99\%}$ de los polímeros de poliuretano PHU y HPU

Sistema	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{>99\%}$ (°C)
PHU-A3	-16	-	213	357	-
PHU-A4	-11	-	204	284	-
PHU-S1	-16	-	174	411	-
PHU-S2	-24	-	176	351	-
HPU200-17	-74	18	270	347	533

5.6 Influencia del segmento rígido en las propiedades del polímero híbrido de poliuretano

El polímero **HPU200-17** proviene de una mezcla PTMG:IPDI en una proporción molar 1:2. Si observamos la estructura del prepolímero bloqueado con carbonato de glicerol del Esquema 8 (b), vemos que hay 4 unidades uretano. Estas unidades se repiten a lo largo de la cadena polimérica a medida que va reaccionando la HMDA con el carbonato cíclico. Podemos calcular el contenido en segmento rígido (CSR) con la siguiente ecuación:

$$CSR = \frac{m_{SR}}{m_T} \times 100 \quad (2)$$

donde m_{SR} es la suma de las masas de IPDI, GC y HMDA y m_T es la masa total de todos los componentes, es decir m_{SR} más la masa de PTMG200.

El CSR del polímero **HPU200-17** da un valor de 28%. Este es un polímero presenta una ligera separación entre la fase constituida por el segmento flexible y la fase constituida por el segmento rígido como se mostró en el termograma de la Figura 37. En el termograma se muestra la pendiente de la T_{g2} con una variación de tan solo 0.04 W/g. Es decir, no hay una clara segregación de fases,

ni tampoco una mezcla de ambas, aunque sí que se llega a romper la cristalinidad de la fase flexible al no observarse cristalización fría ni fusión. Para ver cómo afecta la separación de fases a las propiedades térmicas y físicas del material, se formularon prepolímeros de poliuretano con relaciones molares PTMG:IPDI de 1:3, 1:4 y 1:5. En la Tabla 18 se muestra la composición de cada formulación así como el CSR y el M_w obtenido por GPC

Los valores de M_w son bastante parecidos en las tres primeras formulaciones. En cambio, para la última formulación, con una proporción 1:5, es inferior. Una mayor cantidad de diisocianato libre implica mayor probabilidad de fragmentos cortos. En cuanto al aspecto de los polímeros, tiene una mayor dureza y consistencia al tacto los tres primeros, mientras que el polímero con la relación molar 1:5 parece más quebradizo.

Tabla 18. Composición de los polímeros híbridos preparados

Muestra	Relación molar				Unidades uretano ^a	CSR ^b (%)	$\overline{M}_w$ (g mol ⁻¹)	Đ
	IPDI	PTMG	GC	HMDA				
HPU200-17-28	2	1	2	1	4	28	68600	2.7
HPU200-17-42	3	1	4	2	6	42	68709	4.9
HPU200-17-49	4	1	6	3	8	49	68846	5.9
HPU200-17-55	5	1	8	4	10	55	48107	4.1

^aNúmero de grupos uretano por unidad repetitiva de prepolímero bicíclico. ^bCalculado a partir de la fórmula

$CSR = (m_{SR}/m_T) \times 100$ (m_{SR} es la suma de las masas de IPDI, GC, HMDA y m_T es la masa total).

5.6.1 Caracterización de los materiales con diferente relación molar

Para analizar los polímeros, se realizó una caracterización térmica por DSC y TGA. La caracterización mecánica se hizo mediante DMA y se troquelaron probetas para los ensayos de rasgado y tracción según las normas ISO 34 y 527 respectivamente.

5.6.1.1 Caracterización térmica mediante DSC y TGA

Se realizó la caracterización térmica mediante DSC de los materiales obtenidos en cada etapa de la síntesis, es decir, en la formación del prepolímero, del prepolímero bicíclico y poliuretano híbrido con diferentes relaciones molares. En las Figuras 38, 39 y 40 se muestra la recopilación de los termogramas DSC obtenidos para los diferentes prepolímeros, de los prepolímero bicíclicos y de

los poliuretanos híbridos, respectivamente. Todas las temperaturas se recogen en la Tabla 19. Los termogramas de los prepolímeros muestran unas temperaturas de cristalización fría y de fusión prácticamente iguales para un CSR de 42%, 49% y 55%. El prepolímero **PR7-28** tiene el valor de T_{gl} más bajo y próximo al valor obtenido para el segmento flexible. Cuando se compararon los termogramas obtenidos para los diferentes prepolímeros bicíclicos mostrados en la Figura 39 se observó que la T_c tampoco varió mucho entre las diferentes formulaciones. En cambio, la incorporación del carbonato cíclico hizo que la T_c se retrasase a temperaturas entre 2 y 6 °C más altas en comparación con los prepolímeros. La cristalización fría también aparece ahora pegada a la fusión en todos los casos excepto para el **BC-PR7-28** donde todavía se observa un periodo de inducción térmica antes de la fusión, además de tener el valor más alto de T_{gl} . Cuando se usó un 42% y un 49% en CSR registró una temperatura de transición vítrea de -74 °C. La formulación con mayor CSR es la de menor valor de T_{gl} .

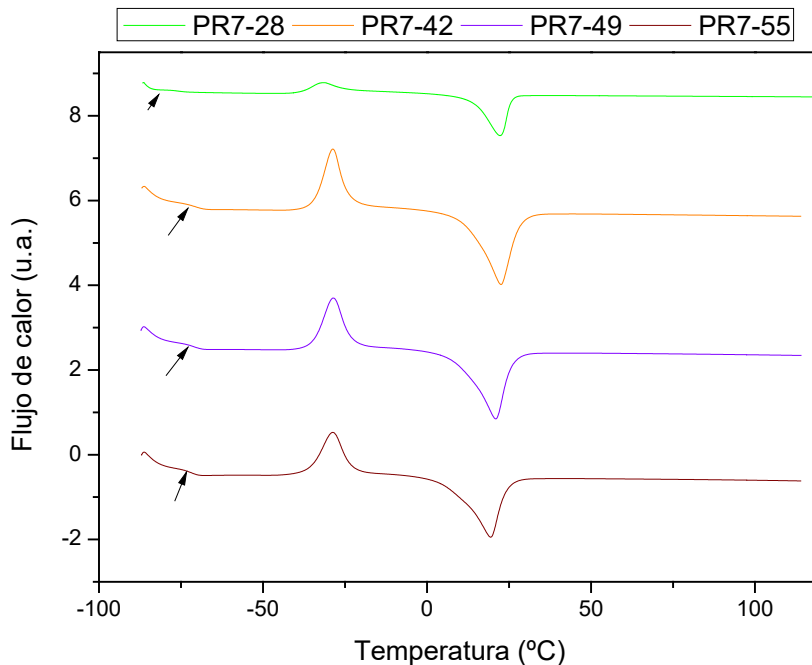


Figura 38. Termogramas obtenidos de los prepolímeros con diferente CSR: 28% (verde), 42% (naranja), 49% (azul) y 55% (rojo vino) para el sistema PTMG200-IPDI

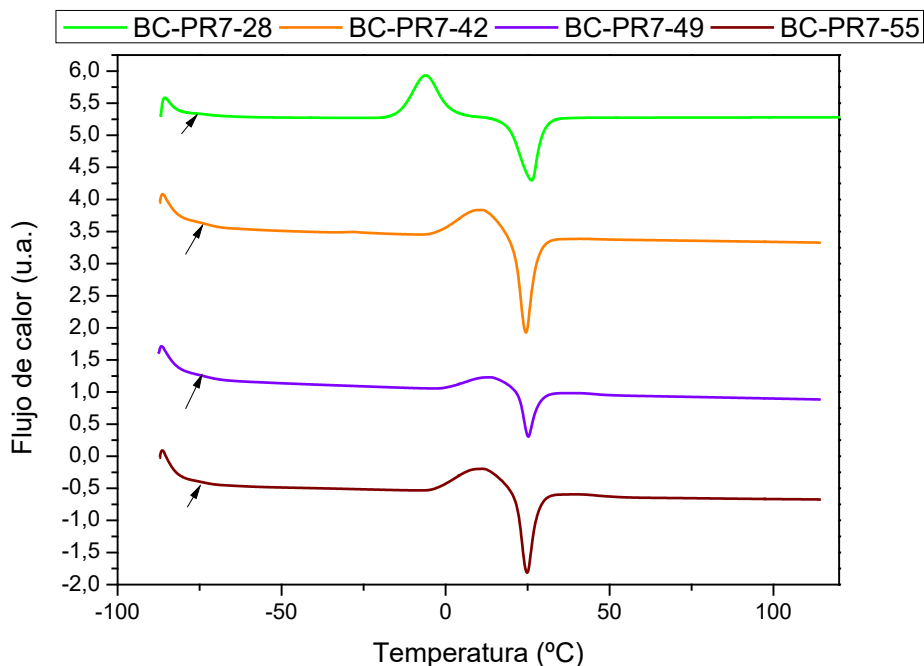


Figura 39. Termogramas obtenidos de los prepolímeros bicíclicos con diferente CSR: 28% (verde), 42% (naranja), 49% (azul) y 55% (rojo vino) para el sistema PTMG200-IPDI

Los termogramas de los polímeros híbridos de la Figura 40 muestran la pérdida de la cristalinidad del segmento flexible en todas las formulaciones al no observarse los picos de fusión ni de cristalización fría. Además, se hace visible la T_{g2} que proviene del segmento rígido. Hay un aumento de 36 °C en la T_{g2} al pasar de la formulación con un 28% en CSR a un 42% (18 y 54 °C respectivamente). El polímero con un 42% y el polímero con un 49% en CSR difieren en 1 °C y el valor más alto (59 °C) es para la formulación compuesta por un 49% en CSR. Los valores de las T_{g1} prácticamente se mantienen constantes al pasar del prepolímero bicíclico al polímero híbrido.

De forma general, para poliuretanos con PTMG200, un aumento del CSR conlleva un aumento en la temperatura de transición vítrea del segmento flexible o T_{g1} . Esto ocurre como resultado de una mezcla parcial de los segmentos rígido y flexible debido a la interacción por enlaces de hidrógeno del segmento flexible con los microdominios que se generan de segmento rígido.^{209,210} Por otro lado, la cristalización y la fusión fría del segmento flexible en los termogramas de DSC sugieren una inmiscibilidad de entre el segmento flexible y el segmento rígido.²⁰⁹

En los prepolímeros bicíclicos ya se ha formado parte del segmento rígido entre el isocianato y el carbonato de glicerol. Los termogramas indican que al aumentar el CSR en los prepolímeros bicíclicos no hay un aumento de T_{g1} , más bien al pasar de un CSR del 28% a 55% se reduce. Además, se aprecia tanto la cristalización fría como la fusión del segmento flexible. Por lo tanto, existe separación de fases en los prepolímeros bicíclicos.

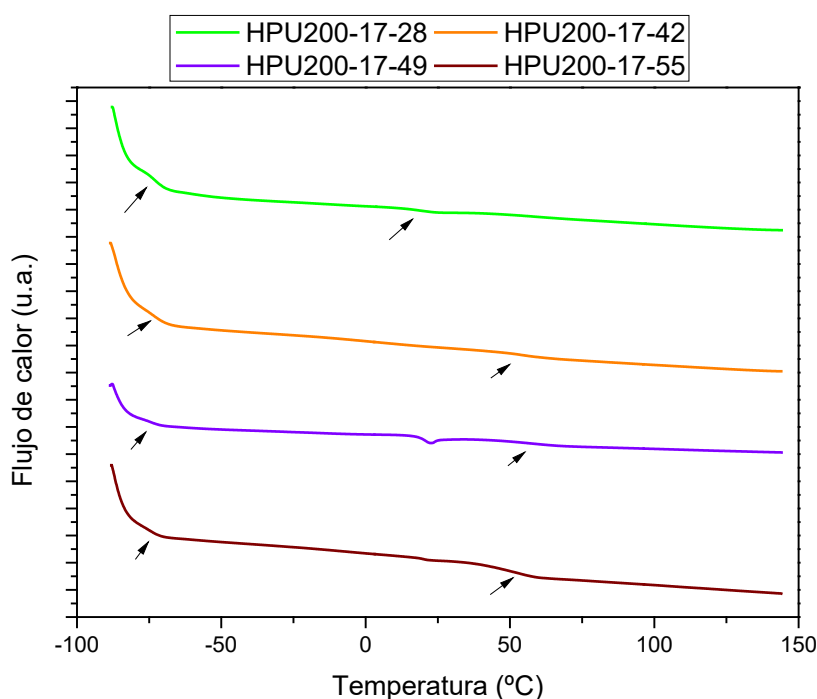


Figura 40. Termogramas obtenidos de los polímeros híbridos con diferente CSR: 28% (verde), 42% (naranja), 49% (azul) y 55% (rojo vino) para el sistema PTMG200-IPDI

Los resultados de los termogramas obtenidos de los polímeros híbridos con aumento en CSR muestran la aparición de la T_{g2} asociada al segmento rígido. Ya no se observan ni la cristalización fría ni la fusión del segmento flexible, y las T_{g1} permanecen casi constantes. Aparece un pequeño pico de fusión a 22 °C para la formulación con un 49% en CSR. También apareció la T_{g2} del polímero con un 55% en CSR más marcada. Existe por lo tanto una miscibilidad parcial de las fases al unir las cadenas de prepolímero con la diamina que tiende a segregar a medida que aumenta el CSR.

La estabilidad térmica de los polímeros híbridos de poliuretano se analizó mediante TGA. Los termogramas obtenidos, junto con la derivada del % en masa respecto a la temperatura, se muestran en la Figura 41. Las temperaturas características correspondientes a la pérdida de un 5%, 50% y >99% de la masa se recogen en la Tabla 19.

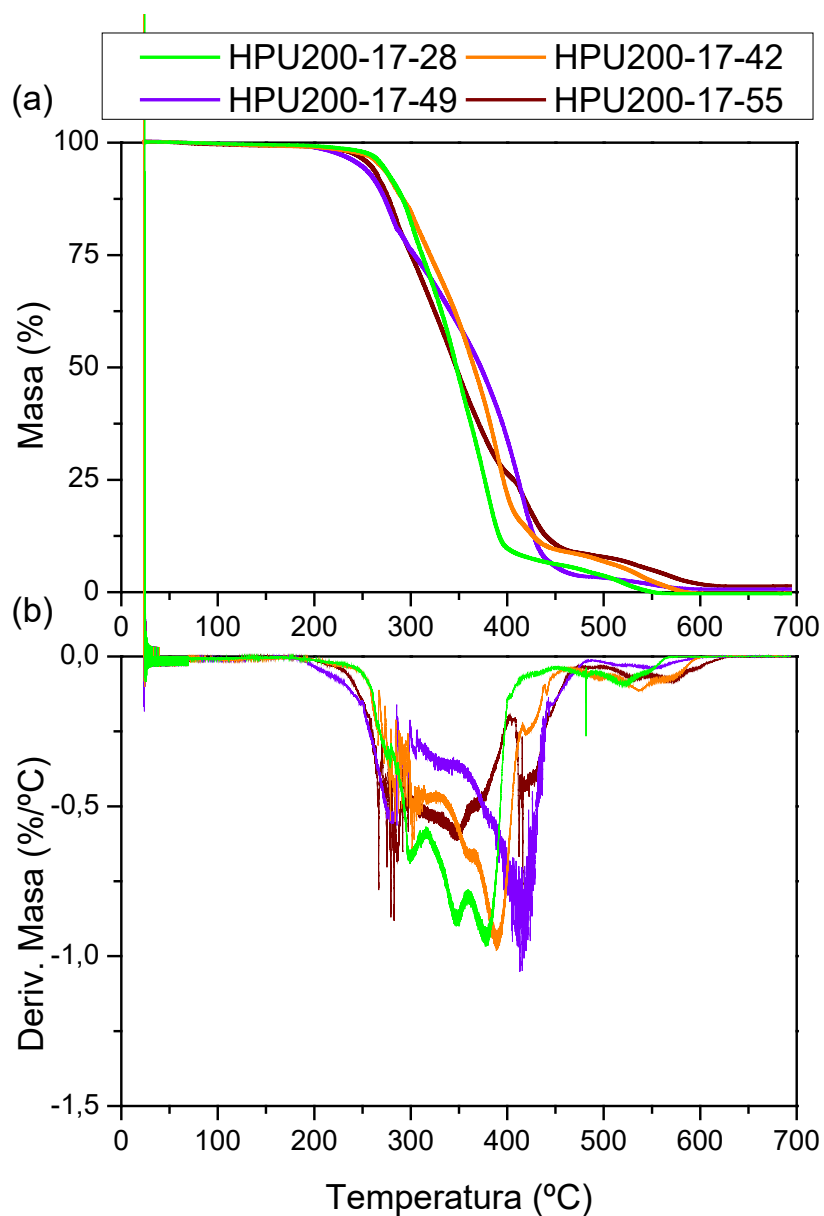


Figura 41. Termogramas obtenidos de los polímeros híbridos con diferente CSR: 28% (verde), 42% (naranja), 49% (azul) y 55% (rojo vino) para el sistema PTMG200-IPDI

Todos los polímeros son estables hasta los 240 °C. Los polímeros con un 28% y 42% en CSR empiezan a descomponer a una temperatura mayor que los polímeros con un 49% y 55% en CSR. La pérdida del 50% de la masa ocurrió sobre los 350 °C. La descomposición del 99% de la masa se llevó a cabo sobre los 550 °C, y el polímero **HPU200-17-55** necesitó alcanzar los 640 °C para su total descomposición.

Tabla 19. Temperaturas características obtenidas mediante DSC y TGA de los polímeros con diferente CSR

Muestra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{>99\%}$ (°C)
PR7-28	-75	-	-32	22	-	-	-
PR7-42	-71	-	-29	22	-	-	-
PR7-49	-71	-	-29	21	-	-	-
PR7-55	-72	-	-29	19	-	-	-
BC-PR7-28	-72	-	-6	26	-	-	-
BC-PR7-42	-74	-	11	24	-	-	-
BC-PR7-49	-74	-	14	25	-	-	-
BC-PR7-55	-77	-	12	25	-	-	-
HPU200-17-28	-73	18	-	-	270	347	533
HPU200-17-42	-73	54	-	-	269	366	568
HPU200-17-49	-75	59	-	-	248	373	572
HPU200-17-55	-75	53	-	-	258	347	637

5.6.1.2 Caracterización mediante DMA y ensayos mecánicos

Esta técnica consiste en aplicar un movimiento de deformación constante a una amplitud determinada en función de la temperatura. La naturaleza viscoelástica de los polímeros permite que cuando se aplica la deformación a una frecuencia muy elevada o una temperatura muy baja, las cadenas poliméricas no tengan tiempo de relajarse. Se crea así una diferencia de fase entre la tensión de deformación aplicada (γ_t) y la deformación producida (σ_t) sobre el material.

La tensión cíclica aplicada a la muestra se representa mediante la ecuación:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (3)$$

donde σ_0 es la amplitud máxima, ω es la frecuencia y t es el tiempo. La deformación producida sobre el material se expresa con la siguiente ecuación:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin (\omega - \delta) \quad (4)$$

donde γ_0 es la amplitud máxima de la deformación y δ es la diferencia de fase entre la tensión aplicada y la deformación producida.

Para medir las propiedades dinámico-mecánicas de un material viscoelástico se hace uso del módulo complejo:

$$E^* = \sigma/\gamma = E' + iE'' \quad (5)$$

donde E' es el módulo de almacenamiento y E'' es el módulo de pérdida. El módulo de almacenamiento mide la energía que puede ser recuperada del material cuando se le aplica la deformación cíclica. En cambio, el módulo de pérdida es la energía que no puede ser recuperada por que ha sido disipada por el material. El valor $\tan \delta$ relaciona los dos módulos y permite calcular la diferencia de fase mediante la ecuación:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (6)$$

Las curvas típicas DMA permiten obtener los valores E' , E'' y $\tan \delta$.

En la Figura 42 se muestra los resultados obtenidos del ensayo dinámico mecánico para los sistemas **HPU200-17** con diferentes CSR. En el panel (a) se muestra el módulo de almacenamiento E' . Un valor elevado en el módulo de almacenamiento indica que el material tiene un comportamiento rígido, puesto que es la energía recuperada después de aplicar la deformación e implica una resistencia a la misma. Por lo tanto, es a temperaturas más bajas donde se registran los valores más elevados. La forma de las curvas sin una meseta cristalina a temperaturas bajas indica que todos los materiales tienen un comportamiento elástico. El material más rígido en el intervalo de temperaturas de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, es el compuesto por un 28% en CSR seguido del material compuesto por un 49%, muy a la par, los materiales con 42% y 55% en CSR. Una vez pasados los $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ todos los materiales sufren un descenso en el módulo E' , es decir, aumenta su comportamiento elástico. El polímero **PHU200-17-28** sufre un cambio en el módulo entre $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, y aumenta en 70 MPa. El polímero **PHU200-17-49** sufre un aumento de 30 MPa entre $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $46\text{ }^{\circ}\text{C}$. La curva del polímero **PHU200-17-42** sigue una pendiente descendente uniforme hasta alcanzar los $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde sufre un aumento del módulo de

almacenamiento de 18 MPa hasta los 114 °C y ya vuelve a descender. El polímero **PHU200-17-55** tiene un comportamiento diferente. Entre -52 °C y 61 °C pierde 470 MPa antes de decrecer bruscamente hasta los 100 °C, mientras que la pérdida del módulo en el resto de los materiales es mucho más acusada.

A 25 °C, el polímero con mayor módulo de almacenamiento es que contiene mayor contenido en segmento rígido, con un valor de 328 MPa. Le sigue el polímero con un 28% de CSR con 222 MPa, el polímero con un 49% en CSR con 30 MPa y por último el polímero con 42% de CSR con 13 MPa.

En el panel (b) se muestra el módulo de pérdida E'' . Los puntos de inflexión de la curva del módulo de almacenamiento aparecen en la curva del módulo de pérdida como un máximo. Este máximo está asociado a la transición térmica entre el estado vítreo y el estado gomoso. Con una mayor capacidad de enfriamiento del equipo, en el módulo de almacenamiento se hubiera visto una meseta vítrea que comenzaría a descender donde empiezan las curvas del panel (a). El máximo valor de E'' se corresponde con el polímero con un 28% en CSR a -53 °C. El segundo valor más alto se obtuvo para el polímero con un 49% en CSR a -55 °C mientras que para los otros dos materiales se registró un valor a un orden de magnitud por debajo del primero a -57 y -62 °C respectivamente. En la ampliación de las curvas, aparece un pico en la curva del polímero con un 28% en CSR y otro a 66 °C en la curva del polímero con un 55% en CSR.

En el panel (c) se muestra la representación de $\tan \delta$ en función de la temperatura. Los máximos observados en la curva se asocian a las transiciones térmicas ocurridas en el material. Las variaciones del módulo de almacenamiento aparecen como picos en la curva de $\tan \delta$ y se relacionan con la T_g . Los polímeros elásticos se caracterizan por tener valores bajos de $\tan \delta$. Al observar las curvas, vemos que los polímeros con un CSR de 28% y 42% solo presentan un pico máximo a -53 y -57 °C respectivamente. La curva de color morado del polímero con un CSR de 49% presenta un primer pico a -55 °C y un segundo pico a 29 °C. El polímero con mayor contenido en CSR tiene una curva (color rojo vino) con un primer pico a -62 °C que aumenta luego hacia un máximo a 99 °C y con un hombro a 75 °C. Estas curvas también aportan información acerca de la

miscibilidad entre los microdominios del segmento flexible y del segmento rígido. Si comparamos los valores para la T_g obtenidos mediante DSC y $\tan \delta$, se deduce que hay miscibilidad entre el segmento flexible y el segmento rígido para las relaciones molares 1:2 y 1:3. Por el contrario, al aumentar el CSR y pasar a relaciones molares 1:4 y 1:5 existe una separación de fases. A medida que aumentamos el CSR favorecemos que se creen microdominios de segmento rígido que quedan segregados del segmento flexible y por eso se observan las transiciones a temperaturas más elevadas.

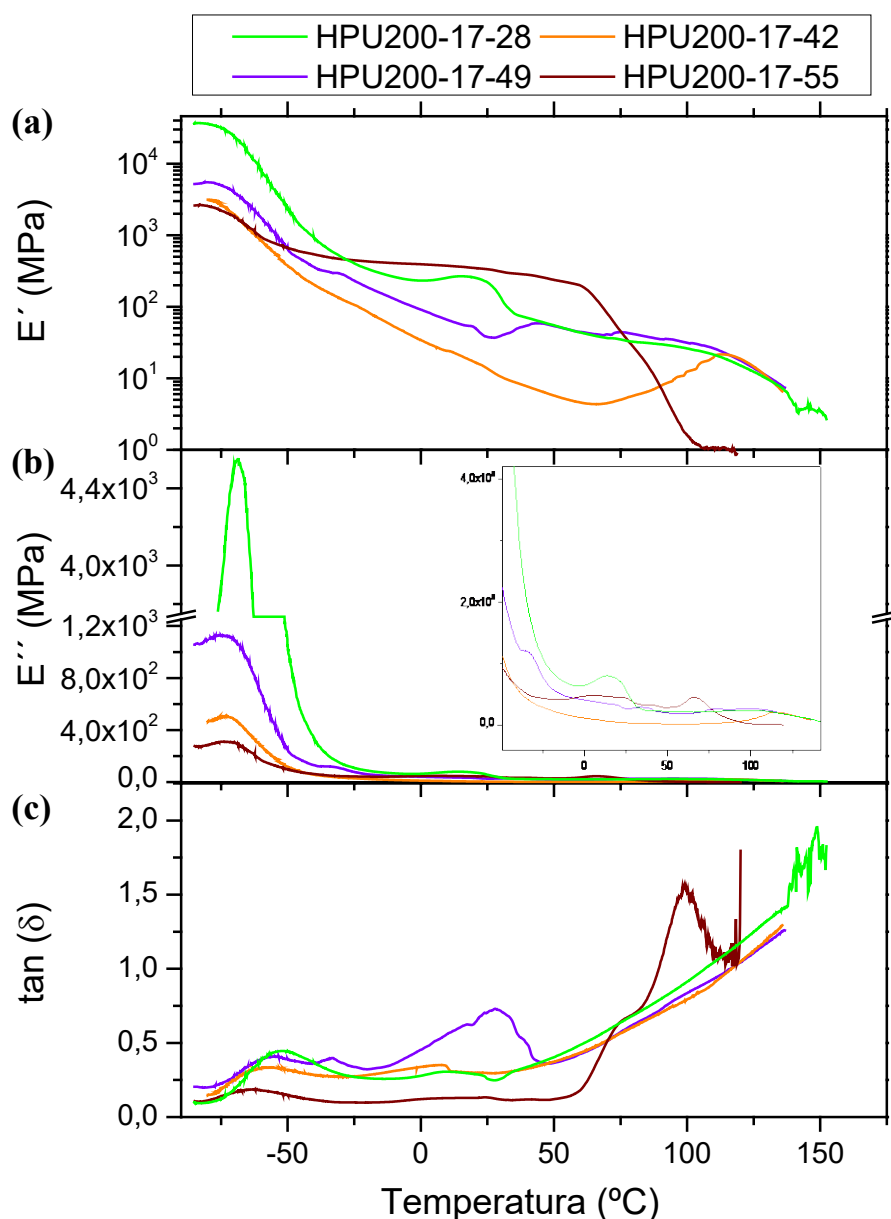


Figura 42. Análisis dinámico mecánico de las muestras de polímero híbrido del sistema PTMG200-IPDI con diferente CSR: 28% (verde), 42% (naranja), 49% (azul) y 55% (rojo vino): a) módulo de almacenamiento E' , b) módulo de pérdidas, E'' y c) $\tan \delta$, en función de la temperatura

Para saber cómo afecta la miscibilidad entre el segmento flexible y segmento rígido se realizaron ensayos de las propiedades mecánicas. Para ello se troquelaron probetas según las normas ISO 34 y 527 para rasgado y tracción de los materiales con los diferentes CSR. Del ensayo de rasgado se obtiene la resistencia al rasgado en MPa según la ecuación:

$$T_s = \left(\frac{F}{d} \right) \quad (7)$$

donde F es la fuerza máxima en N y d el espesor de la muestra en mm.

En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de rasgado y tracción. Como se puede observar, el material con una mayor deformación de rotura es el poliuretano híbrido compuesto por un 42% en CSR con un valor de 970%. Le sigue el material compuesto por un 49% en CSR con un 879%. El polímero híbrido con un 28% en CSR obtuvo una deformación de rotura de 170% mientras que el valor más bajo con un 10% fue para el polímero con mayor CSR. En el trabajo de Leitsch *et al.*¹²⁸ consiguieron con un HPU en base a polipropilenglicol y diisocianato de tolueno con un CSR de 30% una deformación por encima de 2000% y un esfuerzo de 0.8 MPa. Lee *et al.*¹²⁷ con un HPU sintetizado a partir de PTMG de peso molecular 1000 g mol^{-1} , IPDI y trietilentetradiamina consiguieron un material con un 45% en CSR y un 500% de deformación.

La mayor fuerza máxima fue de 7 MPa para el polímero con un 42% en CSR mientras que la menor fue de 0.25 para el polímero con un 28% en CSR. El polímero con más CSR, aunque con el menor valor de deformación, obtuvo el segundo valor más alto de fuerza máxima. Los resultados de las propiedades en rotura se han representado en la Figura 43.

Las gráficas obtenidas en los ensayos se encuentran en los anexos (A35-A42).

Tabla 20. Resultados de los ensayos de rasgado y tracción de las probetas troqueladas según las normas ISO 34 y 527 respectivamente, de los polímeros híbridos con diferentes formulaciones.

Poliuretano	Propiedades en rotura		Rasgado Ts (MPa)
	Esfuerzo (MPa)	Deformación (%)	
HPU200-17-28	0.24 ± 0.04	170 ± 50	4.0 ± 0.12
HPU200-17-42	7.3 ± 0.2	970 ± 20	17 ± 2
HPU200-17-49	4.6 ± 1.2	878 ± 30	12.0 ± 0.7
HPU200-17-55	5.19 ± 0.12	10 ± 3	32 ± 2

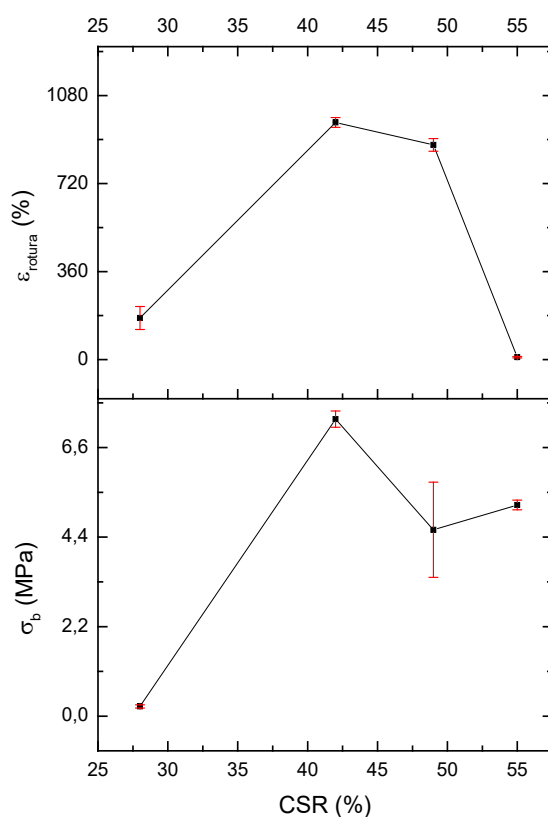


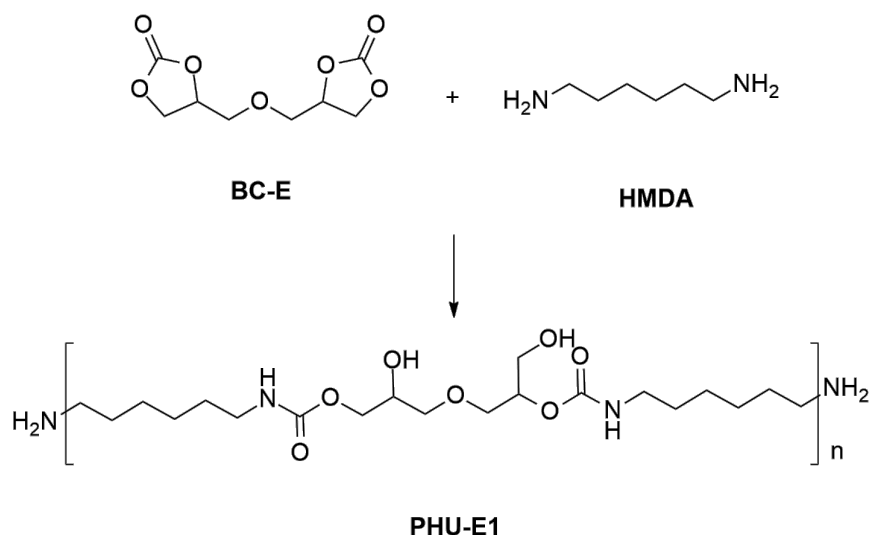
Figura 43. Representación de las propiedades mecánicas en función del contenido de segmento rígido para el polímero híbrido **HPU200-17**. En la parte superior se representa la deformación de rotura y en la parte inferior la fuerza máxima.

La resistencia al rasgado de los materiales mostró que el polímero con mayor CSR obtuvo un valor de 32 MPa muy superior al resto de formulaciones. La menor resistencia al rasgado se obtuvo con el polímero con menor contenido en CSR con un valor de 4 MPa.

6 Nuevas formulaciones en la síntesis de PHU y HPU

En este capítulo se evalúan nuevas formulaciones para el desarrollo de futuros sistemas de PHU y HPU. Para la síntesis de PHU, se utilizó una molécula bicíclica sintetizada por UBE, diglicerol carbonato (DGC). Para la síntesis de HPU, se preparó un prepolímero de poliuretano a partir de un policarbonatodiol (PCD) e IPDI. El uso de PCD permite obtener un HPU más rígido en comparación con PTMG200. Los resultados discutidos en este Capítulo son un buen punto de partida para futuras investigaciones.

La molécula bicíclica está formada por un grupo éter y se pretende comprar la reactividad con la HMDA en comparación con las moléculas bicíclicas sintetizadas en este trabajo. La estructura se muestra en el Esquema 9. Se evaluó mediante FTIR la evolución de las bandas características, y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 44. En este caso no hay una doble banda en la región de los carbonilos, ya que solo está el carbonilo bicíclico. Una vez obtenido el PHU, se observa la total desaparición de la banda del carbonilo cíclico a 1700 cm^{-1} . Se observa en el espectro del PHU la banda del carbonilo del grupo uretano a 1710 cm^{-1} , la banda a 1500 cm^{-1} asociada a los $-\text{CN}$ y $-\text{HN}$ del grupo uretano y la banda a 3320 cm^{-1} correspondiente a los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{HN}$. Esta última banda también se aprecia ligeramente en el reactivo DGC, probablemente restos del proceso de purificación.



Esquema 9. Representación de los reactivos y producto obtenido de la reacción entre la molécula bicíclica **BC-E** y la HMDA

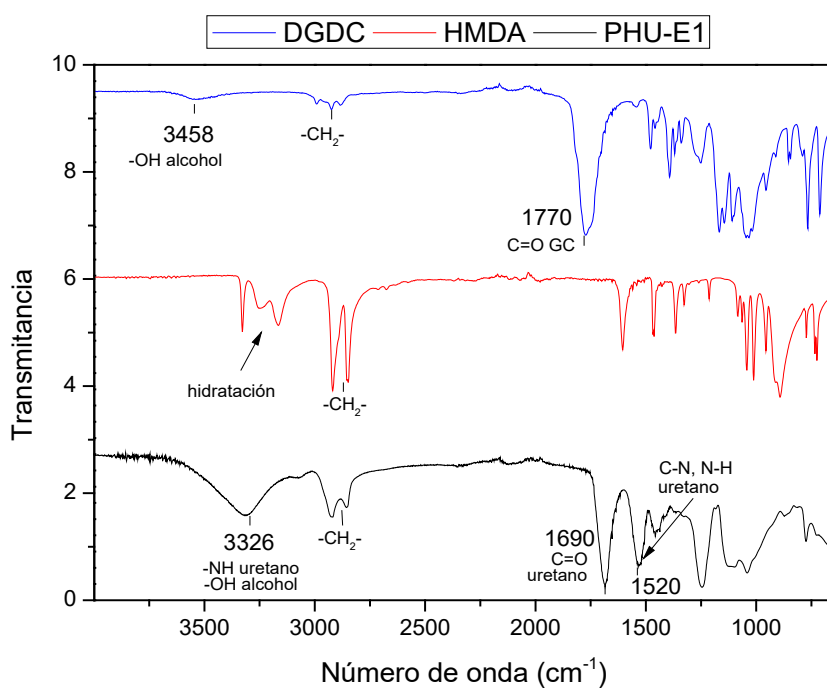


Figura 44. Espectros FTIR obtenidos para la molécula bicíclica **BC-E** (azul), HMDA (rojo) y **PHU-E1** (negro)

Se caracterizó el polímero **PHU-E1** mediante DSC. En el termograma mostrado en la Figura 45 se puede observar la transición térmica asociada a la T_g con un valor de 15 °C. Los valores de T_g obtenidos con los **PHU-A** y **PHU-S** sintetizados con moléculas bicíclicas con grupos éster se encontraban entre -11 °C y -24 °C. Con estos resultados, se puede decir, que es posible cambiar la

elasticidad del material cambiando el grupo éster por éter en la molécula bicíclica.

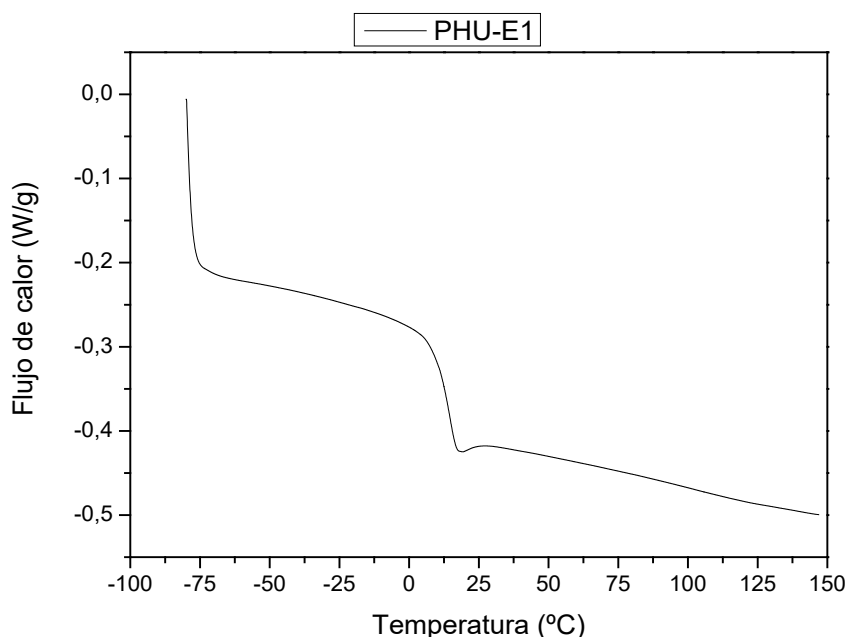


Figura 45. Termograma obtenido para la muestra **PHU-E1**

También se probó cambiar el diol en la estrategia de la obtención de un prepolímero de poliuretano bicíclico para sintetizar un polímero híbrido. Se eligió un policarbonato diol con una proporción diol:diisocianato 1:3. Para esta proporción sale un CSR de 42%. Se obtuvo el prepolímero **PR-38** con una viscosidad de 10000 cP suficiente para poder ser mezclado sin disolvente con la HMDA en el paso final de la síntesis. En los espectros FTIR mostrados en Figura 46 se aprecia la misma evolución que para los casos mostrados durante la tesis. La línea de color rojo indica la banda de absorción para el isocianato, presente en el espectro del IPDI y del prepolímero **PR-38**. Esta banda desaparece en el prepolímero bicíclico **BC-PR38**. La línea color verde señala la banda asociada al carbonilo del GC y también se observa su total desaparición en el polímero **HPU200-38-42**. Finalmente se muestra una línea de color azul para la banda asociada al carbonilo del grupo uretano, que coincide con el carbonilo del PCD. La caracterización por DSC mostrada en la Figura 47 muestra una T_{g1} a -36 °C y una T_{g2} a 47°C. Se compararon las propiedades de los polímeros híbridos **HPU200-38-42** y **HPU200-17-42** mediante DMA. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 48. Ambos materiales se diferencian en el

tipo de poliol. Mientras que el **HPU200-17-42** está formado por grupos éter, el **HPU200-38-42** está formado por un diol tipo policarbonato. Para un mismo CSR, se observa claramente el aumento de la rigidez del material en el módulo de almacenamiento. Un mayor valor en el módulo de almacenamiento indica que el material tiene un comportamiento más rígido. La forma de las curvas es totalmente distinta en ambos materiales. La curva de **HPU200-17-42** desciende casi desde el inicio, mientras que la de **HPU200-38-42** mantiene un plateau y desciende ya a temperaturas positivas.

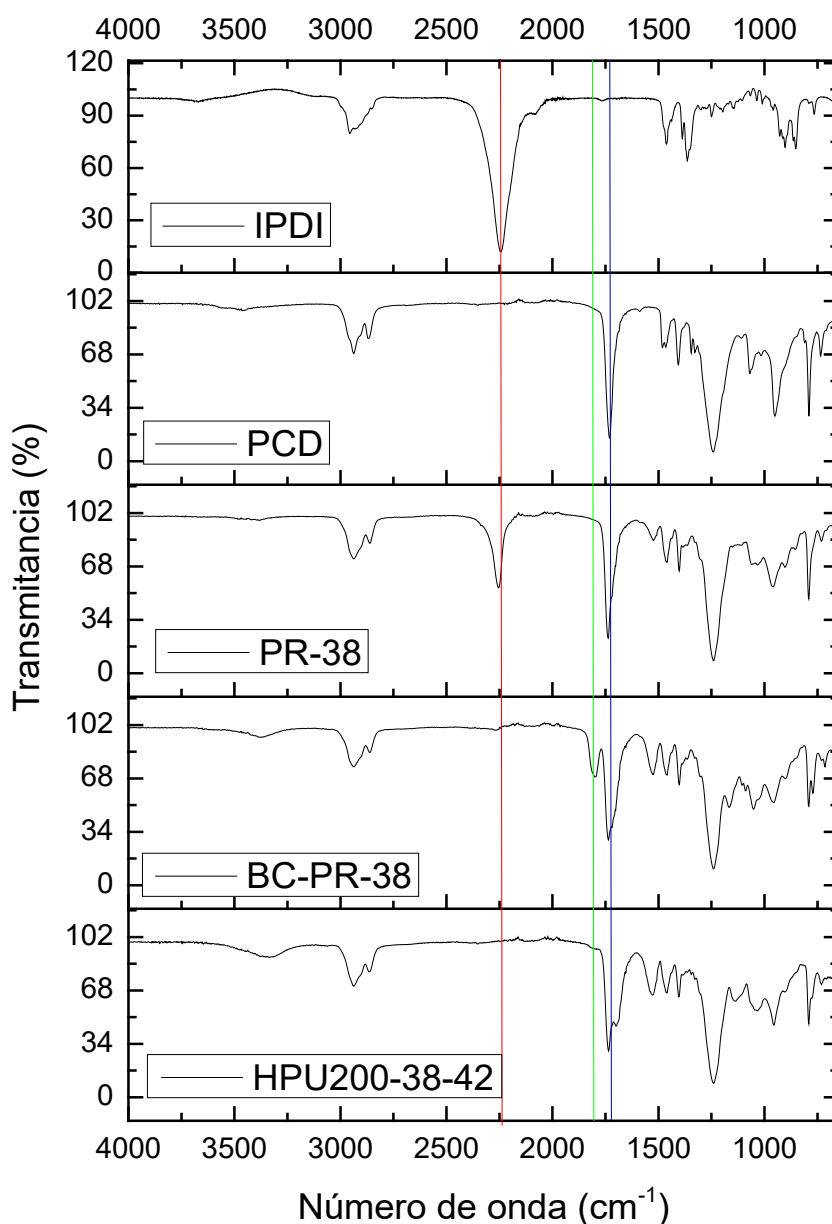


Figura 46. Espectros FTIR obtenidos (de arriba a abajo) para el diisocianato IPDI, macrodiol PCD, prepolímero PR-38, prepolímero bicíclico BC-PR38 y polímero híbrido HPU200-38-42. Se muestra una línea roja para la banda de isocianato, verde para la banda del carbonilo del carbonato cíclico y azul del carbonilo del grupo uretano

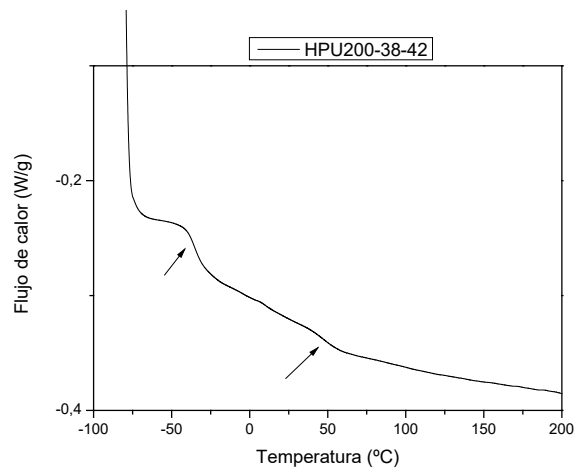


Figura 47. Termograma de DSC obtenido del polímero híbrido HPU200-38-42

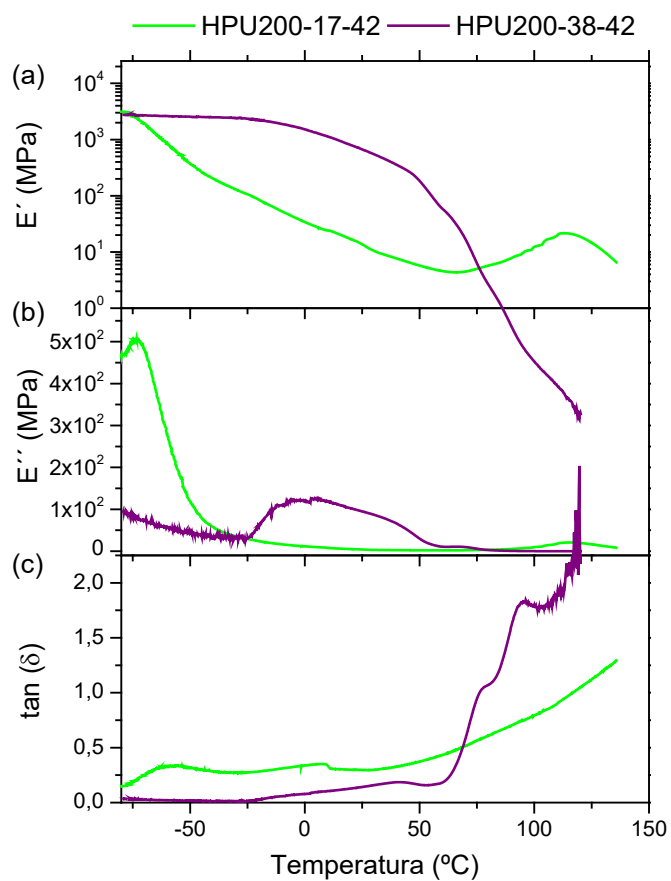


Figura 48. Análisis dinámico mecánico de las muestras de polímero híbrido del sistema PTMG200-IPDI en verde y PCD-IPDI en púrpura con CSR del 28%: a) módulo de almacenamiento E' , b) módulo de pérdidas, E'' y c) $\tan \delta$, en función de la temperatura

Es posible modificar el CSR cambiando la relación molar diol:diisocianato, así como el comportamiento rígido o flexible eligiendo el tipo de poliol. Por lo tanto, esta estrategia ofrece multitud de posibilidades al poder formular un prepolímero bicíclico en función de las propiedades térmicas y mecánicas que deseemos en el producto final.

6.1 Conclusiones

La síntesis de poliuretanos sin isocianatos se ha llevado a cabo mediante los precursores bicíclicos **BC-A** y **BC-S** y **PR7**. La reacción de aminólisis entre el precursor bicíclico y la diamina produce la apertura de cada carbonato cíclico y la formación de un uretano y un grupo hidroxilo. Esta clase de polímeros son llamados polihidroxiuretanos. Muchas de las formulaciones de poliuretano termoplástico elastómero están basadas en un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales todavía reactivos. De esta manera es el consumidor final el que termina la reacción de curado con un extendedor de cadena. Para esta clase de productos, se ha diseñado un nuevo tipo de prepolímero de poliuretano con base de PTMG200 e IPDI donde se han bloqueado los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol. Este precursor bicíclico está libre de isocianato y puede ser curado mediante una reacción final de aminólisis con el uso de HMDA como extendedor de cadena. Este tipo de material es un polímero híbrido de poliuretano/polihidroxiuretano.

Los PHU son ricos en grupos hidroxilo en comparación con una formulación convencional de poliuretano. Estos grupos –OH aumentan la densidad de interacciones por puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, lo cual le confiere buenas propiedades térmicas. Este aumento de enlaces intermoleculares también es responsable de parte de las limitaciones de la reacción. Esto se debe a que la movilidad de las cadenas poliméricas disminuye y se dificulta la conversión de los monómeros. Es posible disminuir la viscosidad mediante un aumento de la temperatura de reacción, pero esto hace que aumenten las reacciones laterales.

En este trabajo se ha realizado la síntesis de PHU a una temperatura de reacción de 100 °C sin el uso de disolventes ni catalizadores. Se utilizaron dos tipos de

diaminas, EDA y HMDA. El curado de los materiales se hizo a 150 °C durante 24 h y se caracterizaron después de una semana a temperatura ambiente. Se obtuvieron pesos moleculares promedio en masa más elevados cuando se usó HMDA. Una mayor distancia entre los grupos polares de la cadena polimérica favorece el grado de polimerización. El **PHU-A3** fue el polímero con mayor M_w de la serie con un valor de 25268 g mol⁻¹. El resto de los PHU tuvieron un M_w entre 12400 y 16500 g mol⁻¹. Los resultados de los M_w concuerdan con los resultados de FTIR, donde se vio que la banda a 1780 cm⁻¹ asociada al carbonilo del carbonato de glicerol desaparece casi por completo en el caso del **PHU-A3** mientras que en el resto de PHU todavía es visible un pico.

La caracterización térmica de los PHU se realizó mediante DSC y TGA. Los termogramas DSC de la serie de PHU mostraron que son amorfos y con una T_g negativa. Los polímeros **PHU-A3** y **PHU-A4** son estables térmicamente hasta los 200 °C. Los polímeros **PHU-S1** y **PHU-S2** empiezan a degradar a los 170 °C. Todos los PHU tienen residuo a los 700 °C.

Para la obtención de poliuretano híbrido se diseñó un estudio de cribado para averiguar qué variables son las que más afectan al M_w . Las variables de estudio fueron: el uso de IPDA o HMDA como diamina; la temperatura de reacción a 80 °C o 120 °C; uso de TBD como catalizador; y la concentración de Bi. Los efectos positivos estadísticamente significativos para un nivel de confianza del 95% fueron el uso de HMDA y una concentración del 0.1% de Bi.

La caracterización estructural del **HPU200-17** mediante FTIR mostró en primer lugar la ausencia de grupos isocianato en el precursor bicíclico **BC-PR7** y en segundo lugar la total desaparición de la banda asociada al grupo carbonilo del carbonato cíclico.

La caracterización térmica mediante DSC mostró la pérdida de cristalinidad del segmento flexible al pasar del **BC-PR7** al **HPU200-17**. También fue visible la T_{g1} a -74 °C y T_{g2} correspondiente al segmento rígido a 18 °C. Para evaluar la miscibilidad entre los segmentos flexible y rígido y como esto afecta a las propiedades térmicas y mecánicas se prepararon nuevas formulaciones. Al variar la relación molar entre el diol y el diisocianato, variamos el contenido en

segmento rígido del polímero. Se realizaron tres nuevas formulaciones con proporciones molares diol:diisocianato, 1:3, 1:4 y 1:5 y se compararon entre ellas.

Al comparar los termogramas DSC de los **BC-PR** con diferente CSR, se vio que al aumentar el CSR se reducía el valor de la T_{g1} y que los picos de cristalización fría y de fusión estaban presentes. Con estos resultados se concluyó que existía una separación de fases en los prepolímeros bicíclicos. Cuando se evaluaron los termogramas DSC de los polímeros híbridos se observó la desaparición de los picos de fusión y cristalización fría, unos valores similares para la T_{g1} y la aparición de la T_{g2} con un desplazamiento hacia temperaturas mayores a medida que aumentaba el CSR. Se concluyó que había una miscibilidad parcial de las fases.

En la caracterización por TGA se observó una mayor estabilidad para los sistemas con un 28% y un 42% en CSR. Se necesitó una mayor temperatura para la degradación del 50% de la masa para los sistemas con un 42% y un 40% en CSR y el polímero con un 55% en CSR necesitó alcanzar los 637 °C para la degradación del 99% de la masa.

La caracterización mecánica de los materiales se realizó mediante DMA y la máquina universal de ensayos. Las curvas de $\tan \delta$ confirmaron una miscibilidad de fases para los polímeros con CSR de 28% y 42% ya que solo se aprecia una banda a bajas temperaturas. Para las formulaciones con un CSR de 49% y 55% existe una separación de fases. A medida que aumentamos el CSR se favorece que se creen microdominios de segmento rígido segregados del segmento flexible y por eso se observan las transiciones a temperaturas más elevadas.

Los ensayos de las propiedades mecánicas mostraron que el polímero con más CSR posee una mayor resistencia al rasgado y muy poca deformación a la rotura. Los materiales con mayor deformación a la rotura y por lo tanto más elásticos fueron los formulados con un 42% y 49% en CSR con valores de 970% y 870% respectivamente. La representación de la fuerza máxima a la rotura y la deformación máxima en función del CSR pone de manifiesto que el material más equilibrado entre elasticidad y dureza es el **HP200-17-42** con una relación

molar diol:diisocianato 1:3. Para esta clase de materiales, con una formulación del 42% en CSR, existe una mezcla de fases entre el segmento flexible y rígido que favorece las propiedades elásticas del material.

7 Conclusiones generales

El poliuretano es uno de los polímeros más versátiles, presente en materiales y aplicaciones de todo tipo, desde biomedicina, automoción y construcción, hasta electrodomésticos, calzado y complementos de moda. El origen de su versatilidad es a la vez su punto débil: su composición. Mediante la reacción entre un alcohol y un isocianato se forma el grupo uretano que se repite a lo largo de la cadena polimérica. Cualquier molécula con grupos $-OH$ es susceptible de reaccionar con un isocianato, de ahí la gran versatilidad de este polímero. El isocianato es una sustancia muy reactiva, y de ahí su punto débil, es tóxica para el ser humano y para el medio ambiente.

Esta tesis se centra en la síntesis de polímeros de poliuretano a partir de precursores libres de isocianato. Los precursores libres de isocianato son moléculas con grupos carbonato cíclico terminales capaces de reaccionar con una amina para obtener así un polímero de polihidroxiuretano. Estos polímeros contienen el grupo uretano además de grupos $-OH$ capaces de formar uniones por puentes de hidrógeno inter e intramoleculares.

En una primera estrategia se sintetizaron moléculas bicíclicas a partir de carbonato de glicerol. Se dotó a las moléculas de grupos polares capaces de aumentar la nucleofilia del carbonato del anillo para mejorar la reacción de aminólisis. De esta primera estrategia se obtuvo moléculas bicíclicas con grupos éster, **BC-A**, y **BC-S**. Ambas moléculas se obtuvieron en forma de sólido cristalino puro y con un punto de fusión por debajo de los 100 °C.

En este punto, se hizo reaccionar la molécula **BC-A** y **BC-S** con una diamina. La reacción se llevó a cabo sin disolventes ni catalizadores y se eligieron la EDA y la HMDA, ambas lineales para mejorar la conversión. Se obtuvieron polímeros amorfos con valores de T_g entre -11 °C y -24 °C. El **PHU-A3** fue el polímero con mayor valor de M_w (25268 cm^{-1}). La caracterización por FTIR puso de manifiesto la limitación en la conversión de la reacción. Todos los PHU

presentaban restos de la banda asociada al carbonilo del carbonato de glicerol, aunque en menor medida para el **PHU-A3**. Es posible que uno de los factores esté en las reacciones laterales de la amina. Bien porque reacciona con el carbonato del grupo éster, o por la carbonatación con CO₂. El aumento de la viscosidad por puentes de hidrógeno también puede ser una de las causas, ya que se limitó la temperatura a 100 °C para evitar más reacciones laterales, y se evitó el uso de disolventes. Aun así, se consiguieron resultados similares a los publicados por otros grupos de investigación como los reportados en la introducción teórica.

En una segunda estrategia, se partió de prepolímeros de poliuretano para la obtención de precursores bicíclicos. Es una nueva ruta muy útil para los casos en los que el usuario final acaba el curado del prepolímero para la obtención del poliuretano final.

La primera etapa de esta estrategia consistió en la síntesis de prepolímeros de poliuretano con una relación molar diol:diisocianato 1:2. Se sintetizaron prepolímeros a partir de dioles tipo alquílico, éster y éter, y de dos diisocianatos, uno simétrico y aromático y otro asimétrico y alifático.

En una segunda etapa, se bloquearon los grupos isocianato terminales con carbonato de glicerol. La caracterización mediante FTIR confirmó la desaparición de la banda asociada al grupo isocianato a 2200 cm⁻¹. De todas las formulaciones sintetizadas se eligió el **BC-PR7**, compuesto por PTMG200 e IPDI. Esta formulación con una viscosidad de 14700 cP, una T_g de -84 °C y una T_f de 24 °C resultó la más adecuada para la reacción en masa con la diamina.

La última etapa consiste en la reacción entre precursor bicíclico libre de isocianato y el extendedor de cadena para su curado final. Se eligieron dos diaminas como extendedor de cadena. La IPDA con una estructura cíclica, alifática y asimétrica como el IPDI, y la HMDA lineal. También se evaluó el uso de TBD como catalizador de la reacción de aminólisis, el porcentaje de catalizador de bismuto presente en el prepolímero y la temperatura de reacción. Mediante un estudio de cribado se determinó que el uso de una diamina no lineal y asimétrica dificultaba la reacción de aminólisis y se consideró como factor

negativo en la mejora del peso molecular. El uso de TBD no tuvo influencia. Como factores positivos se determinaron el uso de HMDA y alta concentración de bismuto. A partir de los resultados de GPC se concluyó como protocolo de síntesis el uso de HMDA, una concentración de bismuto al 0.1% y una temperatura de 100 °C. El resultado de la reacción es un polímero híbrido compuesto por poliuretano y polihidroxiuretano, **HPU200-17**. Este polímero está compuesto por una parte flexible que proviene del PTMG200, y de una parte rígida compuesta por el IPDI, el carbonato de glicerol y la HMDA. Para la relación molar 1:2 utilizada se calculó un CSR de 28%. La interacción por puentes de hidrógeno entre los grupos polares del segmento rígido hace que para esta formulación exista una mezcla parcial entre las fases. Esto se comprobó mediante DSC. Se observó la desaparición de la cristalización y fusión del segmento flexible al pasar del **BC-PR7** al polímero híbrido, así como la aparición difusa de una T_{g2} asociada al segmento rígido. Para evaluar la influencia del segmento rígido en las propiedades del HPU, se sintetizaron 3 nuevas formulaciones con un CSR de 42%, 49% y 55%.

Los termogramas DSC mostraron que la T_{g2} aumentaba al aumentar el CSR, y parecía mucho más marcada la transición para la formulación con un 55% en CSR. La aparición de un pequeño pico de fusión a 22 °C en el polímero con 49% en CSR indica que a partir de esta formulación empieza a haber segregación de fases. Esto se corroboró con las curvas obtenidas mediante DMA, donde las dos últimas formulaciones, con mayor CSR tienen un segundo pico asociado a la T_{g2} que no aparece para las formulaciones con CSR de 28% y 42%.

La miscibilidad de fases confiere a los materiales una mayor resistencia térmica, como mostraron las temperaturas de degradación de las TGA. También se obtuvo la mayor deformación a la rotura para el polímero **HP200-17-42** como mostraron los ensayos mecánicos. Las formulaciones extremas, con un 28% y 55% en CSR mostraron los peores resultados de deformación máxima, aunque un mayor CSR confiere mayor resistencia al rasgado. El material más equilibrado fue el **HP200-17-42**.

En el momento de finalizar este trabajo, se empezaron a investigar nuevas formulaciones de PHU y HPU. Para evaluar la conversión de los compuestos bicíclicos sintetizados **BC-A** y **BC-U**, cuyos espectros FTIR mostraban restos de carbonilo cíclico que no había reaccionado, se probó una nueva molécula, DGC. Esta molécula, es mucho más pequeña que las anteriores y posee un grupo éter en lugar de los grupos éster susceptibles de ser atacados por la diamina. Los resultados preliminares mostraron una total conversión hacia los productos.

También se ha estudiado el cambio del macrodiol en la síntesis de precursores bicíclicos para la obtención de PHU. El PCD es un macrodiol usado en la industria del poliuretano para mejorar las prestaciones del polímero y es considerado como un material más técnico. Los resultados DMA mostraron que se puede obtener un polímero híbrido poliuretano/polihidroxietano con propiedades más rígidas en comparación con los sintetizados con PTMG200. Existe un amplio abanico de posibilidades con la variación de los macrodioles, de sus pesos moleculares y del CSR para producir nuevos materiales híbridos a partir de precursores bicíclicos libres de isocianato.

8 Perspectivas de futuro: síntesis de nanopartículas híbridas PHU/PS/PMM

A lo largo de la tesis se han mencionado la versatilidad de los polímeros de poliuretano. Una de las propiedades más importantes de los poliuretanos es su biocompatibilidad. Aunque el isocianato resulta una molécula muy tóxica y perjudicial, un poliuretano curado está libre de isocianatos. Los polímeros de poliuretano en forma de nanopartículas pueden ser usados en biomedicina, como por ejemplo para el encapsulamiento de medicamentos y su posterior liberación controlada. La funcionalización superficial de las nanopartículas es una estrategia utilizada para poder anclar todo tipo de moléculas.

La preparación de nanopartículas con grupos carbonato de glicerol en la superficie, permitiría que se anclaran a moléculas con grupos amino y formaría grupos hidroxietano.²¹¹ Para probar esta idea, se realizó una copolimerización en miniemulsión de nanopartículas de carbonato de glicerol con metilmetacrilato y poliestireno. Para ello, se añadió carbonato de glicerol a cloruro de metilmetacrilato, y se hizo copolimerizar con estireno. Las micrografías tomadas de TEM y SEM para las nanopartículas de poliestireno con carbonato cíclico en la superficie se muestran en la Figura 49. Las muestras observadas en SEM sufrían de una rápida degradación por el haz de electrones. Una vez añadido la EDA, se produce la apertura del carbonato cíclico y se forma hidroxietano. Estas nanopartículas son más estables al haz de electrones del SEM y permiten ver su morfología esférica. Las micrografías tomadas de TEM y SEM se muestran en la Figura 50.

Los compuestos de polihidroxietano, no solo son una alternativa a la obtención de poliuretano sin isocianato, también se pueden utilizar como método de anclaje con aminoácidos, e incluso se podría estudiar el anclaje de moléculas catalíticas.

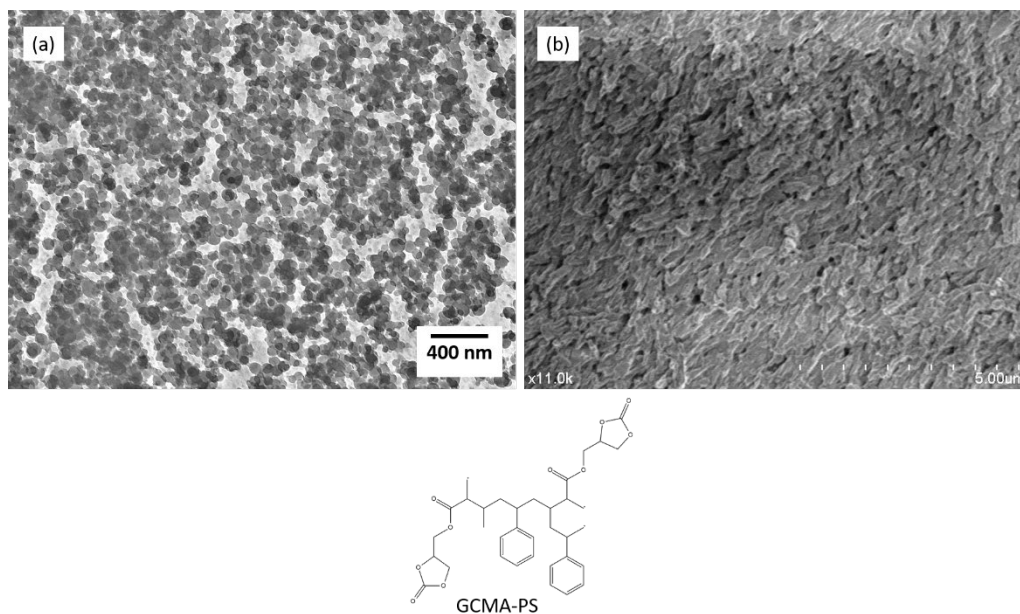


Figura 49. Micrografía de TEM (a) y de SEM (b) de las nanopartículas formadas por la copolimerización de estireno y GCMA

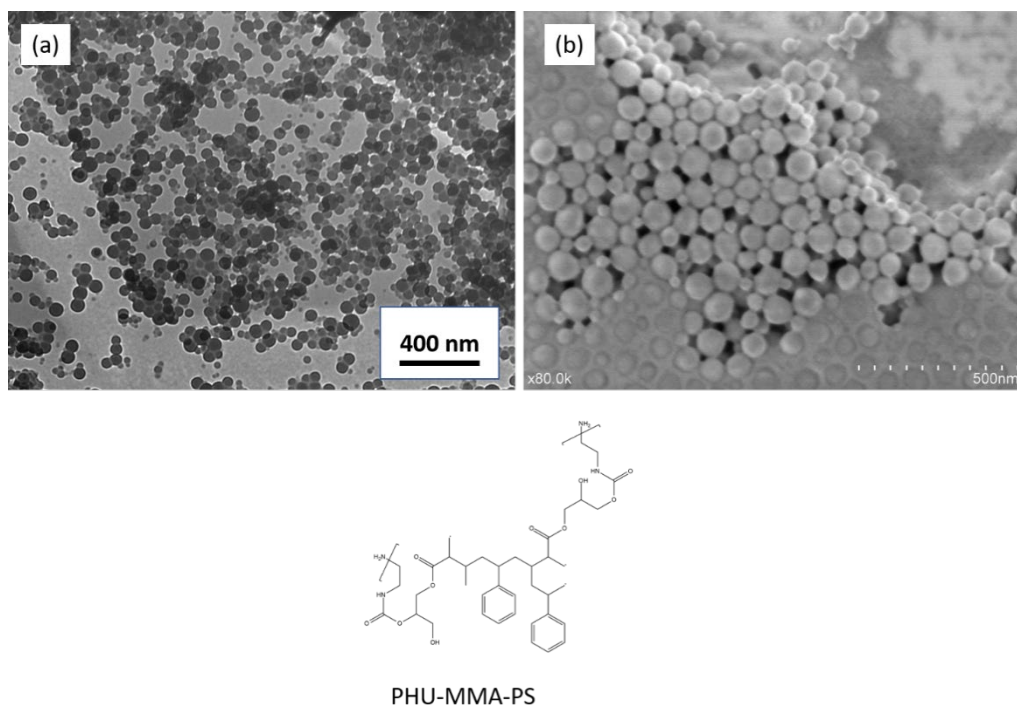


Figura 50. Micrografía de TEM (a) y de SEM (b) de las nanopartículas copolimerizadas **PHU-MMA-P**

Bibliografía

- (1) Kemoná, A.; Piotrowska, M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. *Polymers* **2020**, *12*, 1752.
- (2) Bello, A.; Xue, Y.; Gore, R.; Woskie, S.; Bello, D. Exposures and urinary biomonitoring of aliphatic isocyanates in construction metal structure coating. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2020**, *226*, 113495.
- (3) Bengtstrom, L.; Salden, M.; Stec, A. A. The role of isocyanates in fire toxicity. *Fire Sci. Rev.* **2016**, *5*, 1-23.
- (4) Bello, D.; Herrick, C. A.; Smith, T. J.; Woskie, S. R.; Streicher, R. P.; Cullen, M. R.; Liu, Y.; Redlich, C. A. Skin exposure to isocyanates: Reasons for concern. *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115*, 328-335.
- (5) Peters, J. M. Studies of isocyanate toxicity. *Proc. R. Soc. Med.* **1970**, *63*, 372-375.
- (6) Lepine, M.; Sleno, L.; Lesage, J.; Gagne, S. A validated UPLC-MS/MS method for the determination of aliphatic and aromatic isocyanate exposure in human urine. *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 753-762.
- (7) Bergkamp, L.: *The European Union REACH Regulation for Chemicals: Law and Practice*; OUP Oxford, 2013.
- (8) Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas (REACH). 2020.
- (9) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12407-12439.
- (10) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4110-4129.
- (11) Ecochard, Y.; Caillol, S. Hybrid polyhydroxyurethanes: How to overcome limitations and reach cutting edge properties? *Eur. Polym. J.* **2020**, *137*, 109915.

- (12) Vieville, C.; Yoo, J. W.; Pelet, S.; Mouloungui, Z. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 245-247.
- (13) Pradhan, G.; Chandra Sharma, Y. Studies on green synthesis of glycerol carbonate from waste cooking oil derived glycerol over an economically viable NiMgOx heterogeneous solid base catalyst. *J. Clean Prod.* **2020**, *264*, 121258.
- (14) Li, W.; Sreerangappa, R.; Estager, J.; Monbaliu, J.-C. M.; Debecker, D. P.; Luis, P. Application of pervaporation in the bio-production of glycerol carbonate. *Chem. Eng. Process.* **2018**, *132*, 127-136.
- (15) Ionescu, M.: *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology, 2005.
- (16) Hepburn, C.: *Polyurethane Elastomers*; Springer Netherlands, 1992.
- (17) Verlag, G. T.: *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. Vol. XI/1. Ed.: Eugene Müller. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1957. , 1958; Vol. 47.
- (18) Process for improving the light fastness of thread-forming synthetic linear high polymers, DE737943C, 1941.
- (19) Christ, R.E.; Hanford, W.E. Treatment of polyesters and product therefrom, US2333639A, 1940.
- (20) Rinke, H. Process for improving films made from polyurethans solutions, DE742723, 1940.
- (21) Thinius, K. Solvent and plasticizer for polyurethans DE738226C, 1940.
- (22) Calgua, E. Composite element comprising a polyurethane adhesion promoter, EP1516720, 2003.
- (23) Huang, M. W.; Waldman, B. A. Silane-endcapped moisture-curable polymer, its preparation for sealing compositions, US6197912, 1999.
- (24) Kamada, Y.; Yamaguchi, M. Surface protection film for flexible display, JPWO2020116334A1, 2019.
- (25) Macken, J. A. S.; Moureau, H. E. G.; Ramsdonck, S.; Vandeveldel, A. Process for making a flexible polyurethane foam for use as plant growth medium, in green roofs and green walls, WO2011042284A2, 2010.

- (26) Neumann, T.; Kammerer, B.; Wagner, K. Process for the production of a breathable multilayer artificial leather, DE102017109453A1, 2017.
- (27) Noda, T.; Shigenaka, N.; Fujimoto, Y. Heat-dissipating polyurethane compositions with good heat resistance and raw materials for them, JP2011001426A, 2009.
- (28) Ouyang, C.; Hu, S.; Wang, L.; Wang, C.; Liu, J.; Liu, S. Preparation method of polyurethane composite artificial blood vessel material and prepared artificial blood vessel and vascular patch, CN110101915A, 2019.
- (29) Rajagopalan, M. Golf balls comprising anionic polyurethane or polyurea ionomers and their manufacture, US6207784, 1998.
- (30) Ramanathan, L. S.; Sivaram, S. Preparation of polyurethane spherical particle with controlled size and shape, US6123988A, 1998.
- (31) Takei, Y.; Morisaki, A.; Fukuchi, T. Polyurethane resin composition containing polyisocyanates having isocyanurate groups and allophanate groups for electrical insulation, JPWO2013054659A1, 2012.
- (32) Tuinman, R.; Lee, T. B.; Fishback, T. L.; Reichel, C. J. Use of low unsaturated polyether polyols in high resilience slabstock foam applications, US6201035B1, 2000.
- (33) Uchida, T. Water-thinned polyurethanes prepared from cyclic carbonate-terminated prepolymers, JP2008291143A, 2007.
- (34) Yahagi, N.; Takeuchi, H.; Goto, O.; Hirata, T. Foamed polyurethane sheet for medical use and method for using the same JP2018015361.
- (35) Plastics the facts 2019. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications> (accessed 05/04/2020 2020).
- (36) Christenson, E. M.; Anderson, J. M.; Hiltner, A. Biodegradation mechanisms of polyurethane elastomers. *Corros. Eng., Sci. Technol.* **2007**, *42*, 312-323.
- (37) Zdrahala, R. J.; Zdrahala, I. J. Biomedical applications of polyurethanes: A review of past promises, present realities, and a vibrant future. *J. Biomater. Appl.* **1999**, *14*, 67-90.
- (38) Gunatillake, P. A.; Martin, D. J.; Meijs, G. F.; McCarthy, S. J.; Adhikari, R. Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical implants. *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 545-557.

- (39) Ahmed, N.; Kausar, A.; Muhammad, B. Advances in Shape Memory Polyurethanes and Composites: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2015**, *54*, 1410-1423.
- (40) Biggs, J.; Danielmeier, K.; Hitzbleck, J.; Krause, J.; Kridl, T.; Nowak, S.; Orselli, E.; Quan, X.; Schapeler, D.; Sutherland, W.; Wagner, J. Electroactive Polymers: Developments of and Perspectives for Dielectric Elastomers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9409-9421.
- (41) Gurunathan, T.; Rao, C. R. K.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N. Polyurethane conductive blends and composites: synthesis and applications perspective. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 67-80.
- (42) Liu, Y.; Lv, H.; Lan, X.; Leng, J.; Du, S. Review of electro-active shape-memory polymer composite. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2064-2068.
- (43) Mather, P. T.; Luo, X.; Rousseau, I. A. Shape memory polymer research. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 445-471.
- (44) Huang, W. M.; Yang, B.; Zhao, Y.; Ding, Z. Thermo-moisture responsive polyurethane shape-memory polymer and composites: a review. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3367-3381.
- (45) Wang, C.-S.; Kenney, D. J. Effect of Hard Segments on Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethanes. *J. Elastomers Plast.* **1995**, *27*, 182-199.
- (46) Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *78*, 323-331.
- (47) Bajsic, E. G.; Rek, V.; Agic, A. Thermal degradation of polyurethane elastomers: determination of kinetic parameters. *J. Elastomers Plast.* **2003**, *35*, 311-323.
- (48) Rosu, D.; Tudorachi, N.; Rosu, L. Investigations on the thermal stability of a MDI based polyurethane elastomer. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *89*, 152-158.
- (49) Sonnenschein, M. F.: *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; Wiley, 2021.
- (50) Brauman, S. K.; Mayorga, G. D.; Heller, J. Light stability and discoloration of segmented polyether urethanes. *Ann. Biomed. Eng.* **1981**, *9*, 45-58.

-
- (51) Aitken, R. R.; Jeffs, G. M. F. Thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic diisocyanates. Thermal transitions. *Polymer* **1977**, *18*, 197.
- (52) Orzechowski, A.; Kozakiewicz, J.; Bartkiewicz, K.; Blicharz, M.; Krowicka, I.; Lubczynska, E.; Igielska, B.; Wlazlo, A.; Lendzion, A. Filled pitch-polyurethane compositions for sealants, PL159583, 1989.
- (53) Sakai, K.; Suenaga, S. Fire-resistant polyurethane foams, JP53039397.
- (54) Sumi, H.; Kato, H.; Hotta, H. Binder for ceramic green tapes JP02307861A, 1989.
- (55) Watabe, S.; Yamazaki, H.; Matsushita, T. Polyurethane-based gravure ink compositions with good storage stability for front printing, JP2012012597A, 2011.
- (56) Polyurethanes for melt extrusion of threads, FR1474248A, 1966.
- (57) Beyers, C. P.; Diehl, H.; Dahmen, S.; Kriegisch, V.; Licht, U.; Meyer, A.; Yamamoto, M. Biologically disintegratable composite films containing polyurethane adhesives, WO2012013506A1, 2011.
- (58) Hara, K.; Yoshitake, T. Hydrophilic polyurethane composition, JP49000986.
- (59) Matsumoto, Y.; Kunii, N. Polyurethane adhesives JP62181375A, 1986.
- (60) Tsuda, T.; Furumiya, Y.; Hirai, K. Polyurethanes and their manufacture and polyesterdiol intermediates, JP03115418A, 1989.
- (61) Heischkel, Y.; Larbig, H.; Lebkuecher, W.; Schwalm, R.; Gruber, N. Radiocurable aqueous polyurethane dispersions for coatings WO2006089935.
- (62) Nakagawa, E.; Iwasaki, Y.; Takahara, M.; Sato, A. Thermoplastic polyurethane moldings with high abrasion resistance and good x-ray detectability, JP2013018834, 2006.
- (63) Zhang, Y.; Wu, M.; Liao, B.; Luo, M. PU decorative film surface treating agent and method for treating PU decorative film, CN103820015, 2014.
- (64) Eceiza, A.; Martin, M. D.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Gabilondo, N.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 297-306.

- (65) Gómez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent thermoplastic polyurethanes based on aliphatic diisocyanates and polycarbonate diol. *J. Elastomers Plast.* **2017**, *49*, 77-95.
- (66) He, J.; Wang, Y.; Yang, B. Method for preparing high-biocompatibility thermoplastic polyurethane, CN107033323A, 2017.
- (67) Li, S. Preparation of elastic polyurethane-polycarbonate coating, CN111234166A, 2020.
- (68) Oertel, G.; Abele, L.: *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*; Hanser, 1994.
- (69) Roh, E. K.; Oh, K. W.; Kim, S. H. Classification of synthetic polyurethane leather by mechanical properties according to consumers' preference for fashion items. *Fibers and Polymers* **2013**, *14*, 1731-1738.
- (70) Jiu, Y.; Luo, Y.; Ge, Z.; Wang, X.; Xiao, J. Synthesis and properties of IPDI-based TPU and HMDI-based TPU. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2011**, *27*, 19-22.
- (71) Nakamura, M.; Aoki, Y.; Enna, G.; Oguro, K.; Wada, H. Polyurethane damping material. *J. Elastomers Plast.* **2015**, *47*, 515-522.
- (72) Senichev, V. Y.; Makarova, M. A.; Volkova, E. R.; Savchuk, A. V.; Slobodinyuk, A. I. Analytical description of stress-strain dependence for segmented polyurethane ureas swollen in physically aggressive media. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2019**, *665*, 012011.
- (73) Zheng, M.-k.; Zhang, C.-c.; Li, B.-g. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane elastomers containing aromatic heterocycle. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* **2019**, *33*, 933-941.
- (74) Merenyi, S.: *REACH: Regulation (EC) No 1907/2006: Consolidated version (June 2012) with an introduction and future prospects regarding the area of Chemicals legislation*; GRIN Verlag, 2012; Vol. 2.
- (75) Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Leykin, A.; Birukova, O.; Potashnikova, R. Advances in the field of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *Chem. Chem. Technol.* **2013**, *7*, 79-87.
- (76) Blattmann, H.; Fleischer, M.; Baehr, M.; Muelhaupt, R. Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1238-1254.

- (77) Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym. Advan. Technol.* **2015**, *26*, 707-761.
- (78) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80-118.
- (79) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535-552.
- (80) Argyropoulos, J. N.; Bhattacharjee, D. Ambient temperature curable isocyanate-free compositions for preparing crosslinked polyurethanes.
- (81) Trout, D.; Esswein, E. J.; Hales, T.; Brown, K.; Solomon, G.; Miller, M. Exposures and health effects: an evaluation of workers at a sodium azide production plant. *American journal of industrial medicine* **1996**, *30*, 343-350.
- (82) More, A. S.; Gadenne, B.; Alfes, C.; Cramail, H. AB type polyaddition route to thermoplastic polyurethanes from fatty acid derivatives. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1594-1605.
- (83) Neumann, C. N. D.; Bulach, W. D.; Rehahn, M.; Klein, R. Water-Free Synthesis of Polyurethane Foams Using Highly Reactive Diisocyanates Derived from 5-Hydroxymethylfurfural. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1373-1378.
- (84) Ihata, O.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 717-719.
- (85) Kušan, J.; Keul, H.; Höcker, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetramethylene Urethane. *Macromolecules* **2001**, *34*, 389-395.
- (86) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. Ring-opening polymerization of cyclic urethanes and ring-closing depolymerization of the respective polyurethanes. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 373-382.
- (87) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Urethane: A Mechanistic Study. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1289-1297.

- (88) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. Polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene urethane; a disfavoured process. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 197-206.
- (89) Drechsel, E. K.; Groszos, S. J. Method of preparing a polyurethane.
- (90) Figovsky, O.; Leykin, A.; Shapovalov, L. Non-isocyanate polyurethanes - yesterday, today and tomorrow. *Altern. Energ. Ecol.* **2016**, 95-108.
- (91) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *393*, 289-292.
- (92) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: Basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane). *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, *39*, 162-168.
- (93) He, Y.; Keul, H.; Möller, M. Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and a six-membered ring carbonate. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71*, 175-186.
- (94) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition behavior of bis(five- and six-membered cyclic carbonate)s with diamine. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 860-867.
- (95) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 4091-4100.
- (96) Guzmán Agudelo, A. F.; Pérez-Sena, W. Y.; Kebir, N.; Salmi, T.; Ríos, L. A.; Leveneur, S. Influence of steric effects on the kinetics of cyclic-carbonate vegetable oils aminolysis. *Chem. Eng. Sci.* **2020**, *228*, 115954.
- (97) Yuen, A.; Bossion, A.; Gomez-Bengoa, E.; Ruiperez, F.; Isik, M.; Hedrick, J. L.; Mecerreyes, D.; Yang, Y. Y.; Sardon, H. Room temperature synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) using highly reactive N-substituted 8-membered cyclic carbonates. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2105-2111.
- (98) Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H. Cycloaddition of oxetane and carbon dioxide catalyzed by tetraphenylstibonium iodide. *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 1323-1324.

- (99) Darensbourg, D. J.; Moncada, A. I. Tuning the Selectivity of the Oxetane and CO₂ Coupling Process Catalyzed by (Salen)CrCl/n-Bu₄NX: Cyclic Carbonate Formation vs Aliphatic Polycarbonate Production. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5996-6003.
- (100) Reithofer, M. R.; Sum, Y. N.; Zhang, Y. Synthesis of cyclic carbonates with carbon dioxide and cesium carbonate. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2086-2090.
- (101) Carothers, W. H.; Natta, F. J. V. Studies on polymerization and ring formation. III. Glycol esters of carbonic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 314-326.
- (102) Pyo, S. H.; Persson, P.; Amin Mollaahmad, M.; Sørensen, K.; Lundmark, S.; Hatti-Kaul, R. Cyclic carbonates as monomers for phosgeneand isocyanate-free polyurethanes and polycarbonates. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 637-661.
- (103) Samuels, J. W. P.; Whelan, J. J. M.: Multiple cyclic carbonate polymers from erythritol dicarbonate, US2935494A, 1957.
- (104) Sun, J.; Liang, L.; Sun, J.; Jiang, Y.; Lin, K.; Xu, X.; Wang, R. Direct Synthetic Processes for Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂. *Catal. Surey Asia* **2011**, *15*, 49-54.
- (105) Ca, N. D.; Gabriele, B.; Ruffolo, G.; Veltri, L.; Zanetta, T.; Costa, M. Effective Guanidine-Catalyzed Synthesis of Carbonate and Carbamate Derivatives from Propargyl Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2011**, *353*, 133-146.
- (106) Pews, R. G. Synthesis of cyclic carbonates by a novel carbonate rearrangement. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 119a.
- (107) Xu, B.-H.; Wang, J.-Q.; Sun, J.; Huang, Y.; Zhang, J.-P.; Zhang, X.-P.; Zhang, S.-J. Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach. *Green Chem.* **2015**, *17*, 108-122.
- (108) Besse, V.; Foyer, G.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Access to nonisocyanate poly(thio)urethanes: A comparative study. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3284-3296.
- (109) Kihara, N.; Nakawaki, Y.; Endo, T. Preparation of 1,3-Oxathiolane-2-thiones by the Reaction of Oxirane and Carbon Disulfide. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 473-475.

- (110) Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13-30.
- (111) Ochoa-Gómez, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Ramírez-López, C.; Belsué, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. *Organic Process Research & Development* **2012**, *16*, 389-399.
- (112) Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E. P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.* **2013**, *15*, 283-306.
- (113) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 592-604.
- (114) Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17282-17292.
- (115) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Guerin, C.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3771-3792.
- (116) Mokhtari, C.; Malek, F. New bio-based polyhydroxyurethane material. *Mater. Today: Proc.* **2020**, *31*, S12.
- (117) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Synthesis of high-molecular-weight multifunctional glycerol polyhydroxyurethanes PHUs. *Molecules* **2016**, *21*, 1220/1221.
- (118) Annunziata, L.; Diallo, A. K.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. α,ω -Di(glycerol carbonate) telechelic polyesters and polyolefins as precursors to polyhydroxyurethanes: an isocyanate-free approach. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1947-1956.
- (119) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the

- reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3678-3685.
- (120) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535-552.
- (121) Klopsch, R.; Lanver, A.; Kaffee, A.; Ebel, K.; Yu, M.: Use of cyclic carbonates in epoxy resin compositions, US8741988B2, 2011.
- (122) Klopsch, R.; Yu, M.: Curing of epoxy resin compositions comprising cyclic carbonates using mixtures of amino hardeners, US20130079436A1, 2012.
- (123) Alaaeddine, A.; Boschet, F.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Synthesis and characterization of original alternated fluorinated copolymers bearing glycidyl carbonate side groups. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3303-3312.
- (124) Alaaeddine, A.; Couture, G.; Ameduri, B. An efficient method to synthesize vinyl ethers (VEs) that bear various halogenated or functional groups and their radical copolymerization with chlorotrifluoroethylene (CTFE) to yield functional poly(VE-alt-CTFE) alternated copolymers. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4335-4347.
- (125) Hamiye, R.; Alaaeddine, A.; Awada, M.; Campagne, B.; Caillol, S.; Guillaume, S. M.; Ameduri, B.; Carpentier, J.-F. From glycidyl carbonate to hydroxyurethane side-groups in alternating fluorinated copolymers. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5089-5099.
- (126) Kotanen, S.; Laaksonen, T.; Sarlin, E. Feasibility of polyamines and cyclic carbonate terminated prepolymers in polyurethane/polyhydroxyurethane synthesis. *Mater. Today Commun.* **2020**, *23*, 100863.
- (127) Lee, S. H.; Lee, D. S. Self-Healing and Rheological Properties of Polyhydroxyurethane Elastomers Based on Glycerol Carbonate Capped Prepolymers. *Macromol. Res.* **2019**, *27*, 460-469.
- (128) Leitsch, E. K.; Heath, W. H.; Torkelson, J. M. Polyurethane/polyhydroxyurethane hybrid polymers and their applications as adhesive bonding agents. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *64*, 1-8.

- (129) Jana, S.; Seayad, J.; Seayad, A. M.; Choong, P. S. A crosslinked polyhydroxyurethane and related methods of crosslinking, WO2019190408A1, 2019.
- (130) Poessel, B.; Muelhaupt, R.; Blattmann, H.; Schimpf, V. Isocyanate-free polyhydroxyurethane with oxidic aluminum oxidic nano-platelets, DE102017001365A1, 2017.
- (131) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6613-6618.
- (132) Carre, C.; Bonnet, L.; Averous, L. Original biobased nonisocyanate polyurethanes: solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behavior. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54018-54025.
- (133) Unverferth, M.; Kreye, O.; Prohammer, A.; Meier, M. A. R. Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of Dimethyl Carbamate Monomers with Diols. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1569-1574.
- (134) Golling, F. E.; Pires, R.; Hecking, A.; Weikard, J.; Richter, F.; Danielmeier, K.; Dijkstra, D. Polyurethanes for coatings and adhesives - chemistry and applications. *Polym. Int.* **2018**, *68*, 848-855 .
- (135) Bai, J.; Yang, H.-y.; Zhang, H.-l.; Zhang, L.-h. Study on the synthesis of prepolymers of one-component moisture-curing polyurethane sealant. *Huaxue Yu Nianhe* **2007**, *29*, 309-311.
- (136) Lambeth, R. H.; Mathew, S. M.; Baranoski, M. H.; Housman, K. J.; Tran, B.; Oyler, J. M. Nonisocyanate polyurethanes from six-membered cyclic carbonates: Catalysis and side reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, n/a.
- (137) David, D. J.; Staley, H. B.: *Analytical chemistry of the polyurethanes*; Wiley-Interscience, 1969.
- (138) Brocas, A.-L.; Cendejas, G.; Caillol, S.; Deffieux, A.; Carlotti, S. Controlled synthesis of polyepichlorohydrin with pendant cyclic carbonate functions for isocyanate-free polyurethane networks. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2677-2684.

- (139) Rannard, S. P.; Davis, N. J. Controlled Synthesis of Asymmetric Dialkyl and Cyclic Carbonates Using the Highly Selective Reactions of Imidazole Carboxylic Esters. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 933-936.
- (140) Sprott, K. T.; Corey, E. J. A New Cationic, Chiral Catalyst for Highly Enantioselective Diels–Alder Reactions. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2465-2467.
- (141) Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol-ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom. *Polymer Chem.* **2011**, *2*, 2661-2667.
- (142) Benyahya, S.; Habas, J.-P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. Structure-property relationships in polyhydroxyurethanes produced from terephthaloyl dicyclocarbonate with various polyamines. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1666-1674.
- (143) Carre, C.; Bonnet, L.; Averous, L. Original biobased nonisocyanate polyurethanes: solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Advances* **2014**, *4*, 54018-54025.
- (144) Helou, M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. Poly(carbonate-urethane): an isocyanate-free procedure from α,ω -di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylene carbonate)s. *Green Chem.* **2011**, *13*, 266-271.
- (145) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Synthesis of five and six-membered cyclic glycerilic carbonates bearing exocyclic urethane functions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 111-122.
- (146) Roice, M.; Subhashchandran, K. P.; Gean, A. V.; Franklin, J.; Rajasekharan Pillai, V. N. Synthesis and characterization of glycerol dimethacrylate cross-linked polymethyl methacrylate: a resin for solid phase peptide synthesis. *Polymer* **2003**, *44*, 911-922.
- (147) Vieville, C.; Yoo, J. W.; Pelet, S.; Mouloungui, Z. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catal. Lett.* **1999**, *56*, 245-247.
- (148) Wittlich, P.; Themann, A.; Vorlop, K.-D. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a newly isolated thermophilic strain. *Biotechnol. Lett.* **2001**, *23*, 463-466.

- (149) Zhou, C.-H.; Beltramini, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527-549.
- (150) Aroua, M. K.; Cognet, P. Editorial: From Glycerol to Value-Added Products. *Front Chem* **2020**, *8*, 69-69.
- (151) Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer* **2015**, *58*, A1-A36.
- (152) Cobas, C.; Seoane, F.; Vaz, E.; Bernstein, M. A.; Dominguez, S.; Pérez, M.; Sýkora, S. Automatic assignment of ¹H-NMR spectra of small molecules. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, *51*, 649-654.
- (153) Skrovanek, D. J.; Howe, S. E.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. Hydrogen bonding in polymers: infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1676-1683.
- (154) Utono, M.; Tanigawa, M. Polyhydroxyurethane resin composition for gas barrier coating agent and gas barrier film having improved mechanical and thermal properties, JP2019026799A, 2017.
- (155) Takahashi, K.; Kimura, S.; Tanigawa, M.; Utono, M.; Muto, M.; Minami, A. Polyhydroxyurethane urea resin with good flexibility and heat resistance and manufacturing method thereof, JP2018035284A, 2016.
- (156) Schimpf, V.; Muelhaupt, R.; Max, J. Semi-crystalline isocyanate-free polyhydroxyurethane with thermo-mechanical programming and switchable properties, EP3360913A1, 2017.
- (157) Lambeth, R. H.; Rizvi, A. Mechanical and adhesive properties of hybrid epoxy-polyhydroxyurethane network polymers. *Polymer* **2019**, *183*, 121881.
- (158) Kimura, K.; Tanigawa, M. Polyhydroxyurethane resin composition for golf ball cover material with good durability, scuff resistance and stain resistance, JP2018027247A, 2016.
- (159) Ke, J.; Li, X.; Jiang, S.; Wang, J.; Kang, M.; Li, Q.; Zhao, Y. Critical transition of epoxy resin from brittleness to toughness by incorporating CO₂-sourced cyclic carbonate. *J. CO₂ Util.* **2018**, *26*, 302--13.
- (160) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature:

- effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 592-604.
- (161) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen bonds prevent obtaining high molar mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44958.
- (162) Astarita, G.; Marrucci, G.; Gioia, F. The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.* **1964**, *19*, 95-103.
- (163) Clements, J. H. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 663-674.
- (164) Lamarzelle, O.; Durand, P.-L.; Wirotius, A.-L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1439-1451.
- (165) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: towards novel precursors for polyurethane synthesis. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2205-2213.
- (166) Doley, S.; Dolui, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. *Eur. Polym. J.* **2018**, *102*, 161-168.
- (167) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1-11.
- (168) Bourguignon, M.; Thomassin, J.-M.; Grignard, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Fast and Facile One-Pot One-Step Preparation of Nonisocyanate Polyurethane Hydrogels in Water at Room Temperature. *ACS Sus. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 12601-12610.
- (169) Gennen, S.; Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gilbert, B.; Vertruyen, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Polyhydroxyurethane hydrogels: Synthesis and characterizations. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 849-862.
- (170) Bossion, A.; Olazabal, I.; Aguirresarobe, R. H.; Marina, S.; Martín, J.; Irusta, L.; Taton, D.; Sardon, H. Synthesis of self-healable waterborne isocyanate-free poly(hydroxyurethane)-based supramolecular networks by ionic interactions. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2723-2733.

- (171) Bizet, B.; Grau, É.; Cramail, H.; Asua, J. M. Water-based non-isocyanate polyurethane-ureas (NIPUUs). *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3786-3799.
- (172) Rokicki, G.; Lazinski, R. Polyamines containing β -hydroxyurethane linkages as curing agents for epoxy resin. *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, *170*, 211-225.
- (173) Webster, D. C. Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 77-86.
- (174) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 3867-3875.
- (175) Diakoumakos, C. D.; Kotzev, D. L. Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins. *Macromol. Symp.* **2004**, *216*, 37-46.
- (176) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Aminolysis Reaction of Glycerol Carbonate in Organic and Hydroorganic Medium. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 1125-1133.
- (177) Besse, V.; Camara, F.; Mechin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1-11.
- (178) Ashton, P. R.; Calcagno, P.; Spencer, N.; Harris, K. D. M.; Philp, D. Using Polarization Effects to Alter Chemical Reactivity: A Simple Host Which Enhances Amine Nucleophilicity. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1365-1368.
- (179) Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Moeck, A.; Hedrick, J. L. First Example of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization: Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914-915.
- (180) Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155-174.
- (181) Dobrzynski, P.; Pastusiak, M.; Bero, M. Less toxic acetylacetonates as initiators of trimethylene carbonate and 2,2-dimethyltrimethylene carbonate ring opening polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1913-1922.
- (182) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.; Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. N-Heterocyclic

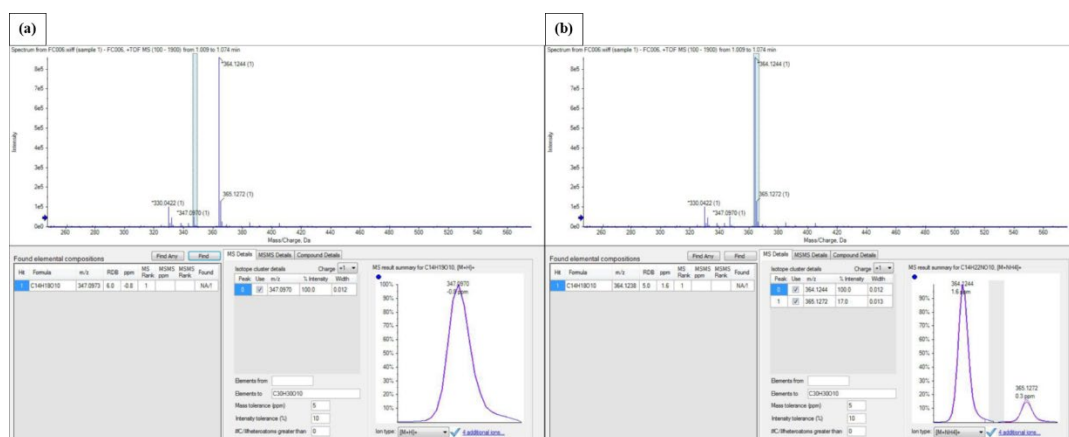
- carbenes: Effective organic catalysts for living polymerization. *Polymer* **2006**, *47*, 4018-4025.
- (183) Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. Organocatalysts for the Controlled "Immortal" Ring-Opening Polymerization of Six-Membered-Ring Cyclic Carbonates: a Metal-Free, Green Process. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 13805-13813.
- (184) Kieseewetter, M. K.; Shin, E. J.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093-2107.
- (185) Kobayashi, S.; Kikuchi, H.; Uyama, H. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of 1,3-dioxan-2-one. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 575-579.
- (186) Lambeth, R. H.; Henderson, T. J. Organocatalytic synthesis of (poly)hydroxyurethanes from cyclic carbonates and amines. *Polymer* **2013**, *54*, 5568-5573.
- (187) Lippert, K. M.; Hof, K.; Gerbig, D.; Ley, D.; Hausmann, H.; Guenther, S.; Schreiner, P. R. Hydrogen-Bonding Thiourea Organocatalysts: The Privileged 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Group. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5919-5927.
- (188) Lombardo, V. M.; Dhulst, E. A.; Leitsch, E. K.; Wilmot, N.; Heath, W. H.; Gies, A. P.; Miller, M. D.; Torkelson, J. M.; Scheidt, K. A. Cooperative Catalysis of Cyclic Carbonate Ring Opening: Application Towards Non-Isocyanate Polyurethane Materials. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 2791-2795.
- (189) Miao, Y.; Phuphuak, Y.; Rousseau, C.; Bousquet, T.; Mortreux, A.; Chirachanchai, S.; Zinck, P. Ring-opening polymerization of lactones using binaphthyl-diyl hydrogen phosphate as organocatalyst and resulting monosaccharide functionalization of polylactones. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2279-2287.
- (190) Murayama, M.; Sanda, F.; Endo, T. Anionic Ring-Opening Polymerization of a Cyclic Carbonate Having a Norbornene Structure with Amine Initiators. *Macromolecules* **1998**, *31*, 919-923.
- (191) Nederberg, F.; Lohmeijer, B. G. G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Choi, J.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring

- Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 153-160.
- (192) Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6419-6424.
- (193) Zhang, L.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Horn, H. W.; Rice, J. E.; Waymouth, R. M.; Wade, C. G.; Hedrick, J. L. Acyclic Guanidines as Organic Catalysts for Living Polymerization of Lactide. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1660-1664.
- (194) Blain, M.; Jean-Gerard, L.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Caillol, S.; Andrioletti, B. Rational investigations in the ring opening of cyclic carbonates by amines. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4286-4291.
- (195) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; Sardon, H. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(hydroxyurea-urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* **2018**, *51*, 5556-5566.
- (196) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12407-12439.
- (197) Benyahya, S.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Habas, J.-P. Optimization of the synthesis of polyhydroxyurethanes using dynamic rheometry. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 918-925.
- (198) Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, *10*, 1837-1844.
- (199) Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V. Anomalous depression of rubbery modulus through crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11*, 1361-1369.
- (200) Koberstein, J. T.; Leung, L. M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 2. Evaluation of microphase compositions. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6205-6213.
- (201) Hu, W.; Koberstein, J. T. The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 437-446.

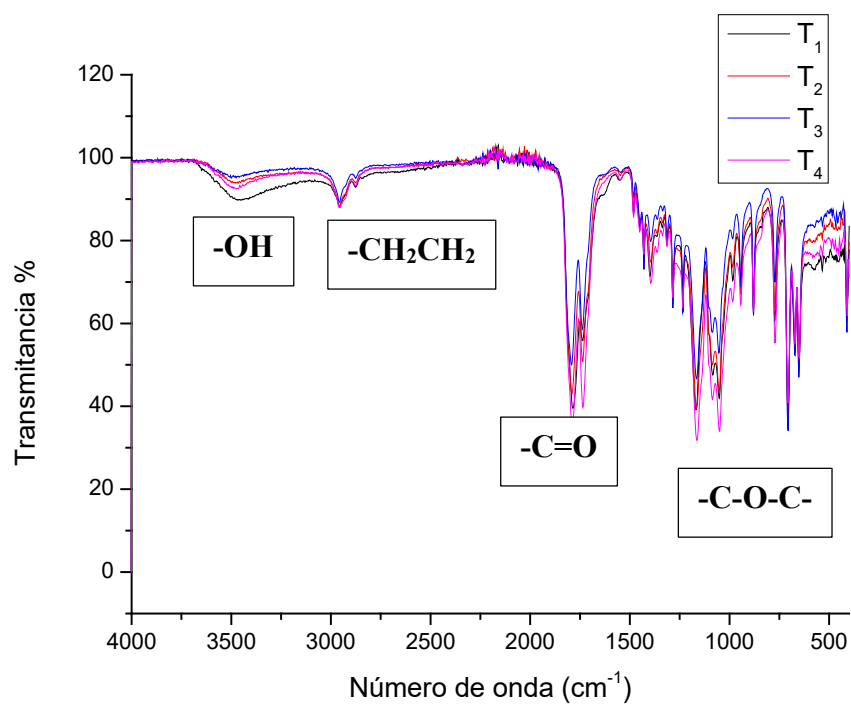
- (202) Van Bogart, J. W. C.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 65-95.
- (203) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S. New thermoplastic segmented polyurethanes with hard segments derived from 4,4R diphenylmethane diisocyanate and methylenebis(1,4 phenylenemethylenethio)dialcanols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 331-346.
- (204) Martin, D. J.; Meijs, G. F.; Renwick, G. M.; Mccarthy, S. J.; Gunatillake, P. A. The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1377-1386.
- (205) Martin, D. J.; Meijs, G. F.; Renwick, G. M.; Gunatillake, P. A.; Mccarthy, S. J. Effect of soft-segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 557-571.
- (206) Gallu, R.; Méchin, F.; Dalmas, F.; Gérard, J.-F.; Perrin, R.; Loup, F. On the use of solubility parameters to investigate phase separation-morphology-mechanical behavior relationships of TPU. *Polymer* **2020**, *207*, 122882.
- (207) Speckhard, T. A.; Cooper, S. L. Ultimate Tensile Properties of Segmented Polyurethane Elastomers: Factors Leading to Reduced Properties for Polyurethanes Based on Nonpolar Soft Segments. *Rubber Chem. Technol.* **1986**, *59*, 405-431.
- (208) Benyahya, S.; Habas, J.-P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. Structure-property relationships in polyhydroxyurethanes produced from terephthaloyl dicyclocarbonate with various polyamines. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1666-1674.
- (209) Chen, W.-P.; Frisch, K. C.; Kenney, D. J.; Wong, S.-W.; Moore, R. Effect of Soft Segment Molecular Weight and 3-Methyl Side Group on Microstructural Separation in Polyurethane Elastomers. *J. Macromol. Sci., Pt. A* **1992**, *29*, 567-587.
- (210) Son, T. W.; Lee, D. W.; Lim, S. K. Thermal and Phase Behavior of Polyurethane Based on Chain Extender, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane. *Polym. J.* **1999**, *31*, 563-568.

- (211) Yadav, N.; Seidi, F.; Del Gobbo, S.; D'Elia, V.; Crespy, D. Versatile functionalization of polymer nanoparticles with carbonate groups via hydroxyurethane linkages. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3571-3584.

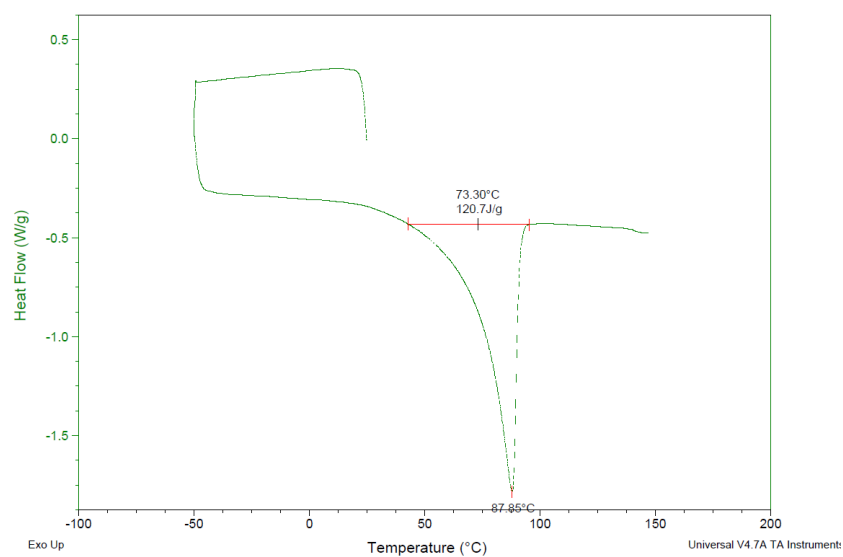
Anexos



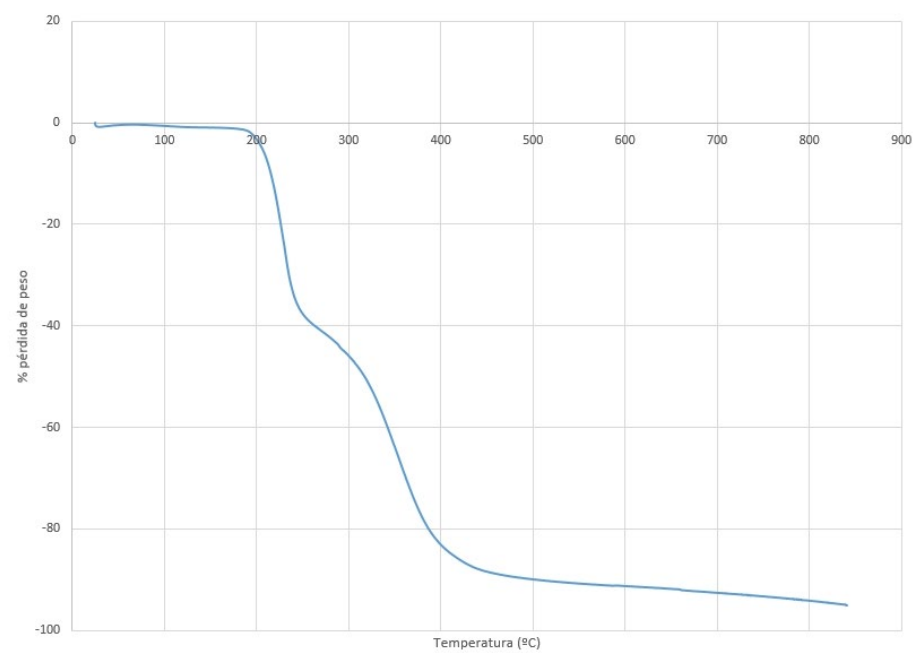
A1. Espectros ESI/APCI-TOF del compuesto bicíclico **BC-A**. (a) $[M + H]^+$, (b) $[M + NH_4]^+$.



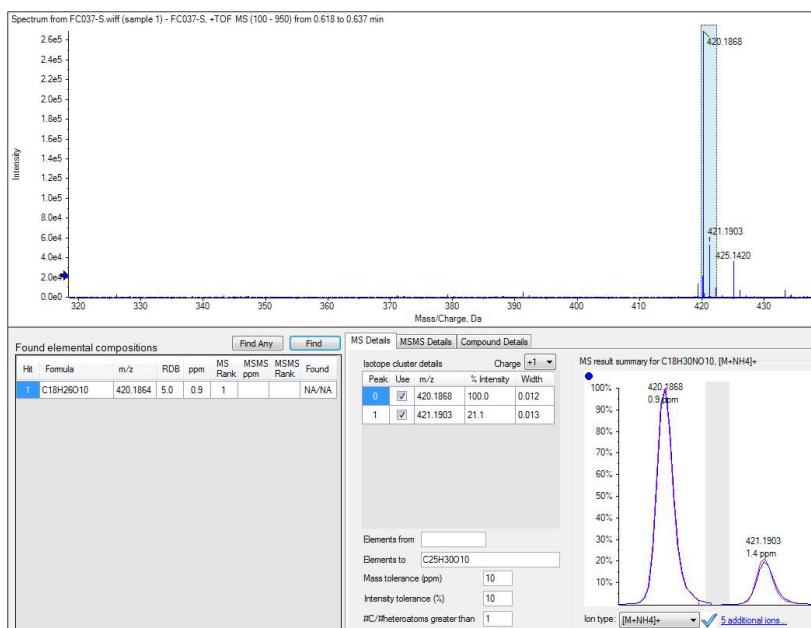
A2. Espectro FTIR con la técnica ATR-FTIR de para la síntesis **BC-A** a diferentes tiempos de reacción



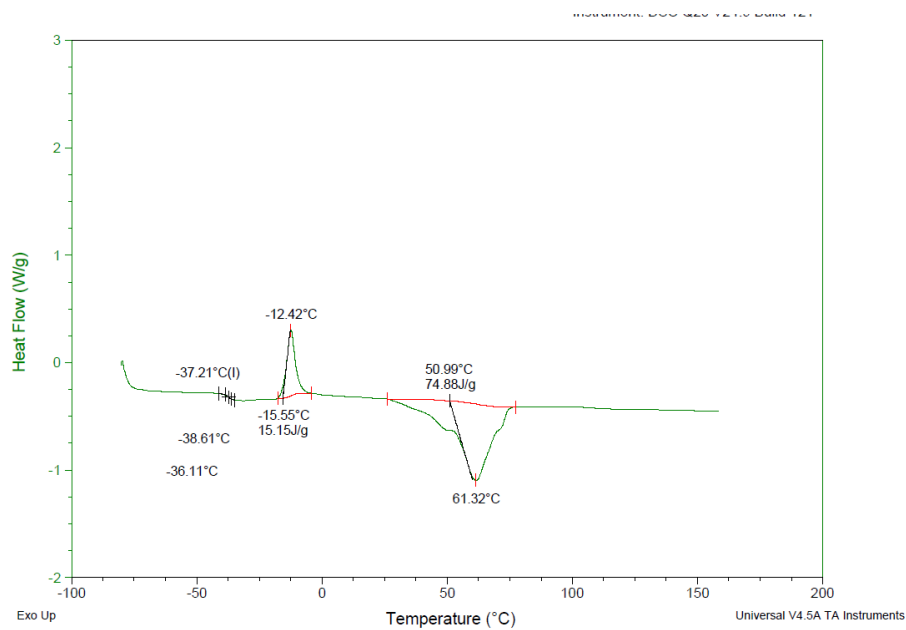
A3. Termograma DSC del compuesto bicíclico **BC-A**



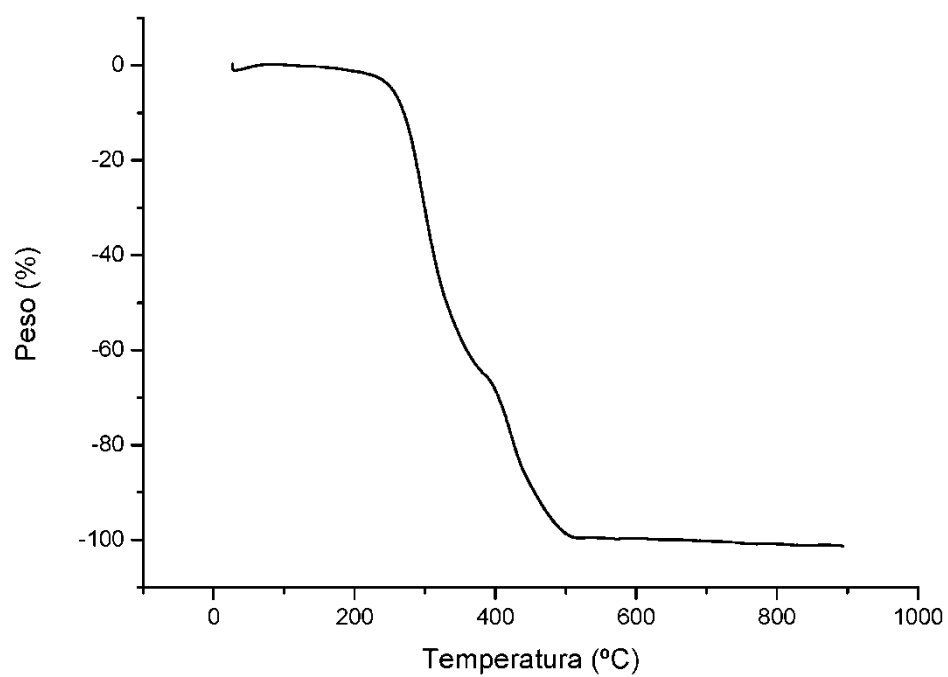
A4. Termograma TGA obtenido del compuesto bicíclico **BC-A**



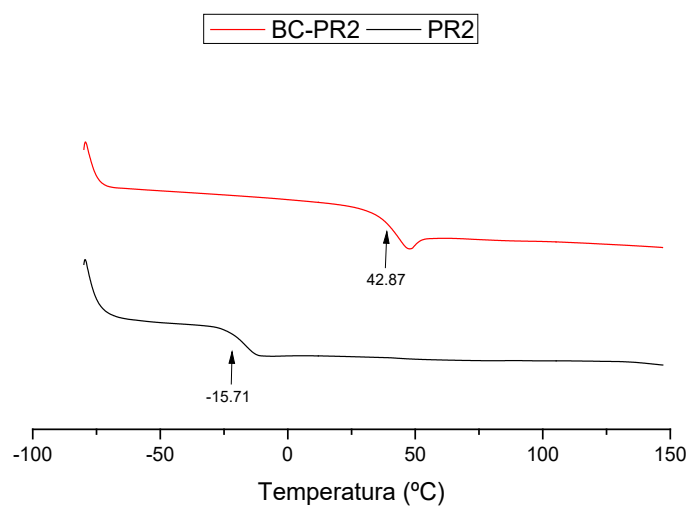
A5. Espectro ESI/APCI-TOF del compuesto bicíclico BC-S.



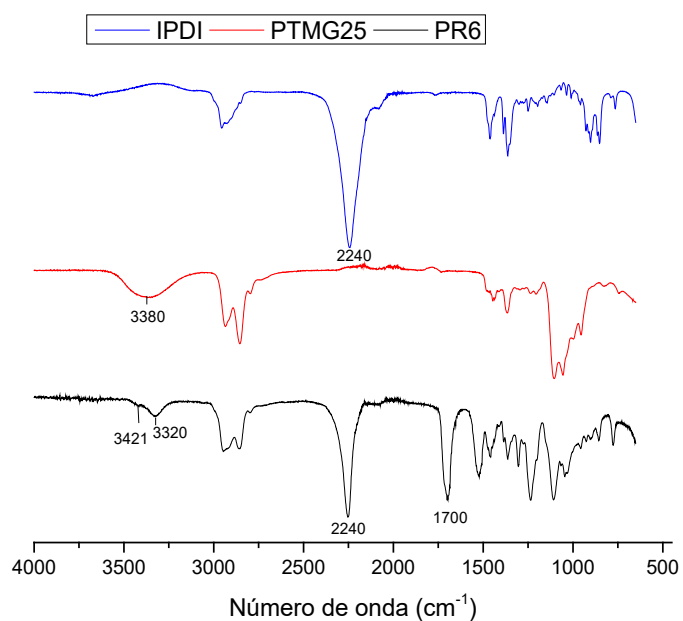
A6. Termograma obtenido del compuesto bicíclico BC-S



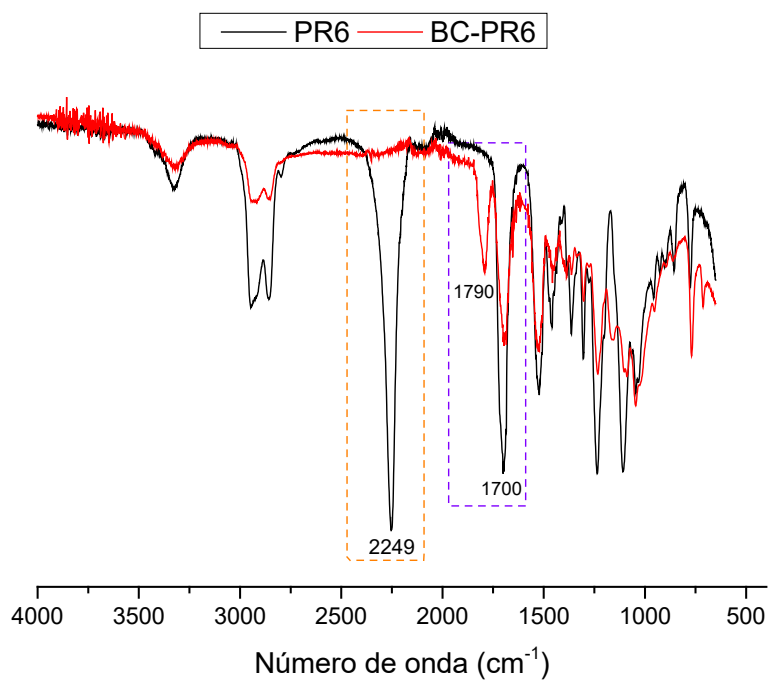
A7. Termograma TGA del compuesto bicíclico **BC-S**



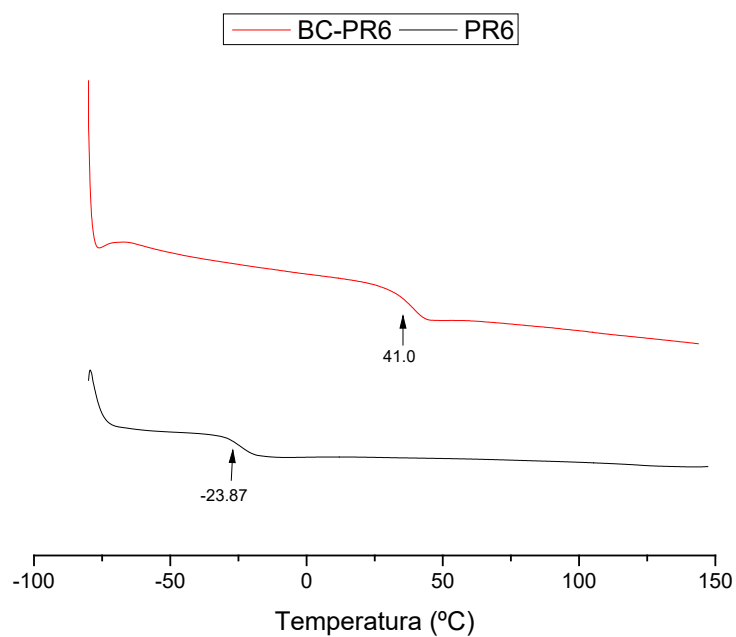
A8. Termograma del prepolímero **PR2** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR2** (rojo)



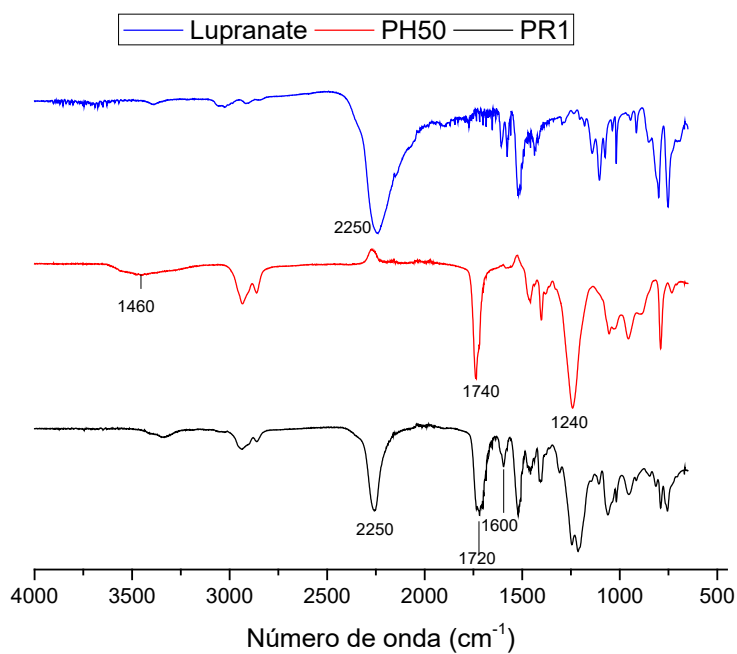
A9. Espectro FTIR del IPDI (azul), PTMG25 (rojo) y prepolímero **PR6** (negro)



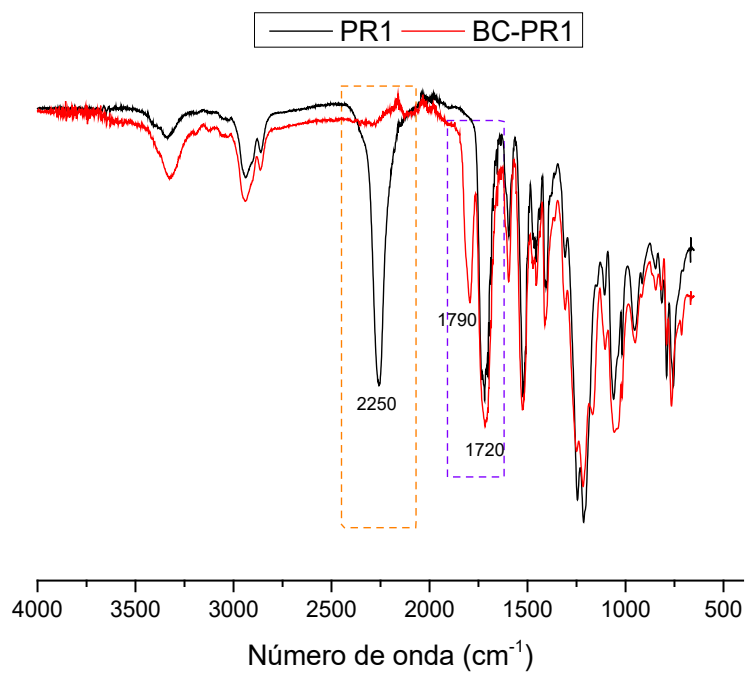
A10. Espectro FTIR prepolímero **PR6** (negro) y prepolímero capado **BC-PR6** (rojo)



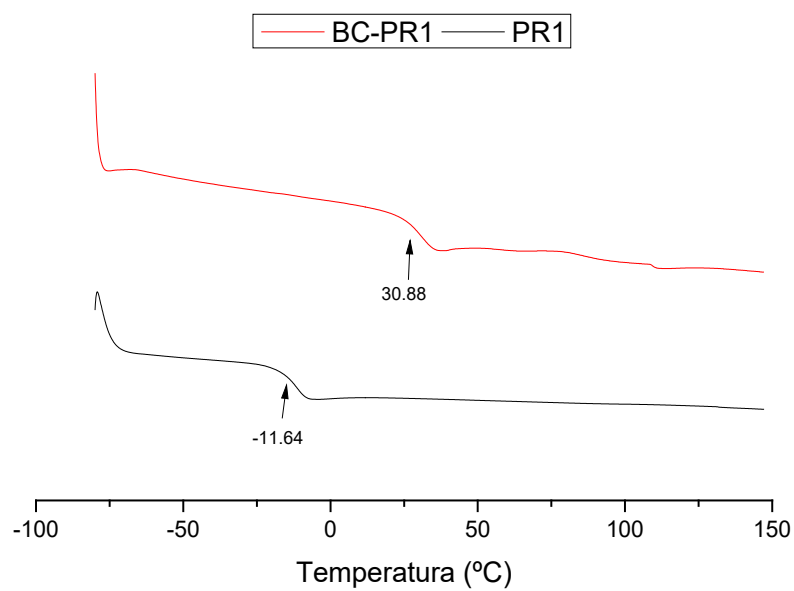
A11. Termograma del prepolímero **PR6** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR6** (rojo)



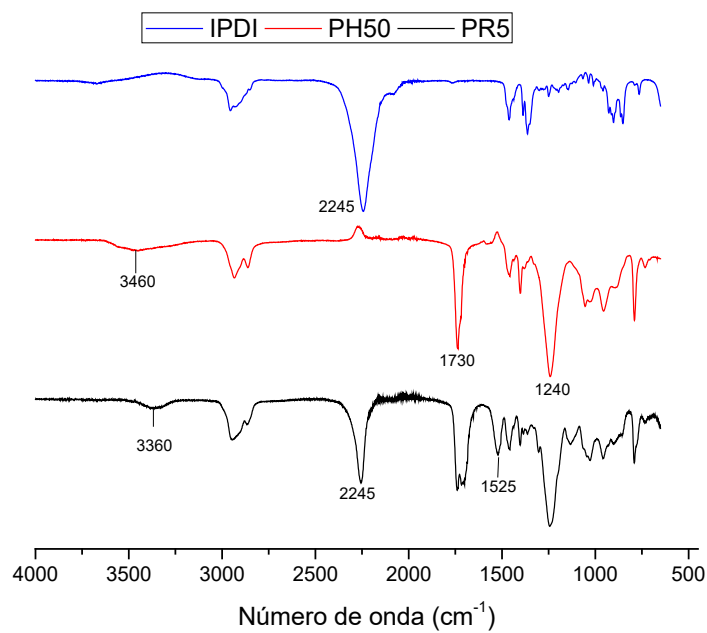
A12. Espectro FTIR del Lupranate (azul), PH50 (rojo) y prepolímero **PR1** (negro)



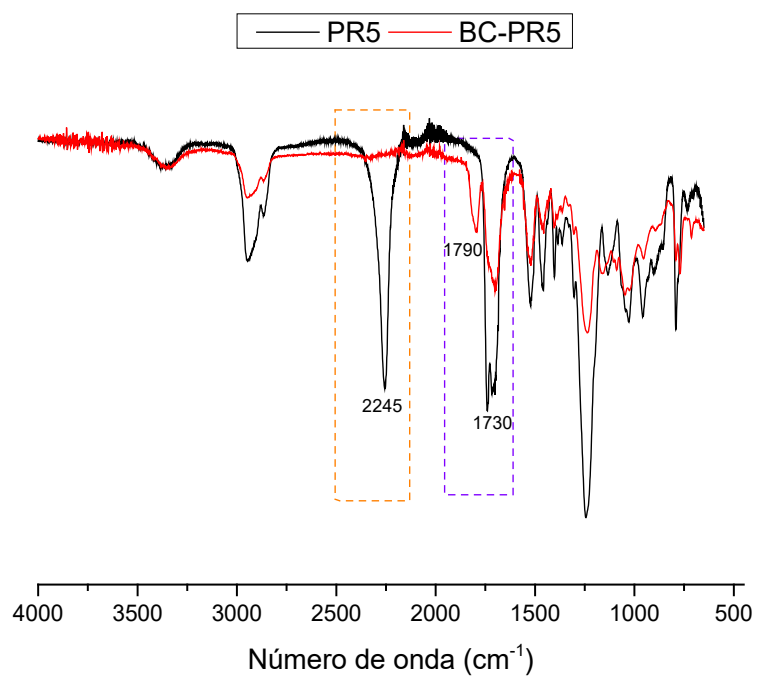
A13 Espectro FTIR prepolímero **PR1** (negro) y prepolímero capado **BC-PR1** (rojo)



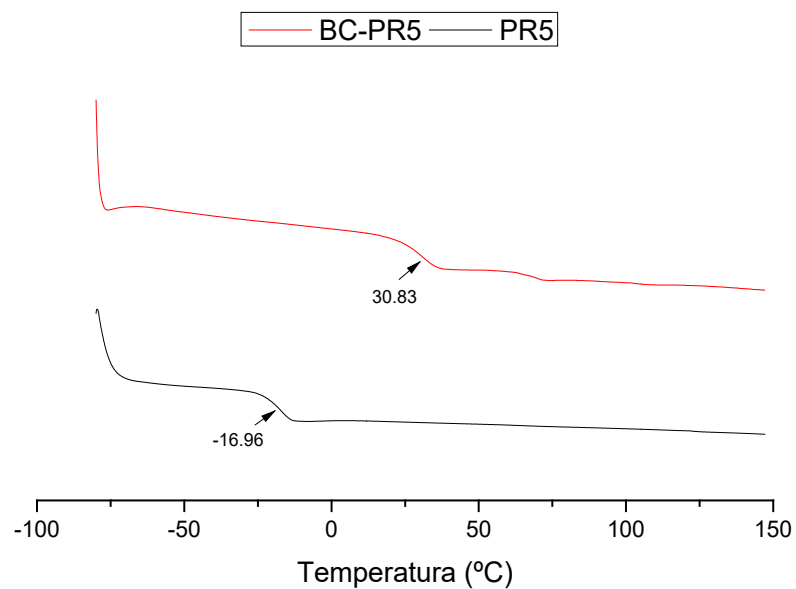
A14. Termograma del prepolímero **PR1** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR1** (rojo)



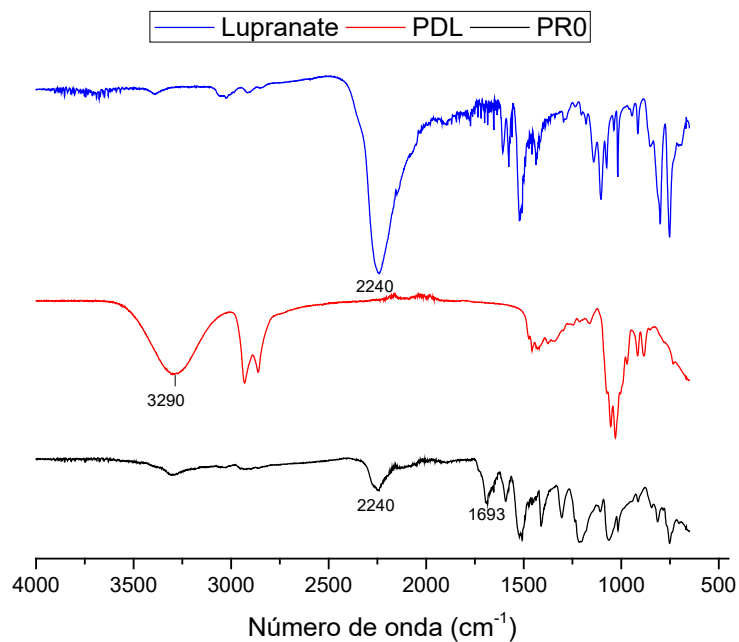
A15. Espectro FTIR del IPDI (azul), PH50 (rojo) y prepólímero **PR5** (negro)



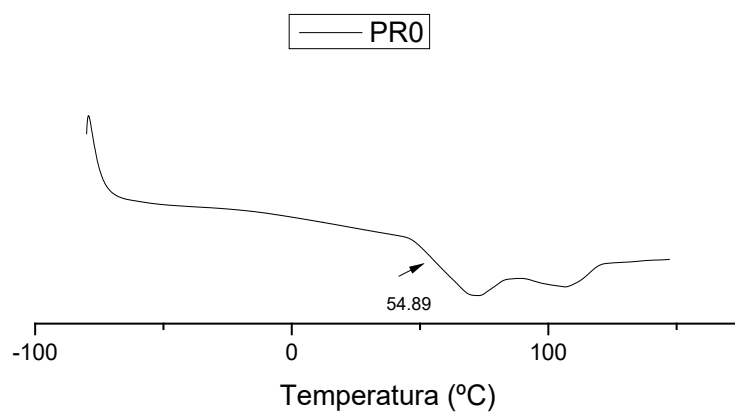
A16. Espectro FTIR prepólímero **PR5** (negro) y prepólímero capado **BC-PR5** (rojo)



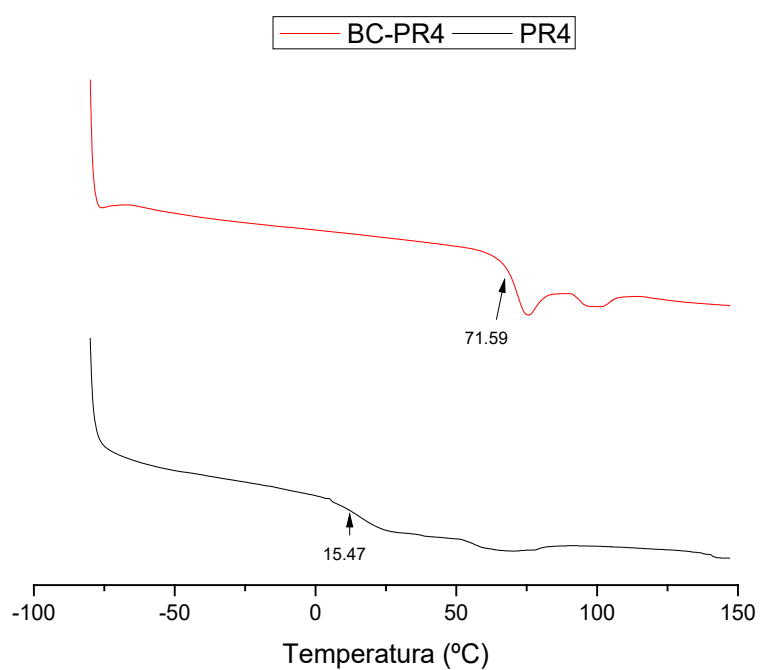
A17. Termograma del prepolímero **PR5** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR5** (rojo)



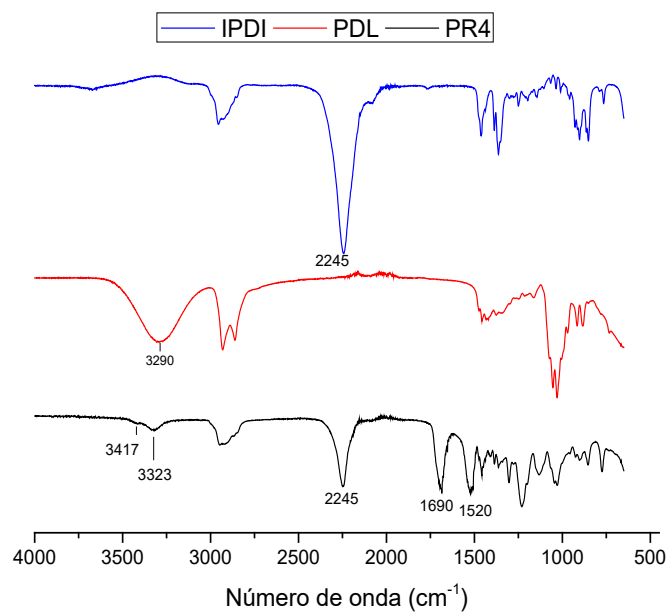
A18. Espectro FTIR del Lupranate (azul), PDL (rojo) y prepolímero **PR0** (negro)



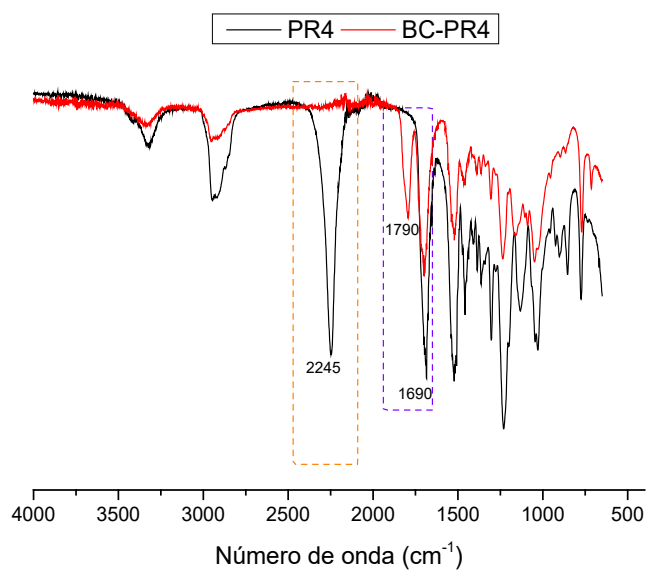
A19. Termograma correspondiente al prepolímero **PR0**



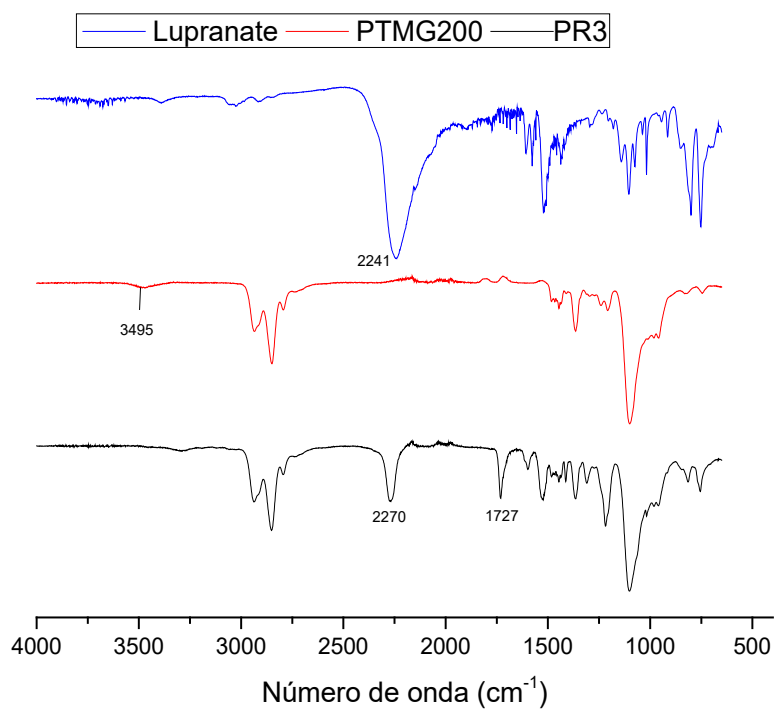
A20. Termograma del prepolímero **PR4** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR4** (rojo)



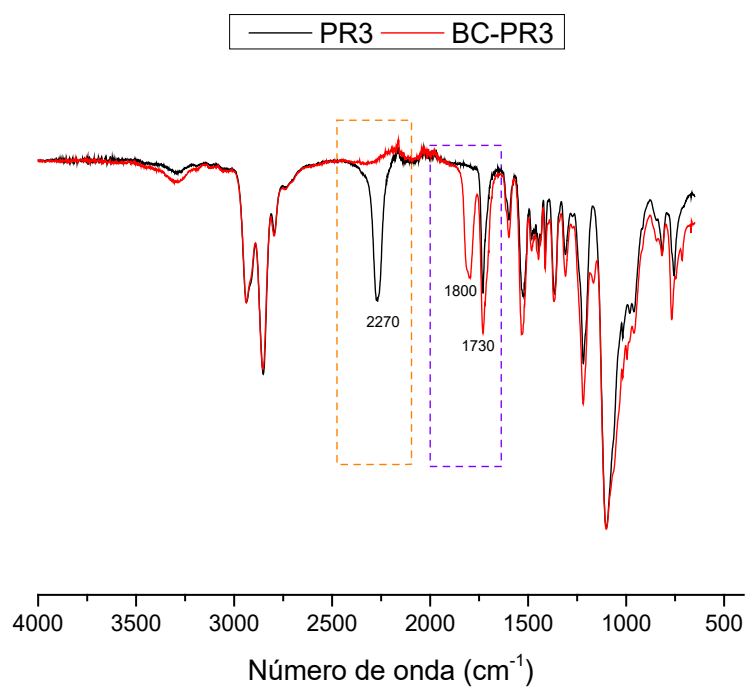
A21. Espectro FTIR del IPDI (azul), PDL (rojo) y prepolímero **PR4** (negro)



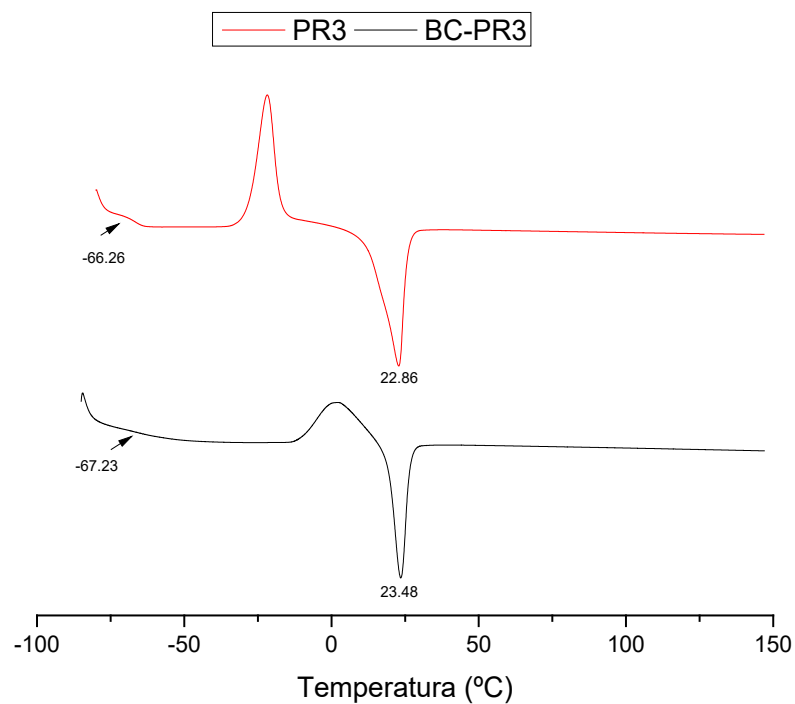
A22. Espectro FTIR prepolímero **PR4** (negro) y prepolímero capado **BC-PR4** (rojo)



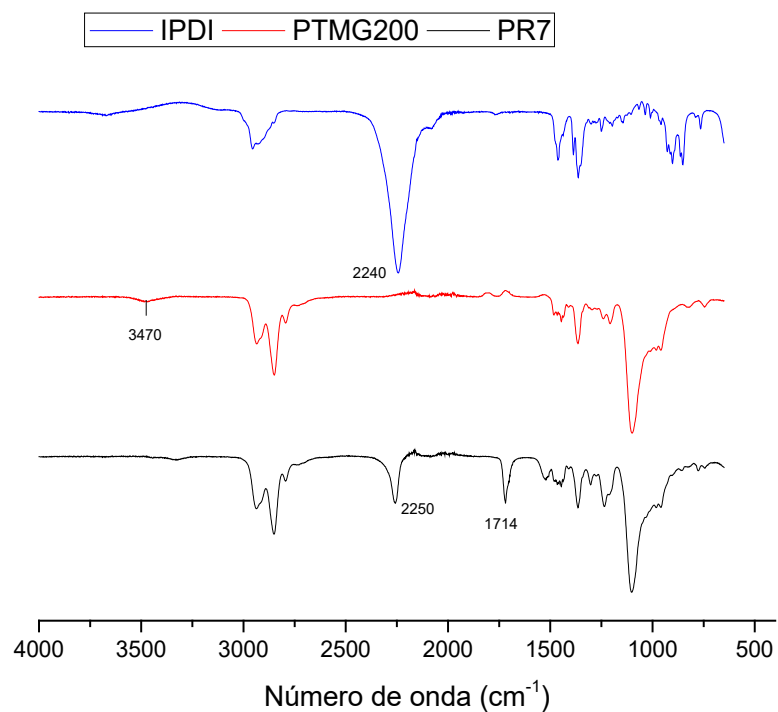
A23. Espectro FTIR del Lupranate (azul), PTMG200 (rojo) y prepolímero **PR3** (negro)



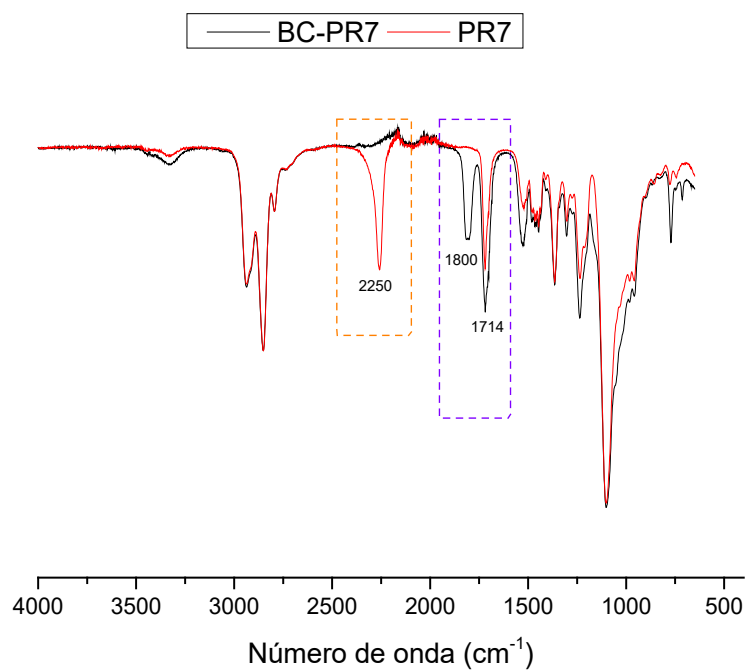
A24. Espectro FTIR prepolímero **PR3** (negro) y prepolímero bicíclico **BC-PR3** (rojo)



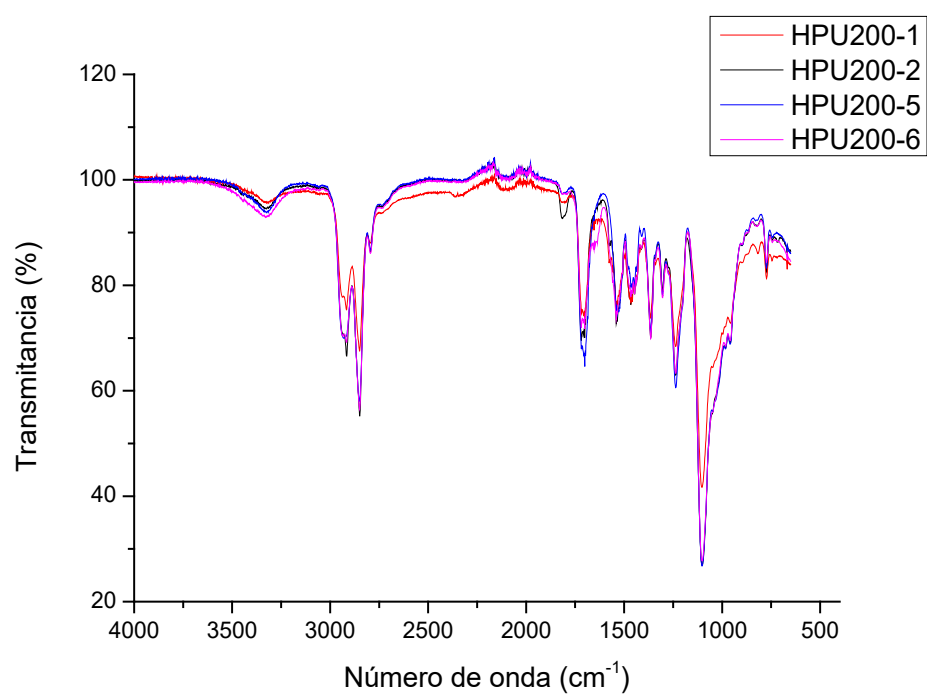
A25. Termograma del prepolímero **PR3** (negro) y del prepolímero capado **BC-PR3** (rojo)



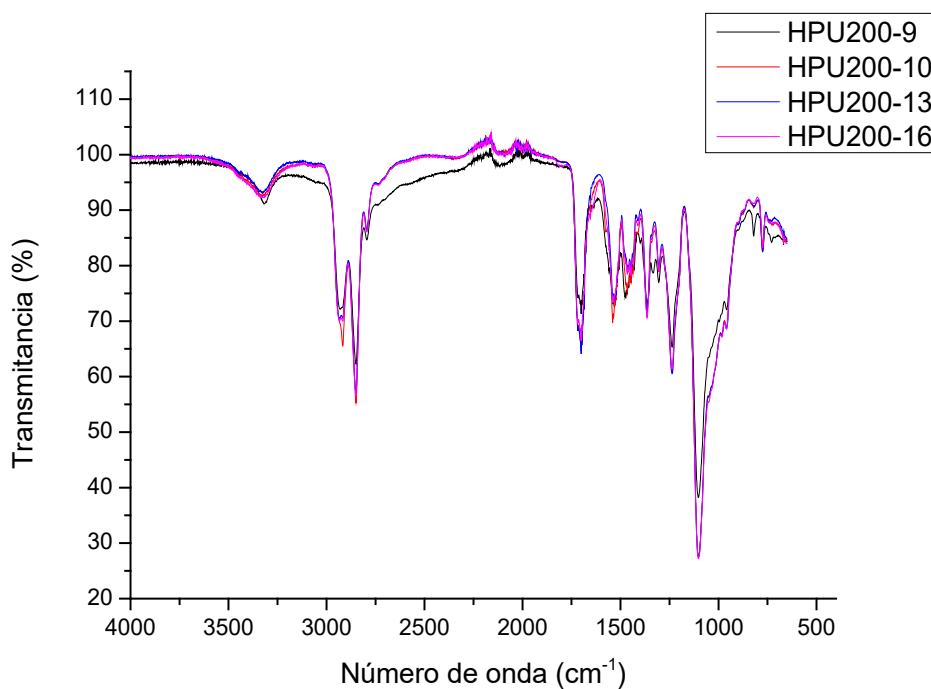
A26. Espectro FTIR del IPDI (azul), PTMG200 (rojo) y prepolímero **PR7** (negro)



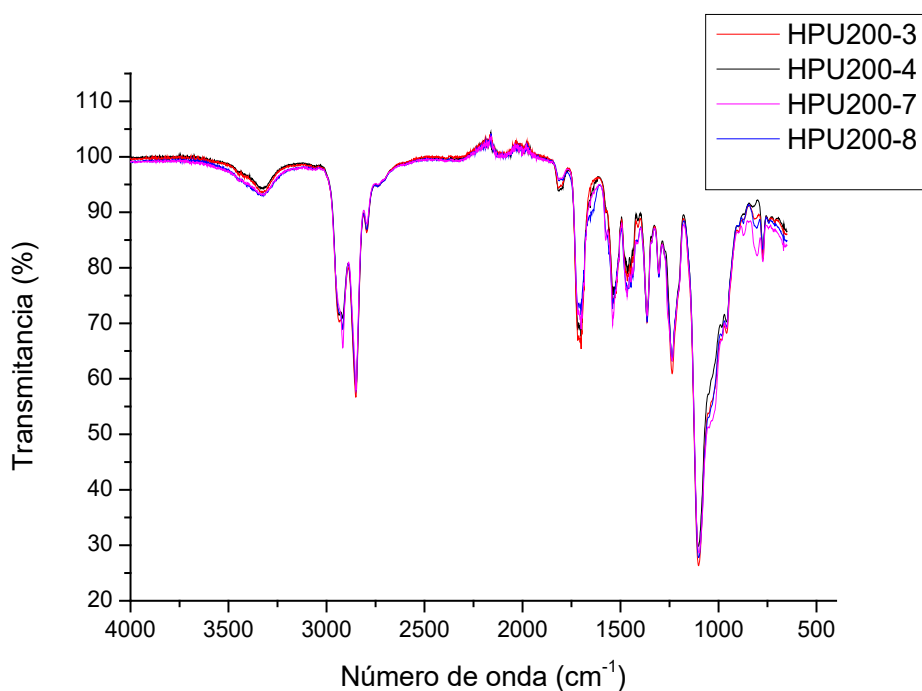
A27. Termograma del prepolímero **PR7** (rojo) y del prepolímero capado **BC-PR7**



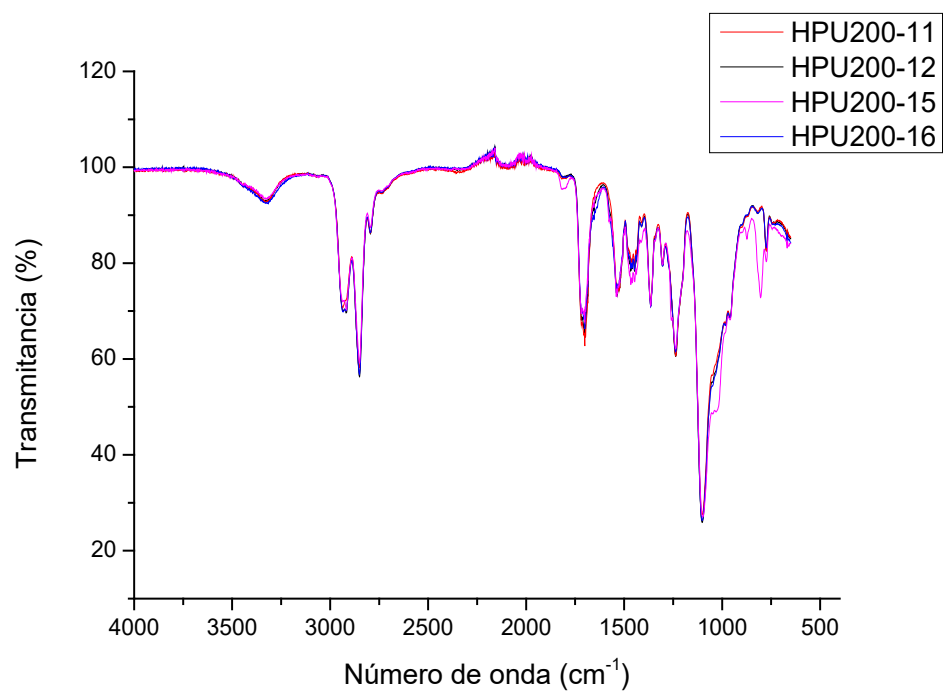
A28. Espectros FTIR obtenidos para los sistemas con IPDA y 0.05 % en peso de Bi a 80 °C (negro y rojo) y 120 °C (azul y rosa)



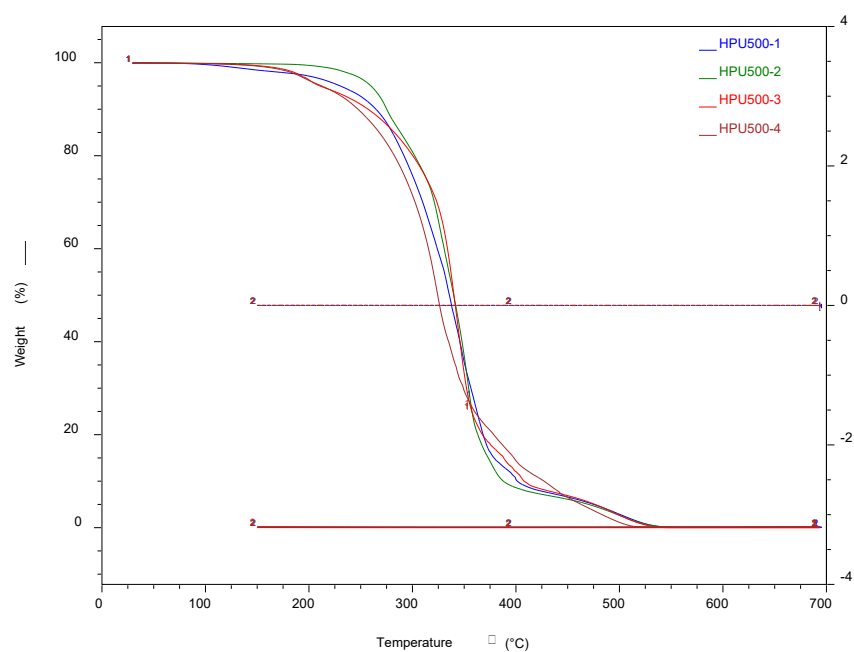
A29. Espectros FTIR obtenidos para los sistemas con HMDA y 0.05 % en peso de Bi a 80 °C (negro y rojo) y 120 °C (azul y rosa)



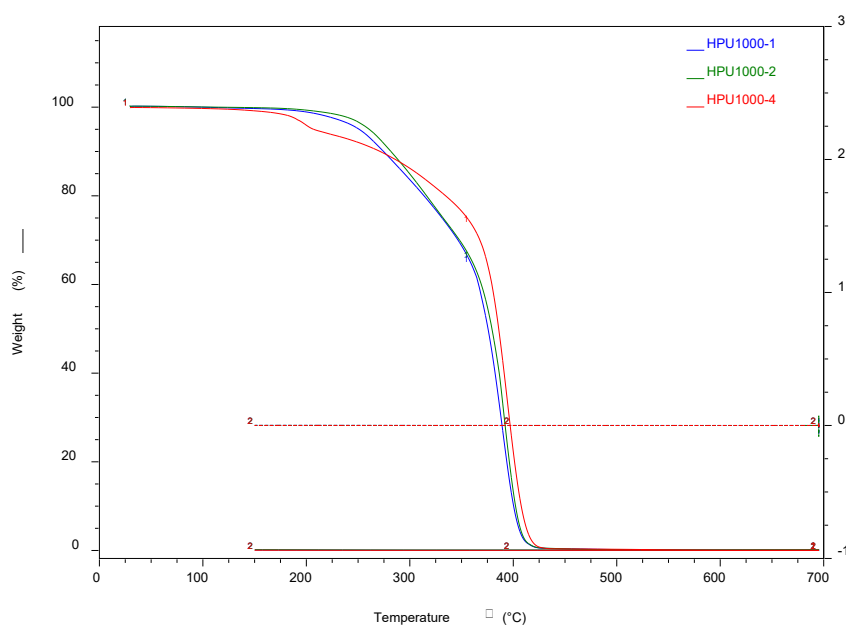
A30. Espectros FTIR obtenidos para los sistemas con IPDA y 0.1 % en peso de Bi a 80 °C (negro y rojo) y 120 °C (azul y rosa). Los sistemas con TBD son el negro y el azul



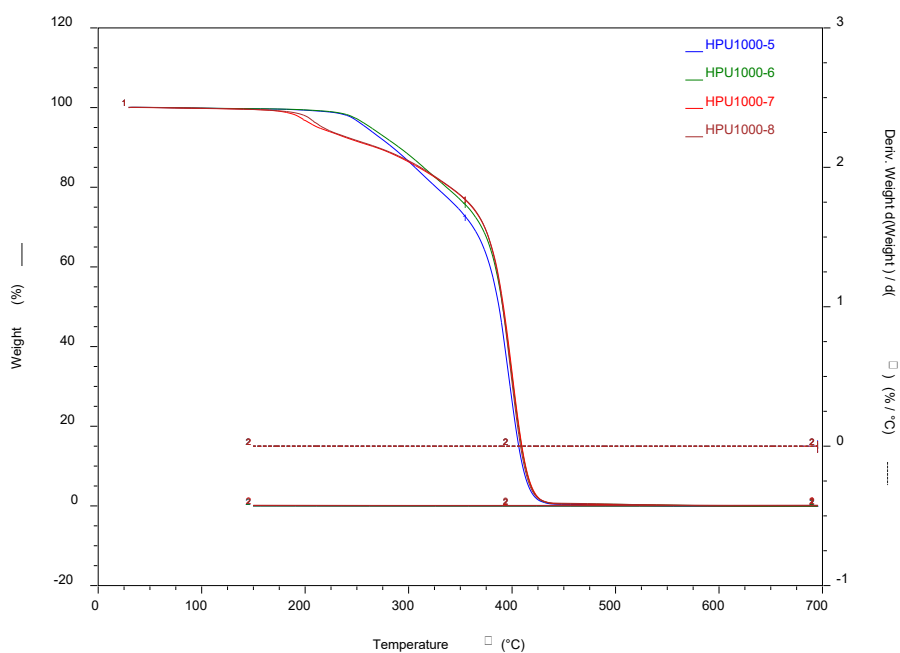
A31. Espectros FTIR obtenidos para los sistemas con HMDA y 0.1 % en peso de Bi a 80 °C (negro y rojo) y 120 °C (azul y rosa). Los sistemas con TBD son el negro y el azul



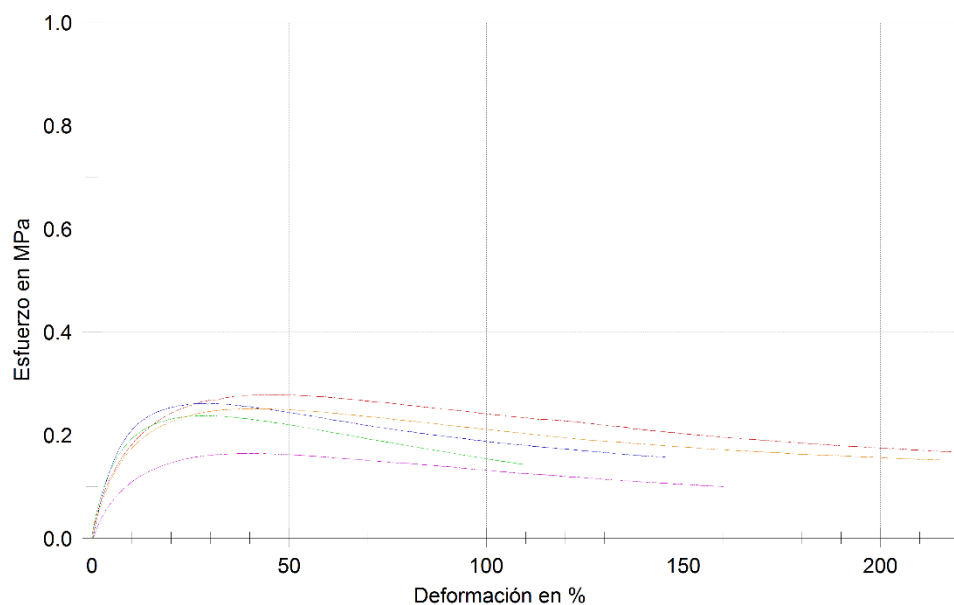
A32. Termogramas obtenidos para los sistemas con IPDA y 0.05 % de Bi a 80 °C (azul) y 120 °C (verde y morado). Los sistemas de color rojo y morado se sintetizaron con TBD



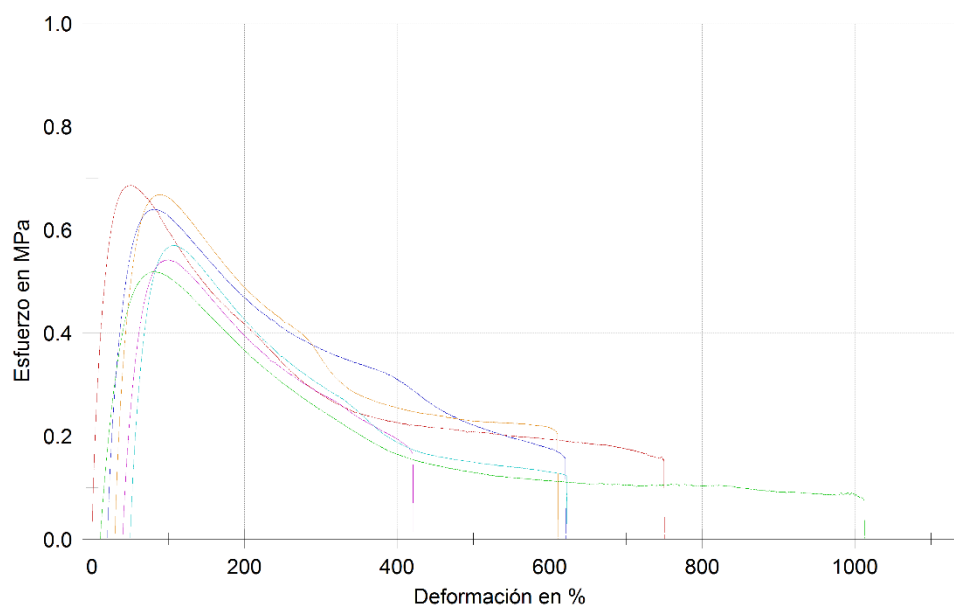
A33. Termogramas obtenidos para los sistemas con IPDA y 0.1 % de Bi a 80 °C (azul) y 120 °C (verde y rojo). El sistema de color rojo se sintetizó con TBD



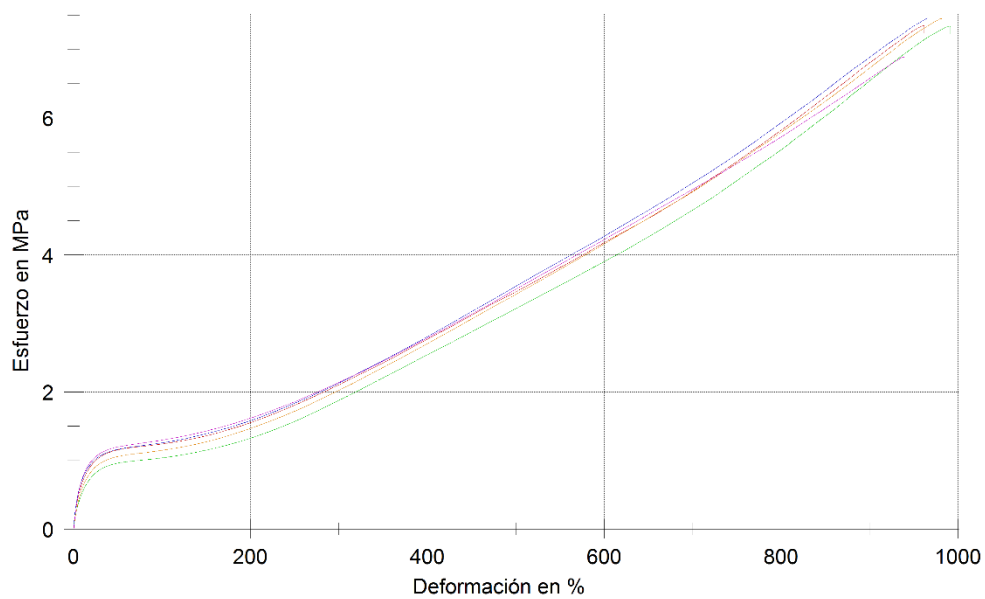
A34. Termogramas obtenidos para los sistemas con HMDA y 0.1 % de Bi a 80 °C (azul y rojo) y 120 °C (verde y morado). Los sistemas de color rojo y morado se sintetizaron con TBD



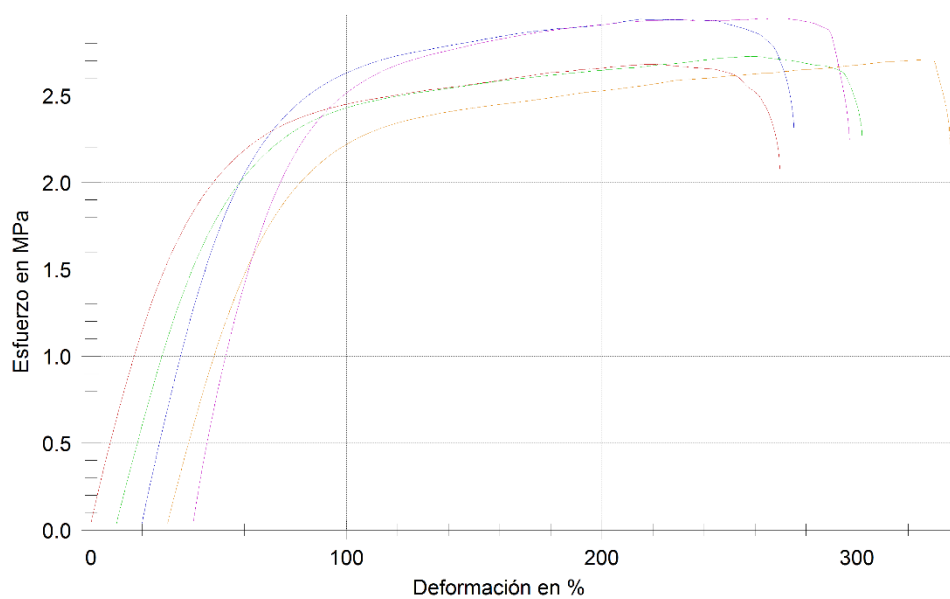
A35 . Ensayo de tracción de las probetas del polímero HPU200-17-28



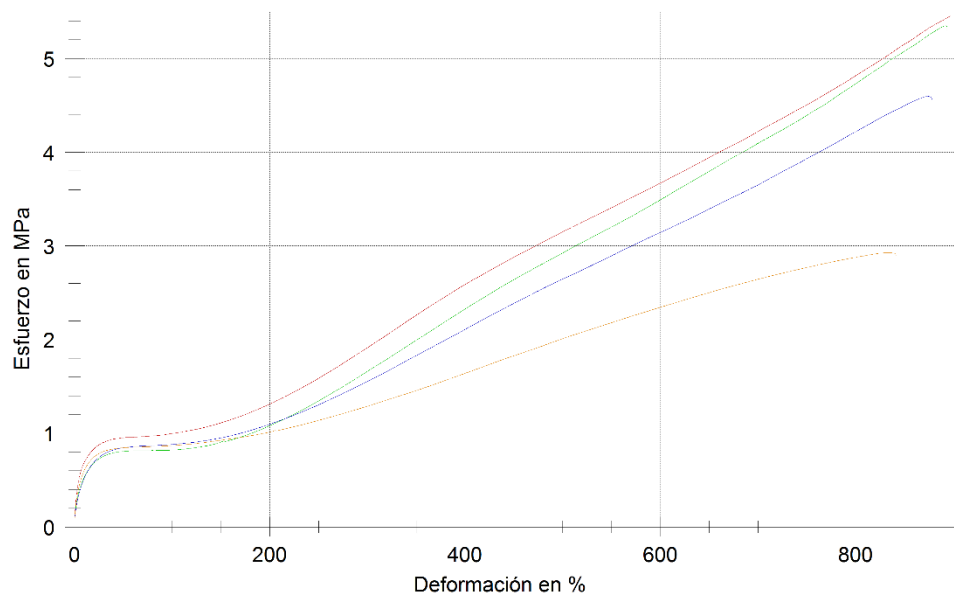
A36 Ensayo de rasgado de las probetas del polímero HPU200-17-28



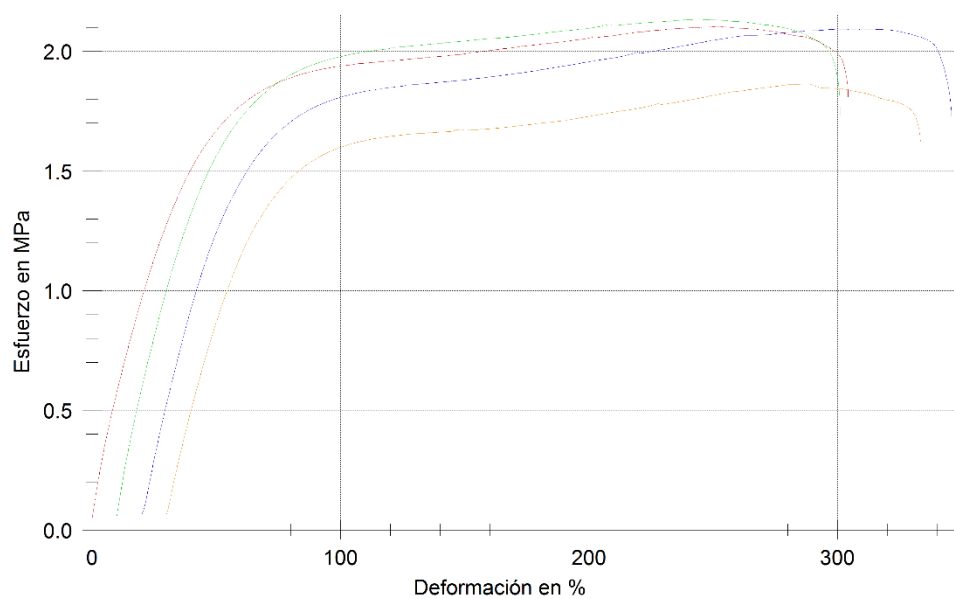
A37. Ensayo de tracción de las probetas del polímero HPU200-17-42



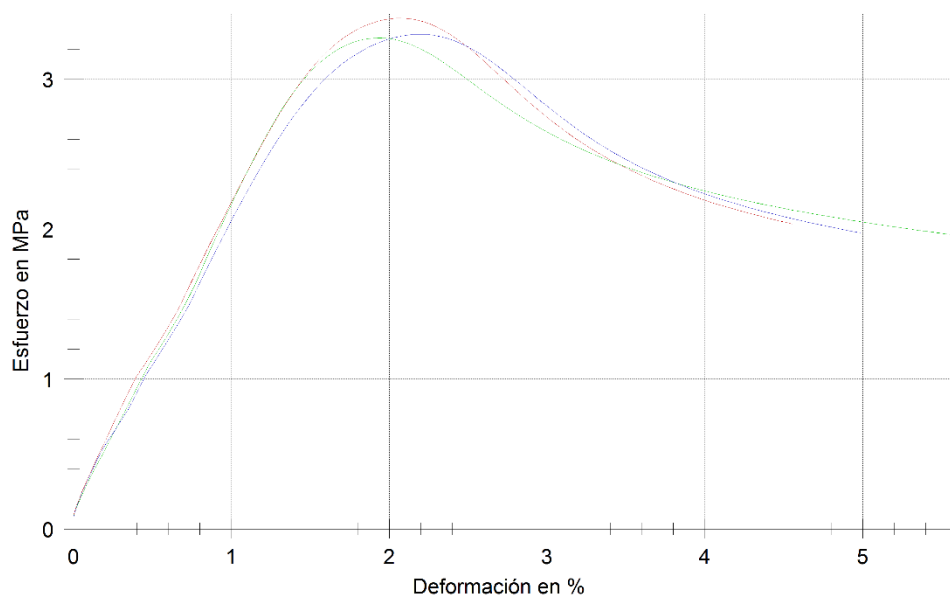
A38. Ensayo de rasgado de las probetas del polímero HPU200-17-42



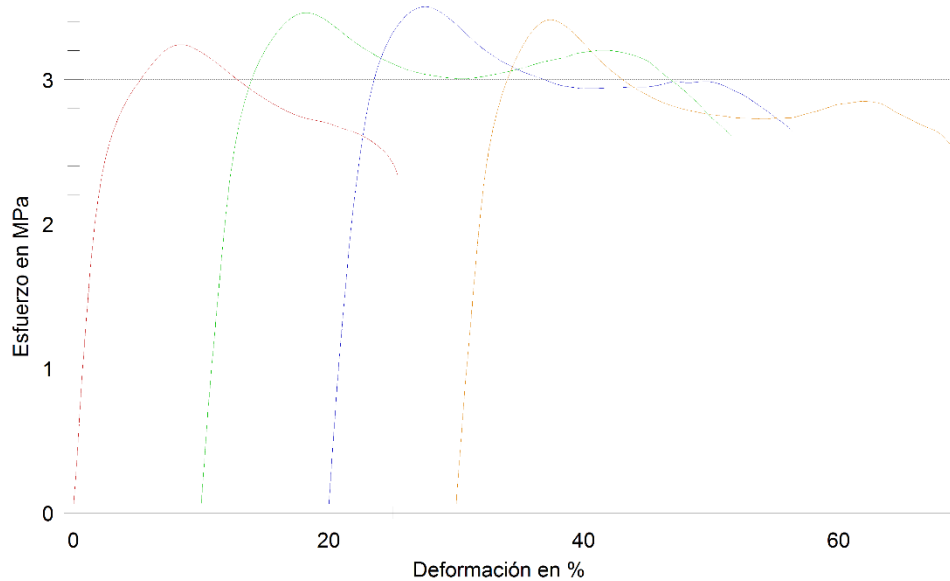
A39. Ensayo de tracción de las probetas del polímero **HPU200-17-49**



A40. Ensayo de rasgado de las probetas del polímero **HPU200-17-49**



A41. Ensayo de tracción de las probetas del polímero HPU200-17-55



A42. Ensayo de rasgado de las probetas del polímero HPU200-17-55