



VNIVERSITAT
E VALÈNCIA

FACULTAT DE QUÍMICA
INSTITUT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
BASADOS EN POLICARBONATODIOL.
ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES**

Memoria que presenta
Manuel Asensio Mateo

Para optar al grado de
Doctor en Química

Programa de doctorado
3154 DOCTORADO EN QUÍMICA

Directores de Tesis
Dra. Clara M^a Gómez Clari
Dr. Andrés Nohales Piqueras

Marzo 2022
Valencia



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Dra Dña. Clara María Gómez Clari, Catedrática de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de València y Dr. D. Andrés Nohales Piqueras, R&D Chemical Materials Dev. Manager de la empresa UBE Corporation Europe, S.A. Unipersonal.

Certifican:

Que el trabajo que presenta D. Manuel Asensio Mateo en esta memoria bajo el título "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS BASADOS EN POLICARBONATODIOL. ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES" ha sido realizado bajo su dirección en el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València.

Y para que así conste a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Química, expide el presente que firman en

Paterna a 14/1/2022

Fdo: Clara M Gómez

Fdo: Andrés Nohales

RESUMEN

Los poliuretanos termoplásticos son materiales extensamente utilizados a nivel industrial y cumplen de manera efectiva todas las prestaciones de acuerdo con los requerimientos para los que son diseñados, ya sea como espumas rígidas o flexible, elastómero, coatings, aditivos o sellantes.

Tienen una amplia gama de reactivos con los que pueden ser obtenidos, de esa elección en cuanto al tipo de reactivos y de la manera en que son procesados se pueden tener unas propiedades u otras dependiendo el fin de su aplicación final. Esto abre un campo de conocimiento en el que se hace importante conocer la relación entre las características de los reactivos y las propiedades finales del material para crear estos materiales con una finalidad concreta.

Los poliuretanos son polímeros que contienen grupos uretano en la cadena molecular, y concretamente, los poliuretanos termoplásticos, están constituidos por copolímeros de bloque lineales en los que se alternan segmentos rígidos, formados por un diisocianato y un extendedor de cadena, y flexibles, formados por macrodioles, que a su vez pueden estar formados por diferentes tipos de moléculas que hacen que tengan diferentes energías y formas de interaccionar entre las cadenas de polímero y formen un material con unas prestaciones específicas.

Así pues, esta tesis trata de encontrar una relación entre cada uno de los reactivos que componen este tipo de materiales, tanto en el segmento rígido como en el flexible, con la finalidad de encontrar tendencias o patrones que hagan más sencilla la comprensión y así mismo el diseño de poliuretanos termoplásticos en función de la relación entre los reactivos de partida y las propiedades finales de los materiales.

En la primera parte del trabajo se realiza el análisis del segmento flexible, en el que se estudia la influencia del tipo de macrodiol, utilizando macrodioles tipo policarbonato, tipo poliéster, y tipo poliéter, y el peso molecular, 1000 g/mol y 2000 g/mol, en la estructura polimérica final del material, en sus propiedades mecánicas y en la durabilidad frente a la degradación climática, hidrolítica, térmica y en aceite.

En la siguiente parte se estudia la influencia del segmento rígido en la estructura y las propiedades de los materiales. En primer lugar, se varía el tipo de diisocianato utilizado en la síntesis, empleando tanto diisocianatos de tipo alifático como de tipo aromático con diferentes geometrías moleculares, mientras que, en la parte final de la tesis, se utilizan extendedores de cadena lineal alifática de diferente peso molecular para estudiar la influencia que tienen en los materiales.

En general, y a modo de resumen, se puede concluir que, utilizando un segmento flexible basado en policarbonato, la miscibilidad entre segmento rígido y flexible aumenta respecto a utilizar macrodioles de tipo éster o éter, lo cual genera materiales con más capacidad de tracción en cuanto a la caracterización mecánica y una mayor durabilidad térmica, hidrolítica, climática y en aceite.

En cuanto al tipo de diisocianato empleado, el uso de diisocianatos que generan segmentos rígidos menos lineales provoca un aumento en la miscibilidad entre segmentos. Los poliuretanos con diisocianatos que alcanzan mayor miscibilidad de fases obtienen valores más altos de elongación y de rasgado en los ensayos mecánicos mientras que los valores de dureza son mayores para aquellos materiales con menor miscibilidad de fases.

Por último, el uso de extendedores de cadena lineal alifática de peso molecular más alto provoca una mayor miscibilidad de fases, lo que genera un aumento de las propiedades mecánicas de dureza, de rasgado y de elongación a rotura en los materiales, aunque esa mayor miscibilidad de fases genera una resistencia a la abrasión menor.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo, que para mí ha significado tanto a tantos niveles, no habría sido posible sin muchas personas, las cuales han aportado tanto a la realización de la tesis como a mí persona, y me encuentro en la necesidad de acordarme de todas ellas con la mayor gratitud que pueda expresar en estas líneas.

En primer lugar, quería agradecer a mis directores de tesis, Clara M^a Gómez Clari y Andrés Nohales Piqueras todo el tiempo, sabiduría y apoyo que me han transmitido, tanto en el desarrollo de esta tesis como en proyectos académicos anteriores, en los que he tenido el gusto y la suerte de compartir con ellos. Sin la confianza que en su día depositaron en mí este trabajo, no habría sido posible. A ellos les debo parte muy importante de este trabajo y lo que es más importante, gran parte de los conocimientos que he adquirido.

Quería agradecer también, por supuesto, la colaboración entre la empresa UBE Corporation Europe y el Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universitat de València por haberme dado la oportunidad de crecer junto a ellos durante todo el tiempo que he trabajado con ellos, que sin duda ha sido excepcional.

En especial a los doctores que lideran la colaboración por parte de UBE, como son el Dr. Víctor Costa y el Dr. Andrés Nohales y muy especialmente a los que forman su equipo como son Beatriz Muñoz, Cristina Crespo y Noelia Fuentes por toda su ayuda y colaboración y, sobre todo, por haberme hecho sentir parte importante de ellos.

Acordarme también de mis compañeros David, Juan Fran, Domingo, Marta, AnaCris, Olaia y Toni, del Instituto de Ciencia de los Materiales, con los que he compartido muchos momentos, buenos, regulares y también malos, y en los que siempre me he podido apoyar.

Agradecer a todos mis amigos, por haberme dado todas las risas que he necesitado durante este trabajo, y también por su apoyo y por los ánimos que me han prestado, sobre todo en los momentos más difíciles.

Indudablemente agradecer a mi familia, a los que les debo mucho más de lo que ellos piensen jamás, sobre todo mis padres y a mi hermana Belén, que no tienen ni idea de lo orgulloso que siempre estoy de ellos.

Y muy especialmente a Neus, siendo parte mi apoyo en la recta final de este trabajo, y sobre todo por ser como es y por aguantarme en momentos en los que la he necesitado, por escucharme, por su cariño y comprensión y en muchas ocasiones por su infinita paciencia.

ABREVIATURAS

PU	Poliuretano
PCD	Policarbonato diol
PPG	Polipropilenglicol
PTMG	Politetrametilenglicol
MDI	1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benceno
TDI	2,4-diisocianato-1-metil-benceno
IPDI	5-isocianato-1(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano
HDI	1,6-diisocianatohexano
EGL	Etano-1,2-diol
PrDL	Propano-1,3-diol
BDL	Butano-1,4-diol
PDL	Pentano-1,5-diol
HDL	Hexano-1,6-diol
HQEE	Hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter
HER	1,3-Bis(2-hydroxietoxi) benceno
TPU	Poliuretano termoplástico
UH	Poli(hexametilen) carbonato diol
PH	Poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol
UHC	Poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol
PCL	Policaprolactona poliéster diol
UH100	Poli(hexametilen) carbonato diol de 1000 g/mol
UH200	Poli(hexametilen) carbonato diol de 2000 g/mol
PH100	Poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol de 1000 g/mol
PH200	Poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol de 2000 g/mol
UHC100	Poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol de 1000 g/mol
UHC200	Poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol de 2000 g/mol
PCL100	Policaprolactona poliéster diol de 1000 g/mol
PCL200	Policaprolactona poliéster diol de 2000 g/mol
PTMG100	Politetrametilenglicol de 1000 g/mol
PTMG200	Politetrametilenglicol de 2000 g/mol

TODI	3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno diisocianato
MDIi	1-isocianato-4-[(4-1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno (50%) 1-isocianato-4-[(2-fenilisocianato) metil]benzeno (50%)
DBA	Dibutilamina
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
ATR	Reflectancia total atenuada
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
DMA	Análisis dinámico mecánico
PU-UH100	TPU basado en UH100, MDI y BDL
PU-PH100	TPU basado en PH100, MDI y BDL
PU-UHC100	TPU basado en UHC100, MDI y BDL
PU-PCL100	TPU basado en PCL100, MDI y BDL
PU-PTMG100	TPU basado en PTMG100, MDI y BDL
PU-UH200	TPU basado en UH200, MDI y BDL
PU-PH200	TPU basado en PH200, MDI y BDL
PU-UHC200	TPU basado en UHC200, MDI y BDL
PU-PCL200	TPU basado en PCL200, MDI y BDL
PU-PTMG200	TPU basado en PTMG200, MDI y BDL
UV	Ultravioleta
PU-TODI	TPU basado en UH200, TODI y BDL
PU-MDI	TPU basado en UH200, MDI y BDL
PU-MDIi	TPU basado en UH200, MDIi y BDL
PU-MDI	TPU basado en UH200, IPDI y BDL
PU-HDI	TPU basado en UH200, HDI y BDL
PU-EGL	TPU basado en UH200, MDI y etano-1,2-diol
PU-PrDL	TPU basado en UH200, MDI y propano-1,3-diol
PU-BDL	TPU basado en UH200, MDI y butano-1,4-diol
PU-PDL	TPU basado en UH200, MDI y pentano-1,5-diol
PU-HDL	TPU basado en UH200, MDI y hexano-1,6-diol

SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de transición vítrea
M_n	Peso molecular promedio en número
f	Funcionalidad del polioliol o grupos hidroxilos terminales
I_{OH}	Índice de hidroxilo
$\%NCO_{libre}$	% de isocianato libre en el prepolímero
M_R	Masa molecular relativa
V	Volumen
m	Masa
T_f	Temperatura de fusión
l	Longitud
b	Anchura
r	Radio
h	Espesor
T_s	Resistencia al rasgado
F	Fuerza máxima que resiste un material en el ensayo de rasgado
t	Espesor de la muestra en un ensayo de rasgado
ΔV_{rel}	Pérdida de volumen tras ensayo de abrasión
Δm_1	Pérdida de masa de una muestra en el ensayo de rasgado
Δm_{const}	Pérdida de masa constante de una muestra estándar en el ensayo de rasgado, 200 mg
Δm_t	Pérdida de masa de una muestra estándar en el ensayo de rasgado
ρ	Densidad
A	Peso de una muestra en el aire en una medida de densidad
B	Peso de una muestra sumergida en agua en una medida de densidad
ρ_0	Densidad de agua desionizada a la temperatura de la medida
h_i	Altura inicial de la muestra en un ensayo de "compression set"
h_f	Altura final de la muestra en un ensayo de "compression set"
h_c	Altura final de la muestra en un ensayo de "compression set"
E	Irradiancia

$T_{g, s}$	Temperatura de transición vítrea del segmento flexible
$W_{H, DSC}$	Fracción de segmento rígido en la fase flexible obtenido por DSC
$W_{H, FTIR}$	Fracción de segmento rígido en la fase flexible obtenido por FTIR
$T_{g, H}$	Temperatura de transición vítrea del segmento rígido
X_b	Fracción de grupos carbonilo de grupos uretano unidos en el segmento rígido
k	Constante de relación entre el coeficiente de absorción de los grupos carbonilo de grupos uretanos asociados y libres
$W_{H, FTIR}$	Fracción de segmento rígido en la fase flexible obtenida por FTIR
ζ	Tanto por uno de segmento rígido total en los materiales
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdidas
$\tan \delta$	Factor de pérdidas (E''/E')
$T_{g, DSC}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por DSC
$T_{g, E''}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por DMA
$T5\%$	Temperatura al 5% de pérdida de peso por TGA
$T10\%$	Temperatura al 10% de pérdida de peso por TGA
$T50\%$	Temperatura al 50% de pérdida de peso por TGA
T_{max1}	Temperatura de inicio de descomposición por TGA
T_{max}	Máximo valor de temperatura en el inicio de descomposición por TGA
$Ti2$	Temperatura de inicio de la segunda etapa de descomposición por TGA
T_{max2}	Máximo valor de temperatura de la segunda etapa de descomposición por TGA
$Ti3$	Temperatura de inicio de la tercera etapa de descomposición por TGA
T_{max3}	Máximo valor de temperatura de la tercera etapa de descomposición por TGA
$T_{g, DSC}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por DSC
$T_{g, DMA}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por DMA

RESUMEN	v
AGRADECIMIENTOS	vii
ABREVIATURAS	ix
SÍMBOLOS	xi
1. MOTIVACIÓN	1
2. INTRODUCCIÓN GENERAL	5
2.1. Poliuretanos	7
2.2. Componentes en la formulación de poliuretanos termoplásticos	10
2.2.1. Macrodióles	10
2.2.2. Diisocianatos	12
2.2.3. Extendedores de cadena	14
2.3. Química de los poliuretanos	16
2.3.1. Reacciones de los poliuretanos	17
2.3.2. Síntesis de los poliuretanos	20
2.4. Morfología de los poliuretanos	22
2.5. Propiedades de los poliuretanos	25
2.5.1. Influencia del segmento flexible en las propiedades	25
2.5.2. Influencia del segmento rígido en las propiedades	25
2.6. Bibliografía	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1. Introducción	39
3.2. Reactivos	40
3.2.1. Segmento flexible	40
3.2.2. Segmento rígido	41
3.3. Síntesis y preparación de muestras	43
3.4. Caracterización de poliuretanos	48
3.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	48
3.4.2. Calorimetría diferencia de barrido	48
3.4.3. Análisis termogravimétrico	48
3.4.4. Análisis dinámico mecánico	48
3.4.5. Caracterización mecánica	49
3.4.5.1. Ensayo de tracción	49
3.4.5.2. Ensayo de rasgado	49
3.4.5.3. Medida de la dureza	50
3.4.5.4. Medida de resistencia a la abrasión	50
3.4.5.5. Densidad relativa	50
3.4.5.6. "Compression set"	51
3.4.6. Durabilidad	51
3.4.6.1. Resistencia a la temperatura	51
3.4.6.2. Resistencia al agua	51
3.4.6.3. Resistencia al aceite	52
3.4.6.4. Ensayo de envejecimiento artificial acelerado	52

4.	<i>INFLUENCIA DEL MACRODIOL EN LOS POLIURETANOS</i>	53
4.1.	Introducción	55
4.2.	Resultados y discusión	57
4.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido	57
4.2.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	61
4.2.2.1.	Región de absorción del grupo carbonilo	63
4.2.3.	Análisis dinámico mecánico	70
4.2.4.	Propiedades mecánicas	74
4.2.4.1.	Propiedades mecánicas de tracción	74
4.2.4.2.	Medidas de dureza	77
4.2.5.	Durabilidad de los materiales a diferentes condiciones	78
4.2.5.1.	Resistencia térmica	80
4.2.5.2.	Resistencia al aceite	82
4.2.5.3.	Resistencia al agua	84
4.2.5.4.	Resistencia climática	86
4.3.	Conclusiones	88
4.4.	Bibliografía	89
5.	<i>INFLUENCIA DEL DIISOCIANATO EN LOS POLIURETANOS</i>	99
5.1.	Introducción	101
5.2.	Resultados y discusión	103
5.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido	103
5.2.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	107
5.2.2.1.	Región de absorción del grupo carbonilo	109
5.2.3.	Análisis dinámico mecánico	116
5.2.4.	Propiedades mecánicas	120
5.2.4.1.	Propiedades mecánicas de tracción	120
5.2.4.2.	Propiedades mecánicas de rasgado	123
5.2.4.3.	Medida de la dureza	124
5.2.4.4.	Resistencia a la abrasión	125
5.2.4.5.	“Compression set”	126
5.3.	Conclusiones	128
5.4.	Bibliografía	132
6.	<i>INFLUENCIA DEL EXTENDEDOR DE CADENA EN LOS POLIURETANOS</i>	143
6.1.	Introducción	145
6.2.	Resultados y discusión	147
6.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido	147
6.2.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	151
6.2.2.1.	Región de absorción del grupo carbonilo	153
6.2.3.	Análisis termogravimétrico	159
6.2.4.	Análisis dinámico mecánico	163
6.2.5.	Propiedades mecánicas	169
6.2.5.1.	Propiedades mecánicas de tracción	169
6.2.5.2.	Propiedades mecánicas de rasgado	171
6.2.5.3.	Dureza	172
6.2.5.4.	“Compression set”	173
6.2.5.5.	Resistencia a la abrasión	175
6.3.	Conclusiones	177
6.4.	Bibliografía	179

1. MOTIVACIÓN

La presente tesis doctoral se ha desarrollado en el marco de un proyecto de colaboración entre la empresa UBE y su división UBE Corporation Europe con el Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universitat de València bajo el título “Evaluación de policarbonato diol (PCD) y de poliuretanos basados en PCD”, y tiene como objetivo aprovechar el *know how* de las dos entidades a fin de estudiar las prestaciones que tienen los macrodioles basados en policarbonato diol en la síntesis de poliuretanos termoplásticos, ya que es una de las aplicaciones más importantes.

Los poliuretanos termoplásticos tienen un amplio abanico de aplicaciones y prestaciones en función de la naturaleza de los reactivos que se utilizan, así como de la estequiometría o del procesado que se utilizan en la síntesis. Estos materiales se pueden encontrar múltiples aplicaciones industriales en diferentes campos como textil, automoción, materiales biocompatibles, materiales biodegradables, recubrimientos, adhesivos, etc.

La presente tesis doctoral trata de dar respuesta a la influencia que tienen los diferentes reactivos, macrodiol, extendedor de cadena y diisocianato, en la propiedades finales de los poliuretanos termoplásticos. Especial hincapié se realiza en el estudio de los poliuretanos basados en policarbonatodiol debido a que la Tesis se desarrolla en el marco de un proyecto en colaboración con la empresa UBE Corporation Europe, principal productor de este componente.

En este sentido, en el Capítulo 2 se ha descrito una introducción general de los poliuretanos termoplásticos, haciendo hincapié en sus propiedades fisicoquímicas y en las claves que rigen sus prestaciones finales.

En el Capítulo 3 se han descrito los reactivos y las técnicas experimentales utilizadas para evaluar las propiedades térmicas, físicas y mecánicas de los materiales, así como las etapas empleadas en la síntesis de los poliuretanos termoplásticos.

En los siguientes capítulos se han estudiado las propiedades finales de los poliuretanos termoplásticos sintetizados en función de los tres componentes básicos, diisocianato, extendedor de cadena y macrodiol, con los que se sintetizan.

En el Capítulo 4 se ha estudiado la influencia que tiene en las propiedades finales del poliuretano la utilización de diferentes macrodioles, componente de la parte flexible del polímero, en función de su naturaleza química así de como de la longitud de cadena empleados.

En el Capítulo 5 se ha estudiado la influencia que tienen en los poliuretanos la utilización de diferentes diisocianatos con naturalezas químicas y geometrías diferentes.

Finalmente, en el Capítulo 6 se han sintetizado diferentes poliuretanos termoplásticos con extendedores de cadena lineales de diferente masa molecular para evaluar la influencia que tienen en la estructura y las propiedades de los materiales obtenidos.

2. *INTRODUCCIÓN GENERAL*

2.1. Poliuretanos

El poliuretano es un material polimérico que se utiliza en diversas aplicaciones, tanto a nivel industrial como en la vida cotidiana.

La amplia gama de aplicaciones en las que se pueden encontrar es fruto de sus diferentes formas ya que pueden ser sintetizados de diversas maneras y adquirir diferentes propiedades. En el caso concreto de los poliuretanos termoplásticos elastómeros que ocupa esta tesis, son copolímeros lineales de bloque que a temperatura ambiente pueden comportarse como elastómeros convencionales pero que tienen la ventaja que por acción del calor pueden ser procesados de diversas formas por los diferentes procesos industriales como son la inyección, la extrusión o el moldeo por soplado entre otros[1–4].

El primer hito relevante en el origen de los poliuretanos lo encontramos en la síntesis de uno de los reactivos que se utilizan en la síntesis de poliuretanos, el isocianato. A. Wurtz, J. Liebigs et al. sintetizaron el primer isocianato alifático con los conocimientos que habían desarrollado anteriormente en la síntesis de metilamina y derivados de la urea.[5] Unos años más tarde A.W. Hofmann sintetizó el primer isocianato aromático en base a sus conocimientos de química orgánica en aminas, bases amínicas y compuestos orgánicos de fósforo[6], y ya en 1884, Jesko Hentschel demostró que en la reacción entre el fosgeno y la sal de una amina primaria se podía obtener un isocianato.[7]

Con la entrada en el siglo XX se produjo un aumento en el interés por la obtención de nuevos materiales, similares en prestaciones a los que se podían obtener de manera natural hasta aquella época. En 1929, W.H. Carothers, líder del grupo de laboratorios de Du Pont, desarrolló la síntesis de diferentes polímeros de uso hoy día, como el Nylon™, el Dacrón™ o politereftalato de etileno (PET), o el Neopreno™.[8]

Motivados por esta serie de avances en cuanto a síntesis de nuevos materiales poliméricos, los laboratorios de I.G. Farben Leverkusen Industrie, liderados por Otto Bayer, desarrollan en 1937 la síntesis de poliuretanos termoplásticos mediante la poliadición de diisocianatos y polioles. Años después, con la comercialización de materias primas para su fabricación, se comienza la producción a escala industrial de elastómeros y espumas de poliuretano.[4–6]

Hoy en día, los poliuretanos son materiales muy utilizados tanto en el ámbito industrial como en el doméstico, cubriendo un innumerable campo de aplicaciones como, por ejemplo:

- Automoción[9- 13]
- Cableado eléctrico[14]
- Calzado[15]
- Como recubrimientos o “coating”[16–20]
- Equipos deportivos[14, 21–23]
- Aislantes[12, 24]
- Industria textil[19, 24-25]

- Ingeniería médica[1, 26-27]
- Ingeniería aeronáutica[14]
- Sellantes[10, 28–30]
- Adhesivos[20, 22, 30]
- Rodamientos[31, 32]

Esta amplia gama de aplicaciones que puede cubrir este tipo de materiales es debida a su amplia versatilidad en cuanto a prestaciones dependiendo del tipo de procesado y materias primas que se utilicen. Por otra parte, los poliuretanos pueden competir con numerosos tipos de materiales para una misma aplicación sin perder prestaciones y con la ventaja de ser un material que puede ser sintetizado a escala industrial a precios muy competitivos. Además, los poliuretanos de cadena lineal, a diferencia de los poliuretanos de estructura tridimensional con cadenas entrecruzadas, debido a que están formados por estructuras reversibles formadas por enlaces de hidrógeno, pueden ser procesados de diferentes maneras dependiendo de la aplicación, como puede ser colada, extrusión, inyección, pultrusión, termocomformado, moldeo por soplado, y pudiendo además ser reciclados y reprocesados una vez acabado su uso.[7, 8]

Los poliuretanos pueden clasificarse en función de las características que presentan, las cuales dependerán directamente de los reactivos con los que estén sintetizados.

Cuando la estructura de los poliuretanos está basada en enlaces por puentes de hidrógeno entre las cadenas, hablaremos de poliuretanos termoplásticos, estos poliuretanos están formados por reactivos bifuncionales que forman cadenas lineales las cuales interactúan mediante enlaces no covalentes lo cual hace puedan ser procesados mediante las distintas técnicas industriales como extrusión, inyección, termocomformado, pultrusión, etc.

En cambio, cuando entre las cadenas de poliuretanos se forman enlaces covalentes, la estructura polimérica es más rígida por lo que soportan un mayor rango de temperatura de uso, sin embargo, no es posible volver a moldearlos al aumentar la temperatura, ya que la rotura de los enlaces covalentes provoca la degradación del material y una pérdida crítica de sus propiedades. Estos materiales termoestables se caracterizan por contener en su estructura reactivos trifuncionales que crean redes poliméricas tridimensionales mediante enlaces covalentes.

También es común clasificar los poliuretanos en función las propiedades mecánicas que presentan. Dependiendo si presentan elasticidad, los poliuretanos pueden ser elastómeros o rígidos. Los poliuretanos elastómeros son generalmente termoplásticos ya que, en el caso de tener enlaces covalentes entre cadenas, como en el caso de los termoestables, la elasticidad provocada por el movimiento entre cadenas se ve dificultada. Los poliuretanos rígidos se caracterizan por ser materiales con una baja elasticidad y alta dureza, suelen ser termoestables, con una estructura de cadenas que no permite el movimiento reversible entre cadenas de polímero.[4, 9, 11–19]

Otra forma de clasificar los poliuretanos es dependiendo de lo segmentada que esté su estructura. Fundamentalmente, todos los poliuretanos son segmentados ya que presentan dos estructuras o segmentos diferenciados, el segmento rígido formado por regiones donde hay una fuerte interacción entre cadenas, principalmente por puentes de hidrógeno, y el segmento flexible, donde las cadenas interaccionan entre sí por fuerzas de Van der Waals débiles[11, 42–45].

2.2. Componentes en la formulación de poliuretanos termoplásticos

Una de las variables destacada a la hora de comprender las propiedades de los poliuretanos es sin duda la naturaleza de los reactivos o materias primas que puedan ser empleados en la síntesis.

Para la síntesis de poliuretanos termoplásticos de cadena lineal se utilizan tres reactivos, un polioliol bifuncional de alto peso molecular o macrodiol, de entre 500 y 8000 g/mol, un diisocianato, y un diol bifuncional de bajo peso molecular o extendedor de cadena. Por otra parte, y en un plano más industrial, es habitual el uso de aditivos, catalizadores o pigmentos para facilitar o hacer más rentable el proceso productivo en función de la aplicación deseada[4, 9, 20–34].

2.2.1. Macrodioles

Los macrodioles, que se utilizan en la síntesis de poliuretanos termoplásticos de cadena lineal son polímeros lineales de cadenas largas y flexibles con un grupo hidroxilo terminal en cada uno de sus dos extremos y forman el segmento flexible en la estructura de poliuretanos elastómeros. Aunque en su mayoría son líquidos viscosos a temperatura ambiente, el estado físico que presentan depende, por una parte, de los grupos funcionales que presenten en las cadenas que, dependiendo de la fuerza de interacción que experimenten entre ellos, presentan una mayor o menor viscosidad, y de la longitud de sus cadenas que, por lo general, a menor longitud de las cadenas, mayor grado de libertad de movimiento entre ellas y por tanto menor viscosidad[9, 32, 35–41].

Por lo general, en la síntesis de poliuretanos, se utilizan macrodioles de tipo poliéster, de tipo poliéter o, como el caso que nos ocupa, de tipo policarbonato. Esta serie de grupos funcionales en la estructura del polioliol le confieren unas temperaturas de transición vítrea, T_g , bastante por debajo de la temperatura ambiente, además de puntos de fusión bajos, debido a las fuerzas de interacción que experimentan entre ellos. Estas fuerzas de interacción de tipo van der Waals determinarán tanto las propiedades de los macrodioles como las del poliuretano final, que le conferirán las propiedades elastoméricas y controlarán el comportamiento a bajas temperaturas. En la Tabla 2.1 se encuentran los tipos de macrodiol más utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros, así como la estructura molecular general que presentan[5, 6, 38, 41–46, 48].

Tabla 2.1. Tipos de macrodiol más utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros.

Estructura química	Tipo de macrodiol
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\text{R} \right]_n-\text{OH}$	Poliéter
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \right]_n-\text{OH}$	Poliéster
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R} \right]_n-\text{OH}$	Policarbonato

Los macrodioles más utilizados son de tipo poliéter diol, debido al menor coste de producción que tienen y a la comodidad en su procesado, debido a que presentan una menor viscosidad en comparación con los macrodioles de tipo poliéster o tipo policarbonato. Sin embargo, esta facilidad a la hora de ser procesados, fruto de la menor interacción entre cadenas, provoca una disminución en las propiedades frente a poliuretanos basados en macrodioles de tipo poliéster o de tipo policarbonato.

Entre los macrodioles de tipo poliéter, los más utilizados son el polipropilenglicol, PPG, o el politetrametilenglicol, PTMG. Estos macrodioles se obtienen mediante la reacción de adición del óxido de propileno en el caso del PPG, y por polimerización catatónica del tetrahidrofurano en el caso del PTMG.

En el caso de los macrodioles de tipo poliéster, la síntesis consiste en la reacción de policondensación entre macrodioles y ácidos dicarboxílicos. Estos macrodioles dan lugar en los poliuretanos sintetizados a prestaciones más elevadas respecto a los poliuretanos basados en macrodioles de tipo poliéter, sobre todo en propiedades mecánicas o en la resistencia a la temperatura que presentan. Sin embargo, debido al carácter electrófilo de los grupos éster, experimentan una resistencia a la hidrólisis inferior a los poliuretanos basados en macrodioles de tipo poliéter.

Como alternativa a estos dos tipos de macrodioles, los macrodioles de tipo policarbonato presentan una resistencia superior a la hidrólisis, a la degradación por radiación ultravioleta, a la oxidación, a la temperatura, o a agentes agresivos como disolventes o carburantes. Además, las propiedades mecánicas que presentan estos poliuretanos pueden ser en muchos casos superiores a los basados en macrodioles de tipo poliéter o poliéster[4, 6, 17, 21, 38, 41, 42, 49–55].

Además de diferenciar entre estos tipos de macrodiol, podemos encontrar gran variedad de compuestos en función del peso molecular, del tipo de cadena

hidrocarbonada que separe los grupos funcionales, o incluso si presentan diferentes grupos funcionales, como por ejemplo alternando grupos éster con grupos carbonato.

2.2.2. Diisocianatos

Otro de los reactivos utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros son los diisocianatos, compuestos que poseen dos grupos cianato terminales, $-N=C=O$. Forman junto con el extendedor de cadena el segmento rígido en la estructura polimérica de los poliuretanos elastómeros. La estructura química que presenta influye de manera muy importante en las propiedades del poliuretano final, ya que proporciona rigidez, puntos de fusión altos y cristalinidad al material. Conocer características como la longitud entre grupos cianato, número de insaturaciones o grupos aromáticos que contenga en su estructura es trascendental a la hora de interpretar las propiedades del poliuretano, ya que son los grupos cianato los que van a formar los grupos uretano en la matriz polimérica y de su estructura dependerá la organización de las cadenas de polímero[56-66].

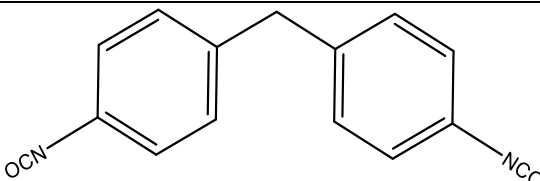
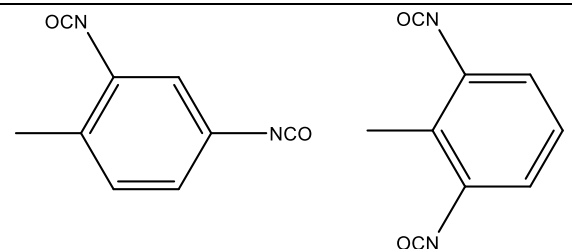
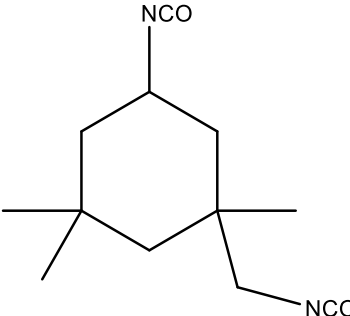
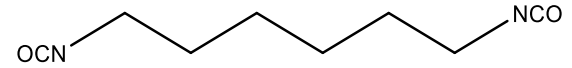
Es muy común catalogar los diisocianatos en función de si son aromáticos o alifáticos. Los diisocianatos con grupos aromáticos suelen ser los más utilizados debido a su menor coste de producción por la mayor reactividad que presentan respecto a los diisocianatos alifáticos debido a la deslocalización electrónica que presentan. Esta mayor reactividad en los diisocianatos aromáticos también favorece la síntesis de poliuretanos elastómeros frente a los diisocianatos alifáticos, con tiempos de reacción más bajos y por tanto mayor rendimiento a nivel industrial, así es que, alrededor del 90% de la producción de poliuretano está basada en diisocianatos aromáticos.

Por otra parte, la utilización de diisocianatos aromáticos cuenta con una desventaja importante respecto a los diisocianatos alifáticos. Esta desventaja está relacionada con la mayor facilidad al amarillamiento del material, fruto de la inestabilidad a la luz que presentan los compuestos con estructura aromática de dobles enlaces conjugados. Además, pese a que este pueda parecer un problema meramente estético, implica el comienzo en la pérdida de estabilidad estructural del material que da lugar a la bajada de prestaciones del material respecto a su comportamiento inicial[5, 28, 52, 55-57, 61, 62, 67-71].

Cabe destacar la elevada toxicidad de los grupos cianato, siendo por tanto en los diisocianatos un tema importante a la hora de manipularlos, más si cabe aquellos que presenten una volatilidad elevada a la temperatura a la que se procesen. Otro punto para tener en cuenta es su almacenamiento, ya que pueden reaccionar con la humedad del aire dando lugar a productos secundarios no deseados en su uso posterior como reactivo en la síntesis de poliuretanos, por lo que se debe almacenar en atmósfera inerte.

En la Tabla 2.2 se encuentran representados los diisocianatos más utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros.

Tabla 2.2. Diisocianatos más utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros.

Estructura química	Tipo de diisocianato
 <p>1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno (MDI)</p>	
 <p>2,4-diisocianato-1-metil-benzeno y 2,6-diisocianato-1-metil-benzeno (TDI)</p>	Aromático
 <p>5-isocianato-1(isociantometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (IPDI)</p>	Alifático
 <p>1,6-diisocianatohexano (HDI)</p>	

En el caso de los diisocianatos aromáticos que se han destacado anteriormente, el 2,4-diisocianato-1-metil-benzeno y 2,6-diisocianato-1-metil-benzeno, TDI, se comercializa como mezcla de isómeros, es líquido a temperatura ambiente y tiene una presión de vapor elevada por lo que se debe manipular con precaución. El hecho de que se utilice como mezcla de isómeros provoca un desorden en las cadenas de poliuretano debido también a la falta de geometría en su estructura, es por eso por lo que se utiliza principalmente en la fabricación de espumas flexibles. Tiene la ventaja de tener una elevada reactividad en la síntesis de poliuretanos, principalmente debido a su isómero más reactivo, el orto-para sustituido respecto al grupo metilo. El proceso de síntesis que se utiliza comúnmente para la producción de TDI a nivel industrial consiste en la fosgenación de la toluendiamina, obtenida mediante la nitración del tolueno.

El 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benceno, MDI, es un sólido blanco a temperatura ambiente, por lo que a nivel de toxicidad tiene una ventaja debido a su baja toxicidad respecto a los demás. Además, tiene la ventaja de que forma cadenas más ordenadas respecto al TDI, ya que los dos grupos cianato que presenta tienen la misma reactividad en la síntesis de grupos uretano. La síntesis de MDI parte de la condensación entre formaldehído y la anilina en medio ácido que forma diamino difenil metano y la posterior fosgenación de los grupos amina. Una de las desventajas del MDI es su almacenamiento, ya que se debe almacenar a temperaturas de 20°C bajo cero para evitar que polimerice[49].

Los isocianatos alifáticos más utilizados son el 5-isocianato-1(isocianotometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, IPDI, y el 1,6-diisocianatohexano, HDI. En el caso del IPDI, se suministra comúnmente como mezcla de isómeros debido a su proceso de producción, que parte de la formación de la isoforona a partir de la acetona con ayuda de catalizadores. En un segundo paso la reacción de isoforona con ácido cianhídrico produce nitrilo de isoforona que posteriormente reacciona con amoníaco e hidrógeno para una mezcla de isómeros de diamina de isoforona. El último paso es la fosgenación de la diamina de isoforona para dar IPDI. El uso del IPDI es muy común en aplicaciones como pinturas, barnices o recubrimientos aprovechando su resistencia a los rayos ultravioleta.

El HDI se produce en la industria a partir de la fosgenación de la hexametildiamina, la cual es sintetizada a partir de la hidrogenación catalítica del producto de la reacción entre el ácido adípico y el amoníaco. Al igual que el IPDI, su uso también está orientado a recubrimiento de superficies, sin embargo, debido a su elevada resistencia a la abrasión, también es utilizado en piezas que están sometidas a un alto desgaste por fricción[5, 32, 40, 72].

2.2.3. Extendedores de cadena

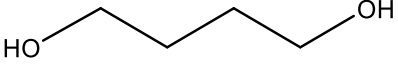
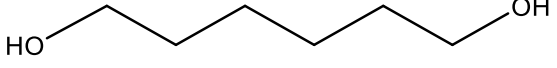
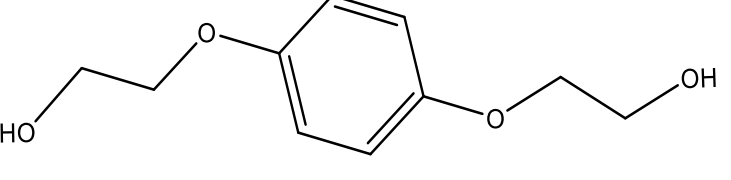
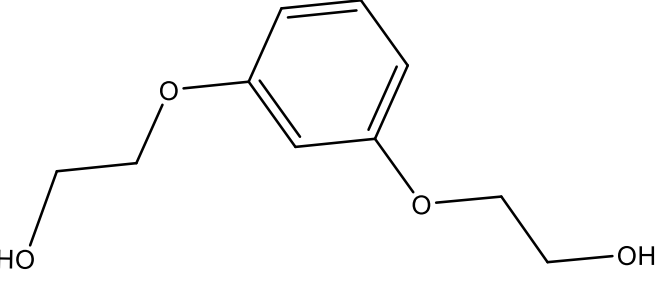
Los extendedores de cadena son compuestos utilizados en síntesis de poliuretanos elastómeros para la unión de cadenas de prepolímero previamente formadas entre el diisocianato y el macrodiol en la primera etapa de la síntesis y su naturaleza química determina, junto con el diisocianato, la estructura del segmento rígido y por tanto algunas de las propiedades de los poliuretanos elastómeros[4, 22, 32, 33, 73–76].

Son compuestos con dos grupos alcohol terminales de bajo peso molecular y su función es alargar las cadenas de polímero formadas por el macrodiol y el diisocianato, de esta manera se favorece la segregación de fases y la mejora en las propiedades físicas del poliuretano. En caso de no utilizar extendedor de cadena se produciría una alta segregación de fases por lo que se crearían defectos entre las estructuras formadas por segmentos rígido y flexible.

Los extendedores de cadena se pueden clasificar en función de si son alifáticos o si tienen grupos aromáticos en su estructura.

En la Tabla 2.3 están representados los extendedores de cadena más utilizados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos.

Tabla 2.3. Extendedores de cadena más utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros y su naturaleza aromática o alifática.

Estructura química	Alifático/Aromático
 <p>Butano-1,4-diol</p>	Alifático
 <p>Hexano-1,6-diol</p>	
 <p>Hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter (HQEE)</p>	Aromático
 <p>1,3-Bis(2-hydroxiétoxi) benceno (HER)</p>	

Los extendedores de cadena alifáticos y lineales son líquidos a temperatura ambiente, excepto el hexano-1,6-diol que es sólido a 25°C y son los que se emplean mayoritariamente en la industria. Por otra parte, los extendedores aromáticos como los que se muestran en la tabla anterior presentan temperaturas de fusión más elevadas, de alrededor de 100°C, por lo que su procesado en síntesis de poliuretanos es más costoso, sin embargo, pueden aportar mejoras en las propiedades físicas del material respecto a los extendedores de cadena alifáticos lineales.

2.3. Química de los poliuretanos

Los poliuretanos se caracterizan por tener en su estructura polimérica grupos funcional uretano (Figura 2.1). Estos polímeros se obtienen por la policondensación entre un macrodiol y un diisocianato.

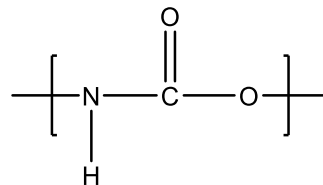


Figura 2.1. Grupo funcional uretano.

Los poliuretanos termoplásticos, TPU, son polímeros de cadena lineal, que se obtienen por reacción de tres componentes: un diisocianato, un diol de alto peso molecular y un diol de bajo peso molecular, que es el extendedor de cadena. El diol de alto peso molecular constituye el segmento flexible del poliuretano, mientras que el diisocianato y el extendedor de cadena forman el segmento rígido. En la Figura 2.2 se muestra la estructura polimérica segmentada que se obtiene después de la reacción de un poliuretano termoplástico elastómero[4, 17, 26, 57, 77].

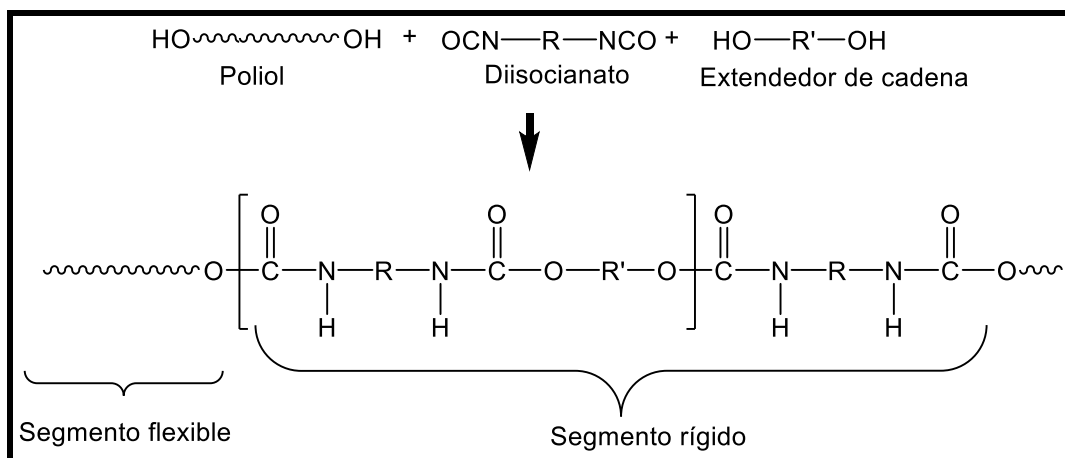


Figura 2.2. Estructura segmentada obtenida en la síntesis de poliuretanos termoplásticos.

Tanto las interacciones dipolo-dipolo entre los grupos funcionales del segmento flexible como los enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos uretano del segmento rígido son cruciales para entender las características del poliuretano.

En el segmento flexible, el momento dipolar de los grupos funcionales que contenga el macrodiol utilizado determinará en gran medida la elasticidad del material, así como la temperatura a partir de la cual el material se comporta como elastómero[78, 79].

En el caso del segmento rígido, parámetros como la distancia entre grupos uretano o la geometría que presente la estructura diisocianato-extendedor de cadena son muy importantes para estudiar parámetros como la temperatura de fusión, la dureza o las propiedades de tracción mecánica del material.

2.3.1. Reacciones de los poliuretanos

Las reacciones de los poliuretanos están influenciadas de manera importante por la química de los grupos isocianato y el carácter electrófilo del átomo de carbono. En la Figura 2.3 se pueden observar las estructuras resonantes del grupo isocianato y las densidades electrónicas parciales.

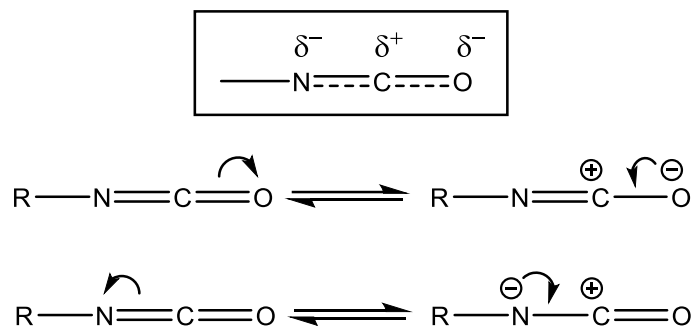


Figura 2.3. Densidades electrónicas y figuras resonantes del grupo isocianato.

Considerar la densidad electrónica que tiene el grupo isocianato es trascendental para comprender la química de los poliuretanos ya que está basada principalmente en el ataque nucleófilo que pueda sufrir el átomo de carbono como es el que ocurre en la síntesis de poliuretano, donde el macrodiol, con grupos -OH, puede atacar al carbono del grupo isocianato para formar el grupo uretano, como se muestra en la Figura 2.4.

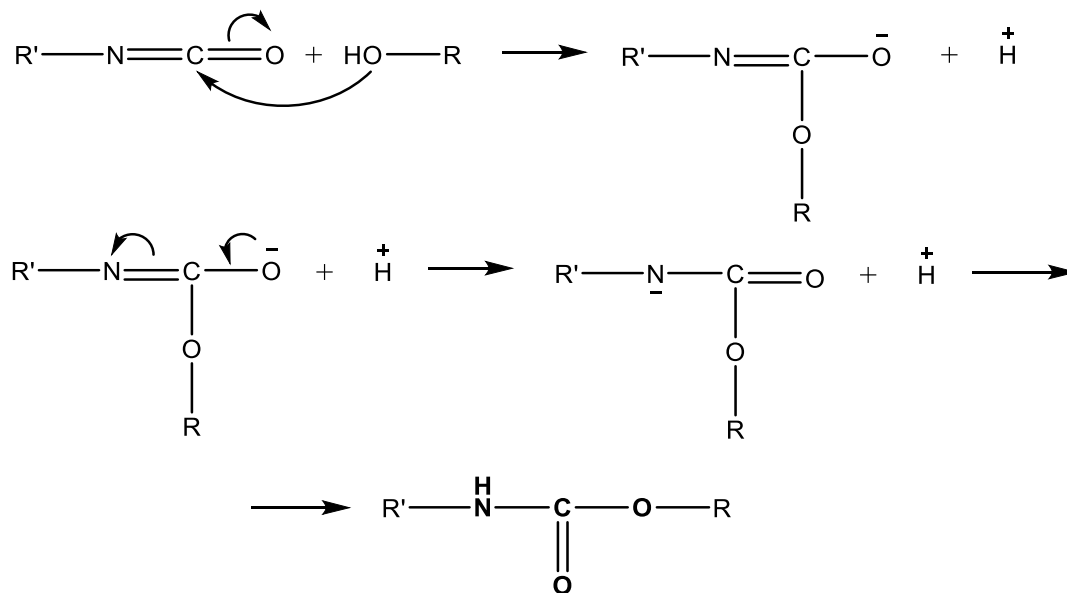


Figura 2.4. Formación del grupo uretano en la reacción química entre el grupo isocianato y el grupo hidroxilo.

A la hora de estudiar la reactividad en la síntesis de poliuretanos es importante conocer cómo de deslocalizada pueda estar la carga negativa en el grupo R' del isocianato ya que

de esto va a depender, en gran medida, la velocidad de la reacción entre el isocianato y el macrodiol.

Es por este motivo por el que los isocianatos aromáticos experimentan velocidades de reacción más elevadas que los isocianatos alifáticos. Además, en los diisocianatos aromáticos con sustituyentes aceptores de densidad electrónica aumentan la electrofilicidad del grupo isocianato y lo hace más vulnerable al ataque nucleófilo, lo que provoca una velocidad de reacción más alta en comparación con diisocianatos con sustituyentes dadores de densidad electrónica [28, 68, 77, 80–84].

Aumentar el carácter electrófilo del grupo isocianato, utilizando diisocianatos aromáticos o catalizadores es una buena opción a la hora de acelerar la reacción entre el diisocianato y el macrodiol en la síntesis de poliuretano, sobre todo en la industria. No obstante, puede tener desventajas ya que puede acelerar también reacciones secundarias no deseadas que pueden modificar en gran medida las propiedades finales del material.

En el caso de los TPU, donde es importante que las cadenas sean lineales y no se produzcan entrecruzamientos irreversibles, la reacción con la humedad del aire puede comprometer la estructura polimérica lineal del poliuretano, por lo que es imprescindible mantener las materias primas y el medio de reacción en atmósfera inerte. En la Figura 2.5 se muestran los productos obtenidos a partir de la reacción entre el grupo isocianato y el agua.

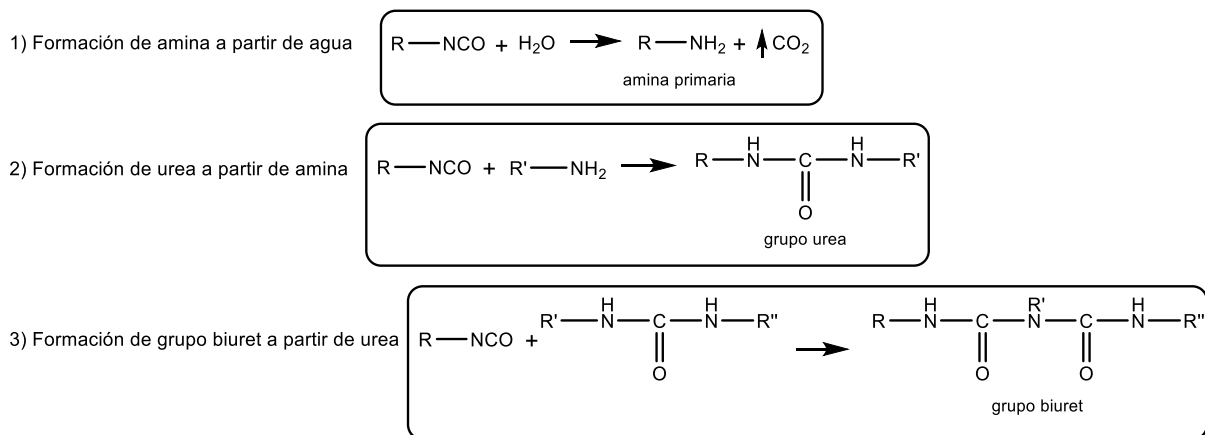


Figura 2.5. Formación de productos secundarios en síntesis de poliuretanos termoplásticos.

La formación de grupos biuret en síntesis de poliuretanos puede comprometer seriamente las prestaciones del material ya que provoca entrecruzamientos irreversibles entre cadenas de polímero, (reacción 3 en Figura 2.5). La formación de grupos biuret resultan de la reacción entre grupos isocianato y grupos urea, previamente formados por la reacción entre grupos isocianato y grupos amina, (reacción 2 en Figura 2.5) producidas por la reacción entre grupos isocianatos y moléculas de agua en el medio de reacción, que es el desencadenante principal en la formación de productos secundarios[7, 85–89].

Además, la reacción de grupos isocianatos con moléculas de agua provoca defectos en el material en forma de burbujas causadas por la producción de CO₂ que pueden comprometer en gran medida las propiedades mecánicas de los materiales, por lo que es crucial mantener el medio de reacción en atmósfera inerte libre de humedad[34].

Otro punto para tener en cuenta para evitar la humedad en el medio de reacción es la facilidad que tiene el agua para reaccionar con grupos isocianato. En la Tabla 2.4 se muestran las velocidades de reacción relativas de diferentes compuestos nucleofílicos con grupos isocianato que pueden aparecer en la síntesis de poliuretanos[98].

Tabla 2.4. Velocidades relativas de reacción entre compuestos nucleofílicos y grupos isocianato a 25°C.

Compuestos con carácter nucleofílico	Velocidad de reacción relativa con grupos isocianato
Amina primaria	100000
Agua	100
Alcohol primario	100
Ureas	15
Uretano	0,3

Es importante tener en cuenta la similitud en las velocidades de reacción relativa con grupos isocianato del agua y de los alcoholes primarios como los macrodioles, ya que, en el caso de que haya humedad en el medio de reacción, se pueden producir de igual manera grupos uretano entre moléculas de isocianato y macrodiol que grupos amina entre grupos isocianato y moléculas de agua. La formación de grupos amina puede ser crítica ya que experimentan velocidades de reacción con grupos isocianato de 3 órdenes más de magnitud que para el agua o para alcoholes primarios, lo que puede provocar la formación de grupos urea en las cadenas de polímero y causar variaciones en las propiedades del material.

En términos de cinética, la baja velocidad de reacción entre el grupo isocianato y el grupo urea en comparación con otros compuestos nucleofílicos dificulta la aparición de grupos biuret que puedan entrecruzar las cadenas de polímero, por lo que también es importante controlar las temperaturas de reacción ya que, en caso de alcanzar temperaturas elevadas por encima de los 100°C se favorece la síntesis de productos secundarios no deseados.

En procesos de síntesis de poliuretano donde se utilicen catalizadores que aceleren las reacciones, muy utilizados en síntesis basadas en diisocianatos alifáticos, es conveniente tener en cuenta todos los posibles productos derivados que puedan tener lugar para regular la cantidad de catalizador que se utilice, ya que con una cantidad incorrecta de catalizador en la reacción puede dar lugar a productos secundarios que impidan una correcta síntesis.

2.3.2. Síntesis de los poliuretanos

Además de la naturaleza de los reactivos utilizados, el método de síntesis y las condiciones que se utilicen influye de manera importante en las propiedades del poliuretano ya que tienen una gran influencia en la estructura, organización y separación de fases entre segmento rígido y flexible de los poliuretanos, en la morfología de los microdominios resultantes y como consecuencia, en las propiedades finales del material[4, 17, 26, 28, 29, 91].

Existen diferentes métodos de síntesis de poliuretanos. Los más comunes se clasifican en función del medio en el que se produce la reacción del poliuretano o en función del orden de adición de los reactivos.

Según el medio en el que se produce la reacción de obtención del poliuretano, la síntesis se puede llevar a cabo en disolución, tanto en disolventes orgánicos como en medio acuoso, o se puede llevar a cabo en masa.

En la síntesis en disolución, los reactivos se añaden al medio de reacción previamente disueltos en el disolvente con lo que la reacción de polimerización se lleva a cabo en disolución. La principal ventaja de utilizar la síntesis en disolución es la mayor capacidad de disipar el calor que facilita el control de la temperatura de reacción y evita la formación de productos secundarios. Además, el producto final obtenido es fácil de procesar ya que es posible obtener poliuretano con un alto peso molecular con una viscosidad muy baja debido a que se encuentra disuelto. El poliuretano final se obtiene *mediante casting de films* del espesor deseado y posterior evaporación del disolvente. La desventaja de este tipo de síntesis radica en el uso de disolventes generalmente tóxicos e inflamables que además encarecen el producto final.

La síntesis en masa se lleva a cabo sin disolvente adicionando los reactivos en masa al medio de reacción para que en el proceso de polimerización se pueda prensar el material con la forma o el espesor deseado. Debido a la ausencia de disolvente, es un proceso más económico que realizar la síntesis en disolución, aunque el procesado es más complicado debido a las altas viscosidades que se alcanzan en el proceso de polimerización.

En función del orden de adición de los reactivos, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en disolución o en masa, la polimerización se puede llevar a cabo mediante una etapa o método de "one shot", o mediante el método de dos etapas o método del prepolímero.

El método de una etapa o "one shot" consiste en la adición de todos los reactivos, macrodiol, diisocianato y extendedor de cadena, al mismo tiempo. Se utiliza generalmente en la industria ya que conlleva tiempos de reacción más cortos y por tanto ahorro en costes de producción y energía. El principal inconveniente de utilizar este método de síntesis es la dificultad para controlar la polimerización del poliuretano causada por la diferente reactividad que experimentan el macrodiol y el extendedor de cadena con el grupo isocianato. En general, la reactividad del extendedor de cadena es mayor que la del macrodiol por lo que, en su mayoría, los grupos isocianato reaccionarán preferentemente con los grupos hidroxilo del extendedor de cadena por lo que se obtienen poliuretanos con estructuras altamente segregadas en segmentos flexible y rígido, lo que ocasiona defectos entre microdominios y la pérdida de propiedades en el material, sin embargo, se obtienen puntos de fusión más elevados debido a esa mayor segregación de fases[60].

En el método del prepolímero, en la primera etapa de la síntesis se añaden el diisocianato y el macrodiol. Una vez han reaccionado por completo todas las moléculas de macrodiol con parte del diisocianato se obtienen cadenas de prepolímero con grupos isocianato terminales y quedando moléculas de diisocianato en exceso en el medio de reacción. En la segunda etapa se adiciona el extendedor de cadena, cuya función es unir las cadenas de prepolímero con las moléculas de diisocianato en exceso para dar lugar a la polimerización completa del poliuretano.

Utilizando el método del prepolímero en la síntesis se obtiene un mayor control de la polimerización ya que se evita la competencia entre el macrodiol y el extendedor en la reacción con el diisocianato y se obtiene un índice de polidispersidad de pesos moleculares menor respecto al método de una etapas. Además, los poliuretanos obtenidos mediante el método del prepolímero presentan una mayor estabilidad térmica y mejor separación entre fases[4, 6, 32, 54, 92].

2.4. Morfología de los poliuretanos

La morfología de los poliuretanos va a depender directamente de la estructura primaria que presenten, que a su vez dependerá de la naturaleza química de cada uno de los componentes que lo forman (Figura 2.6, a).

Los poliuretanos termoplásticos segmentados se consideran copolímeros de bloque con una estructura primaria segmentada en segmentos flexibles, formados por el macrodiol, y en segmentos rígidos, formados por el diisocianato y el extendedor de cadena. Los segmentos flexibles, caracterizados por tener altos pesos moleculares, temperaturas de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, naturaleza apolar y parámetros de solubilidad bajos, y los segmentos rígidos, con temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, naturaleza polar y parámetros de solubilidad altos determinarán la estructura secundaria[46, 76, 93–99].

La morfología de la estructura secundaria está determinada por la incompatibilidad termodinámica entre los segmentos, los cuales tenderán a asociarse entre sí. Por una parte, el segmento rígido formará enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos uretano y el segmento flexible se enmarañará entre sí debido a su apolaridad, (Figura 2.6, b).

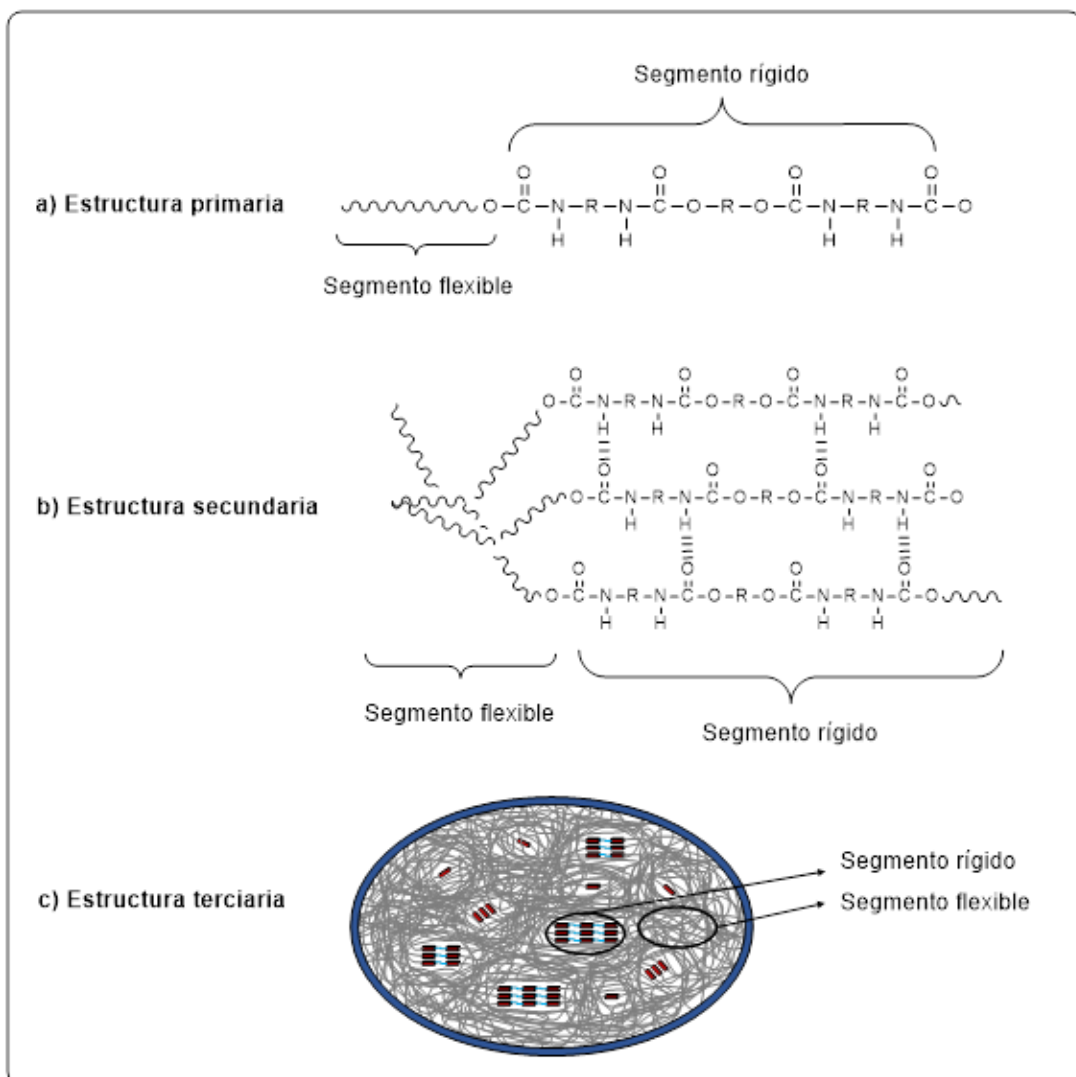


Figura 2.6. Estructura primaria, a), secundaria, b), y terciaria, c), segregada en fases en poliuretanos termoplásticos.

Los enlaces por puentes de hidrógeno que tienen lugar entre los grupos $-C=O$ y los grupos $-NH$ de los grupos uretano de diferentes cadenas se orientan perpendicularmente a la dirección de la cadena polimérica. Estos enlaces, que son los responsables de dar rigidez y propiedades mecánicas al poliuretano, disminuyen con la temperatura hasta que se alcanza el punto de fusión por lo que las propiedades mecánicas pueden verse afectadas con la temperatura dependiendo de la naturaleza de los segmentos rígido y flexible [18, 27, 67, 73, 82-84, 100-105].

En el apartado c de la Figura 2.6 se muestra la morfología de la estructura terciaria de los poliuretanos termoplásticos. La estructura terciaria está formada por dominios de segmentos rígido y flexible segregados donde los segmentos flexibles quedan enmarañados entre sí y los segmentos rígidos quedan enlazados por puentes de hidrógeno, como se ha visto en la estructura secundaria.

Dependiendo de la naturaleza de los segmentos flexible y rígido y de la proporción entre ellos que tengamos en el poliuretano, la estructura terciaria tendrá un grado de cristalinidad o amorficidad mayor o menor.

Aunque la segregación de fases rígida y flexible está favorecida termodinámicamente, no es total, y depende de varios factores como la naturaleza de los segmentos flexibles y rígidos, la proporción entre ellos, la afinidad entre segmentos rígido y flexible, o el método de síntesis.

La afinidad entre los segmentos rígidos de diferentes cadenas de polímero dependerá en gran medida de la simetría de las moléculas de diisocianato y extendedor de cadena ya que facilitará la interacción entre moléculas de segmento rígido.

La estructura segregada en fases que presentan los poliuretanos termoplásticos confiere a estos materiales excelentes propiedades mecánicas ya que los microdominios de segmento rígido proporcionan entrecruzamientos físicos entre las cadenas de polímero formadas. Si en la estructura del poliuretano predominan los segmentos flexibles el material presentará una capacidad a resistir la deformación mayor, menor resistencia a la tracción y dureza y tendrá puntos de fusión bajos, mientras que, si predominan los segmentos rígidos, el material será más rígido, más duro, y presentará mayores valores de resistencia a la tracción y a la abrasión, aunque perderá capacidad elastomérica.

Además, en cuanto a las propiedades térmicas que presentan los poliuretanos termoplásticos, su estructura segmentada en fases permite reprocesarlos a cierta temperatura y ampliar su ciclo de vida dependiendo de la aplicación. La estructura polimérica se mantiene principalmente por los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos uretano que permite mantener las propiedades mecánicas en un amplio rango de temperaturas que, generalmente, pueden oscilar entre los $0^{\circ}C$ hasta temperaturas cercanas a la temperatura de fusión.

Por otra parte, la segregación de fases no es total, por lo que es posible encontrar fragmentos de segmento rígido incluidos en los microdominios de segmento flexible, se habla entonces de miscibilidad de fases. La miscibilidad de fases puede ser mayor o menor en función de la interacción que tengan consigo mismo los microdominios de segmento rígido, pero también de la afinidad que presenten las moléculas de macrodiol en el segmento flexible con los grupos uretano formados por el segmento rígido. Los poliuretanos basados en macrodioles de tipo éter suelen presentar bajos valores de

miscibilidad entre fases debido a que los grupos éter del macrodiol presentan una polaridad baja, por lo que la interacción que se establece por puentes de hidrógeno es más débil que para macrodioles basados en grupos éster o carbonato. Además, en el caso de los macrodioles basados en grupos éter, los puentes de hidrógeno que se puedan establecer con los grupos uretano provocan que la orientación entre la cadena de segmento flexible con la molécula de segmento rígido sea perpendicular debido a la orientación del par de electrones del átomo de oxígeno del grupo éter del segmento flexible[11, 20, 37, 39, 40, 42, 54, 57, 67, 71, 82, 113–119].

En el caso de los segmentos flexibles basados en grupos éster o grupos carbonato, la orientación de los pares de electrones de los átomos de oxígeno del carbonilo provocan que las cadenas de segmento flexible y rígido se encuentren en el mismo plano, lo que favorece la interacción entre segmentos y aumentan la miscibilidad de fases respecto a utilizar macrodioles basados en grupos éter.

En el caso de los segmentos flexibles basados en grupos carbonato, la interacción entre segmentos rígido y flexible es mayor que para los macrodioles basados en grupos éster y mucho más que para los basados en grupos éter debido a la mayor polaridad que presentan los grupos carbonato respecto a los grupos éster y a los grupos éter, lo que aumenta la energía de los enlaces por puentes de hidrógeno que puedan ocasionarse.

2.5. Propiedades de los poliuretanos

Las propiedades físicas, mecánicas, y térmicas que puedan presentar los poliuretanos están estrechamente relacionadas con su composición y se pueden explicar mediante la estructura que formen, lo que es importante a la hora de encontrar las prestaciones adecuadas para una aplicación concreta, lo que ha llevado a muchos autores a estudiar la relación estructura/propiedades de estos materiales.

Como se ha comentado anteriormente, la estructura primaria de los poliuretanos determinará las propiedades finales del material ya que conocer parámetros como la longitud de las cadenas, naturaleza química, geometría molecular, interacciones entre segmentos flexible y rígido, así como la proporción que tengamos en el material de cada uno de los componentes es crucial a la hora de conocer cómo se va a comportar ante según qué aplicaciones.

2.5.1. Influencia del segmento flexible en las propiedades

El segmento flexible, compuesto por el macrodiol, juega un papel muy importante en las propiedades de los poliuretanos termoplásticos y es el que confiere propiedades elastoméricas. El peso molecular del macrodiol utilizado en la síntesis definirá parámetros como la elongación a rotura, la flexibilidad, la elasticidad, y la temperatura a la cual el material se comporta como viscoelástico.

El grado de libertad que experimentan las cadenas genera mayor o menor movilidad entre ellas dependiendo de la interacción que presenten en función de los grupos funcionales que contengan, así como de la longitud de las cadenas o de la distancia entre grupos funcionales.

En general, pesos moleculares altos mejoran la movilidad entre cadenas de segmento flexible, lo que provoca un aumento en los valores de elongación del material frente a un esfuerzo. El aumento del peso molecular del macrodiol también aumenta la amorficidad en la estructura lo que provoca un aumento en la transparencia[4, 38, 52, 86, 112, 113].

Por otra parte, el aumento en la movilidad de las cadenas de segmento flexible disminuye la dureza y la rigidez del material.

2.5.2. Influencia del segmento rígido en las propiedades

El segmento rígido está constituido por el diisocianato y el extendedor de cadena, unidos entre sí mediante la reacción que se produce en el proceso de la síntesis, en el que se forman los grupos uretano entre estos dos reactivos. Además de la naturaleza del segmento rígido, la proporción, así como la cantidad de segmento rígido en el material son muy importantes a la hora de estudiar el comportamiento de estos materiales en función de su morfología, ya que estos parámetros influyen mucho en la segregación de fases.

Como se ha comentado anteriormente en el apartado 1.4, los segmentos rígidos tienen afinidad entre sí, formando enlaces por puentes de hidrógeno, estas interacciones sirven de puntos de entrecruzamiento físico en la matriz flexible proporcionando rigidez al material.

Cuando los segmentos rígidos tienden a segregarse del segmento flexible de manera importante, el poliuretano final tiende a aumentar su grado de cristalinidad, aunque esto también depende de factores como la simetría o la naturaleza tanto del diisocianato como del extendedor de cadena, así como del procedimiento o método de preparación de poliuretano[6, 20, 21, 29, 114, 116-121].

Cuando se aumenta el contenido de segmento rígido en los poliuretanos, estos tienden a aumentar su temperatura de fusión. Este factor es muy importante a la hora de conocer la procesabilidad de un poliuretano termoplástico ya que es un parámetro que controla el procesado de distintas técnicas de transformación en termoplásticos. Por esto, aunque para determinadas aplicaciones sea necesario obtener materiales con puntos de fusión altos, es posible que no sean adecuados por una procesabilidad más dificultosa.

2.6. Bibliografía

- (1) Špírková, M.; Serkis, M.; Poręba, R.; MacHová, L.; Hodan, J.; Kredatusová, J.; Kubies, D.; Zhigunov, A. Experimental Study of the Simulated Process of Degradation of Polycarbonate- and d,l-Lactide-Based Polyurethane Elastomers under Conditions Mimicking the Physiological Environment. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *125*, 115–128.
- (2) Olejnik, A.; Gosz, K.; Piszczyk, Ł. Kinetics of Cross-Linking Processes of Fast-Curing Polyurethane System. *Thermochimica Acta* **2020**, *683*, 178435.
- (3) Walder, A.; Materials, L. A. Highly Resilient Non-Softening Thermoplastic Polyurethanes *SPE ANTEC* **2016**, *4*, 1412–1415.
- (4) Patel, P. Environmental Stress Cracking in Thermoplastics Polyurethanes. *Environmental stress cracking in thermoplastic polyurethane* **1982**, 162–180.
- (5) Wurtz, A. Synthese Des Thionylchlorürs. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1866**, *139* (3), 375–376.
- (6) Lakra H., F. B. Dains, The action of phenyl isocyanate on urethans, ureas and thioureas. Contribution from the department of Chemistry of the University O Kansas **1979**, *51*, 2220-2225.
- (7) Saunders, J.; Frisch, K. *Polyurethanes, Chemistry and Technology*. **1961**.
- (8) Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*. **1947**, *59* (9), 257–272.
- (9) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review. *RSC Advances* **2016**, *6* (115), 114453–114482.
- (10) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and Aliphatic-Aromatic Chain Extenders. *Macromolecules* **2009**, *45* (9), 2629–2643.
- (11) He, Y.; Xie, D.; Zhang, X. The Structure, Microphase-Separated Morphology, and Property of Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (21), 7339–7352.
- (12) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2009**, *34* (10), 1068–1133.
- (13) Engels, H. W.; Pirkl, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52* (36), 9422–9441.
- (14) Gopalakrishnan, S.; Linda Fernando, T. Studies on Ageing Performance of Some Novel Polyurethanes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2011**, *3* (2), 848–862.

- (15) Kirbaş, İ. Investigation of the Internal Structure, Combustion, and Thermal Resistance of the Rigid Polyurethane Materials Reinforced with Vermiculite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2020**, 1-5.
- (16) Yin, X.; Li, X.; Luo, Y. Synthesis and Characterization of Multifunctional Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings: Fluorescence, Thermostability and Flame Retardancy. *Polymers* **2017**, 9 (10), 1–15.
- (17) Gagro, D. Polyurethanes Overview of the PUR Market. *European Coatings Journal* **2010**, 10 (April), 9–11.
- (18) Xu, J.; Jiang, Y.; Zhang, T.; Dai, Y.; Yang, D.; Qiu, F.; Yu, Z.; Yang, P. Synthesis of UV-Curing Waterborne Polyurethane-Acrylate Coating and Its Photopolymerization Kinetics Using FT-IR and Photo-DSC Methods. *Progress in Organic Coatings* **2018**, 122 (July 2017), 10–18.
- (19) Sáenz-Pérez, M.; Lizundia, E.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; León, L. M. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Based Polyurethanes: Thermal, Shape-Memory and Mechanical Behavior. *RSC Advances* **2016**, 6 (73), 69094–69102.
- (20) Gomez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent Thermoplastic Polyurethanes Based on Aliphatic Diisocyanates and Polycarbonate Diol. *Journal of Elastomers and Plastics* **2017**, 49 (1), 77–95.
- (21) Tsiotas, A. A. The Role of the Chain Extender on the Phase Behaviour and Morphology of High Hard Block Content Thermoplastic Polyurethanes: Thermodynamics – Structures – Properties. **2012**, 258.
- (22) Nozaki, S.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Yoshinaga, K.; Kojio, K.; Takahara, A. Effect of Chain Architecture of Polyol with Secondary Hydroxyl Group on Aggregation Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer. *Polymer* **2017**, 116, 423–428.
- (23) Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. Preparation and Characterization of High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols. *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76 (9), 1151–1160.
- (24) Li, T. T.; Lou, C. W.; Huang, C. H.; Huang, C. L.; Lin, J. H. Thermoplastic Polyurethanes/Polyester/Polypropylene Composites: Effect of Thermoplastic Polyurethanes Honeycomb Structure on Acoustic-Absorbing and Cushioning Property. *Journal of Industrial Textiles* **2016**, 46 (2), 578–595.
- (25) Njuguna, J. K.; Muchiri, P.; Karuri, N. W.; Herzog, M.; Dimitrov, K.; Mwema, F. M. Determination of Thermo-Mechanical Properties of Recycled Polyurethane from Glycolysis Polyol. *Scientific African* **2021**, 12, e00755.
- (26) McGinn, A. N.; Comes, V. C. Aliphatic Polycarbonate Polyurethanes with Broad Chemical Resistance for In Vivo Medical Devices. *Parker Hannifin Corporation* **2013**, April.

- (27) Saleem, M.; Tanveer, F.; Ahmad, A.; Gilani, S. A. Effect of Diisocyanate Structure on the Properties and Microstructure of Polyurethanes Based on Polyols Derived from Renewable Resources Ma. *Rawal Medical ihhojkjñ* **2018**, *43* (3), 483–485.
- (28) Rausch, K. W.; Martel, R. F.; Sayigh, A. A. R. Structure-Property Relationships in One-Step Urea-Urethane Elastomers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1964**, *3* (2), 125–129.
- (29) Bae, S. Y.; Jeong, S. H.; Kim, B. K. Waterborne Polyurethane Elastomer Using Renewable Polyols. *Journal of Elastomers & Plastics* **2016**, *48* (1), 47–57.
- (30) Tan, C.; Tirri, T.; Wilen, C.-E. Investigation on the Influence of Chain Extenders on the Performance of One-Component Moisture-Curable Polyurethane Adhesives. *Polymers* **2017**, *9* (12), 184.
- (31) Rausch, K. W.; Sayigh, A. A. R. Structure Property Relationships in Polyurethane Elastomers Prepared by One-Step Reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1965**, *4* (2), 92–98.
- (32) Wei, Y. T.; Nasdala, L.; Rothert, H.; Xie, Z. Experimental Investigations on the Dynamic Mechanical Properties of Aged Rubbers. *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 447–453.
- (33) Frick, A.; Rochman, A. Characterization of TPU-Elastomers by Thermal Analysis (DSC). *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 413–417.
- (34) He, J. Y.; Tan, H. M. Morphology and Properties of Thermoplastic Polyester Polyurethane Elastomer for Propellants. *Yuhang Xuebao/Journal of Astronautics* **2005**, *26* (1), 86–89.
- (35) Solouki Bonab, V.; Manas-Zloczower, I. Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2017**, *55* (20), 1553–1564.
- (36) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gutiérrez, D.; Gómez, C. M. Structure-Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (12), 1–10.
- (37) Sykes, P. A. Structure-Property Relationships of Chain-Extended Thermoplastic Polyurethane Elastomers. **1999**, 236.
- (38) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Morphology of Polyurethanes Based on the Chain Extender Ethylene Glycol and Aromatic Flexible Diisocyanates, as Revealed by Scanning Electron Microscopy. *Revue Roumaine de Chimie* **2008**, *53* (9), 821–825.
- (39) Tsai, Y.-M.; Yu, T.-L.; Tseng, Y.-H. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane. *Polymer International* **1998**, *47* (4), 445–450.
- (40) Van Bogart, J. W. C.; Lilaonitkul, A.; Cooper, S. L. Morphology and properties of segmented copolymers. *Macromolecules* **1979**; *16*, 775–786.

- (41) Jing, X.; Mi, H.-Y.; Salick, M. R.; Cordie, T.; Crone, W. C.; Peng, X.-F.; Turng, L.-S. Morphology, Mechanical Properties, and Shape Memory Effects of Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Polyurethane Blend Scaffolds Prepared by Thermally Induced Phase Separation. *Journal of Cellular Plastics* **2014**, *50* (4), 361–379.
- (42) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gómez, C. M. Enhanced Polyurethanes Based on Different Polycarbonatediols. *Journal of Elastomers and Plastics* **2013**, *45* (3), 217–238.
- (43) Mondal, S.; Martin, D. Hydrolytic Degradation of Segmented Polyurethane Copolymers for Biomedical Applications. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (8), 1553–1563.
- (44) Slater, C.; Davis, C.; Strangwood, M. Compression Set of Thermoplastic Polyurethane under Different Thermal–Mechanical–Moisture Conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (12), 2139–2144.
- (45) Kopal, I.; Harničárová, M.; Valíček, J.; Kušnerová, M. Modeling the Temperature Dependence of Dynamic Mechanical Properties and Visco-Elastic Behavior of Thermoplastic Polyurethane Using Artificial Neural Network. *Polymers* **2017**, *9* (10), 1-17.
- (46) Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas. *Macromolecules* **1983**, *16* (5), 775–786.
- (47) Korley, L. S. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the Degree of Soft and Hard Segment Ordering on the Morphology and Mechanical Behavior of Semicrystalline Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3073–3082.
- (48) Sui, H.; Ju, X.; Liu, X.; Cheng, K.; Luo, Y.; Zhong, F. Primary Thermal Degradation Effects on the Polyurethane Film. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *101* (1), 109–113.
- (49) Touchet, T. J.; Cosgriff-Hernandez, E. M. *Hierarchical Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes*; Elsevier Ltd, 2016.
- (50) Peruzzo, P. J.; Anbinder, P. S.; Pardini, O. R.; Vega, J. R.; Amalvy, J. I. Influence of Diisocyanate Structure on the Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylates. *Polymer Journal* **2012**, *44* (3), 232–239.
- (51) Skarja, G. A.; Woodhouse, K. A. Synthesis and Characterization of Degradable Polyurethane Elastomers Containing an Amino Acid-Based Chain Extender. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1998**, *9* (3), 271–295.
- (52) Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkościelny, W. Studies on Thermoplastic Polyurethanes Based on New Diphenylethane-Derivative Diols. II. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal* **2007**, *43* (4), 1402–1414.
- (53) Kendagannaswamy, B. K.; Siddaramaiah. Chain-Extended Polyurethanes - Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**.

- (54) Kultys, A.; Rogulska M.; Poździk, E., Synthesis and characterization of new mdi-based thermoplastic polyurethane elastomers. *Department of Organic Chemistry and Technology, Maria Curie Skłodowska*. 1-4.
- (55) Rueda-Larraz, L.; d’Arlas, B. F.; Tercjak, A.; Ribes, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Synthesis and Microstructure-Mechanical Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a PCL-PTHF-PCL Block Copolymer as Soft Segment. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (7), 2096–2109.
- (56) Barikani, M.; Barmar, M. Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis and Study of Effective Structural Parameters. *Iran. Polym. J* **1996**, *5* (4), 231–235.
- (57) Huibo Zhang; Yadong Chen; Yongchun Zhang; Xiangdong Sun; Haiya Ye; Wen Li. Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2008**, *40* (2), 161–177.
- (58) Govorcin Bajsic, E.; Rek, V.; Sendijarevic, A.; Sendijarevic, V.; Frish, K. C. The Effect of Different Molecular Weight of Soft Segments in Polyurethanes on Photooxidative Stability. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *52* (3), 223–233.
- (59) Carrera, V.; Cuadri, A. A.; García-Morales, M.; Partal, P. Influence of the Prepolymer Molecular Weight and Free Isocyanate Content on the Rheology of Polyurethane Modified Bitumens. *European Polymer Journal* **2014**, *57*, 151–159.
- (60) Clemitson, I. R. *Castable Polyurethane Elastomers*; 2008.
- (61) Špírková, M.; Pavličević, J.; Strachota, A.; Poreba, R.; Bera, O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf, M.; Lazić, N.; Budinski-Simendić, J. Novel Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers: Composition-Property Relationship. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 959–972.
- (62) Pigott, K. A.; Frye, B. F.; Allen, K. R.; Steingiser, S.; Darr, W. C.; Saunders, J. H.; Hardy, E. E. Development of Cast Urethane Elastomers for Ultimate Properties. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1960**, *5* (3), 391–395.
- (63) Terban, M. W.; Dabbous, R.; Debellis, A. D.; Pöselt, E.; Billinge, S. J. L. Structures of Hard Phases in Thermoplastic Polyurethanes. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7350–7358.
- (64) Sivaraman, P.; Manoj, N. R.; Mishra, V. S.; Raut, R. D.; Samui, A. B.; Chakraborty, B. C. Thermoplastic Copolyether Ester Elastomer Toughened Polycarbonate Blends 3. Microhardness and Abrasion Resistance of the Blends. *Polymer Testing* **2005**, *24* (2), 241–243.
- (65) Sonnenschein, M. F.; Lysenko, Z.; Brune, D. A.; Wendt, B. L.; Schrock, A. K. Enhancing Polyurethane Properties via Soft Segment Crystallization. *Polymer* **2005**, *46* (23), 10158–10166.
- (66) Tonelli, C.; Trombetta, T.; Scicchitano, M.; Simeone, G.; Ajroldi, G. New Fluorinated Thermoplastic Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *59* (2), 311–327.

- (67) Oprea, S. Influence of Hard Segment Structure on Degradation of Cross-Linked Poly(Ether Urethanes) Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2010**, *42* (2), 163–179.
- (68) Fernández-d'Arlas, B.; Baumann, R. P.; Pöselt, E.; Müller, A. J. Influence of Composition on the Isothermal Crystallisation of Segmented Thermoplastic Polyurethanes. *CrystEngComm* **2017**, *19* (32), 4720–4733.
- (69) Kultys, A.; Rogulska, M.; Głuchowska, H. The Effect of Soft-Segment Structure on the Properties of Novel Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on an Unconventional Chain Extender. *Polymer International* **2011**, *60* (4), 652–659.
- (70) Fernández-D'Arlas, B.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Studies on the Morphology, Properties and Biocompatibility of Aliphatic Diisocyanate-Polycarbonate Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *122*, 153–160.
- (71) Puszka, A.; Kultys, A. New Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanate: Synthesis and Characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, *128* (1), 407–416.
- (72) Leng, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Yi, C.; Fan, B.; Wu, Q. Hydrophobic Thermoplastic Starches Modified with Polyester-Based Polyurethane Microparticles: Effects of Various Diisocyanates. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (19), 11130–11135.
- (73) Yildirim, E.; Yurtsever, M. The Role of Diisocyanate and Soft Segment on the Intersegmental Interactions in Urethane and Urea Based Segmented Copolymers: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1035* (May), 28–38.
- (74) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Saralegui, A.; Martín, M. D.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Effect of Diisocyanate Structure on the Properties and Microstructure of Polyurethanes Based on Polyols Derived from Renewable Resources. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122* (6), 3677–3685.
- (75) Klinedinst, D. B.; Yilgör, I.; Yilgör, E.; Zhang, M.; Wilkes, G. L. The Effect of Varying Soft and Hard Segment Length on the Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a Linear Symmetric Diisocyanate, 1,4-Butanediol and PTMO Soft Segments. *Polymer* **2012**.
- (76) Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (1), 167–174.
- (77) Janik, H.; Vancso, J. The Influence of Hard Segment Crosslinking on the Morphology and Mechanical Properties of Segmented Poly(Ester-Urethanes). *Polimery/Polymers* **2005**, *50* (2), 139–142.
- (78) Janik, H.; Vancso, J. The Influence of Hard Segment Crosslinking on the Morphology and Mechanical Properties of Segmented Poly(Ester-Urethanes). *Polimery/Polymers* **2005**, *50* (2).

- (79) Seidler, K.; Ehrmann, K.; Steinbauer, P.; Rohatschek, A.; Andriotis, O. G.; Dworak, C.; Koch, T.; Bergmeister, H.; Grasl, C.; Schima, H.; J. Thurner, P.; Liska, R.; Baudis, S. A Structural Reconsideration: Linear Aliphatic or Alicyclic Hard Segments for Biodegradable Thermoplastic Polyurethanes? *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (19), 2214–2224.
- (80) Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J.; Painter, P. C. Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 1. FTIR Studies of Urethane-Ether Blends. *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 59–65.
- (81) Govorčin Bajsić, E.; Rek, V.; Agić, A. Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers: Determination of Kinetic Parameters. *Journal of Elastomers and Plastics* **2003**, *35* (4), 311–323.
- (82) Barszczewska-Rybarek, I.; Jurczyk, S. Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various Urethane-Dimethacrylates. *Materials* **2015**, *8* (3), 1230–1248.
- (83) Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Effects of Hard-Segment Flexibility. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 612–622.
- (84) Blackwell, J.; Nagarajan, M. R.; Hoitink, T. B. Structure of Polyurethane Elastomers: Effect of Chain Extender Length on the Structure of MDI/Diol Hard Segments. *Polymer* **1982**, *23* (7), 950-6.
- (85) Chao, H, Tian, N. Progress in chain extender evaluation for polyurethanes derived from hydroxyl-terminated polybutadiene resins. Exton, PA: Cray Valley USA, LLC, 1998.
- (86) Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules* **1985**, *18* (1), 32–44.
- (87) Wang, L. F.; Su, K. S.; Wang, E. C.; Chen, J. S. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Containing Aromatic Diol Chain Extenders. *J Appl Polym Sci* **1997**, *64*, 539–546.
- (88) Lee, H. S.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L. Spectroscopic Analysis of Phase Separation Behavior of Model Polyurethanes. *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2089–2095.
- (89) Tang, W.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. Segmented Polyurethane Elastomers with Liquid Crystalline Hard Segments. 3. Infrared Spectroscopic Study. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4284–4289.
- (90) Eceiza, A.; Zabala, J.; Egiburu, J. L.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Pascault, J. P. Reaction Kinetics of Toluyl Isocyanate with Polyhexamethylene-Pentamethylene Carbonate Diol. *European Polymer Journal* **1999**, *35* (11), 1949–1958.
- (91) Ruffing, T. C.; Brown, N. R.; Cionni, J. S.; Takah, T.; McCracken, T. S.; Nicola, W. J. Effects of Isomer Ratio on PMDI Resin Reactivity and Oriented Strandboard Properties. *Wood and Fiber Science* **2009**, *41* (4), 366–372.

- (92) Kong, Z.; Ying, W. Bin; Hu, H.; Wang, K.; Chen, C.; Tian, Y.; Li, F.; Zhang, R. Formation of Crystal-like Structure and Effective Hard Domain in a Thermoplastic Polyurethane. *Polymer* **2020**, *210*, 123012.
- (93) Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; Wilkes, G. L. FTIR Investigation of the Influence of Diisocyanate Symmetry on the Morphology Development in Model Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (11), 4105–4114.
- (94) Prabhakar, A.; Chattopadhyay, D. K.; Jagadeesh, B.; Raju, K. V. S. N. Structural Investigations of Polypropylene Glycol (PPG) and Isophorone Diisocyanate (IPDI)-Based Polyurethane Prepolymer by 1D and 2D NMR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (6), 1196–1209.
- (95) Kim, S. M.; Park, S. A.; Hwang, S. Y.; Kim, E. S.; Jegal, J.; Im, C.; Jeon, H.; Oh, D. X.; Park, J. Environmentally-Friendly Synthesis of Carbonate-Type Macrodiols and Preparation of Transparent Self-Healable Thermoplastic Polyurethanes. *Polymers* **2017**, *9* (12).
- (96) Perez, A.; Johnston, J. A. Performance and Processing Enhancements of Aromatic Polyurea Elastomer Systems Prepared from High 2, 4'-MDI Isocyanates.
- (97) Zhang, Y.; Xia, Z.; Huang, H.; Chen, H. Thermal Degradation of Polyurethane Based on IPDI. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *84* (1), 89–94.
- (98) Thomson, T. Polyurethanes as Specialty Chemicals, Principles and Applications, CRC Press LLC: Boca Raton, Florida, 2005. Itle.
- (99) Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P. A. Thermoplastic Biodegradable Polyurethanes: The Effect of Chain Extender Structure on Properties and in-Vitro Degradation. *Biomaterials* **2007**, *28* (36), 5407–5417.
- (100) Husken, D.; Feijen, J.; Gaymans, R. J. Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers Based on Mixtures of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Tetramethylene Oxide) Segments. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (1), 130–143.
- (101) Hsu, S. H.; Chen, C. W.; Hung, K. C.; Tsai, Y. C.; Li, S. Thermo-Responsive Polyurethane Hydrogels Based on Poly(ϵ -Caprolactone) Diol and Amphiphilic Polylactide-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymers. *Polymers* **2016**, *8* (7).
- (102) Koberstein, J. T.; Leung, L. M. Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers. 2. Evaluation of Microphase Compositions. *Macromolecules* **1992**, *25* (23), 6205–6213.
- (103) Rashkov, I.; Manolova, N.; Li, S. M.; Espartero, J. L.; Vert, M. Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA / PEO / PLA Triblock Copolymers with Short Poly (L-Lactic Acid) Chains. *Macromolecules* **1996**, *29*, 50–56.
- (104) Garrett, J. T.; Runt, J.; Lin, J. S. Microphase Separation of Segmented Poly(Urethane Urea) Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33* (17), 6353–6359.

- (105) Choi, T.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Influence of Soft Segment Composition on Phase-Separated Microstructure of Polydimethylsiloxane-Based Segmented Polyurethane Copolymers. *Polymer* **2009**, *50* (10), 2320–2327.
- (106) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 706–713.
- (107) Velankar, S.; Cooper, S. L. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 3. Effect of Block Incompatibility on the Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 395–403.
- (108) Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8*, 68–73.
- (109) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane-Urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1546–1554.
- (110) Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. Role of Chain Symmetry and Hydrogen Bonding in Segmented Copolymers with Monodisperse Hard Segments. *Polymer* **2005**.
- (111) Seymour, R. W.; Estes, G. M.; Cooper, S. L. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. I. Hydrogen Bonding. *Macromolecules* **1970**, *3* (5), 579–583.
- (112) Ernzen, J. R.; Bondan, F.; Luvison, C.; Henrique Wanke, C.; De Nardi Martins, J.; Fiorio, R.; Bianchi, O. Structure and Properties Relationship of Melt Reacted Polyamide 6/Malenized Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (8), 1-10.
- (113) Niemczyk, A.; Piegat, A.; Sonseca Olalla, Á.; El Fray, M. New Approach to Evaluate Microphase Separation in Segmented Polyurethanes Containing Carbonate Macrodiol. *European Polymer Journal* **2017**, *93*, 182-191.
- (114) Chang, C.-C.; Chen, K.-S.; Yu, T. L.; Chen, Y.-S.; Tsai, C.-L.; Tseng, Y.-H. Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes. *Polymer Journal*. **1999**, *31*, 1205–1210.
- (116) Chen, K. S.; Yu, T. L.; Tseng, Y. H. Effect of Polyester Zigzag Structure on the Phase Segregation of Polyester-Based Polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (13), 2095–2104.
- (117) Aurilia, M.; Piscitelli, F.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Iannace, S. Detailed Analysis of Dynamic Mechanical Properties of TPU Nanocomposite: The Role of the Interfaces. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 925–936.
- (118) Choi, T.; Masser, K. A.; Moore, E.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Segmented Polyurethanes Derived from Novel Siloxane-Carbonate Soft Segments for Biomedical Applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (12), 865–872.

- (119) Fernández-d'Arlas, B.; Baumann, R. P.; Pösel, E.; Müller, A. J. Influence of Composition on the Isothermal Crystallisation of Segmented Thermoplastic Polyurethanes. *CrystEngComm* **2017**, *19* (32), 4720–4733.
- (120) Wang, J.; Mao, Q. Methodology Based on the PVT Behavior of Polymer for Injection Molding. *Advances in Polymer Technology* **2012**, *32* (2013), 474–485.
- (121) Chen, J.; Zhang, J.; Zhu, T.; Hua, Z.; Chen, Q.; Yu, X. Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyether – Polyimide : Preparation and Properties. *Polymer* **2001**, *42*, 1493–1500.
- (122) Carli, L. N.; Bianchi, O.; MacHado, G.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S. Morphological and Structural Characterization of PHBV/Organoclay Nanocomposites by Small Angle X-Ray Scattering. *Materials Science and Engineering C* **2013**, *33* (2), 932–937.
- (123) Mondal, S.; Hu, J. L. Studies of Shape Memory Property on Thermoplastic Segmented Polyurethanes: Influence of PEG 3400. *Journal of Elastomers and Plastics* **2007**, *39* (1), 81–91.
- (124) Wu, Q.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (2), 558–564.
- (125) 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. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48*, 297-306.
- (126) Debasish, D.; Gaymans, R. J. Thermoplastic Polyurethanes with TDI-Based Monodisperse Hard Segments. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294* (6–7), 405–413.
- (127) Witzleben, S. T.; Walbrueck, K.; Klein, S. E.; Schulze, M. Investigation of Temperature Dependency of Morphological Properties of Thermoplastic Polyurethane Using WAXS and SAXS Monitoring. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2015**, *9*, 494–499.
- (128) Xu, W.; Zhang, R.; Liu, W.; Zhu, J.; Dong, X.; Guo, H.; Hu, G. H. A Multiscale Investigation on the Mechanism of Shape Recovery for IPDI to PPDl Hard Segment Substitution in Polyurethane. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5931–5944.
- (129) Wales, N. S. The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties. *Polymer* **2007**, 1377–1386.

3. *PARTE EXPERIMENTAL*

3.1. Introducción

El propósito de este capítulo es describir los reactivos, métodos de síntesis y técnicas de caracterización utilizadas para sintetizar y caracterizar las propiedades de los materiales estudiados en este trabajo.

En el capítulo dedicado a estudiar la influencia que tiene en los poliuretanos la naturaleza química y el peso molecular del segmento flexible (Capítulo 4) se han sintetizado una serie de 10 poliuretanos, 5 basados en polioles de peso molecular 1000 g/mol y 5 de 2000 g/mol. En cada una de las dos series de 5 poliuretanos se han utilizado distintos polioles con naturaleza química diferente. Dos son basados en policarbonato diol, y los otros tres son, uno es de mezcla de policarbonato y poliéster diol, y los otros dos son basados en poliéster y poliéter. El segmento rígido utilizado en este capítulo en la síntesis de poliuretanos ha sido el mismo para todos los materiales, y está formado por 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno (MDI) y butano-1,4-diol (BDL).

En el Capítulo 5 se ha estudiado la influencia de la naturaleza química y estructural del diisocianato utilizado en las propiedades del poliuretano. Para ello se ha utilizado un mismo segmento flexible, basado en policarbonato diol, poli(hexameten) carbonato diol, Eterancoll® UH, un mismo extendedor de cadena, BDL, y diisocianatos con distintas estructuras moleculares.

Finalmente, el Capítulo 6 ha tratado sobre la influencia que tiene el uso de extendedores de cadena alifáticos con diferente número de átomos de carbono en su estructura. En este capítulo se utilizó Eterancoll® UH como segmento flexible y MDI como diisocianato.

3.2. Reactivos

3.2.1. Segmento flexible

En la Tabla 3.1 se encuentran los macrodioles que han formado el segmento flexible en los poliuretanos sintetizados en este trabajo, así como su fórmula química, la nomenclatura utilizada, tipo de poliol, y el capítulo donde han sido utilizados.

Los macrodioles de tipo policarbonato, de nombre comercial Eternacoll® UH, Eternacoll® PH, y Eternacoll® UHC, han sido suministrados por la empresa UBE Chem.Eur., mientras que el macrodiol de tipo poliéster ha sido suministrado por la empresa Perstorp Holding AB y el macrodiol de tipo poliéter por la empresa Sigma Aldrich.

Tabla 3.1. Macrodioles utilizados en la síntesis de los poliuretanos estudiados.

Estructura química	Nomenclatura utilizada	Tipo de poliol	Capítulo
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6 \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{CH}_2)_6 \right]_n \text{OH}$ <p>Poli(hexametilen) carbonato diol Eternacoll® UH</p>	UH100 (1000 g/mol) UH200 (2000 g/mol)	Policarbonato diol	4, 5 y 6
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6 \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{CH}_2)_5 \right]_n \left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{CH}_2)_6 \right]_m \text{OH}$ <p>Poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol Eternacoll® PH</p>	PH100 (1000 g/mol) PH200 (2000 g/mol)		
$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{m-1} \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \left[\text{CH}_2 \right]_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \left[\text{CH}_2 \right]_5 \text{OH}$ <p>Poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol Eternacoll® UHC</p>	UHC100 (1000 g/mol) UHC200 (2000 g/mol)	Policarbonato/poliéster diol	4
$\text{HO} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \left[\text{O} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n \text{OH}$ <p>Policaprolactona poliéster diol Capa™</p>	PCL100 (1000 g/mol) PCL200 (2000 g/mol)	Poliéster	4
$\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 \left[\text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right]_n \text{OH}$ <p>Poli (tetrametilen éter) glicol</p>	PTMG100 (1000 g/mol) PTMG200 (2000 g/mol)	Poliéter	4

La nomenclatura que aparece en la tabla anterior y que se ha utilizado para los macrodioles hace referencia al grado de macrodiol utilizado, seguido de la cifra 100 o 200, según sea de peso molecular 1000 g/mol o 2000 g/mol.

Para calcular el peso molecular promedio en número, M_n , de los macrodioles se ha utilizado la norma ASTM E222, mediante la siguiente ecuación:

$$M_n(\text{g/mol}) = \frac{(1000 \cdot f \cdot 56,1)}{I_{\text{OH}}} \quad (3.1)$$

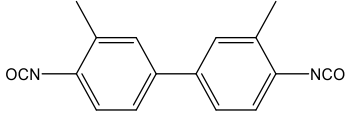
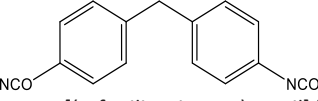
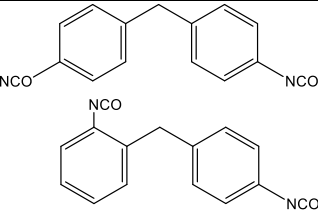
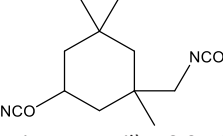
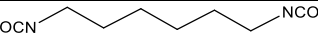
donde f es la funcionalidad del polirol o grupos hidroxilos terminales, 2 para todos los macrodioles que se han utilizado en este trabajo, 56,1 es la masa molecular de KOH, en g/mol, y I_{OH} es el índice de hidroxilo, que hace referencia a los miligramos de KOH consumidos en la valoración por gramos de polirol.

3.2.2. Segmento rígido

El segmento rígido de los poliuretanos estudiados en este trabajo está formado por un diisocianato y un diol de bajo peso molecular (en comparación con el polirol que forma el segmento flexible que tiene alto peso molecular).

En cuanto a los diisocianatos utilizados en este trabajo, la estructura molecular, nomenclatura utilizada, y capítulo donde se han utilizado, aparecen en la Tabla 3.2.

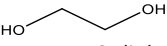

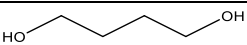
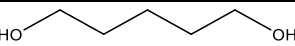
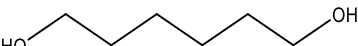
Tabla 3.2. Diisocianatos utilizados en la síntesis de los poliuretanos estudiados.

Estructura química	Nomenclatura utilizada	Peso molecular (g/mol)	Capítulo
 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno diisocianato	TODI	264,28	4, 5 y 6
 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil] benceno	MDI	250,26	5
 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno (50%) 1-isocianato-4-[(2-fenilisocianato) metil]benzeno (50%)	MDIi	250,26	5
 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano	IPDI	222,24	5
 1,6-Diisocianatohexano	HDI	168,22	5

Los diisocianatos utilizados han sido suministrados por diferentes proveedores, el 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno, MDI, ha sido suministrado por la empresa Covestro, el 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno diisocianato, TODI, ha sido suministrado por la empresa Upchem (China) Co., Ltd, la mezcla de isómeros de MDI, MDIi, ha sido suministrado por la empresa BASF, y tanto el 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, IPDI, como el 1,6-diisocianatohexano, HDI, fueron suministrados por la empresa Vencorex France SAS.

Los extendedores de cadena empleados en las síntesis, todos ellos lineales, alifáticos y con grupos alcohol terminales se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Extendedores de cadena utilizados en la síntesis de los poliuretanos estudiados.

Estructura química	Nomenclatura utilizada	Peso molecular (g/mol)	Capítulo
 etano-1,2-diol	EGL	62,07	6
 propano-1,3-diol	PrDL	76,09	6
 butano-1,4-diol	BDL	90,12	4,5 y 6
 pentano-1,5-diol	PDL	104,15	6
 hexano-1,6-diol	HDL	118,17	6

El etano-1,2-diol, EGL, fue suministrado por la empresa Sigma-Aldrich, el propano-1,3-diol, PrDL, el pentano-1,5-diol, PDL y el hexano-1,6-diol fueron suministrados por la empresa UBE Corporation Europe, mientras que el butano-1,4-diol, BDL, fue suministrado por la empresa Quimidroga S.A.



Figura 3.2. Reactor utilizado en la síntesis de prepolímero, provisto de control de temperatura, entrada y salida de nitrógeno y agitador.

Una vez adicionada la cantidad de polioli correspondiente, la reacción se mantiene a 70°C durante 1 hora. Pasada una hora se toma una muestra de prepolímero para medir el % de isocianato libre en peso utilizando la norma ASTM D5155-01, para comprobar si el valor obtenido se corresponde con el porcentaje de isocianato libre teórico. Para calcular el % de isocianato libre teórico del prepolímero una vez ha finalizado la reacción se utiliza la ecuación 3.2:

$$\%NCO_{libre} = \frac{masa\ NCO_{libre}}{masa\ total_{prepolímero}} \times 100 \quad (3.2)$$

donde la masa de NCO_{libre} teórico es:

$$masa\ NCO_{libre} = \frac{moles\ de\ NCO - moles\ de\ OH}{M_{R\ NCO}} \quad (3.3)$$

$$moles\ de\ NCO = \frac{masa\ de\ diisocianato}{M_{R\ diisocianato}} \times f_{diisocianato} \quad (3.4)$$

$$moles\ de\ OH = \frac{masa\ de\ polioli}{M_{R\ polioli}} \times f_{polioli} \quad (3.5)$$

donde $M_{R\ diisocianato}$ es la masa molecular del diisocianato, $f_{diisocianato}$ es la funcionalidad del diisocianato, $M_{R\ polioli}$ es la masa molecular del polioli y $f_{polioli}$ es la funcionalidad del polioli.

La norma ASTM D5155-01 se refiere a una valoración por retroceso, en la que se adiciona un exceso de dibutilamina, DBA, a una muestra de prepolímero, para valorar el exceso de DBA que no ha reaccionado con ácido clorhídrico. El procedimiento para determinar el % de isocianato libre según la norma es el siguiente:

se pesa 1 gramo de prepolímero, se coloca en un matraz erlenmeyer y se añaden 25 mL de tolueno. El matraz se tapa para evitar la reacción entre los grupos NCO y la humedad del aire. Una vez disuelto el prepolímero con ayuda de un agitador magnético, se añaden 25 mL de una disolución 0,1 M de DBA en tolueno anhidro y se dejan reaccionar durante 15 minutos con agitación constante. A continuación, se añaden 100 mL de isopropanol para equilibrar la fase orgánica con la disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1M con la que se valora el exceso de DBA. El punto final de la valoración se obtiene con el cambio de color de azul a amarillo que se observa gracias a la adición de 5 gotas de azul de bromofenol como indicador al 0,1% en peso que se añaden al matraz erlenmeyer después de la adición del isopropanol.

El valor experimental de %NCO libre en el prepolímero se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\%NCO_{libre} = \frac{(V_{blanco} - V_{muestra}) \times 10^{-3} \times 0,1 \times 42,02}{masa\ de\ la\ muestra} \times 100 \quad (3.6)$$

donde V_{blanco} es el volumen en mL de ácido clorhídrico 0,1M obtenido en la valoración del blanco, $V_{muestra}$ es el volumen en mL de ácido clorhídrico 0,1M obtenido en la valoración de la muestra de prepolímero, y masa de la muestra es la masa de prepolímero que se ha tomado para valorar.

Tras obtener el valor de %NCO_{libre} experimental mediante la valoración antes descrita, se lleva a cabo la segunda etapa en la síntesis (Figura 3.1), en la que se añade el extendedor de cadena. Para ello, una vez vaciado el reactor del prepolímero sintetizado en la primera etapa y almacenado a temperatura ambiente en atmósfera inerte, se pesó una muestra de 200 gramos aproximadamente y se vertió a un bote.

El prepolímero se desgasificó de las burbujas de gas que tenía ocluidas en la primera etapa de la síntesis durante 1 minuto a 1500 rpm, por lo que el bote debe ser adecuado para utilizar en un Speed Mixer™ Dac 600.1 FVZ como el que aparece en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Speed Mixer™ Dac 600.1 FVZ utilizado en la segunda etapa en la síntesis de poliuretanos.

Una vez desgasificado, se adicionó la masa de extendedor de cadena calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$m_{\text{extendedor de cadena}} = m_{\text{prepolímero}} \times \frac{\%NCO_{\text{libre}} \times M_{R \text{ extendedor de cadena}} \times 0,97}{100\% \times M_{R \text{ NCO}} \times f_{\text{extendedor de cadena}}} \quad (3.7)$$

donde, $m_{\text{prepolímero}}$ es la masa de prepolímero de aproximadamente 200 gramos que se va a tomar para la síntesis de prepolímero, $\%NCO_{\text{libre}}$ es el porcentaje de isocianato libre calculado en la valoración de grupos isocianato, $M_{R \text{ extendedor de cadena}}$ es el peso molecular del extendedor de cadena, $M_{R \text{ NCO}}$ es el peso molecular del grupo isocianato, $f_{\text{extendedor de cadena}}$ es la funcionalidad o número de grupos OH terminales del extendedor de cadena utilizado y 0,97 es el coeficiente que se utiliza para la segunda etapa de síntesis y que sirve para asegurar un pequeño exceso de prepolímero en la extensión de cadena que favorezca las propiedades finales del poliuretano.

Una vez añadido el extendedor de cadena a la muestra de prepolímero se realizó un ciclo de mezclado en el “Speed Mixer” utilizado anteriormente durante 2 minutos siguiendo la siguiente rampa de revoluciones:

- 15 segundos a 800 rpm
- 15 segundos a 1000 rpm
- 30 segundos a 1500 rpm
- 1 minuto a 2000 rpm

Acabado el mezclado, en el que se produce la reacción entre el prepolímero y el extendedor de cadena, el bote se vierte de inmediato sobre un molde cuadrado de 25 cm x 25 cm x 0,2 cm situado sobre la superficie inferior de una prensa hidráulica a una temperatura de 100°C y se aplica una presión de 50 bares durante 24 horas (Figura 3.4). Esta operación debe hacerse de manera rápida debido a la alta velocidad de polimerización que provoca una repentina solidificación del material.



Figura 3.4. Prensa hidráulica utilizada para la síntesis de placas de poliuretano.

Transcurridas las 24 horas a 100°C en la prensa, se obtuvo una placa cuadrada de poliuretano de 25 cm de ancho, 25 cm de largo y 2 mm de espesor.

Una vez obtenidas las placas de poliuretano, se mantuvieron durante una semana a 23°C y a una humedad del 50% antes de ser caracterizadas.

3.4. Caracterización de poliuretanos

3.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Para realizar las medidas espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, (FTIR), se utilizó un espectrómetro Thermo Nicolet Nexus FTIR equipado con reflectancia total atenuada, ATR, de reflexión interna múltiple. Las muestras se presionaron contra el cristal de diamante por medio del tornillo de fijación usando una punta plana. Se obtuvieron espectros de haz único de las muestras después de un promedio de 128 exploraciones entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los espectros se obtuvieron en el modo de transmitancia y a una temperatura de 25°C .

3.4.2. Calorimetría diferencia de barrido

Las medidas por calorimetría diferencial de barrido, DSC, se realizaron con un TA Instruments Q20 equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado por compresión de aire y purga de nitrógeno. El calibrado se realizó con indio de acuerdo con los procedimientos del fabricante. La incertidumbre asociada a cada temperatura es de aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Alrededor de 4-6 mg de muestra se selló en un recipiente de aluminio para cada medida. El comportamiento térmico se estudió tras dos barridos consecutivos de -80°C a 220°C a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El punto medio del cambio de capacidad calorífica ha sido elegido para representar la temperatura de transición vítrea, T_g , mientras que, para representar la temperatura de fusión, T_f , se ha utilizado el pico endotérmico de fusión del material.

3.4.3. Análisis termogravimétrico

Para realizar el análisis termogravimétrico, TGA, se ha utilizado un equipo TGA550 de TA Instruments para medir la pérdida de peso que sufre un material con el aumento de temperatura. Para los poliuretanos, los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de oxígeno, con un caudal continuo de $50\text{ cc}/\text{min}$, desde 30°C a 800°C utilizando una rampa de velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.4.4. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Para realizar los ensayos de análisis dinámico mecánico, DMA, se utilizó un Analizador Dinámico Mecánico 2980 (TA Instruments) equipado con un cabezal de tracción y la opción de reducir la fuerza, mediante el uso de la prueba estándar de frecuencia y geometría "three point bending". El calibrado se realizó de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Los experimentos se llevaron a cabo en muestras rectangulares de dimensiones $20,000\text{ mm} \times 10,000\text{ mm} \times 2,000\text{ mm}$. Las condiciones experimentales empleadas fueron de 1 Hz de frecuencia y $30\text{ }\mu\text{m}$ de amplitud con una rampa de temperatura de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperatura de -60°C a 180°C .

3.4.5. Caracterización mecánica

3.4.5.1. Ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas en tracción se midieron a (23 ± 2) °C utilizando cinco réplicas de cada material con la forma de la muestra recogida en la Figura 3.5, con una máquina universal de ensayos Instron Modelo 5582 según la norma ISO 527-3. Se utilizó una célula de carga de 10 kN con una velocidad de la cruceta de 200 mm/min. Se utilizaron mordazas neumáticas para sujetar las muestras.

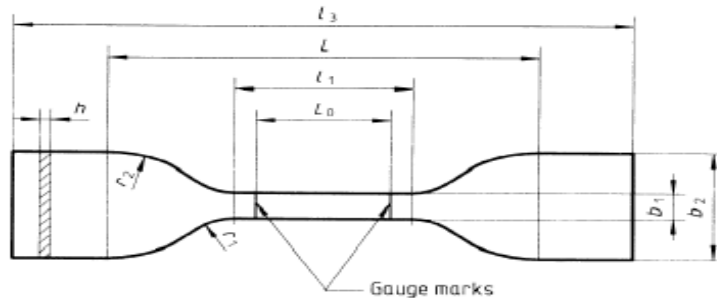


Figura 3.5. Forma y dimensiones de la probeta del ensayo de tracción

l_3 = longitud total mínima	≥ 115 mm
l_2 = distancia inicial entre mordazas	$80\text{mm}\pm 5$ mm
l_1 = longitud de la parte calibrada	33 mm ± 2 mm
l_0 = longitud de referencia	$25\text{mm}\pm 0,25\text{mm}$
b_1 = anchura de la parte calibrada	6 mm $\pm 0,4$ mm
b_2 = anchura en los extremos	25 mm ± 1 mm
r_2 = radio mayor	25 mm ± 2 mm
r_1 = radio menor	14 mm ± 1 mm
h = espesor	≤ 1 mm

3.4.5.2. Ensayo de rasgado

Las medidas se llevaron a cabo a (23 ± 2) °C utilizando cinco réplicas de cada material con la forma de la muestra recogida en la Figura 3.6 utilizando una máquina universal de ensayos Instron Modelo 5582 con una velocidad de cruceta de 500 mm/min según el procedimiento de la norma ISO 34-1. La resistencia al rasgado se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$T_S = \left(\frac{F}{d}\right) \quad (3.8)$$

donde T_S es la resistencia al rasgado expresada en N/m, F es la fuerza máxima que resiste el material durante el ensayo expresada en N, y d es el espesor de la muestra.

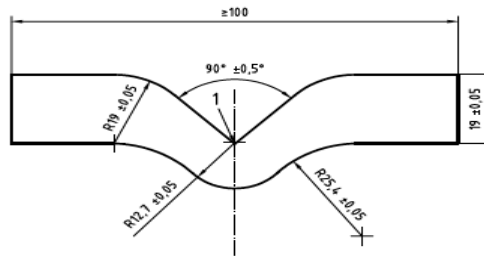


Figura 3.6. Forma y dimensiones de la probeta del ensayo de rasgado.

3.4.5.3. Medida de la dureza

La dureza Shore A se midió a temperatura ambiente mediante el uso de un equipo de ensayo de dureza Zwick Roell analógico mediante un procedimiento estándar ISO 868 a (23 ± 2) °C y una humedad relativa del 50%.

3.4.5.4. Medida de resistencia a la abrasión

La pérdida de volumen (mm^3) bajo condiciones abrasivas de los poliuretanos fue determinada siguiendo la norma ISO 4649 con un abrasímetro Neurtek Fe05000 a temperatura ambiente utilizando una lámina abrasiva cuyo índice de abrasión fue evaluado utilizando un test con una muestra estándar de referencia. Para determinar la pérdida de peso y volumen asociada a la abrasión se empleó un test no rotacional de 40 metros y 10 N de peso sobre la muestra. La pérdida de volumen se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_1 \times \Delta m_{const}}{\rho_t \times \Delta m_t} \quad (3.9)$$

donde Δm_1 es pérdida de masa, en mg, de la muestra, Δm_{const} se define como 200 mg para este método, empleando el compuesto estándar de referencia, ρ es la densidad $\frac{\text{mg}}{\text{mm}^3}$, de la muestra, Δm_r es la pérdida de masa, en mg, del compuesto estándar de referencia, y ΔV_{rel} es la pérdida de volumen que experimenta la muestra al final del ensayo.

3.4.5.5. Densidad relativa

La densidad de los materiales se determinó en una balanza KERNT-ALT, equipada con instrumental para medir densidades. El equipo es apropiado para calcular la densidad del material a partir de la ecuación 3.10 después de medir el peso de la muestra con una dimensiones de $(1,5 \times 1,5 \times 0,2)$ cm^3 dentro y fuera de un vaso con agua desionizada.

$$\rho = \left(\frac{A}{A-B} \right) \rho_o \quad (3.10)$$

donde ρ es la densidad de la muestra expresada en g/cm^3 , A es el peso de la muestra en el aire, B es el peso de la muestra sumergida en agua desionizada, y ρ_o es la densidad del agua desionizada a la temperatura de medida.

3.4.5.6. "Compression set"

El ensayo de "compression set" se realizó siguiendo la norma ISO 815 bajo diferentes condiciones para determinar la retención de propiedades elásticas después de prolongar un esfuerzo de compresión constante a determinadas temperaturas. Las muestras para este ensayo son cilíndricas, de $(2,90 \pm 0,05)$ mm de diámetro y $(12,5 \pm 0,5)$ mm de altura. Altos valores de "compression set" (%) indica una baja retención de propiedades elastoméricas. Los ensayos se realizan tras 72 horas de compresión a 70°C y 100°C . El valor de "compression set" en tanto por cien se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Compression set \%} = \frac{h_i - h_f}{h_i - h_c} \cdot 100 \quad (3.11)$$

donde h_i es la altura inicial de la muestra, h_f es la altura de muestra al final del ensayo, y h_c es la altura constante a la que la muestra está sometida durante el ensayo.

3.4.6. Durabilidad

Las propiedades de durabilidad se han obtenido sometiendo probetas de tracción de los poliuretanos obtenidos a diversos efectos como son la degradación térmica, hidrolítica, por aceite, y climática, y determinando posteriormente las propiedades de tracción al 100% de elongación. La durabilidad de los materiales se ha obtenido por comparación de las propiedades mecánicas de tracción iniciales con las propiedades mecánicas de tracción obtenidas después de cada tipo de degradación según la ecuación:

$$\% \text{ de resistencia} = \frac{\text{propiedad medida después de degradación}}{\text{propiedad medida inicialmente}} \times 100 \quad (3.12)$$

3.4.6.1. Resistencia a la temperatura

Las probetas son expuestas a una temperatura de 120°C en una estufa, durante un tiempo de 15, 30 y 50 días, tras el cual se enfrían lentamente y se realizan los ensayos de tracción.

3.4.6.2. Resistencia al agua

Las probetas se sumergen en un baño de agua caliente a 80°C , durante un tiempo de 20, 40 y 60 días, tras el cual se enfrían lentamente y se realizan los ensayos de tracción.

3.4.6.3. Resistencia al aceite

Las probetas se sumergieron en un baño de aceite a 110 °C, durante 10, 20 y 30 días. Después las probetas se enfriaron lentamente y se realizan los ensayos de tracción.

3.4.6.4. Ensayo de envejecimiento artificial acelerado

Las probetas se sumergen en una cámara de envejecimiento artificial acelerado que reproduce condiciones climáticas artificiales, incluyendo radiación ultravioleta, condensación y lluvia mediante espray de agua y temperatura. La lámpara ultravioleta utilizada acoplada a la cámara climática es una UVA-340, a una longitud de onda de 340 nm, con una humedad relativa de 65 % ± 5 %, una temperatura de 65 °C ± 3 % y un tiempo de exposición de 200, 400, 800, y 1200 horas. La irradiancia, E (flujo/área) que se ha utilizado para un intervalo de longitud de onda específico de 0.35 W/ m² nm.

4. *INFLUENCIA DEL MACRODIOL EN LOS POLIURETANOS*

4.1. Introducción

En los poliuretanos termoplásticos, el segmento flexible está formado por un macrodiol que, como se ha visto en el capítulo de introducción, pueden ser de diferentes tipos en función de la masa molecular, la funcionalidad de los grupos hidroxilo y de los grupos funcionales que contienen sus cadenas.

En este Capítulo se estudia la influencia que tiene la estructura y peso molecular del macrodiol o segmento flexible en las propiedades del poliuretano. Para ello se han sintetizado diferentes poliuretanos basados en diferentes tipos de macrodiol, con un mismo segmento rígido basado en MDI y butano-1,4-diol y así minimizar la influencia que podría tener utilizar diferentes segmentos rígidos.

Los macrodioles que se han utilizado son el poli(hexameten) carbonato diol, UH, el poli(hexameten-pentameten) carbonato diol, PH, el poli(hexameten-caprolactona) carbonato diol, UHC, el poli(hexameten) éster diol, PCL, y el poli(tetrahidrofurano) carbonato, PTMG. Tanto UH como PH son macrodioles basados en grupos carbonato. Sin embargo, la cadena alifática que une los diferentes grupos carbonato es diferente. Mientras que para el UH son cadenas de 6 átomos de carbono, el PH alterna cadenas de 6 con 5 átomos de carbono. El macrodiol UHC está formado por grupos carbonato y grupos éster en las mismas proporciones unidos por cadenas alifáticas de 6 átomos de carbono. El PCL es un macrodiol con grupos éster unidos por cadenas alifáticas de 6 átomos de carbono. Por último, el PTMG es un macrodiol de tipo éter con cadenas alifáticas de 4 átomos de carbono. Todos los macrodioles son lineales y con 2 grupos hidroxilo terminales.

De cada uno de los macrodioles se han utilizado dos pesos moleculares, 1000 y 2000 g/mol, por lo que se han obtenido 10 poliuretanos diferentes. La nomenclatura que se ha utilizado a la hora de nombrar los poliuretanos ha sido PU-XY, donde X hace referencia al macrodiol utilizado, UH, PH, UHC, PCL, o PTMG e Y hace referencia al peso molecular del macrodiol utilizado en la síntesis, 100 si el peso molecular es 1000 g/mol y 200 si el peso molecular es 2000 g/mol.

Los macrodioles que se utilizaron en este Capítulo se resumen en la Tabla 4.1 donde se indica el símbolo, la estructura molecular, el peso molecular, la temperatura de transición vítrea, $T_{g,s}$, y la temperatura de fusión, T_f .

INFLUENCIA DEL MACRODIOL EN LOS POLIURETANOS

Tabla 4.1. Macrodiolios utilizados en la síntesis de los PU para estudiar la influencia del segmento flexible en las propiedades del poliuretano.

Símbolo	Estructura	Peso molecular (g mol ⁻¹)	T _g ^s (°C)	T _f (°C)
UH	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_6 \right]_n\text{OH}$	1000	-69,3	42,8
		2000	-52,3	50,4
poli(hexametilen) carbonato diol				
PH	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_5 \right]_n-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_6 \right]_m\text{OH}$	1000	-56,4	
		2000	-52,1	
poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol				
UHC	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_6 \right]_{m-1}-\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_6 \right]_m\text{OH}$	1000	-66,1	11,3
		2000	-59,1	14,1
poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol				
PCL	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_6 \right]_n\text{OH}$	1000	-71,1	32,1
		2000	-63,9	51,7
poli(hexametilen) éster diol				
PTMG	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right]_n\text{OH}$	1000	-75,8	20,9
		2000	-76,2	24,4
poli(tetrahidrofurano) carbonato diol				

Para la síntesis de estos poliuretanos se ha utilizado una relación molar de 1:3:2 (macrodiol:diisocianato:extendedor de cadena) por lo que el porcentaje de segmento rígido en los poliuretanos resulta de 32% para los poliuretanos basados en macrodiolios con peso molecular 2000 g/mol y de 48% para los poliuretanos basados en macrodiolios con peso molecular 1000 g/mol.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Para estudiar el comportamiento térmico de los poliuretanos sintetizados se han obtenido las curvas de flujo de calor frente a temperatura por calorimetría diferencial de barrido (DSC)[1-34].

En la Figura 4.1 se muestran los termogramas obtenidos para todos los materiales estudiados. Todos los poliuretanos muestran dos transiciones de temperatura claramente diferenciadas. La localizada a menor temperatura está asociada con la temperatura de transición vítrea, T_g y la de mayor temperatura aparece como un pico endotérmico relacionado con la temperatura de fusión del material, T_f [1,13,24,35-44].

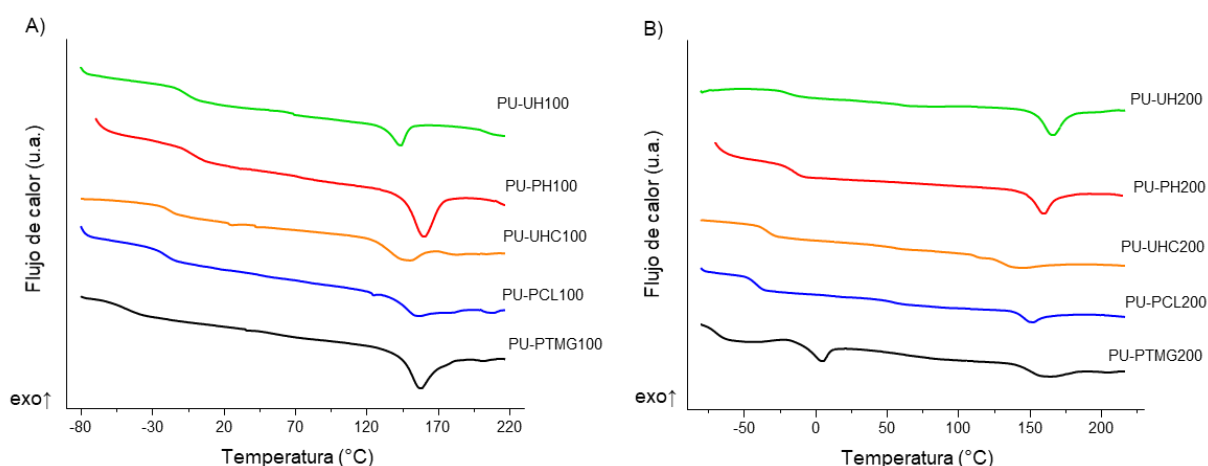


Figura 4.1. Curvas de DSC para los diferentes poliuretanos estudiados. A) sistema con macrodiol de 1000 g/mol de masa molar, B) sistema con macrodiol de 2000 g/mol.

La temperatura de transición vítrea está relacionada con la parte amorfa del material, la cual depende del segmento flexible y, por tanto, del tipo de macrodiol empleado en la síntesis. Este valor indica la temperatura a la cual el material amorfo pasa de un estado vítreo a un estado plástico/gomoso en el que adquiere cierta movilidad. [11,19,25,32,36,45-49]. Observando la Figura 4.1 se puede observar valores de T_g menores para los materiales que no contienen grupos carbonato en su segmento flexible, es decir, la transición del estado vítreo al estado plástico/gomoso se ve dificultado con la presencia de grupos carbonato en los materiales.

El valor de la temperatura de transición vítrea es también un indicativo del grado de miscibilidad entre los segmentos rígido y flexible. Cuanto mayor la diferencia entre la temperatura de transición vítrea del segmento flexible puro, $T_{g,s}$, y la temperatura de transición vítrea del poliuretano, T_g mayor miscibilidad[5,17,50].

Para determinar el grado de miscibilidad entre el macrodiol o segmento flexible con el segmento rígido, se han estudiado los valores obtenidos del cambio de temperatura

entre la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos y la temperatura de transición vítrea del segmento flexible puro, ($T_g - T_{g,s}$) cuyos valores aparecen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), diferencia de temperatura ($T_g - T_{g,s}$), fracción de segmento duro en la fase blanda, $w_{H,DSC}$, y el porcentaje en peso de segmento rígido incluido en el segmento flexible.

	T_g (°C)	$(T_g - T_{g,s})$ (°C)	$w_{H,DSC}$	Segmento rígido en segmento flexible (%wt)
PU-UH100	-6,4	62,9	0,35	16,8
PU-PH100	-3,3	53,1	0,32	15,4
PU-UHC100	-17,1	48,9	0,28	13,4
PU-PCL100	-20,2	50,9	0,28	13,4
PU-PTMG100	-46,2	29,6	0,16	7,7
PU-UH200	-18,1	34,2	0,21	6,7
PU-PH200	-14,5	37,6	0,23	7,4
PU-UHC200	-30,2	28,9	0,17	5,4
PU-PCL200	-41,2	22,7	0,13	4,2
PU-PTMG200	-69,7	6,5	0,04	1,3

Los valores de ($T_g - T_{g,s}$) disminuyen en el orden PH>UH>UHC>PCL>PTMG para macrodioles con masa molecular 2000 g/mol, mientras que para macrodioles con peso molecular 1000 g/mol siguen el orden UH>PH>UHC>PCL>PTMG. Los poliuretanos basados en macrodioles con grupos carbonato muestran mayores diferencias ($T_g - T_{g,s}$), mayor miscibilidad segmento flexible/rígido, que cuando se incluye en la estructura grupos éster o, en mayor medida, grupos éter. Esta diferencia también es debida a la propia estructura de los segmentos flexibles y a las interacciones entre ellos, que pueden ser más o menos intensas en la estructura interna del poliuretano.

Los valores de ($T_g - T_{g,s}$) siguen el mismo orden para los poliuretanos sintetizados utilizando macrodioles de peso molecular 1000 g/mol exceptuando los macrodioles basados en grupos carbonato, UH y PH. Cabría esperar mayores valores de ($T_g - T_{g,s}$) utilizando PH en la síntesis de poliuretano para cualquiera de los pesos moleculares utilizados en los macrodioles, pero, en este caso, utilizando macrodioles con peso molecular 1000 g/mol, el macrodiol UH experimenta un mayor cambio en la temperatura de transición vítrea respecto al macrodiol PH.

Este hecho se puede explicar por las diferencias en las $T_{g,s}$ de ambos macrodioles en función de su peso molecular, mientras que las diferencias en la $T_{g,s}$ en función del peso molecular para PH son de 4 °C, para UH es de alrededor de 20 °C, es decir, para un peso molecular de 1000 g/mol el macrodiol UH experimenta una $T_{g,s}$ mucho más baja que para un peso molecular de 2000 g/mol. Esto indica que, en este macrodiol, el tamaño molecular tiene un influencia importante en la temperatura de transición vítrea debido al mayor grado de libertad en las cadenas con peso molecular más bajo y que al mismo tiempo provoca una mayor interacción con el segmento rígido para un peso molecular 1000 g/mol respecto a PH[8,17,33,36,39,43,51–53].

El poliuretano PU-UHC, con enlaces éster adicionales a los de carbonato, impide el ajuste geométrico con los grupos uretano, lo que disminuye las interacciones y, en consecuencia, la mezcla de fases. En el caso de utilizar macrodioles con grupos éster,

como PCL, la interacción entre segmento flexible y rígido disminuye debido al menor momento dipolar de los grupos éster respecto a los grupos carbonato[54]. Para los macrodioles basados en grupos éter, como el PTMG, el menor momento dipolar respecto a macrodioles basados en grupos carbonato y grupos éster provoca una menor interacción con el segmento rígido en los poliuretanos, además, la interacción que pueden experimentar con los grupos uretano del segmento rígido implica una orientación de cadenas perpendicular debido a la orientación de los orbitales del oxígeno del grupo éter, Figura 4.2, lo que dificulta todavía más la interacción entre segmento rígido y flexible para este tipo de macrodioles.

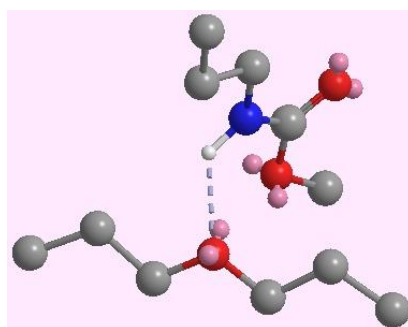


Figura 4.2. Interacción éter-uretano.

La menor miscibilidad de fases en los poliuretanos basados en poliéter diol también se puede apreciar en la curva calorimétrica del poliuretano PU-PTMG200, Figura 4.1, en la que se aprecia un punto de fusión alrededor de 0°C relacionado con punto de fusión del segmento flexible puro, lo que indica una menor miscibilidad de fases respecto a los demás materiales [55].

En definitiva, los poliuretanos de policarbonato-diol presentan los valores de T_g más altos, es decir, las restricciones al movimiento, la interacción entre segmentos y la miscibilidad de fases entre segmento flexible y rígido mayores. Además, los incrementos de T_g respecto a las $T_{g,s}$ son más altos para los poliuretanos basados en policarbonato diol, debido a un aumento en las interacciones moleculares.

Esta tendencia se apoya al observar energías de cohesión para grupos éter, éster y carbonato que son 256, 512 y 767 $J^{3/2} cm^{3/2} mol^{-1}$, respectivamente [54]. Los valores más altos de energía de los grupos carbonato dan como resultado, en general, una mezcla de fase general más alta y una mayor temperatura de transición vítrea.

Los poliuretanos con macrodioles de masa molecular 1000 g/mol muestran valores más altos de T_g y $(T_g - T_{g,s})$ que los PU con 2000 g/mol de masa molecular. Esto implica una mayor miscibilidad de fases. Esta diferencia en la miscibilidad de fases en función de la masa molecular del macrodiol ha sido estudiada por otros autores, donde se demuestra un aumento de $(T_g - T_{g,s})$ gradual con la disminución de la masa molecular del segmento flexible debido a una mayor compatibilidad de los microdominios de segmento

flexible[36, 43, 54, 56]. El aumento de la masa molar de 1000 a 2000 se refleja en una disminución de la T_g de poliuretano y un aumento en la temperatura de fusión.

La fracción de segmento rígido presente en la fase flexible obtenida por DSC, $w_{H,DSC}$, se puede determinar cuantitativamente a partir de los valores de las temperaturas de transición vítrea de los poliuretanos y de las temperaturas de transición vítrea del segmento flexible y del segmento rígido puro.

Teniendo en cuenta el principio general en el que el cambio en una propiedad de un sistema formando una fase con dos componentes es la suma lineal del cambio en la propiedad cada uno de los dos componentes, se cumple la siguiente relación:

$$T_g = (1 - w_{H,DSC})T_{g,S} + (w_{H,DSC})T_{g,H} \quad (4.1)$$

donde $T_{g,S}$ es la temperatura de transición vítrea del macrodiol y $T_{g,H}$ la temperatura de transición vítrea del segmento rígido formada en todos los materiales por MDI y BD, que tiene un valor de $T_{g,H} = 110$ °C, de acuerdo con el valor de la literatura[57].

De acuerdo con la ecuación 4.1, los mayores valores de miscibilidad se obtendrán en los materiales en los que haya una mayor diferencia entre T_g y $T_{g,S}$ y una menor diferencia entre $T_{g,H}$ y $T_{g,S}$ por lo que, para estos materiales, para una misma T_g del poliuretano, es más sencillo obtener una mayor miscibilidad de fases con macrodioles con una temperatura de transición vítrea baja.

Los valores de $w_{H,DSC}$ se muestran en la Tabla 4.2 para todos los materiales. Estos valores disminuyen en el orden UH> PH> UHC> PCL> PTMG y aumentan con la masa la masa molecular del segmento flexible. Esta tendencia se ajusta y es lógica con la variación de T_g .

En conclusión, el estudio realizado por DSC para los poliuretanos sintetizados variando el segmento flexible o macrodiol revelan una mayor facilidad de miscibilidad de fases para los materiales con grupos funcionales con mayor polaridad en el segmento flexible, esta mayor polaridad facilita la interacción entre los segmentos y de estos con los grupos uretano que forman el segmento rígido y aumenta la miscibilidad de fases, lo que tendrá una importante influencia en las propiedades mecánicas de los materiales. Además, el incremento en el peso molecular de las cadenas de polioliol disminuye la miscibilidad entre fases debido a una menor compatibilidad entre segmentos rígido y flexible.

4.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se utilizó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para la identificación y caracterización de los grupos funcionales e interacciones entre cadenas que tienen lugar en los poliuretanos sintetizados.

La Figura 4.3 y la Figura 4.4 muestran los espectros FTIR de los poliuretanos obtenidos con macrodioles de peso molecular 1000 g/mol y 2000 g/mol respectivamente.

Se pueden estudiar diferentes picos de absorción para caracterizar estos materiales. La vibración de estiramiento de NH a $3445-3300\text{ cm}^{-1}$, la banda relacionada con la vibración de tensión de los grupos $-\text{CH}_2$, compuesta por dos picos situados a 2940 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} . La banda situada entre 1800 y 1640 cm^{-1} está asociada a los grupos carbonilo de grupos uretano asociados y no asociados mediante enlaces por puentes de hidrógeno. Alrededor de 1595 cm^{-1} aparece la banda relacionada con la vibración de tensión en el plano de los enlaces $-\text{C}=\text{C}-$ debido a los anillos aromáticos del diisocianato utilizado, MDI en todos los casos. La siguiente banda, situada en torno a 1540 cm^{-1} está relacionada con la vibración de deformación simétrica de los grupos $-\text{N}-\text{H}$ enlazados con la vibración de tensión de grupos $-\text{C}-\text{N}$. A 1465 cm^{-1} se encuentra la banda debida a la vibración de deformación simétrica de los grupos $-\text{CH}_2$ y que al igual que las bandas situadas a 2940 y 2855 cm^{-1} están relacionadas con carbonos sp^2 que presentan todos los materiales.

La banda situada a 1255 cm^{-1} está formada por varias contribuciones como la vibración de deformación del grupo $-\text{N}-\text{H}$, la vibración de tensión del grupo $-\text{C}-\text{N}$, la vibración de tensión antisimétrica del grupo $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ en el segmento flexible, la vibración de deformación en el plano $-\text{N}-\text{H}$ y la vibración de tensión del grupo $-\text{C}-\text{N}$ en los grupos uretano, presentes en todos los materiales. Por último, se observa una banda muy estrecha situada en 780 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ de los grupos carbonato[11,14,41,43,48,56-63].

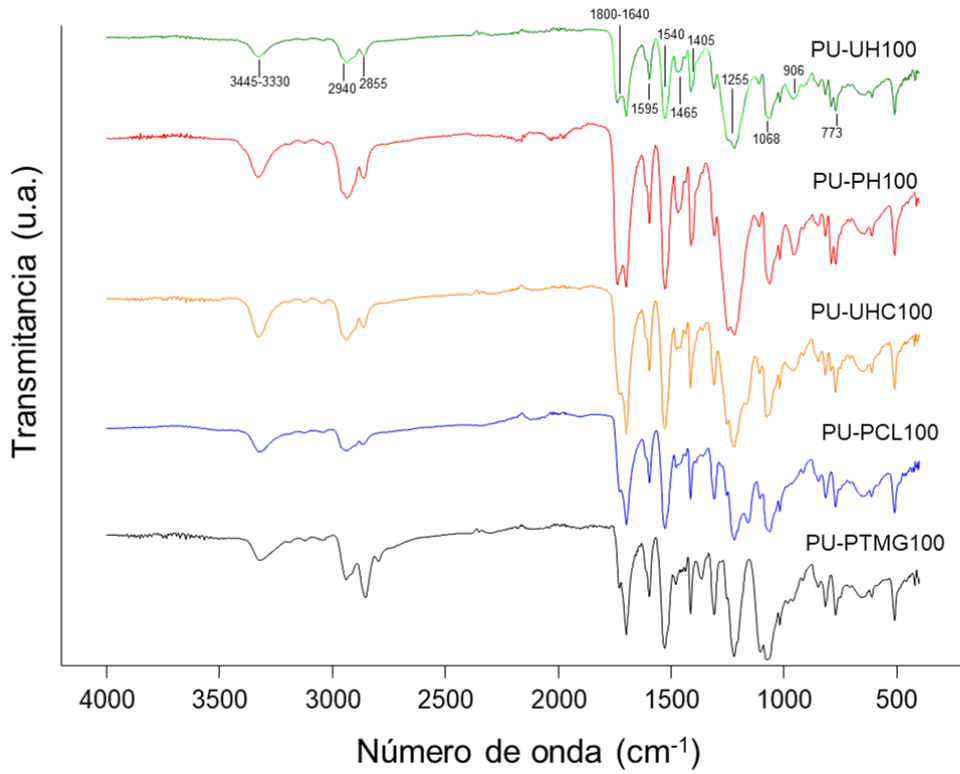


Figura 4.3. Espectros FTIR obtenidos para los poliuretanos basados en macrodiolos de peso molecular 1000 g/mol.

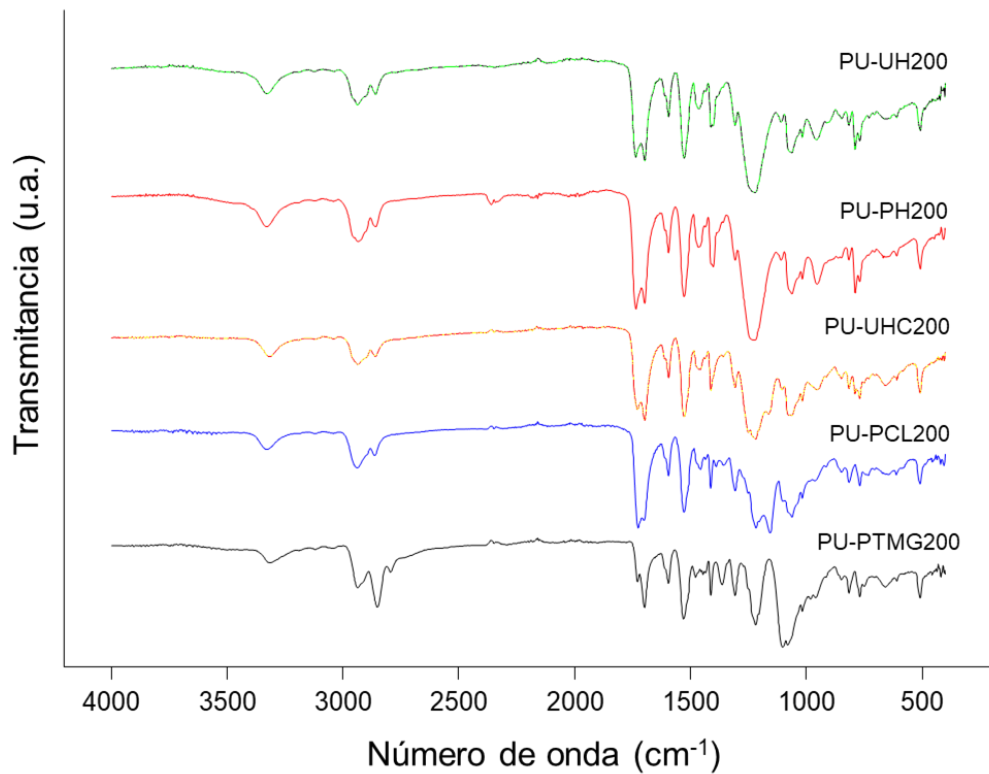


Figura 4.4. Espectros FTIR obtenidos para los poliuretanos basados en macrodiolos de peso molecular 2000 g/mol.

Nos vamos a centrar en la diferencias en los picos de absorción relacionados con los grupos carbonilo ($1800-1640\text{ cm}^{-1}$) que se utilizan para caracterizar segmento rígido-segmento flexible mediante el estudio de las áreas de las bandas obtenidas por deconvolución lo cual permite calcular la miscibilidad entre fase rígida y flexible que experimentan los materiales.

4.2.2.1. Región de absorción del grupo carbonilo

La región de absorción de infrarrojo del grupo carbonilo, situada entre 1800 y 1640 cm^{-1} se encuentra presente en todos los materiales debido a los grupos uretano formados entre los grupos isocianato del MDI y a los grupos alcohol del macrodiol y del extendedor de cadena. Además, todos los macrodioles utilizados, excepto el poli(tetrahidrofurano) carbonato diol, contienen grupos carbonilo en su estructura, por lo que es necesario tenerlos en cuenta a la hora de estudiar esta región de infrarrojo [13,56,57,62,64–66].

Observando en el espectro de FTIR la región de absorción del grupo carbonilo de los materiales, tanto basados en macrodioles de peso molecular 1000 g/mol como 2000 g/mol , Figura 4.5a y Figura 4.5b, respectivamente, se aprecia una banda con dos picos diferenciados para todos los materiales situados alrededor de 1730 y 1700 cm^{-1} relacionados con las interacciones entre grupos carbonilo de segmento flexible y con las interacciones entre grupos carbonilo de grupos uretano, respectivamente.

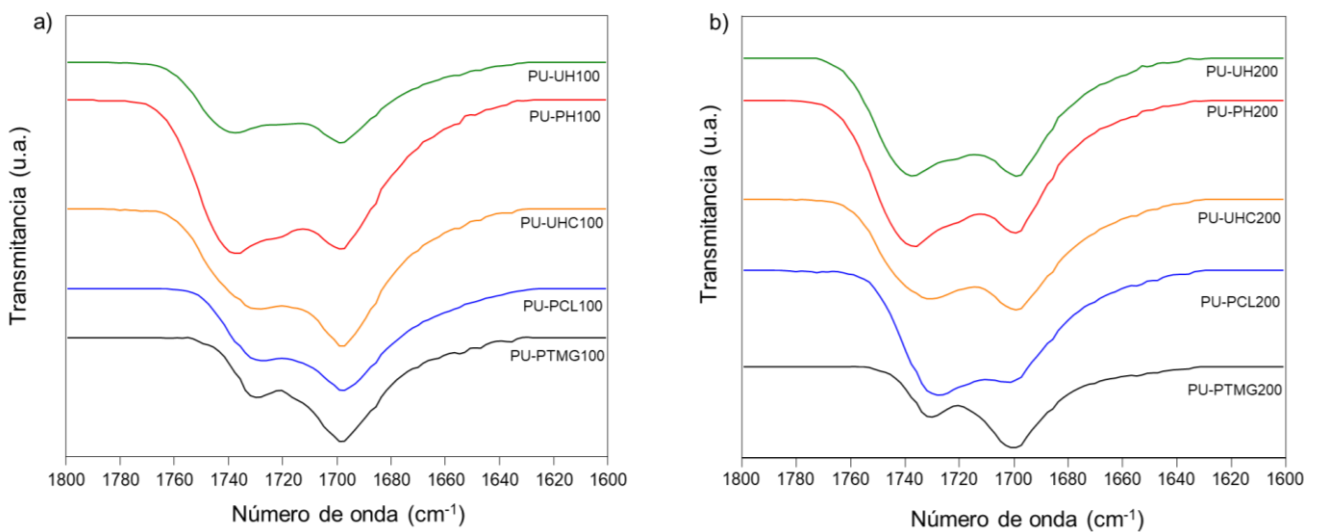


Figura 4.5. Bandas de absorción en la región del grupo carbonilo para los poliuretanos basados en macrodioles de peso molecular 1000 g/mol , a), y para los poliuretanos basados en macrodioles de peso molecular 2000 g/mol , b).

Niemczyk et. al han estudiado las diferentes contribuciones presentes en esta región del espectro de infrarrojo para este tipo de materiales. En la Tabla 4.3 se resumen las 6 contribuciones presentes en esta región del espectro infrarrojo en función del tipo de interacción que experimentan los grupos carbonilo[68].

Tabla 4.3. Frecuencias de FTIR asignadas a las diferentes contribuciones de la banda del grupo carbonilo.

Contribuciones en la banda del carbonilo	Número de onda (cm ⁻¹)
Grupos carbonilo libres (segmento flexible)	1750 (banda I)
Grupos carbonilo asociados (segmento flexible)	1736 (banda II)
Grupos carbonilo de grupos uretano no asociados (segmento rígido)	1720 (banda III)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-Seg. Flexible)	1711 (banda IV)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-estructura desordenada)	1699 (banda V)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-estructura ordenada)	1688 (banda VI)

Las bandas I y II, a 1750 y 1736 cm⁻¹, están relacionadas con los grupos carbonilos del segmento flexible libres y asociados, respectivamente. A 1720 cm⁻¹ se encuentra la banda III asociada a los grupos carbonilo de los grupos uretano libres del segmento rígido. A 1711 cm⁻¹ aparece la banda IV, relacionada con los grupos carbonilo asociados entre el segmento rígido y flexible. Por último, las bandas V y VI situadas a 1699 y 1688 cm⁻¹ se atribuyen a las interacciones entre grupos carbonilo de los grupos uretano formados en el segmento rígido. Cabe destacar que las bandas I y II en los materiales basados en grupos éter no aparecen en el espectro por la ausencia de grupos carbonilo en el segmento flexible.

La Figura 4.6 muestra los diferentes tipos de asociaciones a través de enlaces de hidrógeno entre grupos carbonilo de segmentos flexible y rígido que se pueden encontrar en estos poliuretanos.

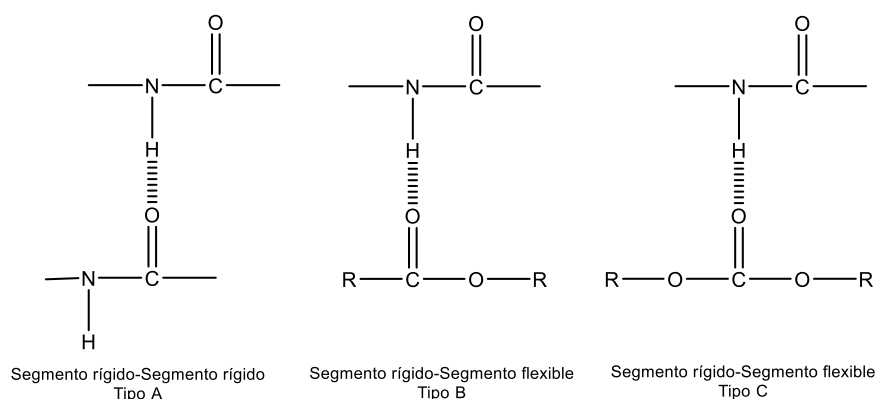


Figura 4.6. Tipos de interacciones de enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos carbonilo de segmento rígido y flexible que pueden tener lugar en los materiales.

Las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno de tipo A se dan entre los carbonilos de los grupos uretano del segmento rígido y estará presente en todos los materiales, mientras que las interacciones de tipo B y de tipo C se darán en aquellos poliuretanos que estén basados en macrodioles con grupos éster y carbonato, respectivamente. Para los materiales basados en macrodioles con grupos éter en su estructura, las interacciones entre segmento rígido y flexible serán menores y más débiles ya que carecen de grupos carbonilo en la estructura del segmento flexible.

Para calcular el área de cada una de las contribuciones que tienen lugar en la región de absorción de infrarrojo del grupo carbonilo se ha utilizado un procedimiento de iteración de ajuste por mínimos cuadrados para separar los picos de absorción en la región del

carbonilo correspondientes a diferentes tipos de enlaces de hidrógeno con la ayuda del software Origin Pro-8, obteniendo así las diferentes bandas de absorción presentes en la Figura 4.7 y la Tabla 4.3.

En las Figuras 4.7 y 4.8 aparecen las bandas de absorción que forman la región de infrarrojo del grupo carbonilo obtenidas por deconvolución de los de los espectros de infrarrojo de los materiales basados en macrodiol de peso molecular 1000 y 2000 g/mol, respectivamente

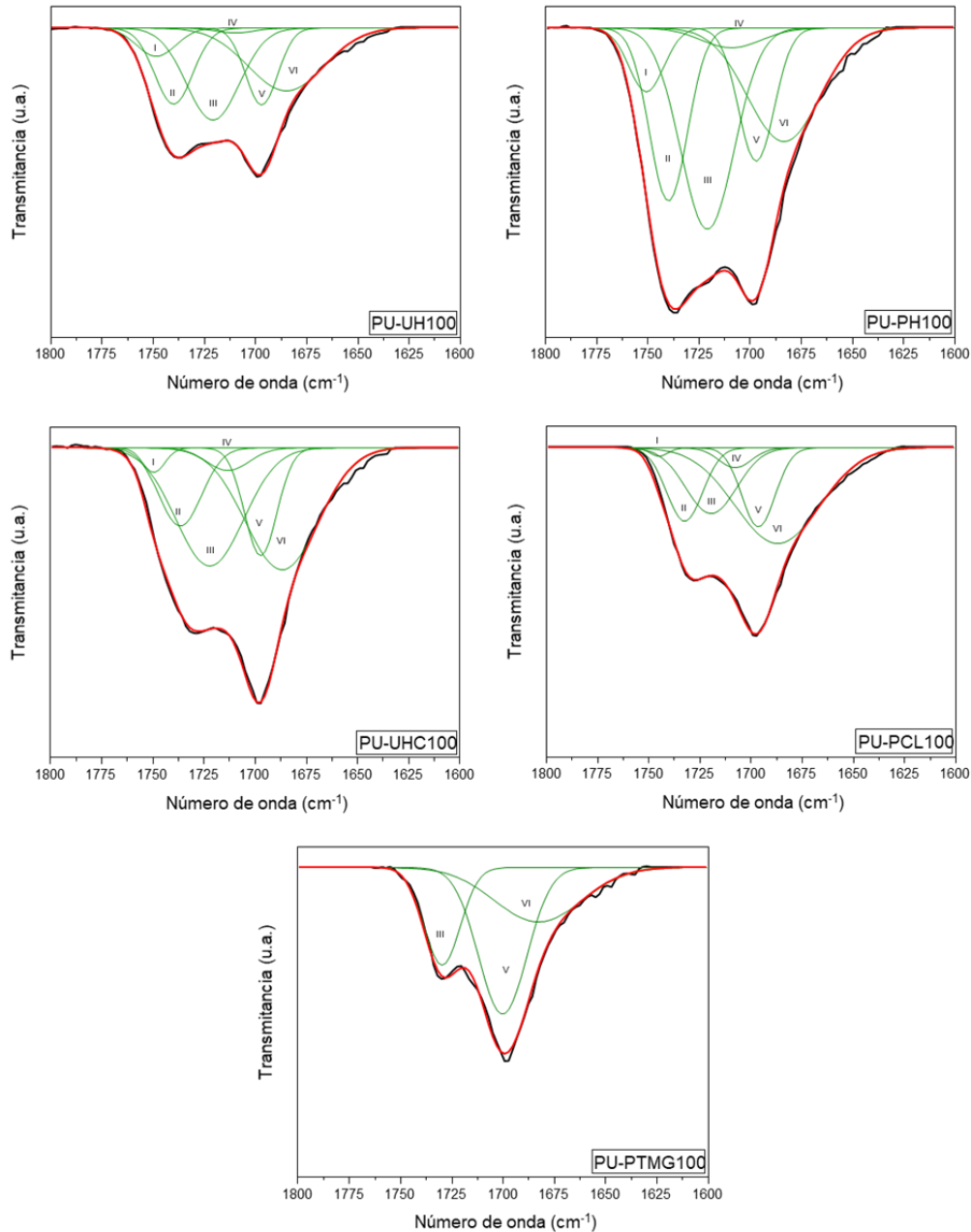


Figura 4.7. Curvas obtenidas por deconvolución de los espectros de infrarrojo en la región de absorción del grupo carbonilo para los materiales basados en macrodiol con peso molecular 1000 g/mol. La curva negra es la banda normalizada de la región de carbonilo, las curvas verdes son cada una de las contribuciones obtenidas por deconvolución, y la curva roja es el resultado de todas las contribuciones obtenida experimentalmente.

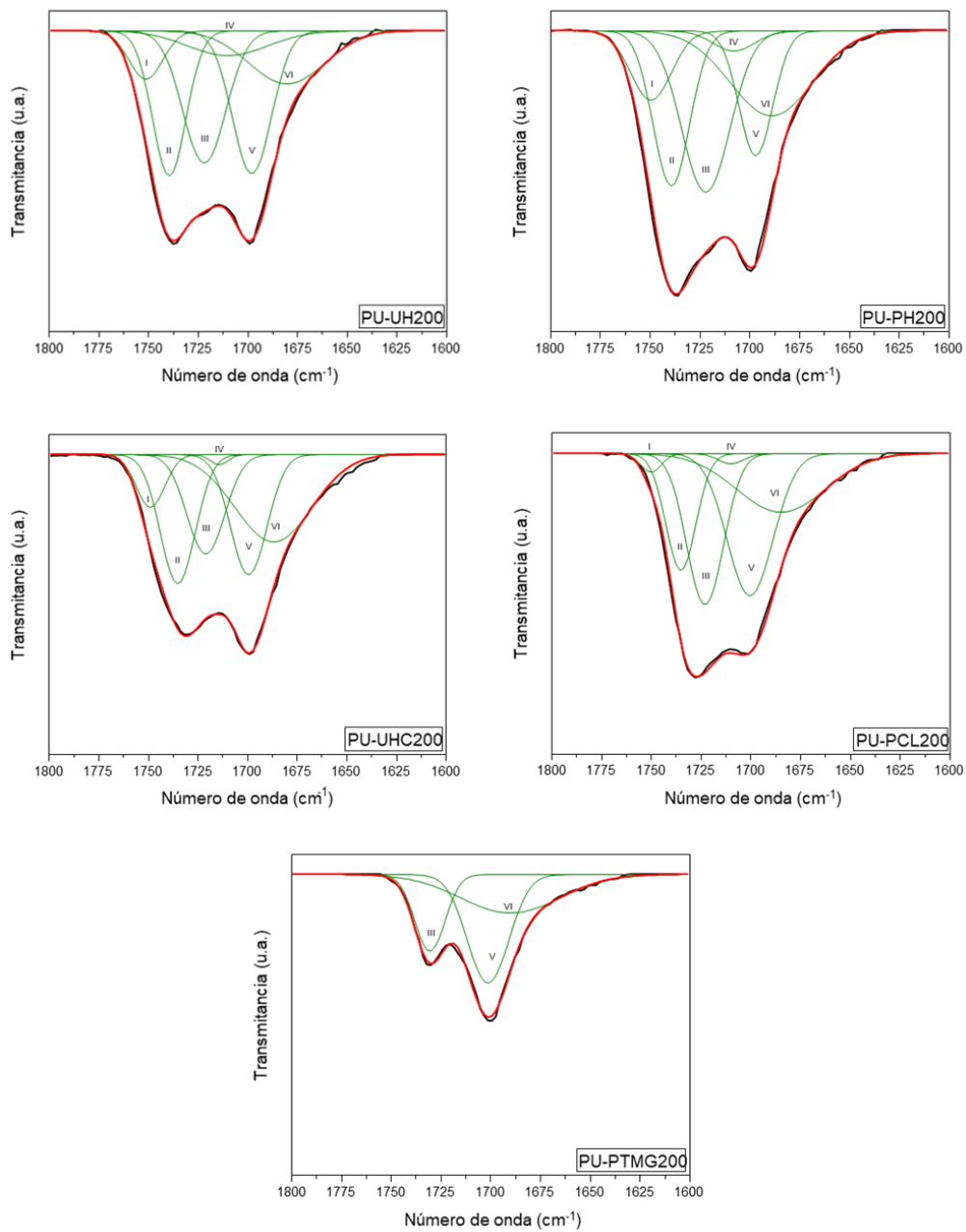


Figura 4.8. Curvas obtenidas por deconvolución de los espectros de infrarrojo en la región de absorción del grupo carbonilo para los materiales basados en macrodiol con peso molecular 2000 g/mol. La curva negra es la banda normalizada de la región de carbonilo, las curvas verdes son cada una de las contribuciones obtenidas por deconvolución, y la curva roja es el resultado de todas las contribuciones obtenida experimentalmente.

Para conocer el grado de segregación de fases flexible y rígida se han obtenido las áreas de cada una de las bandas que forman la región de absorción del grupo carbonilo para todos los materiales en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Porcentajes de las áreas obtenidas para las bandas que contribuyen a la región de absorción de infrarrojo del grupo carbonilo representadas en las Figuras 4.7 y 4.8.

	%					
	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV	Banda V	Banda VI
PU-UH100	6,8	16,3	33,3	2,5	12,4	28,7
PU-PH100	6,6	16,3	33,9	2,4	12,8	24,1
PU-UHC100	4,2	9,3	34,9	1,6	13,1	36,6
PU-PCL100	1	7,3	35,5	0,7	8,7	46,7
PU-PTMG100	0	0	16	0	33,4	50,6
PU-UH200	7,3	20,9	25,3	7,3	21,4	17,9
PU-PH200	7,9	20,4	26,7	5	15	25
PU-UHC200	5,1	15,7	29,3	2,6	16,2	31,2
PU-PCL200	2,8	15,1	26,6	1,9	29,3	24,3
PU-PTMG200	0	0	21,6	0	40,4	38

Los valores de la Banda I y II, situadas en 1750 y 1736 cm⁻¹ relacionadas con las interacciones entre los grupos carbonilo del segmento flexible libres y asociados entre sí, presentan una tendencia a disminuir en función de los grupos funcionales del segmento flexible. Para los materiales basados en segmento flexible con grupos carbonilo en su estructura, los valores de las Banda I y II son en general mayores debido al mayor momento dipolar que presentan los grupos carbonilo respecto a los grupos éster o éter presentes en los materiales basados en PCL o PTMG, que presentan menores valores de absorción para estas bandas.

En el caso de la Banda III, atribuida a los grupos carbonilo de segmento rígido no asociados entre sí, se aprecian valores de área similares para todos los materiales, debido a que el segmento rígido formado es el mismo. Por otra parte, cuando se utilizan macrodioles de peso molecular 1000 g/mol, los valores de esta banda son menores a los que se obtienen para materiales basados en macrodioles de peso molecular 2000 g/mol ya que los materiales sintetizados basados en macrodioles con peso molecular 2000 g/mol contienen un menor porcentaje de segmento rígido.

La banda situada a 1711 cm⁻¹, banda IV, relacionada a los grupos carbonilos de segmento flexible y rígido asociados entre sí, presenta valores mayores para aquellos materiales basados en macrodioles con grupos funcionales de mayor momento dipolar, como los basados en grupos carbonato frente a los basados en grupos éster, debido a una menor interacción con los grupos carbonilo del segmento rígido.

Las bandas V y VI se atribuyen a las interacciones entre grupos carbonilo de segmento rígido que interaccionan entre sí en estructura desordenada y ordenada, respectivamente. En este caso existen diferencias entre los materiales en función de la facilidad que tenga el segmento rígido para interaccionar consigo mismo por lo que mayores valores de área en estas bandas indicarán una mayor segregación de fases.

El grado de segregación de fases flexible y rígida puede calcularse mediante la fracción de grupos carbonilo de grupos uretano unidos por puentes de hidrógeno en el segmento rígido, X_b, que depende de la relación entre las bandas III, V, y VI mediante la siguiente ecuación[68]:

$$X_b = \frac{\text{Banda VI}(\%) + \text{Banda V}(\%)}{k(\text{Banda III}(\%)) + \text{Banda VI}(\%) + \text{Banda V}(\%)} \quad (4.3)$$

donde k es una constante que representa la relación entre el coeficiente de absorción de los grupos carbonilo de grupos uretanos asociados y libres, calculado por Wang, C.B. et al, para este tipo de materiales con un valor de 1,2[41].

Una vez obtenida la fracción de grupos carbonilo de grupos uretano unidos por puentes de hidrógeno en el segmento rígido, X_b , es posible calcular el grado de miscibilidad de fases mediante la fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H, FTIR}$, mediante la siguiente ecuación:

$$w_{H, FTIR} = \frac{(1-X_b)\zeta}{[(1-X_b)\zeta + (1-\zeta)]} \quad (4.4)$$

donde ζ es el tanto por uno de segmento rígido total en los materiales, el cual tiene un valor de 0,48 para los poliuretanos basados en macrodioles con peso molecular 1000 g/mol y 0,32 para los poliuretanos basados en macrodioles con peso molecular 2000 g/mol.

Tabla 4.5. Valores de fracción de grupos carbonilo de grupos uretano incluidos en el segmento rígido, X_b , fracción en peso de segmento rígido incluido en el segmento flexible, $w_{H, FTIR}$ y % de segmento rígido incluido en el segmento flexible.

	X_b	$w_{H, FTIR}$	% de segmento rígido incluido en el segmento flexible
PU-UH100	0,51	0,313	15,1
PU-PH100	0,47	0,326	15,6
PU-UHC100	0,54	0,297	14,2
PU-PCL100	0,57	0,286	13,7
PU-PTMG100	0,81	0,149	7,1
PU-UH200	0,56	0,170	5,4
PU-PH200	0,56	0,173	5,5
PU-UHC200	0,57	0,167	5,3
PU-PCL200	0,63	0,149	4,7
PU-PTMG200	0,68	0,129	3,2

En la Tabla 4.5 están representados los datos de X_b , $w_{H, FTIR}$ y el % de segmento rígido incluido en el segmento flexible, obtenidos para todos los materiales. Los valores obtenidos de X_b indican la mayor o menor interacción entre grupos uretano en los materiales, lo que se traduce en un mayor o menor grado de segregación de fases flexible y rígida, $w_{H, FTIR}$.

El valor más alto de X_b se obtiene para PU-PTMG, lo que indica una separación de fases más alta debido a la ausencia de grupos carbonilo en la estructura del segmento flexible. Los valores más altos de miscibilidad entre fases observados por espectrometría de infrarrojos pertenecen a los materiales basados en macrodioles con grupos carbonato, PU-UH y PU-PH seguido de los materiales con grupos éster en el segmento flexible, PU-UHC y PU-PCL.

La diferencia observada en función del segmento flexible utilizado indica una influencia importante en función de los grupos funcionales que presenten en su estructura ya que dependerá de la interacción que experimenten con el segmento rígido. En este sentido el mayor momento dipolar que presentan los grupos carbonato frente a los grupos éster o éter aumenta la interacción con los grupos carbonilo de los grupos uretano formados en la síntesis[54].

En función del peso molecular del macrodiol utilizado 1000 o 2000 g/mol se aprecia un aumento de la miscibilidad de fases a medida que la longitud de las cadenas del segmento flexible disminuye. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta la misma relación molar utilizada independientemente del peso molecular del macrodiol que hace que el porcentaje de segmento rígido sea mayor y por tanto aumente la miscibilidad de fases. Además, la menor interacción entre cadenas de segmento flexible a medida que el peso molecular es menor favorece la interacción con el segmento rígido durante la síntesis de los materiales.

Los valores de miscibilidad obtenidos por FTIR siguen la tendencia observada en los valores obtenidos por DSC como se puede observar en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores de miscibilidad entre fases obtenidos mediante DSC y FTIR, $w_{H, DSC}$ y $w_{H, FTIR}$.

	$w_{H, DSC}$	$w_{H, FTIR}$
PU-UH100	0,35	0,31
PU-PH100	0,32	0,33
PU-UHC100	0,28	0,29
PU-PCL100	0,28	0,29
PU-PTMG100	0,16	0,15
PU-UH200	0,21	0,17
PU-PH200	0,23	0,17
PU-UHC200	0,17	0,17
PU-PCL200	0,13	0,15
PU-PTMG200	0,04	0,13

En conclusión, los valores de miscibilidad obtenidos por FTIR siguen la misma tendencia que los observados por DSC, donde los materiales basados en macrodioles con grupos funcionales con mayor polaridad, como UH o PH experimentan una mayor miscibilidad de fases respecto a los materiales basados en macrodioles con grupos éster o éter, como PCL o PTMG.

4.2.3. Análisis dinámico mecánico

El análisis dinámico mecánico, DMA, sirve para caracterizar el comportamiento viscoelástico de los materiales mediante la medida de la respuesta del material a la aplicación de cargas o esfuerzos dinámicos en función de la temperatura [17,34,68–71]. Mediante esta técnica es posible obtener el módulo de almacenamiento o componente elástico del material, E' , el módulo de pérdidas o el componente viscoso del material, E'' , y el factor de pérdida o $\tan \delta$, que es la relación entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento.

En DMA, el comportamiento elástico de un material viene determinado por el módulo de almacenamiento y está relacionado con la energía almacenada por el material y resulta del cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación y la deformación que causa ese esfuerzo.

Por otra parte, el comportamiento viscoso de un material está relacionado con el módulo de pérdidas, que a su vez está relacionado con la energía que un material puede disipar.

El estudio del comportamiento de estos módulos permite identificar en un material transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión, así como la región viscoelástica en los materiales termoplásticos, como es el caso de los materiales que se estudian en este capítulo.

En términos de miscibilidad de fases también es posible obtener información mediante las transiciones térmicas o el comportamiento que experimenta un material en la zona viscoelástica.

Las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran las gráficas obtenidas del módulo de almacenamiento, E' , módulo de pérdidas, E'' , y el factor de disipación o $\tan \delta$, respectivamente, en función de la temperatura para los diferentes poliuretanos sintetizados variando el tipo y peso molecular del macrodiol.

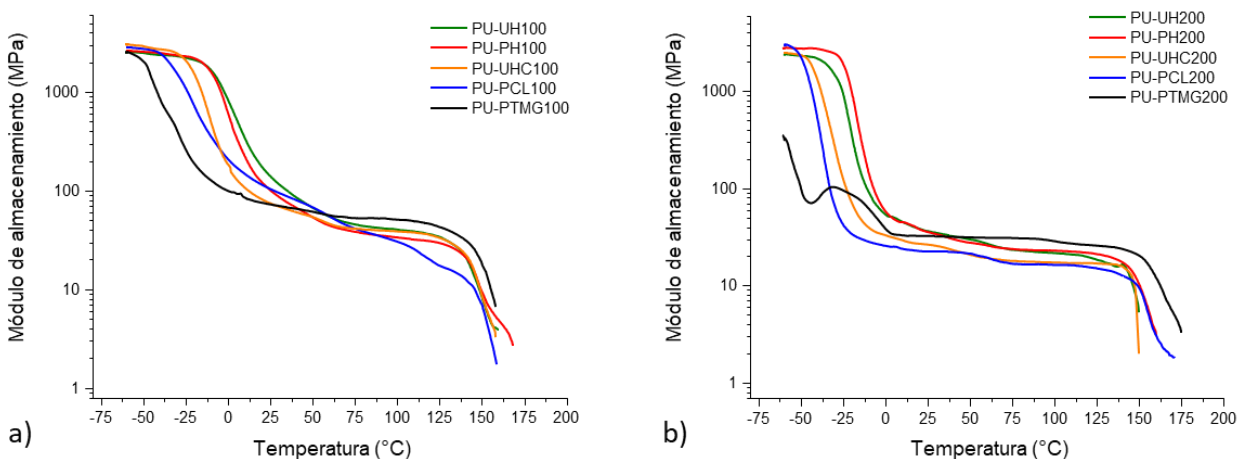


Figura 4.9. Curvas de módulo de almacenamiento obtenidas por DMA para los poliuretanos basados en macrodiolos con peso molecular 1000 g/mol, a), y 2000 g/mol b).

A baja temperatura, el módulo de almacenamiento muestra un valor alto y constante característico de la zona vítrea, esta zona vítrea es de igual magnitud independientemente del peso molecular del macrodiol utilizado, sin embargo, la amplitud de temperaturas que ocupa la zona vítrea es mayor para los materiales con macrodioles de peso molecular más bajo.

Observando las curvas de módulo de almacenamiento obtenidas para los poliuretanos, Figs. 4.9.a) y 4.9.b), se observa la zona vítrea a bajas temperaturas y con valores del módulo de alrededor 3000 MPa, tanto para los materiales con macrodioles de peso molecular 1000 como de peso molecular 2000 g/mol. Como se ha comentado anteriormente, la caída de la zona vítrea en el módulo de almacenamiento que provoca una importante disminución en la rigidez del material ocurre a mayor temperatura para los materiales basados en macrodioles de menor peso molecular por la mayor interacción que experimentan las cadenas entre si debido a un mayor enmarañamiento de la red polimérica fruto de la mayor miscibilidad entre fases flexible y rígida además del enmarañamiento que provoca el uso de macrodioles. En este caso es necesaria más energía para pasar de la zona vítrea a la zona elastomérica.

En cuanto a la diferencia en función del tipo de macrodiol utilizado en las síntesis de los poliuretanos, el inicio de la disminución del valor de E' cuando los materiales pasan de la zona vítrea a la zona elastomérica ocurre a una temperatura más alta para los macrodioles basados en policarbonato, lo que indica una mayor capacidad para restaurar la energía suministrada mecánicamente al sistema y mayor rigidez. La existencia de una meseta elastomérica después de la abrupta disminución del módulo indica la existencia de reticulaciones físicas debido al aumento en el tamaño del macrodiol y la interconectividad con los dominios de los segmentos rígidos que actúan como puntos físicos de reticulación. Por tanto, se desarrolla una estructura de microdominio continuo que proporciona un refuerzo significativo y un comportamiento elastomérico. Todas las muestras representan una meseta elastomérica que se ensancha al aumentar la masa molar del macrodiol, lo que provoca un mayor rango de utilización del material en función de la temperatura donde el material puede mantener unas prestaciones mecánicas constantes[52].

En el caso del poliuretano basado en PTMG de masa molecular 2000 g/mol, se observa un módulo de almacenamiento a temperaturas bajas muy bajo en comparación con el resto de los materiales.

Además, alrededor de -30°C , este material experimenta un pico en los valores de módulo de almacenamiento debido a la baja miscibilidad de fases, de la misma manera que se ha observado en el comportamiento de este material por DSC.

Por otro lado, el comportamiento viscoso de los materiales se ha estudiado por medio de las curvas de módulo de pérdidas, E'' , obtenidas por DMA que se muestran en las Figuras 4.10.a) y 4.10.b).

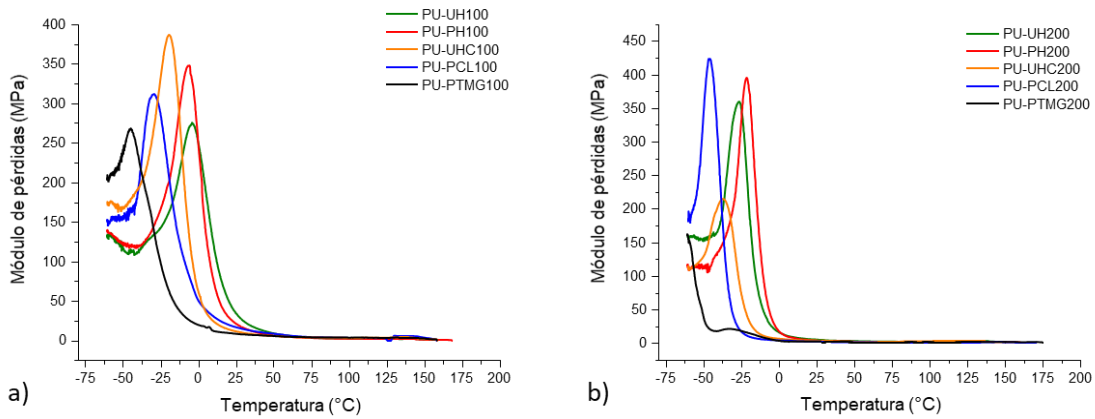


Figura 4.10. Curvas de módulo de pérdidas en función de la temperatura obtenidas por DMA para los poliuretanos basados en macrodiolos con peso molecular 1000 g/mol, a), y 2000 g/mol b).

En este caso, las curvas presentan un pico para todos los materiales situado a bajas temperaturas. La tendencia en los valores de máximo de pico en el módulo de pérdidas obtenido concuerda con los valores de temperatura de transición vítrea de los materiales obtenidas por DSC aunque, como se puede apreciar en la Tabla 4.7, existe una diferencia en los valores entre una técnica y otra debido a que, mientras por DSC es un valor medido termodinámicamente, por DMA intervienen más factores además de la temperatura, como pueden ser la fuerza o la frecuencia del esfuerzo a la que son sometidos los materiales.

Tabla 4.7. Valores de temperatura de transición vítrea obtenida por DSC y por DMA para los poliuretanos.

	$T_{g, DSC}$	$T_{g, E''}$
PU-UH100	-6,4	-4,3
PU-PH100	-3,3	-5,8
PU-UHC100	-17,1	-19,7
PU-PCL100	-20,2	-29,4
PU-PTMG100	-46,2	-44,8
PU-UH200	-18,1	-26,5
PU-PH200	-14,5	-21,3
PU-UHC200	-30,2	-37,5
PU-PCL200	-41,2	-46,3
PU-PTMG200	-69,7	<-60

El pico observado en las curvas del módulo de pérdidas corresponde a la absorción de energía que experimentan los materiales al alcanzar su temperatura de transición vítrea y es más o menos intensa en función de las interacciones que intervengan y de la temperatura a la que se da[33,59,60]. En el punto máximo del módulo de pérdidas, el comportamiento viscoso del material es máximo debido a la utilización que emplea de la energía para vencer las interacciones que tienen lugar entre las cadenas y traspasar la temperatura de transición vítrea.

Por otra parte, en las Figuras 4.11.a) y 4.11.b) se pueden observar las curvas de $\tan \delta$ (obtenidas mediante el cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento) frente a la temperatura y define la capacidad de amortiguación energética que tienen los materiales ya que es un valor que relaciona la capacidad elástica y viscosa de un material en función de la temperatura[74–76].

Los picos que presentan las gráficas de $\tan \delta$ están también relacionados con la temperatura de transición vítrea del material, ya que depende del módulo de pérdidas y, por tanto, la temperatura de máximo de pico que presentan sigue la misma tendencia que la observada para el módulo de pérdidas o para los valores observados por DSC. En cuanto a la capacidad de amortiguación del material, la amplitud de los picos de $\tan \delta$ indican que cuando la masa molecular del macrodiol empleado disminuye, el pico de amortiguación se ensancha y aplanan en relación con el grado libertad el movimiento de las moléculas en el segmento flexible, es decir, provoca un efecto inhibitor sobre el movimiento molecular de la región amorfa.

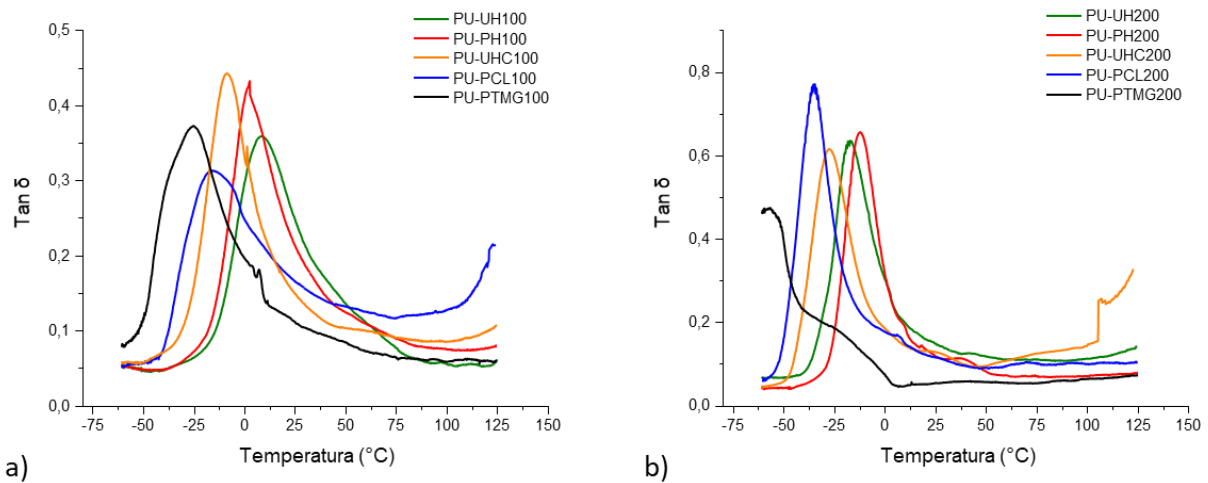


Figura 4.11. Curvas de $\tan \delta$ frente a la temperatura obtenidas por DMA para los poliuretanos basados en macrodiolos con peso molecular 1000 g/mol, a), y 2000 g/mol b).

Como conclusión, la tendencia de los datos de DMA es consistente con los datos de DSC y apunta que la miscibilidad entre los segmentos rígido y flexible sigue el orden: PH>UH>UHC>PCL>PTMG. Esta tendencia se debe a una mayor flexibilidad del grupo éter y una mayor separación de fases en comparación con los grupos éster y carbonato. Los sistemas PU-PTMG y PU-PCL, sin grupos carbonato, representa una segregación de fase más alta, por lo tanto, una región elastomérica más amplia[43,54].

4.2.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales son muy importantes ya que van a definir las prestaciones que puedan ofrecer en determinadas aplicaciones, así como la durabilidad o la fatiga al esfuerzo que puedan mantener durante su tiempo de uso.

En el caso de los poliuretanos, las propiedades mecánicas de los poliuretanos van a depender de diversos factores, tales como la naturaleza de las materias primas, el peso molecular, el proceso por el cual han sido sintetizados, de las diversas interacciones fisicoquímicas que experimentan entre las cadenas de polímero y de la estructura o morfología del poliuretano[5, 9, 11, 18, 23, 24, 27, 33, 34, 36, 37, 41, 44, 49, 53, 54, 56, 60, 62–64, 66, 69, 70, 76-96].

En términos generales, la naturaleza, así como el peso molecular del segmento flexible, determinan la capacidad elastomérica del material, mientras que el tipo de segmento rígido define la resistencia a la tracción y al rasgado, la rigidez o la dureza del material. En este sentido la combinación y las proporciones del segmento rígido y del segmento flexible son muy importantes a la hora de explicar las propiedades mecánicas de los poliuretanos.

En este apartado se ha estudiado la influencia del tipo y del tamaño de segmento flexible en las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción, la dureza y la degradación de los poliuretanos.

4.2.4.1. Propiedades mecánicas de tracción

Las propiedades mecánicas de tracción miden la resistencia de un material ante un esfuerzo externo que somete el material a una deformación. Esta deformación, así como la fuerza que puede resistir el material son dos de los parámetros más importantes a la hora de estudiar cómo se va a comportar un material frente a un esfuerzo externo[8, 23, 31, 38, 56, 59, 62-64, 73, 75, 78, 97–103].

Durante este ensayo, los materiales son sometidos a una elongación constante en la que el material trata de resistir el esfuerzo hasta el momento de fractura, donde se alcanza la elongación a rotura. Los valores obtenidos de deformación como los de esfuerzo de tracción son importantes a la hora de emplear un material en una aplicación determinada.

En este sentido, la utilización de segmentos flexibles con temperaturas de transición vítrea bajas produce en los poliuretanos un aumento en las propiedades elastoméricas lo que provoca valores altos de deformación frente al esfuerzo. Por otro lado, la cantidad y el tipo de segmento rígido causa en los materiales un aumento en la resistencia a la tracción debido al aumento de puntos de entrecruzamiento que refuerzan la estructura frente a la deformación.

Además, la morfología que resulta de la interacción entre segmentos rígido y flexible también influye durante el proceso de tracción debido a que se producen cambios en la orientación y en la movilidad de las estructuras.

Estos cambios en la orientación y movilidad de las estructuras responden a la formación y rotura de los enlaces de hidrógeno entre grupos uretano presentes en la estructura inicial, lo que provoca cambios en la orientación de la estructura en la dirección de la tensión del ensayo.

En el inicio del ensayo, los microdominios de segmento flexible, enmarañados inicialmente de forma desordenada, comienzan a estirarse en la dirección de la fuerza aplicada, lo cual provoca cambios, también, en los microdominios de segmento rígido que inicialmente actúan de manera plástica durante el ensayo hasta que finalmente se forman microrroturas que crecen a medida que la elongación del material es mayor y que provocan la rotura del material cuando alcanzan un tamaño crítico.

Durante este proceso, los microdominios de segmento rígido actúan disminuyendo la velocidad de formación de las microrroturas mediante su autodeformación. Esta deformación en los segmentos rígidos ocurre a elongaciones mayores en comparación a la de los segmentos flexibles debido a la mayor energía de interacción que ocurre entre los grupos uretano.

En el caso de los materiales que se han estudiado, las curvas de esfuerzo de tracción/deformación obtenidas se muestran en la Figura 4.12, a) para los materiales basados en macrodioles de peso molecular 1000 g/mol y b) para los basados en peso molecular 2000 g/mol.

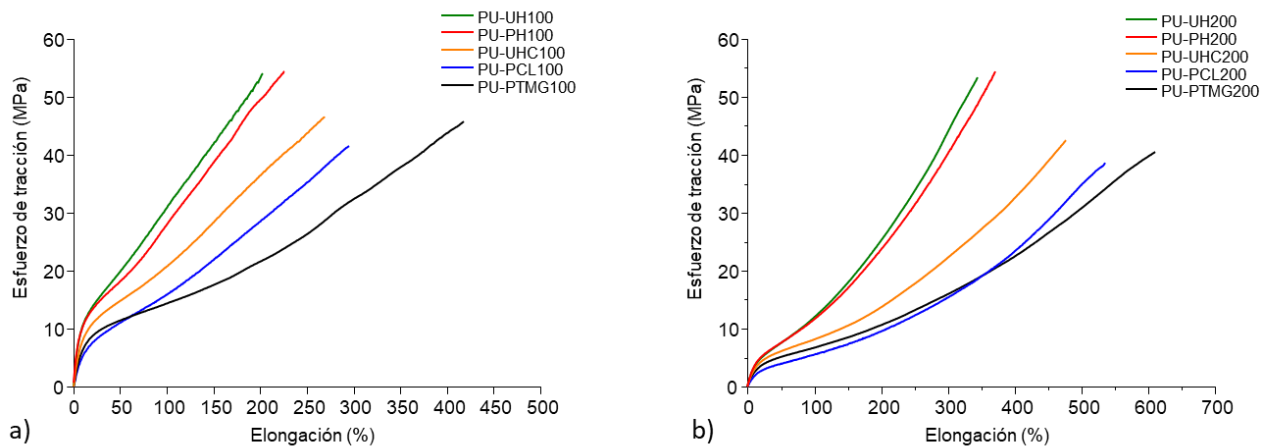


Figura 4.12. Curvas de tracción frente a deformación obtenidas para los poliuretanos basados en macrodioles de peso molecular 1000 g/mol a), y b), para los basados en peso molecular 2000 g/mol.

Las curvas obtenidas en los ensayos de tracción muestran en todos los materiales, tanto en los materiales con macrodioles de peso molecular 1000 g/mol como 2000 g/mol, un comportamiento elastómero, en el cual los materiales aumentan el esfuerzo de tracción durante toda la deformación que se les aplica. No obstante, este comportamiento no es de igual magnitud, y hay que tener en cuenta la naturaleza de los reactivos de partida, así como de la estructura segmentada que presenten tras la síntesis.

Así, se puede observar cómo, en función del tipo de macrodiol utilizado, el comportamiento elastómero es mayor o menor. En el caso de los materiales basados en poliéster diol o en poliéter diol se aprecia una mayor capacidad a la elongación que para

materiales basados en policarbonato diol, donde los valores de elongación a rotura son menores. Por el contrario, el uso de macrodioles basados en policarbonato aumenta el comportamiento elástico del material soportando una mayor fuerza de tracción durante el ensayo.

En cuanto a utilizar un peso molecular de 1000 g/mol o 2000 g/mol, cuando el peso molecular de los segmentos flexibles es menor, la rigidez del material aumenta debido a una menor movilidad en las cadenas, lo que provoca una mayor capacidad elástica del material y, por tanto, mayores valores de tracción a rotura. Por contra, el aumento del peso molecular del segmento flexible provoca una menor capacidad elástica en detrimento de una mayor capacidad elastomérica, que permite al material deformarse más durante el ensayo hasta la rotura.

La Tabla 4.8 recoge los valores de esfuerzo de tracción a diferentes deformaciones, esfuerzo de tracción a rotura y deformación a rotura obtenidos a partir de las gráficas de tracción-deformación. Los datos revelan que las propiedades de tracción de estos materiales están fuertemente relacionadas con sus características estructurales, tales como dominios de segmentos rígidos, enlaces intermoleculares, miscibilidad de segmentos rígido y flexible, y posibilidad de que los dominios cristalicen bajo tensión.

Tabla 4.8. Valores de esfuerzo de tracción al 100%, 200% y 300% de deformación, esfuerzo de tracción y deformación a rotura obtenidos a partir de los ensayos de tracción/deformación para los poliuretanos en función del tipo de macrodiol.

	Esfuerzo de tracción al 100% (Mpa)	Esfuerzo de tracción al 200% (Mpa)	Esfuerzo de tracción al 300% (Mpa)	Esfuerzo de tracción a rotura (Mpa)	Deformación a rotura (%)
PU-UH100	30,7 ± 0,1	52,7 ± 0,9	-	50 ± 6	210 ± 10
PU-PH100	28,1 ± 0,1	49,8 ± 0,4	-	56 ± 3	240 ± 20
PU-UHC100	20,4 ± 0,3	35,7 ± 0,7	-	45 ± 4	270 ± 30
PU-PCL100	14,9 ± 0,2	25,8 ± 0,4	38,5 ± 0,7	46 ± 2	362 ± 7
PU-PTMG100	14,39 ± 0,02	21,8 ± 0,2	32,7 ± 0,6	47 ± 2	420 ± 20
PU-UH200	11,7 ± 0,5	24 ± 1	42 ± 3	49 ± 8	340 ± 20
PU-PH200	11,7 ± 0,2	24,0 ± 0,3	40,6 ± 0,2	55 ± 2	374 ± 7
PU-UHC200	8,24 ± 0,05	13,9 ± 0,2	22,9 ± 0,7	43 ± 4	480 ± 20
PU-PCL200	6,107 ± 0,004	10,53 ± 0,06	17,2 ± 0,2	52 ± 4	530 ± 20
PU-PTMG200	6,8 ± 0,1	10,8 ± 0,2	16,4 ± 0,5	39 ± 2	600 ± 30

En general, los poliuretanos basados en policarbonato (UH, PH y UHC) muestran valores más altos de tensión de tracción y se rompen a valores de alargamiento más bajos con valores de resistencia a la tracción más altos que los PU a base de poliéter y poliéster. Este comportamiento está relacionado con la mayor miscibilidad entre segmento rígido y flexible observadas relacionado con las constantes de atracción molar del grupo más alto que resulta en una interacción de mayor energía del grupo carbonato desarrollando una estructura más apretada con mayor energía cohesiva y con la propia estructura del segmento flexible que permite resistir la tensión provocada en función de las interacciones que experimenten las cadenas de polioliol utilizado en la síntesis del material.

Al comparar los materiales basados en macrodioles con peso molecular 1000 g/mol con los basados en peso molecular 2000 g/mol, observamos un aumento de la tensión de tracción en diferentes alargamientos y en la rotura, así como una disminución en la deformación en la rotura.

La disminución del peso molecular de macrodiol aumenta la miscibilidad entre los segmentos rígido y flexible, el polímero se vuelve más rígido y dificulta el estiramiento, lo que explica la reducción en la capacidad de deformación durante el ensayo.

La segregación de fases y los enlaces de hidrógeno disminuyen con la disminución del peso molecular del macrodiol que está relacionado con una reducción de la deformación en la rotura y que provoca una pérdida en la capacidad elastomérica del material, desarrollando así un aumento en la resistencia a la tracción.

Por otra parte, una mayor interacción de las fases del segmento rígido y flexible da como resultado una mayor resistencia del material a alargarse debido a un mayor número de interacciones de enlaces de hidrógeno, más acentuada para los poliuretanos basados en policarbonato. A mayor número de grupos uretano, mayor resistencia a la tracción y menor capacidad elastomérica [7, 43, 54, 59]. Estos resultados están de acuerdo con los datos de DMA y con los resultados de miscibilidad de fases.

4.2.4.2. Medidas de dureza

La dureza es la resistencia que presentan los materiales a ser rayados o penetrados.

En función del material, existen diferentes métodos y escalas a la hora de medir la dureza. Concretamente, en polímeros, es muy habitual la medida de la dureza mediante la resistencia a la penetración de un material mediante herramienta normalizada con una fuerza y durante un tiempo determinado.

Habitualmente las medidas de dureza se utilizan tanto para caracterizar mecánicamente un material, con lo que da una idea de la rigidez o de la flexibilidad del material, como para realizar un control de calidad.

En poliuretanos, la dureza está relacionada con la cristalinidad de la estructura, la cual es inversamente proporcional a la penetración, por lo que en materiales con una mayor cristalinidad se obtienen durezas más altas. Además, la dureza depende del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material.

Es un ensayo muy habitual debido a que es muy rápido y sencillo de realizar y no es destructivo, por lo que se utiliza también para descartar o identificar si un material es apto para según que aplicación[56, 59–61, 76, 80, 98, 101].

En este trabajo, la medida de la dureza se ha realizado según la norma ISO 868 de acuerdo con el apartado 3.4.3.3., utilizando el penetrador Shore A. En la realización de esta medida se ha tenido en cuenta el tiempo de medida en el que el penetrador entra en contacto con el material, utilizando el mismo tiempo de medida en todos los materiales, ya que tanto el tiempo de medida como la fuerza aplicada influyen en los valores

En la Tabla 4.9 están representados los valores de dureza Shore A obtenidos para los poliuretanos obtenidos en función del tipo de macrodiol.

La dureza obtenida es mayor para los poliuretanos con segmento flexible basado en policarbonato y con la masa molar de macrodiol más baja, 1000 g/mol. Esta mayor dureza observada en los materiales con menor peso molecular del macrodiol está relacionada con la formación de una mayor interacción segmento rígido-flexible que proporcionan puntos de cruce en el material reforzando, así, la matriz flexible, resultado de una mayor miscibilidad de fases, como se observa en los resultados obtenidos por DSC, FTIR, DMA.

Tabla 4.9. Dureza Shore A para los poliuretanos en función del tipo de macrodiol.

	Shore A
PU-UH100	95,8±0,2
PU-PH100	95
PU-UHC100	94,3±0,3
PU-PCL100	93
PU-PTMG100	92,5±0,5
PU-UH200	87,3±0,3
PU-PH200	86,3±0,3
PU-UHC200	85,2±0,2
PU-PCL200	82,5±0,2
PU-PTMG200	85,7±0,3

Como se puede observar en la Tabla 4.9, los poliuretanos basados en macrodioles con grupos carbonato, como UH, PH, o UHC, muestran valores de dureza algo más altos debido a la mayor energía de interacción del carbonato en comparación con los grupos éster y éter.

4.2.5. Durabilidad de los materiales a diferentes condiciones

La durabilidad de los materiales es una característica que tiene un valor muy importante, más si cabe que las propiedades iniciales ya que, según la aplicación, determina la vida útil del material, la cual siempre es interesante alargar en cuanto a costes y sostenibilidad.

Para estos ensayos, los materiales son sometidos a condiciones o ambientes determinados mientras que se miden diferentes propiedades del material para medir el desgaste en función de sus propiedades iniciales[104, 103].

En función de la aplicación a la que sea destinado el material, este se somete a diferentes procesos. En ocasiones el material puede someterse a una degradación por temperatura ya que la aplicación a la cual va destinado es posible, que conlleve una exposición a una determinada temperatura.

En otras ocasiones, el material puede ser diseñado para estar en contacto con algún tipo de líquido, como puede ser agua o algún tipo de carburante, formando parte, por ejemplo, de tuberías o conducciones. En este caso los ensayos de durabilidad consisten en someter al material al contacto, ya sea agua o un disolvente más agresivo. Este tipo de ensayos también es común llevarlos a cabo con el líquido a una determinada temperatura, que puede hacer el ensayo más o menos agresivo.

En muchas aplicaciones, la aplicación conlleva al material a estar en contacto con el exterior, por lo que se llevan a cabo ensayos de envejecimiento acelerado, donde se simulan los efectos que tiene en un material la intemperie. En este tipo de ensayos se utilizan cámaras climáticas donde se replica de forma controlada las condiciones que puede sufrir un material a la intemperie. Estos ensayos no son del todo reales, pero si intentan replicar de la forma más real posible las condiciones a las cuales puede estar sometido un material, y de forma bastante más agresiva y acelerada. Los ensayos de envejecimiento también se pueden llevar a cabo de forma más real, manteniendo los materiales en la intemperie durante un tiempo, pero son menos usuales ya que son necesarios un mínimo de dos años de exposición para obtener resultados fiables[105].

Para el estudio de durabilidad de los poliuretanos se llevaron a cabo ensayos de durabilidad para determinar la resistencia a la temperatura, la resistencia hidrolítica, la resistencia al aceite y la resistencia a la intemperie.

Los criterios para evaluar la durabilidad fueron las medidas de tracción/deformación a los materiales después de cada tiempo de exposición a los diferentes tipos de ensayos. De estas medidas de tracción se tomaron los datos de resistencia a la tracción al 100% de elongación y de elongación a rotura de los materiales para evaluar la pérdida de propiedades respecto a los valores iniciales.

4.2.5.1. Resistencia térmica

La resistencia a la temperatura es una cualidad de los materiales muy importante en aquellas aplicaciones en las que el material se somete a altas temperaturas, que puede llevar en muchos casos a la degradación de las cadenas de polímero, y la consecuente pérdida de propiedades iniciales.

En la Figura 4.13 se muestran los valores de la retención de fuerza de tracción al 100% de deformación a), y los valores de retención de la elongación a rotura, b), obtenidos tras los ensayos de resistencia térmica llevados a cabo (ver apartado 3.4.4.1)

Los valores más altos de resistencia térmica corresponden a los materiales basados en macrodioles de peso molecular 1000 g/mol. El segmento rígido en estos materiales soporta mejor las altas temperaturas que el segmento flexible, por tanto, los materiales con mayor contenido en segmento rígido mantendrán las propiedades iniciales más tiempo ante un aumento prolongado de la temperatura ambiente.

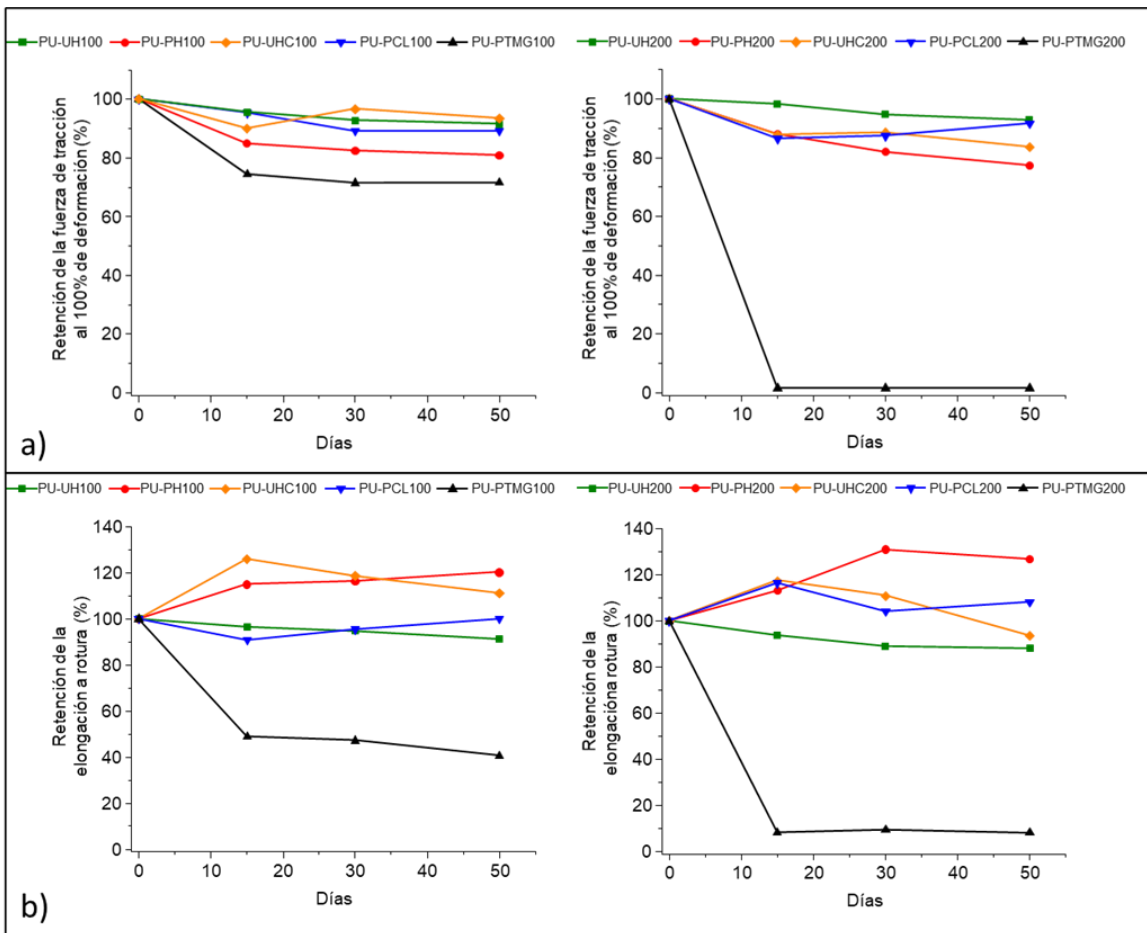


Figura 4.13. Estudio de la resistencia térmica obtenidos en base a los valores de retención de la fuerza de tracción al 100% de elongación, a), y a los valores de elongación a rotura, b).

En cuanto al tipo de macrodiol, los mejores valores de retención de propiedades corresponden a los materiales basados en grupos carbonato y grupos éster, los cuales mantienen las propiedades hasta un 80% durante todo el ensayo de durabilidad.

En este caso, tanto la mayor miscibilidad de fases observada en estos materiales como la propia estructura del macrodiol, ayuda a mantener las estructuras poliméricas y a resistir mejor la temperatura. En contra, los materiales basados en macrodioles con grupos éter, debido a la menor miscibilidad de fases, son más vulnerables a la temperatura y pierden las propiedades iniciales más rápidamente.

4.2.5.2. Resistencia al aceite

La resistencia al aceite determina la durabilidad de un material cuya aplicación conlleve un contacto constante con un aceite o líquido que pueden ser más o menos agresivos. En este caso, para medir esta durabilidad, los materiales se sumergen en un aceite de referencia para estos ensayos y tras un tiempo sumergidos se miden las propiedades y se relacionan respecto a las propiedades iniciales antes del ensayo.

En estos ensayos se pueden utilizar diferentes aceites estándares más o menos agresivos al desgaste del material, además de realizar el ensayo a diferentes temperaturas para hacerlo más agresivo en función del tipo de materiales.

En la Figura 4.14 aparecen los valores de la retención de fuerza de tracción al 100% de deformación a), y los valores de retención de la elongación a rotura, b), obtenidos tras los ensayos de resistencia al aceite llevados a cabo (ver apartado 3.4.4.3)

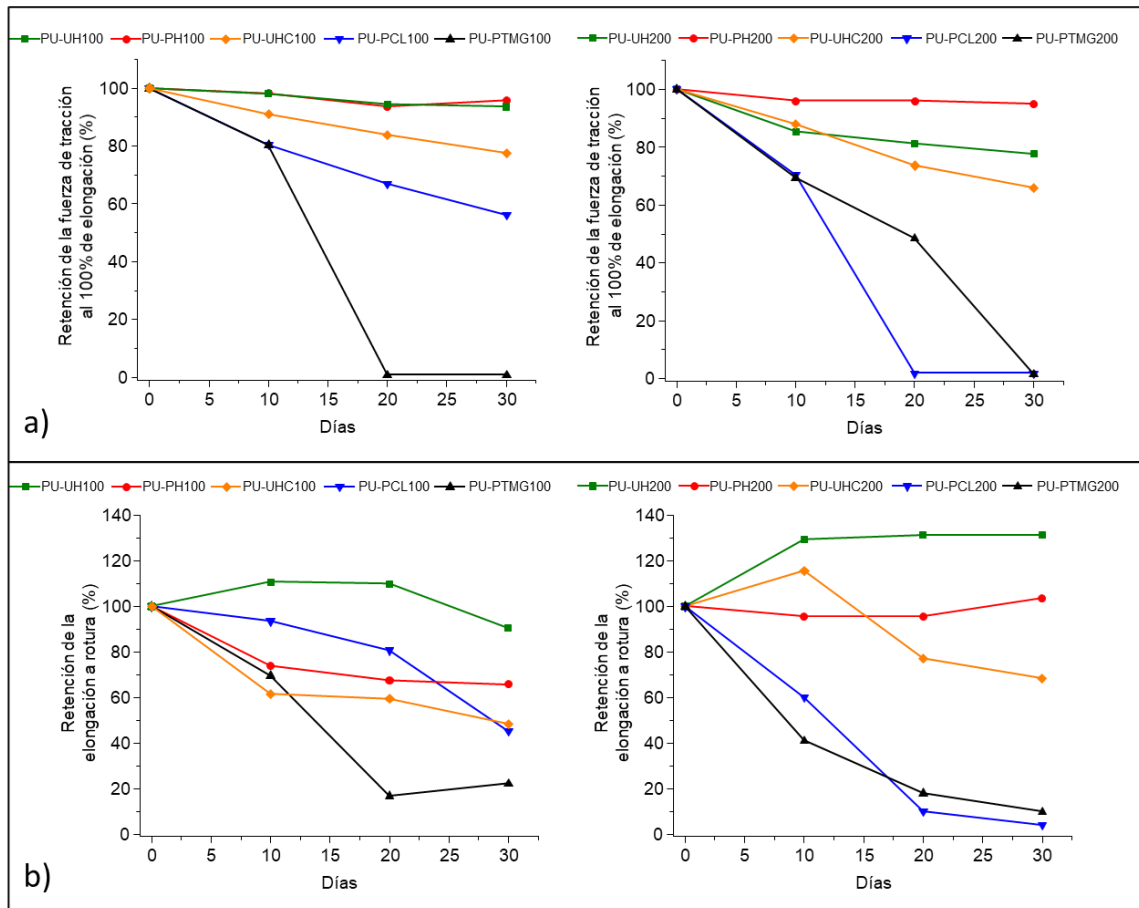


Figura 4.14. Estudio de la resistencia al aceite obtenidos en base a los valores de retención de la fuerza de tracción al 100% de elongación, a), y a los valores de elongación a rotura, b).

En este caso, los valores más altos de resistencia al aceite corresponden a los materiales con grupos carbonato en el segmento flexible, como UH o PH, que mantienen constantes las propiedades iniciales durante todo el ensayo. Para los materiales basados en grupos éster y éter, como PCL o PTMG, la resistencia al aceite es menor y disminuyen sus propiedades iniciales de forma más agresiva durante el ensayo.

En estos ensayos de durabilidad, el grado de miscibilidad de fases y el tipo de macrodiol son más críticos, y a aquellos materiales con un mayor grado de interacción entre segmento rígido y flexible mantienen las propiedades iniciales con mayor facilidad[43, 52].

En cuanto al peso molecular del segmento flexible, los materiales con macrodiol de peso molecular 2000 g/mol resisten mejor las propiedades elastoméricas que los de peso molecular 1000 g/mol. Por el contrario, las propiedades de tracción son mejores para los materiales con el segmento flexible de menor peso molecular.

4.2.5.3. Resistencia al agua

El ensayo de resistencia al agua es muy similar al que se lleva a cabo con la resistencia al aceite. En este caso los materiales se sumergen en agua durante un tiempo y a una temperatura determinada para que, una vez transcurre el ensayo, se midan las propiedades finales y se comparen con las iniciales para estudiar la disminución de las prestaciones del material.

Estos estudios de durabilidad en agua son muy importantes para aquellos materiales que estén diseñados para estar en contacto directo con el agua incluso a temperaturas más o menos elevadas, como pueden ser tuberías, así como juntas o sellantes en redes de conducción de agua.

En la Figura 4.15 aparecen los valores de la retención de fuerza de tracción al 100% de deformación a), y los valores de retención de la elongación a rotura, b), obtenidos tras los ensayos de resistencia al agua llevados a cabo (ver apartado 3.4.4.2)

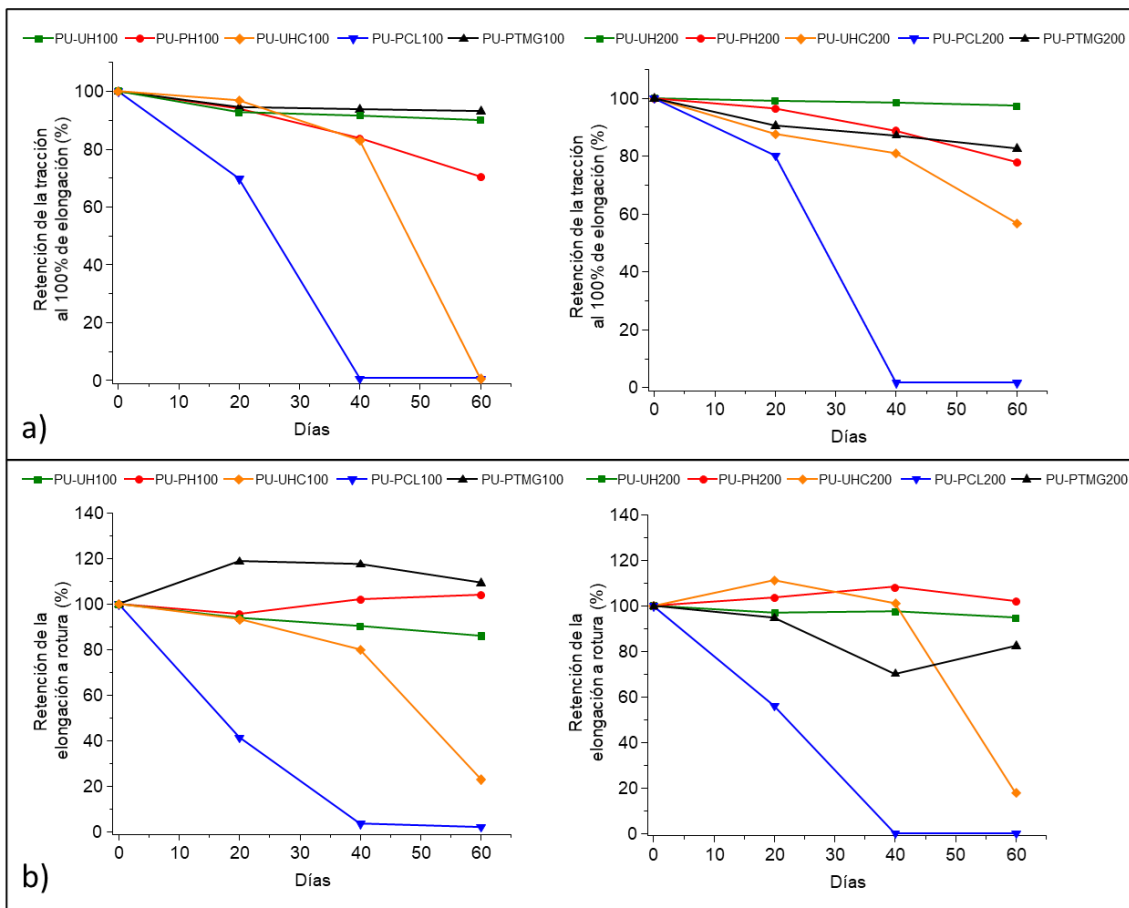


Figura 4.15. Estudio de la resistencia al agua obtenidos en base a los valores de retención de la fuerza de tracción al 100% de elongación, a), y a los valores de elongación a rotura, b).

Los valores obtenidos y representados en la figura 4.15 muestran una mayor resistencia al agua para los materiales basados en macrodiol con grupos carbonato y grupos éter, UH, PH, y PTMG, mientras que la disminución de las propiedades en los materiales con grupos éster en el segmento flexible, como PCL o UHC, es muy acusada[41].

En estos ensayos de resistencia al agua, se debe tener en cuenta el carácter polar del agua, por lo que el ataque nucleofílico a moléculas con grupos electrófilos es importante a la hora de entender los procesos de degradación. Para materiales basados en grupos éster en el segmento flexible con un carácter electrófilo en los grupos carbonilo es muy importante la degradación que puede sufrir el material por medio del agua. Los valores de retención de propiedades más bajos son para los materiales basados en PCL o UHC, siendo estos últimos algo mejores debido al contenido de grupos carbonato en el segmento flexible, que aumenta la miscibilidad de fases y minimiza la pérdida de prestaciones del material tras el ensayo[43, 52].

En los materiales con grupos carbonato en el segmento flexible, como UH o PH, ocurre algo similar que con los materiales UHC o PCL. Son vulnerables al ataque nucleofílico del agua, pero en este caso, con el aumento de miscibilidad de fases en el caso de los materiales con grupos carbonato, los materiales resisten mejor la degradación hidrolítica durante todo el ensayo[43].

4.2.5.4. Resistencia climática

La resistencia climática de los materiales es importante y muy usual en materiales que estén o puedan estar sometidos a largos periodos a la intemperie. Estos ensayos se llevan a cabo mediante cámaras climáticas de envejecimiento acelerado, donde se somete al material a los elementos que se pueden dar estando a la intemperie durante largos periodos de tiempo, como pueden ser exposición UV, agua, o bajas y altas temperaturas.

Este ensayo es muy completo y se lleva a cabo, en infinidad de materiales independientemente de la aplicación ya que se expone a elementos como agua, luz ultravioleta, y cambios de temperatura constantes.

En la Figura 4.16 aparecen los valores de la retención de fuerza de tracción al 100% de deformación a), y los valores de retención de la elongación a rotura, b), obtenidos tras los ensayos de resistencia climática llevados a cabo (ver apartado 3.4.4.4)

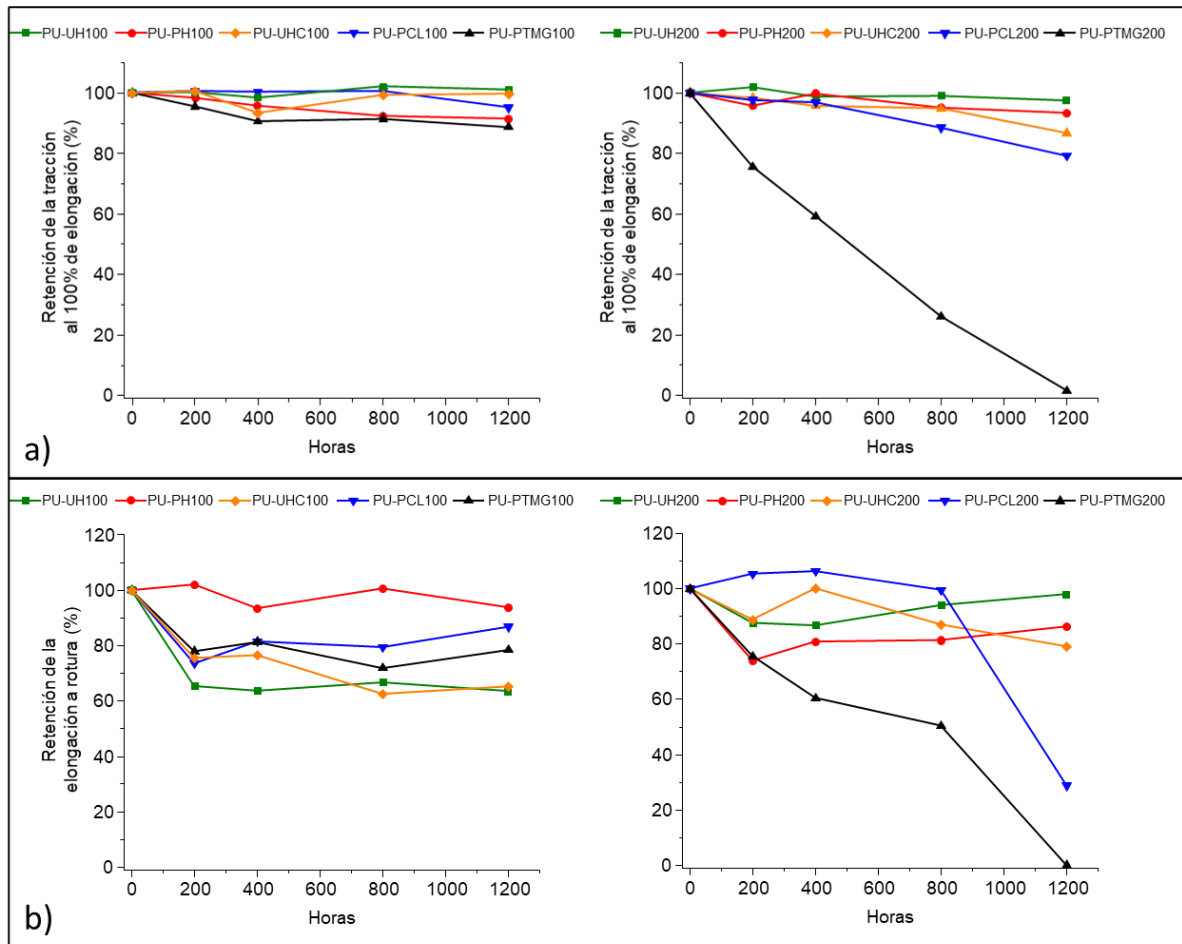


Figura 4.16. Estudio de la resistencia climática obtenidos en base a los valores de retención de la fuerza de tracción al 100% de elongación, a), y a los valores de elongación a rotura, b).

En el caso de la resistencia climática, en general, los poliuretanos estudiados en este trabajo mantienen las propiedades iniciales de manera eficaz tras los tiempos y

condiciones del ensayo. Los peores valores de retención de las propiedades son para los materiales basados en grupos éter en el segmento flexible debido a la menor miscibilidad de fases observada para estos materiales y a la mayor debilidad que presentan los enlaces éter cuando se someten a periodos prolongados con luz ultravioleta.

Este hecho se acentúa cuando utilizamos un segmento flexible de mayor peso molecular, donde tanto las propiedades de tracción como las propiedades de elongación disminuyen a medida que el material está sometido a la degradación climática.

En el caso del resto de materiales, las degradaciones son muy similares en función del peso molecular del segmento flexible utilizado y, teniendo en cuenta el tipo de macrodiol utilizado, y observando los datos de la Figura 4.16, los materiales basados en macrodioles con grupos éster aguantan peor las condiciones climáticas respecto a los materiales con grupos carbonato en el macrodiol. Este hecho puede atribuirse a los mayores valores de miscibilidad observados para los materiales basados en grupos carbonato dentro del segmento flexible, que hace que las cadenas poliméricas interactúen entre ellas con más eficacia y resistan mejor las condiciones meteorológicas[43, 52].

En conclusión, los materiales con grupos carbonato en las cadenas de segmento flexible tienden a resistir mejor en los ensayos de durabilidad respecto a los materiales con grupos éter o éter. Este hecho es debido a una mayor miscibilidad de fases, observada en los materiales como UH, PH o UHC que está causada, como se ha visto en los valores obtenidos por DSC y FTIR, a unos valores más elevados en la energía de cohesión en el segmento flexible que hacen que la interacción con el segmento rígido sea mayor y que experimenten una mayor resistencia frente a la durabilidad térmica, al aceite, al agua y a la intemperie.

4.3. Conclusiones

En este Capítulo se han sintetizado poliuretanos termoplásticos basados en un mismo segmento rígido, formado por 4,4'-difenilmetano diisocianato, y 1,4-butanodiol, y diferentes estructuras moleculares de segmento flexible.

Los segmentos flexibles utilizados están formados por diferentes grupos funcionales, como son grupos carbonato, éster y/o éter, por lo que se ha estudiado la influencia de los distintos tipos de segmento flexible. Los segmentos flexibles utilizados han sido: poli(hexametilen) carbonato diol, UH, el poli(hexametilen-pentametilen) carbonato diol, PH, el poli(hexametilen-caprolactona) carbonato diol, UHC, el poli(hexametilen) éster diol, PCL, y el poli(tetrahidrofurano) carbonato, PTMG. Además, se ha estudiado también la influencia que tienen en las propiedades del material el tamaño o peso molecular del segmento flexible, utilizando macrodioles con peso molecular de 1000 g/mol y 2000 g/mol.

Los poliuretanos basados en macrodioles con grupos carbonato presentan temperaturas de transición vítrea más altas que los poliuretanos con macrodioles basados en grupos éster o éter, por lo que presentan una miscibilidad de fases más alta y una mayor restricción al movimiento. Por contra, los materiales basados en PU con grupos éter en el segmento flexible exhiben una temperatura de transición vítrea más baja, menor restricción al movimiento y una miscibilidad de fases más baja en comparación con los grupos éster y carbonato.

Los resultados obtenidos por FTIR respaldan la mayor miscibilidad de fase rígida-flexible cuando hay presencia de grupos carbonato en el segmento flexible.

Las curvas obtenidas por DMA, muestran una tendencia consistente con los datos de obtenidos por DSC y FTIR y que apuntan a que la miscibilidad entre los segmentos rígido y flexible sigue el orden: PH>UH>UHC>PCL>PTMG.

En los ensayos mecánicos de tracción se puede observar un mayor módulo de tracción para los materiales con mayor miscibilidad de fases, así como una excelente retención de propiedades en los ensayos de durabilidad para los materiales basados en UH y PH, tanto en durabilidad térmica, hidrolítica, en aceite, y climática.

Además, la interacción específica entre macrodioles de carbonato afecta a la morfología del PU, así como a sus propiedades térmicas, viscoelásticas, morfológicas y mecánicas. Es posible obtener PU con diferentes propiedades en función de su grado de interacción entre los segmentos rígidos y flexibles dependiendo de la aplicación a la que quieran ser destinados.

4.4. Bibliografía

- (1) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 706–713.
- (2) Frick, A.; Rochman, A. Characterization of TPU-Elastomers by Thermal Analysis (DSC). *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 413–417.
- (3) Koberstein, J. T.; Leung, L. M. Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers. 2. Evaluation of Microphase Compositions. *Macromolecules* **1992**, *25* (23), 6205–6213.
- (4) Chang, C.-C.; Chen, K.-S.; Yu, T. L.; Chen, Y.-S.; Tsai, C.-L.; Tseng, Y.-H. Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes. *Polymer Journal*. 1999, *31* (12), 1205–1210.
- (5) He, J. Y.; Tan, H. M. Morphology and Properties of Thermoplastic Polyester Polyurethane Elastomer for Propellants. *Yuhang Xuebao/Journal of Astronautics* **2005**, *26* (1), 86–89.
- (6) Yamasaki, S.; Nishiguchi, D.; Kojio, K.; Furukawa, M. Effects of Aggregation Structure on Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes. *Polymer* **2007**, *48* (16), 4793–4803.
- (7) Rychlý, J.; Lattuati-Derieux, A.; Lavédrine, B.; Matisová-Rychlá, L.; Malíková, M.; Csomorová, K.; Janigová, I. Assessing the Progress of Degradation in Polyurethanes by Chemiluminescence and Thermal Analysis. II. Flexible Polyether- and Polyester-Type Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (4), 462–469.
- (8) Kim, S. M.; Park, S. A.; Hwang, S. Y.; Kim, E. S.; Jegal, J.; Im, C.; Jeon, H.; Oh, D. X.; Park, J. Environmentally-Friendly Synthesis of Carbonate-Type Macrodiols and Preparation of Transparent Self-Healable Thermoplastic Polyurethanes. *Polymers* **2017**, *9* (12), 663-679.
- (9) Nozaki, S.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Yoshinaga, K.; Kojio, K.; Takahara, A. Effect of Chain Architecture of Polyol with Secondary Hydroxyl Group on Aggregation Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer. *Polymer* **2017**, *116*, 423–428.
- (10) Tan, C.; Tirri, T.; Wilen, C.-E. Investigation on the Influence of Chain Extenders on the Performance of One-Component Moisture-Curable Polyurethane Adhesives. *Polymers* **2017**, *9* (12), 184-193.
- (11) Špírková, M.; Pavličević, J.; Strachota, A.; Poreba, R.; Bera, O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf, M.; Lazić, N.; Budinski-Simendić, J. Novel Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers: Composition-Property Relationship. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 959–972.

- (12) Špírková, M.; Serkis, M.; Poręba, R.; MacHová, L.; Hodan, J.; Kredatusová, J.; Kubies, D.; Zhigunov, A. Experimental Study of the Simulated Process of Degradation of Polycarbonate- and d,l-Lactide-Based Polyurethane Elastomers under Conditions Mimicking the Physiological Environment. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *125*, 115–128.
- (13) Chen, K. S.; Yu, T. L.; Tseng, Y. H. Effect of Polyester Zigzag Structure on the Phase Segregation of Polyester-Based Polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (13), 2095–2104.
- (14) Wang, L. F.; Su, K. S.; Wang, E. C.; Chen, J. S. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Containing Aromatic Diol Chain Extenders. *J Appl Polym Sci* **1997**, *64*, 539–546.
- (15) Puszka, A.; Kultys, A. New Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanate: Synthesis and Characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, *128* (1), 407–416.
- (16) Pielichowski, K.; Pielichowski, J.; Prociak, A. Chlorinated Polyurethanes Based on 2,4-Toluenediisocyanate: Thermal Analysis and Flammability Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *67*, 1465-1471.
- (17) Rueda-Larraz, L.; d’Arlas, B. F.; Tercjak, A.; Ribes, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Synthesis and Microstructure-Mechanical Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a PCL-PTHF-PCL Block Copolymer as Soft Segment. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (7), 2096–2109.
- (18) Govorcin Bajsic, E.; Rek, V.; Sendijarevic, A.; Sendijarevic, V.; Frish, K. C. The Effect of Different Molecular Weight of Soft Segments in Polyurethanes on Photooxidative Stability. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *52* (3), 223–233.
- (19) Touchet, T. J.; Cosgriff-Hernandez, E. M. *Hierarchical Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes*; Elsevier Ltd, **2016**.
- (20) Carli, L. N.; Bianchi, O.; MacHado, G.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S. Morphological and Structural Characterization of PHBV/Organoclay Nanocomposites by Small Angle X-Ray Scattering. *Materials Science and Engineering C* **2013**, *33* (2), 932–937.
- (21) Cipriani, E.; Zanetti, M.; Brunella, V.; Costa, L.; Bracco, P. Thermoplastic Polyurethanes with Polycarbonate Soft Phase: Effect of Thermal Treatment on Phase Morphology. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (9), 1794-1800.
- (22) Sáenz-Pérez, M.; Lizundia, E.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; León, L. M. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Based Polyurethanes: Thermal, Shape-Memory and Mechanical Behavior. *RSC Advances* **2016**, *6* (73), 69094–69102.
- (23) Chang, Z.; Zhang, M.; Hudson, A. G.; Orlor, E. B.; Moore, R. B.; Wilkes, G. L.; Turner, S. R. Synthesis and Properties of Segmented Polyurethanes with Triptycene Units in the Hard Segment. *Polymer (United Kingdom)* **2013**, *54* (26), 6910–6917.

- (24) Tsai, Y.-M.; Yu, T.-L.; Tseng, Y.-H. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane. *Polymer International* **1998**, *47* (4), 445–450.
- (25) Li, X.; Lu, Y.; Wang, H.; Pöselt, E.; Eling, B.; Men, Y. Crystallization of Hard Segments in MDI/BD-Based Polyurethanes Deformed at Elevated Temperature and Their Dependence on the MDI/BD Content. *European Polymer Journal* **2017**, *97* (October), 423–436.
- (26) Kong, Z.; Ying, W. Bin; Hu, H.; Wang, K.; Chen, C.; Tian, Y.; Li, F.; Zhang, R. Formation of Crystal-like Structure and Effective Hard Domain in a Thermoplastic Polyurethane. *Polymer* **2020**, *210*, 123012.
- (27) Njuguna, J. K.; Muchiri, P.; Karuri, N. W.; Herzog, M.; Dimitrov, K.; Mwema, F. M. Determination of Thermo-Mechanical Properties of Recycled Polyurethane from Glycolysis Polyol. *Scientific African* **2021**, *12*, e00755.
- (28) Eceiza, A.; Zabala, J.; Egiburu, J. L.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Pascault, J. P. Reaction Kinetics of Toluyl Isocyanate with Polyhexamethylene-Pentamethylene Carbonate Diol. *European Polymer Journal* **1999**, *35* (11), 1949–1958.
- (29) Olejnik, A.; Gosz, K.; Piszczyk, Ł. Kinetics of Cross-Linking Processes of Fast-Curing Polyurethane System. *Thermochimica Acta* **2020**, *683*, 178435.
- (30) Gorbunova, M. A.; Lelecova, V. A.; Shukhardin, D. M.; Malkov, G. V.; Anokhin, D. V.; Badamshina, E. R. Study of the Effect of Crystallization Conditions on the Structure of Polyurethane Block Copolymer Based on Poly-ε-Caprolactone Diol and Isophoron Diisocyanate, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **848**, 012047.
- (31) Skarja, G. A.; Woodhouse, K. A. Synthesis and Characterization of Degradable Polyurethane Elastomers Containing an Amino Acid-Based Chain Extender. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1998**, *9* (3), 271–295.
- (32) Yingjie, L.; Gao, T.; Liu, J.; Linliu, K.; Deeper, C. R.; Chu, B. Multiphase Structure of a Segmented Polyurethane: Effects of Temperature and Annealing. *Macromolecules* **1992**, *25* (26), 7365–7372.
- (33) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and Aliphatic-Aromatic Chain Extenders. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (9), 2629–2643.
- (34) Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (1), 167–174.
- (35) Rausch, K. W.; Sayigh, A. A. R. Structure Property Relationships in Polyurethane Elastomers Prepared by One-Step Reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1965**, *4* (2), 92–98.
- (36) Kultys, A.; Rogulska, M.; Głuchowska, H. The Effect of Soft-Segment Structure on the Properties of Novel Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on an Unconventional Chain Extender. *Polymer International* **2011**, *60* (4), 652–659.

- (37) Oprea, S. Influence of Hard Segment Structure on Degradation of Cross-Linked Poly(Ether Urethanes) Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2010**, *42* (2), 163–179.
- (38) Li, T. T.; Lou, C. W.; Huang, C. H.; Huang, C. L.; Lin, J. H. Thermoplastic Polyurethanes/Polyester/Polypropylene Composites: Effect of Thermoplastic Polyurethanes Honeycomb Structure on Acoustic-Absorbing and Cushioning Property. *Journal of Industrial Textiles* **2016**, *46* (2), 578–595.
- (39) Solouki Bonab, V.; Manas-Zloczower, I. Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2017**, *55* (20), 1553–1564.
- (40) Chen, J.; Zhang, J.; Zhu, T.; Hua, Z.; Chen, Q.; Yu, X. Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyether – Polyimide : Preparation and Properties. *Polymer* **2001**, *42*, 1493–1500.
- (41) Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas. *Macromolecules* **1983**, *16* (5), 775–786.
- (42) Govorčin Bajsić, E.; Rek, V.; Agić, A. Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers: Determination of Kinetic Parameters. *Journal of Elastomers and Plastics* **2003**, *35* (4), 311–323.
- (43) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gómez, C. M. Enhanced Polyurethanes Based on Different Polycarbonatediols. *Journal of Elastomers and Plastics* **2013**, *45* (3), 217–238.
- (44) Janik, H.; Vancso, J. The Influence of Hard Segment Crosslinking on the Morphology and Mechanical Properties of Segmented Poly(Ester-Urethanes). *Polimery/Polymers* **2005**, *50* (2), 139-142.
- (45) Husken, D.; Feijen, J.; Gaymans, R. J. Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers Based on Mixtures of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Tetramethylene Oxide) Segments. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (1), 130–143.
- (46) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane-Urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1546–1554.
- (47) He, Y.; Xie, D.; Zhang, X. The Structure, Microphase-Separated Morphology, and Property of Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (21), 7339–7352.
- (48) Chen, T. K.; Chui, J. Y.; Shieh, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. *Macromolecules* **1997**, *30* (17), 5068–5074.
- (49) Korley, L. S. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the Degree of Soft and Hard Segment Ordering on the Morphology and Mechanical Behavior of Semicrystalline Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3073–3082.

- (50) Yildirim, E.; Yurtsever, M. The Role of Diisocyanate and Soft Segment on the Intersegmental Interactions in Urethane and Urea Based Segmented Copolymers: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1035* (May), 28–38.
- (51) Bae, S. Y.; Jeong, S. H.; Kim, B. K. Waterborne Polyurethane Elastomer Using Renewable Polyols. *Journal of Elastomers & Plastics* **2016**, *48* (1), 47–57.
- (52) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gutiérrez, D.; Gómez, C. M. Structure-Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (12), 1–10.
- (53) Leng, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Yi, C.; Fan, B.; Wu, Q. Hydrophobic Thermoplastic Starches Modified with Polyester-Based Polyurethane Microparticles: Effects of Various Diisocyanates. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (19), 11130–11135.
- (54) Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A.; Bianchi, O.; Gómez, C. M. Tunable Structure and Properties of Segmented Thermoplastic Polyurethanes as a Function of Flexible Segment. *Polymers* **2019**, *11* (12).
- (55) Van Bogart, J. W. C.; Lilaonitkul, A.; Cooper, S. L. Morphology and properties of segmented copolymers. *Macromolecules* **1979**, *16*, 3–30.
- (56) Gomez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent Thermoplastic Polyurethanes Based on Aliphatic Diisocyanates and Polycarbonate Diol. *Journal of Elastomers and Plastics* **2017**, *49* (1), 77–95.
- (57) Chen, T. K.; Chui, J. Y.; Shieh, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition **1997**, *30*, 5068-5074.
- (58) Zhu, R.; Wang, X.; Yang, J.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Hou, Y.; Lin, F.; Li, Y. Influence of Hard Segments on the Thermal, Phase-Separated Morphology, Mechanical, and Biological Properties of Polycarbonate Urethanes. *Applied Sciences* **2017**, *7* (3), 306.
- (59) Fernández-D'Arías, B.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Studies on the Morphology, Properties and Biocompatibility of Aliphatic Diisocyanate-Polycarbonate Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *122*, 153–160.
- (60) Park, K.; Lim, W. H.; Ko, E.-A.; Lee, H. S. Effect of Molecular Shape of Diisocyanate Units on the Microscopic/Macroscopic Phase Separation Structure of Polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (12), 890–897.
- (61) Kultys, A.; Rogulska M.; Poździk, E., Synthesis and characterization of new mdi-based thermoplastic polyurethane elastomers. *Department of Organic Chemistry and Technology, Maria Curie Skłodowska*. 1-4.

- (62) Kim, H. D.; Huh, J. H.; Kim, E. Y.; Park, C. C. Comparison of Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Two Different Soft Segments. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69* (7), 1349–1355.
- (63) Huibo Zhang; Yadong Chen; Yongchun Zhang; Xiangdong Sun; Haiya Ye; Wen Li. Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2008**, *40* (2), 161–177.
- (64) Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules* **1985**, *18* (1), 32–44.
- (65) Aurilia, M.; Piscitelli, F.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Iannace, S. Detailed Analysis of Dynamic Mechanical Properties of TPU Nanocomposite: The Role of the Interfaces. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 925–936.
- (66) Tang, W.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. Segmented Polyurethane Elastomers with Liquid Crystalline Hard Segments. 3. Infrared Spectroscopic Study. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4284–4289.
- (67) Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, a S. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering* **2007**, *47*, 21–25.
- (68) Niemczyk, A.; Piegat, A.; Sonseca Olalla, Á.; El Fray, M. New Approach to Evaluate Microphase Separation in Segmented Polyurethanes Containing Carbonate Macrodiol. *European Polymer Journal* **2017**, *93*, 182-191.
- (69) Klinedinst, D. B.; Yilgör, I.; Yilgör, E.; Zhang, M.; Wilkes, G. L. The Effect of Varying Soft and Hard Segment Length on the Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a Linear Symmetric Diisocyanate, 1,4-Butanediol and PTMO Soft Segments. *Polymer* **2012**, *53*, 5358-5366.
- (70) Kull, K. L.; Bass, R. W.; Craft, G.; Julien, T.; Marangon, E.; Marrouat, C.; Harmon, J. P. Synthesis and Characterization of an Ultra-Soft Poly(Carbonate Urethane). *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 510-522.
- (71) Jing, X.; Mi, H.-Y.; Salick, M. R.; Cordie, T.; Crone, W. C.; Peng, X.-F.; Turng, L.-S. Morphology, Mechanical Properties, and Shape Memory Effects of Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Polyurethane Blend Scaffolds Prepared by Thermally Induced Phase Separation. *Journal of Cellular Plastics* **2014**, *50* (4), 361–379.
- (72) Mano, J. F.; Cahon, J. P. A Simple Method for Calibrating the Temperature in Dynamic Mechanical Analysers and Thermal Mechanical Analysers. *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 423–430.
- (73) Terban, M. W.; Dabbous, R.; Debellis, A. D.; Pöselt, E.; Billinge, S. J. L. Structures of Hard Phases in Thermoplastic Polyurethanes. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7350–7358.

- (74) Hakami, F.; Pramanik, A.; Ridgway, N.; Basak, A. K. Developments of Rubber Material Wear in Conveyer Belt System. *Tribology International* **2017**, *111* (March), 148–158.
- (75) Oprea, S. Effect of Composition and Hard-Segment Content on Thermo-Mechanical Properties of Cross-Linked Polyurethane Copolymers. *High Performance Polymers* **2009**, *21* (3), 353–370.
- (76) Slater, C.; Davis, C.; Strangwood, M. Compression Set of Thermoplastic Polyurethane under Different Thermal-Mechanical-Moisture Conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 2139-2144.
- (77) Witzleben, S. T.; Walbrueck, K.; Klein, S. E.; Schulze, M. Investigation of Temperature Dependency of Morphological Properties of Thermoplastic Polyurethane Using WAXS and SAXS Monitoring. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2015**, *9*, 494–499.
- (78) 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. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48*, 297-306.
- (79) Milena, S.; Hernán, V. D.; Trinidad, G. N.; Velásquez-restrepo, S. M. Propiedades Mecánicas Bajo Compresión y Resistencia Al Desgaste Abrasivo de Piezas Gruesas de Caucho Acrilonitrilo. Revista Facultad de Ingeniería-universidad de Antioquía **2015**, *24* (40), 67–80.
- (80) Lee, D. K.; Tsai, H. B.; Tsai, R. S.; Chen, P. H. Preparation and Properties of Transparent Thermoplastic Segmented Polyurethanes Derived from Different Polyols. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 695-701.
- (81) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Fernandez D’Arlas, B.; Arbelaiz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microstructure and Properties of Polyurethanes Derived from Castor Oil. In *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 2175-2184.
- (82) Janik, H.; Vancso, J. The Influence of Hard Segment Crosslinking on the Morphology and Mechanical Properties of Segmented Poly(Ester-Urethanes). *Polimery/Polymers* **2005**, *50* (2), 139–142.
- (83) Kopal, I.; Harničárová, M.; Valíček, J.; Kušnerová, M. Modeling the Temperature Dependence of Dynamic Mechanical Properties and Visco-Elastic Behavior of Thermoplastic Polyurethane Using Artificial Neural Network. *Polymers* **2017**, *9* (10).
- (84) Tsiotas, A. A. The Role of the Chain Extender on the Phase Behaviour and Morphology of High Hard Block Content Thermoplastic Polyurethanes: Thermodynamics – Structures – Properties. **2012**, 258.
- (85) Peruzzo, P. J.; Anbinder, P. S.; Pardini, O. R.; Vega, J. R.; Amalvy, J. I. Influence of Diisocyanate Structure on the Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylates. *Polymer Journal* **2012**, *44* (3), 232–239.

- (86) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Influence of the Type of Chain Extender and Urethane Group Content on the Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers with Flexible Hard Segments. *High Performance Polymers* **2011**, *23* (4), 308–313.
- (87) Velankar, S.; Cooper, S. L. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 3. Effect of Block Incompatibility on the Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 395–403.
- (88) Chen, X.-D.; Zhou, N.-Q.; Zhang, H. Preparation and Properties of Cast Polyurethane Elastomers with Molecularly Uniform Hard Segments Based on 2,4-Toluene Diisocyanate and 3,5-Dimethyl-Thioltoluenediamine. *Journal of Biomedical Science and Engineering* **2009**, *2* (4), 245–253.
- (89) Slater, C.; Davis, C.; Strangwood, M. Compression Set of Thermoplastic Polyurethane under Different Thermal–Mechanical–Moisture Conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (12), 2139–2144.
- (90) Anisimov, V. N.; Semenets, A. A.; Letunovskii, M. P.; Strakhov, V. V. Effect of Rigid Blocks on the Mechanical Characteristics and Abrasive Resistance of Polyurethanes. *Materials Science* **2002**, *38* (1), 95–98.
- (91) Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. Preparation and Characterization of High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76* (9), 1151–1160.
- (92) Barszczewska-Rybarek, I.; Jurczyk, S. Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various Urethane-Dimethacrylates. *Materials* **2015**, *8* (3), 1230–1248.
- (93) Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkościelny, W. Studies on Thermoplastic Polyurethanes Based on New Diphenylethane-Derivative Diols. II. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal* **2007**, *43* (4), 1402–1414.
- (94) Wu, Q.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (2), 558–564.
- (95) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and Aliphatic-Aromatic Chain Extenders. *Macromolecules* **2009**, *218* (2), 145–152.
- (96) Beck, R. A.; Truss, R. W. Effect of Chemical Structure on the Wear Behaviour of Polyurethane-Urea Elastomers. *Wear* **1998**, *218* (2), 145–152.
- (97) Walder, A.; Materials, L. A. Highly Resilient Non-Softening Thermoplastic Polyurethanes Abstract : Experimental : Introduction : Discussion : **2016**, No. 4, 1412–1415.
- (98) Filip, D.; Vlad, S. Thermal Degradation Behavior of Polymer Blends Based on Poly(Ester Urethane)s. *High Performance Polymers* **2004**, *16* (1), 101–112.

- (99) Rausch, K. W.; McClellan, T. R.; Sayigh, A. A. R. Elastomers Fromo-Toluidine Diisocyanate. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1967**, 6 (1), 12–19.
- (100) Choi, T.; Masser, K. A.; Moore, E.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Segmented Polyurethanes Derived from Novel Siloxane-Carbonate Soft Segments for Biomedical Applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2011**, 49 (12), 865–872.
- (101) Pigott, K. A.; Frye, B. F.; Allen, K. R.; Steingiser, S.; Darr, W. C.; Saunders, J. H.; Hardy, E. E. Development of Cast Urethane Elastomers for Ultimate Properties. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1960**, 5 (3), 391–395.
- (102) Ahmad, M.; Xu, B.; Purnawali, H.; Fu, Y.; Huang, W.; Miraftab, M.; Luo, J. High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. *Applied Sciences* **2012**, 2 (4), 535–548.
- (103) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2009**, 34 (10), 1068–1133.
- (104) Clemitson, I. R. *Castable Polyurethane Elastomers*; 2008.
- (105) Yang, X. F.; Vang, C.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P.; Croll, S. G.; Rohlik, S. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 74 (2), 341–351.

5. INFLUENCIA DEL DIISOCIANATO EN LOS POLIURETANOS

5.1. Introducción

En el Capítulo anterior se ha estudiado la influencia de la naturaleza del segmento flexible en las propiedades de los poliuretanos termoplásticos segmentados estudiados (PU) variando tanto la naturaleza del polioliol, estructura molecular y masa molar, como el porcentaje de segmento rígido.

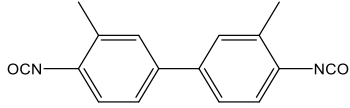
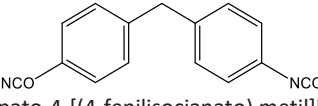
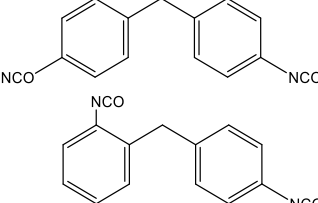
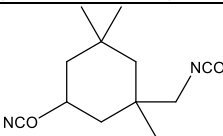
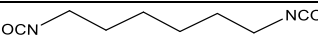
En los poliuretanos, además de la importancia que tiene el segmento flexible, tanto en la miscibilidad entre fases como en las propiedades finales de los poliuretanos, el segmento rígido también juega un papel importante en las propiedades del material.

En este Capítulo se va a estudiar la influencia que tienen, tanto en el segmento rígido como en las características finales del material, diferentes tipos de diisocianatos.

Los diisocianatos utilizados en este Capítulo poseen diferencias en la estructura molecular y geometría de su molécula, esto influye de manera importante en la estructura molecular en las cadenas de PU obtenidas, por lo que vamos a obtener PU con tipos de enlace carbono-carbono van a generar reticulaciones y ordenamientos entre cadenas distintos que a su vez provocaran diferencias en las características finales de los materiales [1, 2].

Los diisocianatos que se utilizaron en este Capítulo se muestran en la Tabla 5.1, donde se incluye el símbolo utilizado, la estructura y nomenclatura química, el peso molecular, y la temperatura de fusión.

Tabla 5.1. Símbolo, estructura, peso molecular, y temperatura de fusión de los diisocianatos utilizados en la síntesis de los PU de este Capítulo.

Símbolo	Estructura	Peso molecular (g mol ⁻¹)	T _f (°C)
TODI	 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno diisocianato	264,28	72
MDI	 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno	250,26	40
MDIi	 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato) metil]benzeno (50%) 1-isocianato-4-[(2-fenilisocianato) metil]benzeno (50%)	250,26	14
IPDI	 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano	222,24	-60
HDI	 1,6-Diisocianatohexano	168,22	-67

El segmento flexible y el extendedor de cadena que se utilizaron para obtener los poliuretanos de este Capítulo fueron UH200 y BDL, respectivamente, para poder estudiar únicamente la influencia de la naturaleza del diisocianato en las propiedades finales.

El porcentaje de segmento rígido alcanzado en los materiales ha sido el mismo para todos, 32%, por lo que la estequiometría utilizada en cada uno de ellos ha variado en función del peso molecular de cada isocianato utilizado. En la Tabla 5.2 se muestra la nomenclatura utilizada y la relación estequiométrica para alcanzar en cada uno de los materiales un segmento rígido del 32% en base al peso molecular de cada diisocianato.

La nomenclatura que se ha utilizado para los materiales de este capítulo está formada por PU-X, siendo X cada uno de los diisocianatos utilizados, TODI, MDI, MDIi, IPDI y HDI.

Tabla 5.2. Nomenclatura y estequiometría utilizada para alcanzar un porcentaje de segmento rígido de 32% en los diferentes materiales obtenidos.

Material	Estequiometría	Segmento rígido (wt%)
PU-TODI	1:2,9:1,9	
PU-MDI	1:3:2	
PU-MDIi	1:3:2	32
PU-IPDI	1:3,3:2,3	
PU-HDI	1:4:3	

Cada uno de los materiales que se estudian en este Capítulo contendrá un tipo diferente de segmento rígido, con características diferenciales en cuanto a geometría y longitud de cadenas, cristalinidad, distancias de enlace y energías de interacción intermoleculares por puentes de hidrógeno entre cadenas, que afectan a la segregación entre fases rígida y flexible y que pueden dar lugar a diferentes prestaciones en base a distintas propiedades físico-químicas de los materiales finales [2–5].

En la medida en que las fases de segmento rígido presenten una geometría más ordenada y menos impedimentos entre las cadenas, la facilidad de asociarse entre dominios rígidos será mayor y los parámetros de segregación entre fases aumentarán; por el contrario, cuanto más desorden e impedimentos entre cadenas aumentará la facilidad para que regiones de segmento flexible interactúen con fases de segmento rígido por lo que disminuirá la segregación de fases y afectará a las propiedades finales del material [1, 6–10].

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Como se ha comentado en el Capítulo anterior, la calorimetría diferencial de barrido, DSC, es un método utilizado para caracterizar el comportamiento térmico de polímeros [4, 6, 15, 16, 28, 31, 32, 34–53]. En la Figura 5.1 se muestran los termogramas para los materiales que se estudian en este Capítulo. Se puede apreciar a bajas temperaturas un comportamiento similar en todos los materiales, donde en torno a los -25°C , se puede distinguir la temperatura de transición vítrea, T_g , a partir de la cual los materiales pasan de un estado vítreo a un estado viscoso debido a que las cadenas son capaces de deslizar unas sobre otras.

Para algunos de estos materiales, como los basados en MDIi y HDI, se puede observar una transición, en torno a los 60°C , relacionada con la temperatura de transición vítrea del segmento rígido. El hecho de que aparezca esta transición en estos materiales dependerá tanto de la temperatura de transición vítrea de los segmentos rígidos puros en los que estén basados así como del grado de segregación de fases que experimenten los poliuretanos [32–35]. Por último, para los materiales que experimentan un alto grado de cristalinidad del segmento rígido, se observa un pico endotérmico, T_f que revela el punto de fusión de los materiales a partir de los 150°C [11, 36–42].

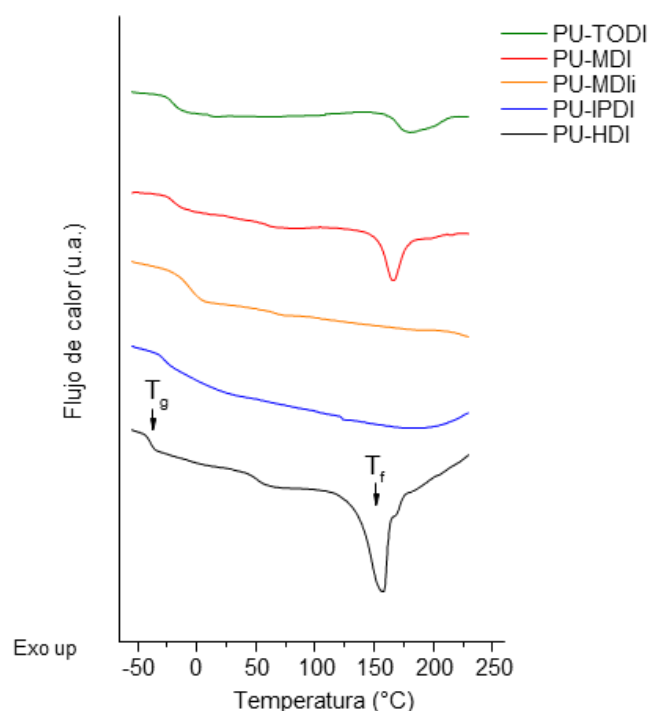


Figura 5.1. Termogramas obtenidos por DSC para los materiales estudiados.

En los PU basados en IPDI y MDIi no se aprecia temperatura de fusión; para estos materiales, el diisocianato utilizado tiene la característica de formar cadenas más

desorganizadas y asimétricas de segmento rígido debido a su estructura química, por lo que tiene mayor dificultad para organizar de manera lineal las cadenas y da lugar a un material morfológicamente amorfo [43–49]. Para los materiales basados en TODI, MDI o HDI, la estructura de las cadenas es más ordenada y cristalina por lo que presentan temperaturas de fusión entre 150° y 200°C.

En la Tabla 5.3 se muestran las temperaturas de transición vítrea de los materiales, T_g , la diferencia entre la T_g y la temperatura de transición vítrea del segmento flexible puro, $T_{g,s}$, las temperaturas de transición vítrea de los segmentos rígidos puros, $T_{g,H}$, obtenidas también por DSC, los valores de miscibilidad, $w_{H,DSC}$, y el porcentaje de segmento rígido en segmento flexible para los diferentes materiales.

Tabla 5.3. Temperatura de transición vítrea, T_g , diferencia entre temperatura de transición vítrea del PU y la del segmento rígido utilizado, $\Delta (T_g - T_{g,s})$, temperatura de transición vítrea del segmento rígido, $T_{g,H}$, fracción de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H,DSC}$, y porcentaje de segmento rígido en segmento flexible de todos los poliuretanos.

	T_g (°C)	$\Delta (T_g - T_{g,s})$ (°C)	$T_{g,H}$ (°C)	$w_{H,DSC}$	Porcentaje de segmento rígido en segmento flexible (%)
PU-TODI	-21,8	28,25	108,2	0,18	5,7
PU-MDI	-20,2	29,85	111,4	0,18	5,9
PU-MDII	-16,9	33,15	99,5	0,22	7,1
PU-IPDI	-17,9	32,15	98,6	0,22	6,9
PU-HDI	-38,7	11,35	64,1	0,10	3,2

Observando los datos de la Tabla 5.3, las temperaturas de transición vítrea de los poliuretanos dan una idea de la energía de interacción que se producen entre las cadenas formadas y están relacionadas con el segmento flexible utilizado. La miscibilidad entre fase flexible y fase rígida en este tipo de materiales está determinada por la diferencia entre la temperatura de transición vítrea del poliuretano, T_g , y la temperatura de transición vítrea del macrodiol puro utilizado, $T_{g,s}$ [6, 15, 18, 48, 54, 55, 57, 65-75]. En la medida en que los materiales presenten una menor diferencia entre estas dos temperaturas, $\Delta (T_g - T_{g,s})$, tendremos mayor segregación de fases, así pues, observamos en la Tabla 5.3, que el PU basado en HDI presenta una menor miscibilidad menor que para los demás diisocianatos. En cuanto a los demás materiales se aprecian valores similares en cuanto a $\Delta (T_g - T_{g,s})$, en torno a 32°C obtenidos para los poliuretanos, mientras que obtenemos valores menores en los materiales basados en HDI. En estos materiales, el segmento rígido presenta una mayor dificultad para asociarse a sí mismo debido a una menor simetría o a la presencia de impedimentos en la estructura de segmento rígido.

De manera análoga al Capítulo 4, la T_g se puede relacionar con la fracción de segmento rígido en la fase flexible, w_H , de acuerdo con el principio general en el que el cambio en las propiedades térmicas de un sistema de dos componentes, segmento rígido y flexible, es la suma lineal del cambio en la propiedad de los dos componentes, que se puede expresar con la ecuación obtenida por T. K. Chen et al. [59]:

$$T_g = (1 - w_{H,DSC})T_{g,S} + (w_{H,DSC})T_{g,H} \quad (5.1)$$

donde $T_{g,H}$ representa la temperatura de transición vítrea del segmento rígido. Para obtener estas temperaturas de transición vítrea fue necesario la síntesis de poliuretanos formados únicamente por segmento rígido con una relación molar 1:1 diisocianato:BDL. Estas $T_{g,H}$ obtenidas reflejan la energía de interacción que experimentan los segmentos rígidos en los distintos poliuretanos, por lo que a medida que esta temperatura sea más elevada provocará una mayor dificultad para interaccionar con fragmentos de segmento flexible debido a una mayor facilidad de interacción entre zonas de segmento rígido entre cadenas.

Atendiendo a los valores de w_H obtenidos, podemos apreciar en primer lugar como la geometría y ordenación que presentan los materiales basados HDI favorecen una mayor segregación de fases por lo que presentan valores más bajos de segmento rígido incluido en segmento flexible. En el caso de los PU sintetizados con diisocianatos aromáticos como MDI y TODI, los valores de w_H son más elevados que en el caso de los basados en HDI; en estos materiales las estructuras de segmentos rígido cuentan con más grados de desorden debido a los ángulos que experimentan las cadenas en el caso del MDI y con más impedimentos como en el caso de utilizar TODI, donde los sustituyentes $-CH_3$ en cada uno de los anillos aromáticos dificulta la interacción entre grupos uretano por medio de enlaces por puente de hidrógeno [2, 5, 37, 63–66].

Los valores más elevados de w_H lo presentan los PU basados en MDIi y IPDI; en estos materiales los ángulos e impedimentos que presentan las cadenas son mayores que en los demás materiales por lo que tenemos una cantidad de segmento rígido incluida en la fase flexible cercana al contenido de segmento rígido total, 32%.

Cabe destacar la diferencia en cuanto a propiedades térmicas entre los materiales basados en MDI y en MDIi, teniendo en cuenta que están formados por isómeros del mismo diisocianato. La diferencia entre estos dos diisocianatos está en la utilización de la mezcla de isómeros con sustituciones meta-para y para-para en los anillos aromáticos de MDIi mientras que para MDI las moléculas están formadas únicamente por grupos de diisocianato para-para sustituidos, como se puede observar en la Figura 5.2 en las estructuras obtenidas con el programa Chem3D. Las cadenas de PU basadas en MDIi presentaran una asimetría adicional a los basados en MDI debido a la formación de ángulos más agudos e impedidos y al desorden que provoca formar cadenas con isómeros diferentes, lo que incrementa la miscibilidad de fases para los poliuretanos basados en MDIi respecto a los basados en MDI.

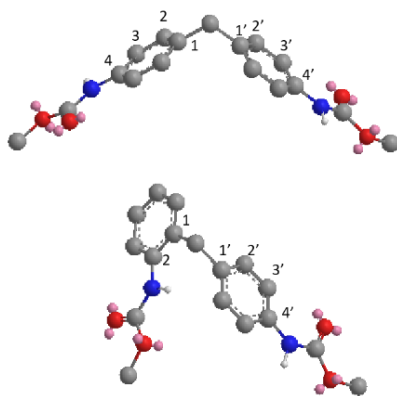


Figura 5.2. Estructuras 3D de 4,4-MDI y 2,4-MDI.

En conclusión, los valores obtenidos por DSC revelan diferencias en la miscibilidad entre segmento rígido y flexible en función del diisocianato utilizado, donde la mayor interacción entre segmento rígido y flexible aparece en poliuretanos que experimentan un mayor impedimento en los fragmentos de segmento rígido.

5.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja es una técnica comúnmente utilizada para la identificación y/o caracterización de una muestra en función de los grupos funcionales que la forman a partir de las frecuencias vibracionales que experimentan los enlaces [54–56, 62–64, 67–70, 72, 77–106]. En el caso de los poliuretanos, además de para caracterizar los grupos funcionales existentes, se utiliza para el estudio de la morfología de las cadenas mediante las bandas relacionadas con los enlaces por puentes de hidrógeno que experimentan los grupos carbonilo [46-48, 69, 72, 77, 97, 104].

En la Figura 5.3 se muestran los espectros FTIR obtenidos para cada uno de los poliuretanos donde se observan las diferentes bandas que reflejan los diferentes grupos funcionales correspondiente a cada polímero.

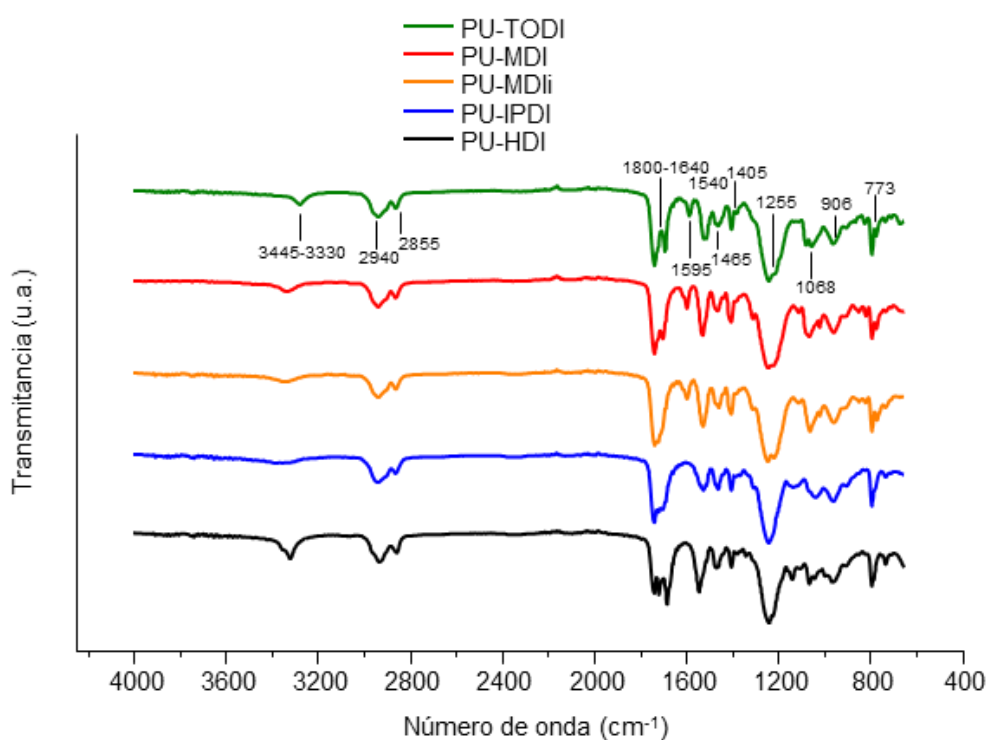


Figura 5.3. Espectros de infrarrojo obtenidos para los poliuretanos en función del tipo de diisocianato.

En los espectros obtenidos, Figura 5.3, podemos encontrar bandas similares en cada uno de los materiales. La banda correspondiente a los grupos -NH de los grupos uretano asociados y no asociados por enlaces por puentes de hidrógeno está situada en el intervalo de 3445-3330 cm^{-1} . Esta banda está relacionada con dos contribuciones, la absorción de los grupos -NH no asociados por enlaces de hidrógeno, y la absorción de los grupos -NH asociados mediante enlaces de hidrógeno [32, 107–109].

Las bandas relacionadas con la vibración de tensión de los grupos $-\text{CH}_2$, está formada por dos picos situados a 2940 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} ; es común a todos los materiales y de

igual intensidad puesto que la contribución es mayoritariamente atribuida a los carbonos sp^2 de las cadenas de macrodiol, el mismo en todos los materiales[3, 25, 104].

Es importante también, destacar la ausencia de la banda atribuida a los grupos $-N=C=O$ en todos los espectros, situada en torno a 2270 cm^{-1} , que indica que cada uno de los grupos isocianato han reaccionado totalmente con los grupos $-OH$ formando los grupos uretano[103, 104].

La banda situada entre 1800 y 1640 cm^{-1} se relaciona con los grupos carbonilo de grupos uretano asociados y no asociados, respectivamente, mediante enlaces por puentes de hidrógeno[107-110]. En esta señal participan tanto los grupos carbonilo procedentes del macrodiol utilizado como los de los grupos uretano formados en la síntesis y se utiliza para estudiar la segregación de fases en la matriz polimérica entre los segmentos rígidos y flexibles.

Los materiales basados en diisocianatos aromáticos presentan una banda de absorción en torno a 1595 cm^{-1} relacionada con la vibración de tensión en el plano de $-C=C$ de los anillos aromáticos. Esta banda únicamente aparece en los materiales basados en TODI, MDI y MDIi a diferencia de los materiales basados en diisocianatos alifáticos como IPDI y HDI.

La siguiente banda que se aprecia en los espectros, situada en torno a 1540 cm^{-1} , está relacionada con la vibración de deformación simétrica de los grupos $-N-H$ enlazados con la vibración de tensión de grupos $-C-N$.

A 1465 cm^{-1} se encuentra la banda relacionada con la vibración de deformación simétrica de los grupos $-CH_2$ y que al igual que las bandas situadas a 2940 y 2855 cm^{-1} están relacionadas con carbonos sp^2 presentes en todos los materiales.

La banda situada a 1255 cm^{-1} está formada por varias contribuciones como la vibración de deformación del grupo $-N-H$, la vibración de tensión del grupo $-C-N$, la vibración de tensión antisimétrica del grupo $-O-C=O$ del segmento flexible, la vibración de deformación en el plano $-N-H$ y la vibración de tensión del grupo $-C-N$ en los grupos uretano, presentes en todos los materiales.

Por último, se observa una banda muy estrecha situada a 780 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo $-C-O-C-$ de los grupos carbonato.

Como en el Capítulo anterior, se ha utilizado la espectroscopía infrarroja para estudiar la interacción de los grupos carbonilo de los poliuretanos y relacionar con la segregación entre fases.

En la banda relacionada a los grupos carbonilo se producen cambios en las frecuencias de vibración del grupo $-C=O$ y $-NH$ hacia frecuencias algo más bajas, debido a que intervienen enlaces por puentes de hidrógeno entre estos grupos, que permite el análisis cuantitativo de los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos uretano de los segmentos rígidos y los grupos carbonato de los segmentos flexibles[103, 104].

5.2.2.1. Región de absorción del grupo carbonilo

La banda situada entre 1800 y 1640 cm^{-1} está asociada a los grupos carbonilo, y en el caso de los poliuretanos, con los grupos carbonilo formados por grupos uretano y los grupos carbonilo de los macrodioles. En este trabajo se utiliza un macrodiol con grupos carbonato como segmento flexible, UH200, por lo que hay que tener en cuenta la aportación que puedan presentar estos grupos en esta región del espectro. Por tanto, en la región de absorción del grupo carbonilo habrá que tener en cuenta tanto los grupos carbonilos presentes en el segmento flexible como los grupos carbonilo pertenecientes a grupos uretano.

En la región de absorción del grupo carbonilo podemos encontrar distintas contribuciones dando lugar a una banda de absorción, lo cual hay que tener en cuenta a la hora de estudiar el comportamiento de estos materiales. El área de esta banda vendrá determinada por distintas interacciones que experimenten los diferentes grupos carbonil. Así pues, en la Figura 5.4 están representados los posibles tipos de interacciones en los PU estudiados, es decir, interacciones segmento rígido-segmento rígido entre grupos uretanos de cadenas distintas, e interacciones segmento rígido-segmento flexible entre grupos uretano y grupos carbonilo del segmento flexible.

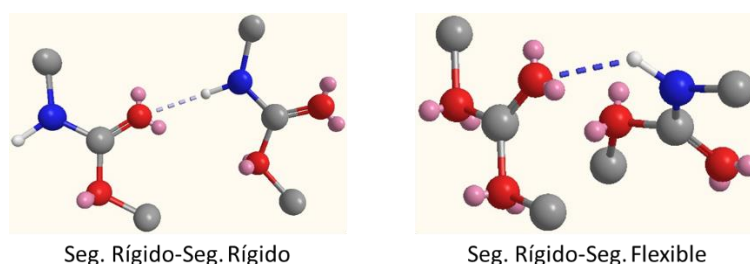


Figura 5.4. Tipos de interacciones entre grupos carbonilo por enlaces por puentes de hidrógeno en los poliuretanos obtenidas mediante el programa Chem3D.

En relación a las contribuciones en la banda de absorción en la región del infrarrojo relacionadas con los grupos carbonilo presentes en las cadenas de poliuretano, diferentes autores han estudiado el grado de segregación de fases en función de las áreas de cada una de estas contribuciones obtenidas mediante la deconvolución de la banda de absorción de carbonilo [10, 24, 51, 56, 107]. En el caso de utilizar macrodioles con grupos carbonato, comúnmente, se ha utilizado la deconvolución en cuatro contribuciones a diferentes frecuencias asignadas al comportamiento que presentan los grupos carbonilo en las cadenas. Más recientemente, Niemczyk et. al [108], realiza la deconvolución de la banda de absorción de carbonilo en base a seis contribuciones distintas relacionadas con las distintas asociaciones entre grupos carbonilo, como se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Frecuencias de FTIR asignadas a las diferentes contribuciones de la banda del grupo carbonilo.

Contribuciones en la banda del carbonilo	Número de onda (cm⁻¹)
Grupos carbonilo libres (segmento flexible)	1750 (banda i)
Grupos carbonilo asociados (segmento flexible)	1736 (banda ii)
Grupos carbonilo de grupos uretano no asociados (segmento rígido)	1720 (banda iii)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-Seg. Flexible)	1711 (banda iv)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-estructura desordenada)	1699 (banda v)
Grupos carbonilo asociados (Seg. Rígido-estructura ordenada)	1688 (banda vi)

La Figura 5.5 muestra las bandas de absorción del grupo carbonilo de cada uno de los PU. Las bandas de absorción presentan diferencias significativas en cuanto al diisocianato utilizado en la síntesis, por lo que se ha estudiado, mediante la deconvolución y medida de las áreas, a fin de conocer de manera más detallada la importancia que tiene cada en la región de absorción del grupo carbonilo.

Para todos los materiales, la banda ii, relacionada con los grupos de carbonilo asociados de segmento flexible aparece de manera importante (1740 cm⁻¹), mientras que las demás bandas tienen áreas y por tanto contribuciones a la banda de absorción diferentes.

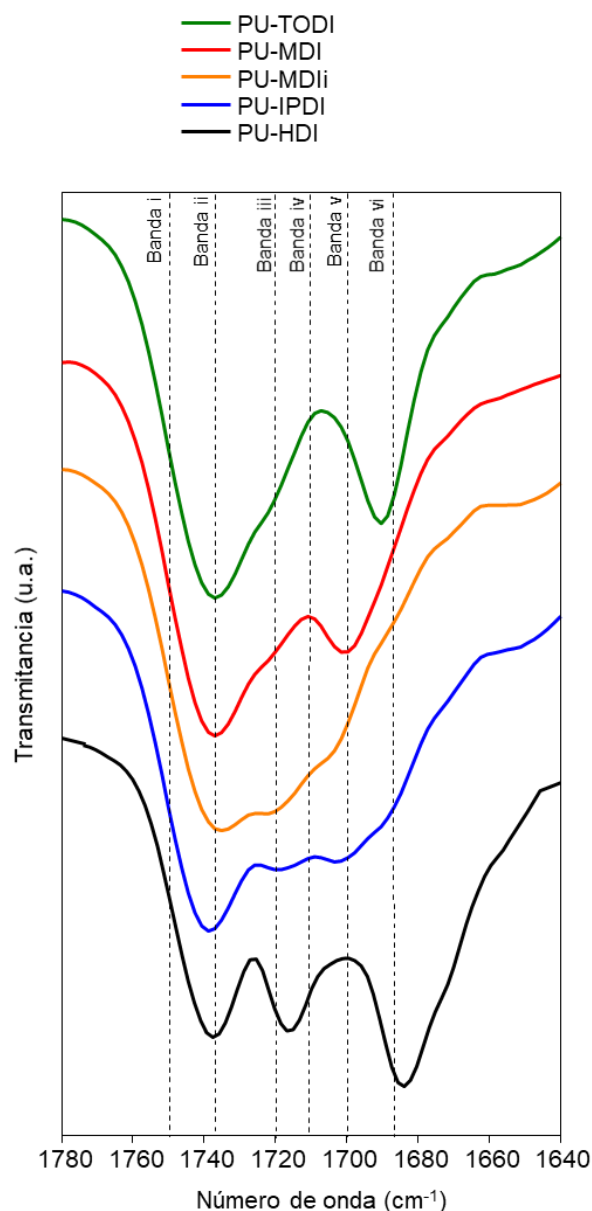


Figura 5.5. Bandas de absorción en la región del grupo carbonilo para los poliuretanos basados en los diferentes diisocianatos.

El resultado de la deconvolución de las curvas de transmitancia de los grupos carbonilo de cada uno de los materiales han sido realizados con el programa Origin Pro 8 y se muestran en la Figura 5.6, donde las líneas negras representan el espectro experimental obtenido para el intervalo entre 1780 y 1640 cm⁻¹, las líneas verdes corresponden a las bandas obtenidas por deconvolución para cada contribución, y la línea roja es la resultante de la suma de todas las contribuciones (curvas verdes).

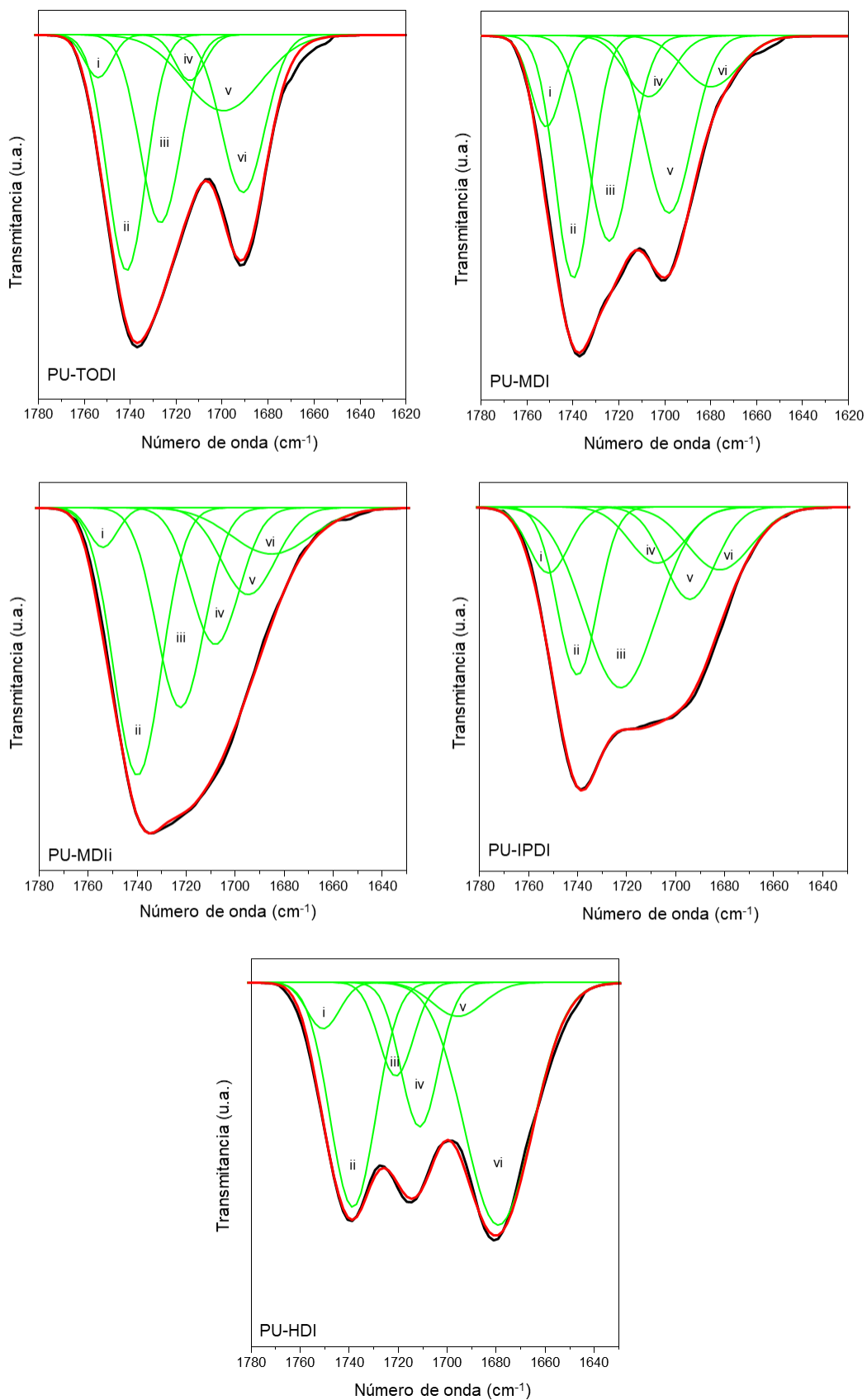


Figura 5.6. Deconvolución de los espectros de infrarrojo en la región de absorción del grupo carbonilo.

Los porcentajes de cada una de las contribuciones, banda i, banda ii, banda iii, banda iv, banda v y banda vi se recogen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Áreas obtenidas para cada una de las contribuciones resultantes en la deconvolución de la región carbonilo para cada material.

	PU-TODI	PU-MDI	PU-MDii	PU-IPDI	PU-HDI
Banda i	14,19	18,86	7,52	13,69	9,46
Banda ii	38,87	50,05	53,70	34,70	46,15
Banda iii	39,21	42,38	38,48	37,37	19,29
Banda iv	10,19	12,52	22,85	11,69	29,79
Banda v	7,52	36,54	16,65	19,03	6,94
Banda vi	42,54	10,52	8,92	13,02	49,99
Banda i (%)	6,11	6,74	5,22	4,45	5,85
Banda ii (%)	36,04	37,62	36,62	34,18	28,56
Banda iii (%)	16,92	17,82	21,42	21,18	11,93
Banda iv (%)	10,16	9,36	16,05	14,72	18,43
Banda v (%)	26,78	20,91	14,84	11,78	4,29
Banda vi (%)	3,99	7,55	5,85	13,70	30,93

Observando los porcentajes obtenidos para cada banda en la Tabla 5.5 se puede apreciar como la banda ii, relacionada a los grupos carbonilo del segmento flexible asociados entre sí, tiene mayor área que la banda i, relacionada con los grupos carbonilo de segmento flexible libres, por lo que habrá un cierto grado de asociación entre carbonilos pertenecientes al segmento flexible, por tanto, existirá un cierto grado de segregación de fases rígida y flexible.

La banda iii, relacionada con los grupos carbonilo de segmento rígido no asociados, presenta, en los PU basados en MDI e IPDI, valores más elevados que para el resto de los materiales, por lo que en PU basados en MDI o IDPI la interacción entre segmentos rígidos está más impedida.

En la banda situada a 1711 cm^{-1} , banda iv, relacionada a los grupos carbonilo asociados entre segmento rígido y flexible, se puede observar cómo los materiales basados en HDI tienen un porcentaje de área superior a los demás, debido a la simetría que presentan los dominios de segmento rígido.

Las bandas v y vi están relacionadas con la manera que tienen las cadenas poliméricas en organizar los segmentos rígidos. Salvo para HDI, todos los materiales presentan una contribución más importante relacionada a formar fases de segmento rígido desordenadas (banda v).

Para cuantificar el grado de miscibilidad entre fases se utiliza la fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H,FTIR}$, obtenida partir de la siguiente ecuación, formulada por Paik Sung y Schneider[101]:

$$W_{H,FTIR} = \frac{(1-X_b)\zeta}{[(1-X_b)\zeta + (1-\zeta)]} \quad (5.2)$$

donde el factor ζ indica el tanto por uno de segmento rígido total en los materiales, en este caso igual para todos, 0,32, y X_b indica la fracción de grupos carbonilo de uretanos enlazados por puentes de hidrógeno, que se puede obtener mediante la siguiente ecuación.

$$X_b = \frac{\text{Banda vi}(\%) + \text{Banda v}(\%)}{k(\text{Banda iii}(\%) + \text{Banda vi}(\%) + \text{Banda v}(\%))} \quad (5.3)$$

donde k es una constante que representa la relación entre el coeficiente de absorción de los grupos carbonilo de uretano enlazados y libres. En este trabajo se ha utilizado un valor de 1,2 [7, 101].

Así pues, en la Tabla 5.6 se muestran los valores de X_b y $w_{H, FTIR}$ calculados mediante las ecuaciones 5.2 y 5.3.

Tabla 5.6. Fracción de grupos carbonilo de uretano asociados, X_b , fracción en peso de segmento rígido en la fase flexible, $w_{H, FTIR}$, y porcentaje de segmento rígido incluido en el segmento flexible para todos los materiales.

	PU-TODI	PU-MDI	PU-MDli	PU-IPDI	PU-HDI
X_b	0,51	0,48	0,36	0,42	0,71
$w_{H, FTIR}$	0,19	0,20	0,23	0,22	0,12
Porcentaje de segmento rígido en segmento flexible	6,1	6,4	7,4	7	3,8

Los valores mostrados en la Tabla 5.6 revelan diferentes grados de miscibilidad entre fases para los distintos materiales. Valores altos de X_b , fracción de grupos uretano asociados, y bajos de $w_{H,FTIR}$, fracción en peso de fase rígida contenida en fase flexible, indicarán un mayor valor de segregación entre fases[24]. Según los valores obtenidos, los grados de miscibilidad entre fases más altos se obtienen para los materiales basados en diisocianatos como MDli y IPDI, con valores de $w_{H, FTIR}$ de 0,23 y 0,22 donde alrededor del 70% de segmento rígido interacciona con el segmento flexible. En estos materiales, basados en MDli y IPDI, los segmentos rígidos tienen mayores impedimentos y geometría para asociarse con facilidad entre ellos. Tanto los materiales basados en TODI como en MDI presentan valores de miscibilidad intermedios de 0,19 y 0,20 respectivamente, con porcentajes de segmento rígido en segmento flexible de alrededor del 6%, similares a los datos obtenidos por otros autores[10, 109]. Encontramos valores de miscibilidad menores para materiales basados en HDI, donde la asociación entre segmentos rígidos está favorecida debido a la geometría que presentan respecto a los otros isocianatos utilizados en este capítulo[38].

Los valores de miscibilidad obtenidos por FTIR, aunque más altos que los obtenidos por DSC, siguen la misma tendencia.

5.2.3. Análisis dinámico mecánico

Como hemos visto en el Capítulo anterior, el análisis dinámico mecánico, DMA, proporciona información acerca del comportamiento viscoelástico de los materiales además del rango térmico de uso mecánico según sus aplicaciones[3, 17, 22, 33, 34, 36, 46, 48, 88, 89, 114, 115]. Las propiedades viscoelásticas de los materiales también están relacionadas con la morfología de los segmentos rígido y flexible por lo que su comportamiento dinámico mecánico puede explicarse en base a los datos obtenidos tanto por DSC como por espectroscopía de infrarrojo. Las curvas que se obtienen a partir de las medidas de DMA proporcionan información acerca del módulo de almacenamiento, E' , relacionado con la energía que es capaz de absorber el material, del módulo de pérdidas, E'' , relacionado con la capacidad de dispersar la energía, y la $\text{Tan } \delta$, relacionada con la capacidad de amortiguación mecánica, en función de la temperatura.

En la Figura 5.7 a) están representadas las curvas obtenidas para el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para todos los poliuretanos sintetizados. Para todos los PU, las curvas de E' muestran a baja temperatura una primera zona donde los valores son altos, esta zona se denomina zona vítrea ya que los materiales se encuentran en estado vítreo y son capaces de absorber mayor energía que a temperaturas más elevadas[8, 11, 14, 15, 22, 27, 28, 34, 35, 41, 47, 51, 81, 85, 86, 116].

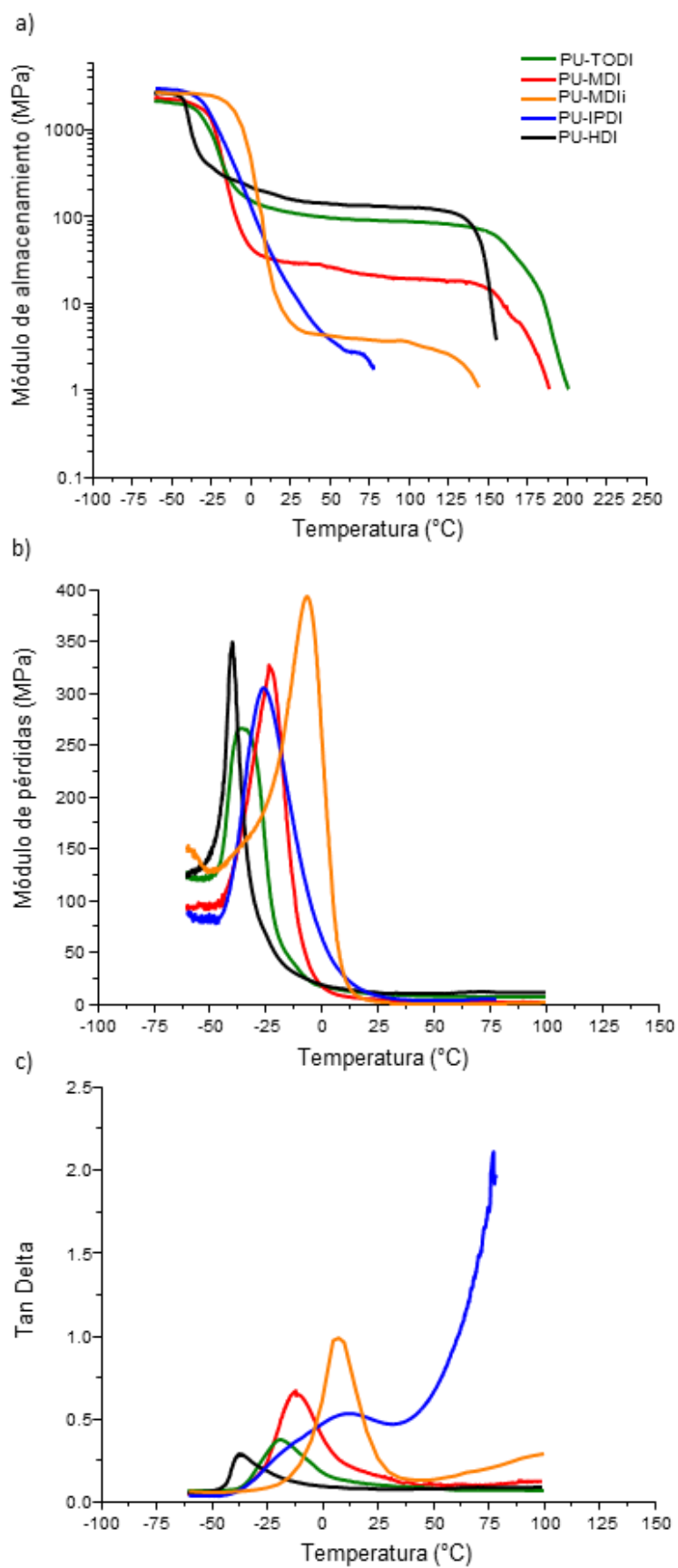


Figura 5.7. Curvas obtenidas por DMA para todos los poliuretanos estudiados: a) módulo de almacenamiento, b) módulo de pérdidas y c), $Tan \delta$ en función de la temperatura.

A medida que aumenta la temperatura, el módulo de almacenamiento disminuye, el material alcanza la temperatura de transición vítrea y la capacidad de almacenar energía de los materiales disminuye hasta alcanzar la región elastomérica donde E' permanece prácticamente constante, dependiendo de la estructura molecular de los materiales. Finalmente, a mayores temperaturas, se produce una bajada repentina en el módulo de almacenamiento que indica el material se reblandece y el módulo disminuye.

En la curva de módulo de pérdidas E'' , se produce un aumento significativo en la zona de temperaturas donde se produce la transición entre la zona vítrea y la viscoelástica. En esta zona, los PU han alcanzado la temperatura de transición vítrea y son capaces de disipar la energía debido a que las cadenas tienen movilidad y son capaces de interaccionar unas sobre otras mediante el esfuerzo mecánico producido por el ensayo. Al aumentar la temperatura, el módulo de pérdidas desciende debido a que el material alcanza la zona viscoelástica y necesita menor energía para mantener un desplazamiento constante.

La curva de $\tan \delta$ se obtiene del cociente E''/E' por lo que mide la relación energía disipada/energía absorbida. En esta curva se observa un pico, relacionado con la T_g de los materiales que posteriormente a esa temperatura desciende debido a la disminución observada en el módulo de pérdidas [7, 10, 23, 24, 61, 113].

Las curvas obtenidas por DMA dependerán de la morfología y segregación de fases de los poliuretanos, en el caso de este capítulo, en función del segmento rígido utilizado. En el caso del módulo de almacenamiento, en la medida en que la miscibilidad entre fases sea menor, el descenso correspondiente en el módulo de almacenamiento relacionado con la T_g se producirá en un intervalo menor de temperatura debido a que habrá una menor inclusión de segmento rígido en el segmento flexible que impida el movimiento de las cadenas [23, 54, 114]. En el caso de los materiales estudiados se han calculado los valores de miscibilidad por DSC y FTIR obteniendo valores de segmento rígido en segmento flexible en función del isocianato utilizado que siguen la tendencia:



En cuanto al descenso en el módulo de almacenamiento de cada material, se puede observar en la Figura 5.7 a), como el intervalo de temperatura en el que ocurre sigue la misma tendencia en cuanto a los valores de miscibilidad entre fases observados por DSC y FTIR. Así, los materiales basados en HDI, que experimentan una mayor segregación de fases sufren una transición entre la región vítrea y la región elastomérica más reducida respecto a materiales con valores de miscibilidad mayores como el caso de los materiales basados en IPDI.

La anchura media de los picos obtenidos en las curvas del módulo de pérdidas que aparecen en la Figura 5.7 b) están relacionados con el intervalo de temperatura en la caída del módulo de almacenamiento por lo que se puede cuantificar el rango de temperatura que cubre la transición de la zona vítrea a la zona elastomérica [23, 54]. En la Figura 5.7 c) se observan las curvas obtenidas para $\tan \delta$.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de módulo de almacenamiento en función de la temperatura, así como los valores de anchura de pico del módulo de pérdidas, y los valores de Tan δ obtenidos por DMA para los distintos materiales.

Tabla 5.7. Valores de módulo de almacenamiento en función de la temperatura y valores de temperatura máxima de Tan δ y anchura de pico de módulo de pérdidas para cada PU.

	Módulo de almacenamiento (MPa)			Módulo de pérdidas	Tan δ	
	25 °C	50 °C	100 °C	Anchura de pico (°C)	Máximo	Temperatura máxima (°C)
PU-TODI	112,1	97,3	87,7	69,48	0,37	-18,7
PU-MDI	28,9	25,7	18,9	67,3	0,67	-11,8
PU-MDli	5,9	4,212	3,8	76,85	1,10	6,03
PU-IPDI	15,1	3,8	-	74,68	0,53	12,9
PU-HDI	158,5	140,0	126,2	46,68	0,28	-36,5

Observando los valores de módulo de almacenamiento en función de la temperatura se puede apreciar una disminución no lineal y distinta en los diferentes materiales. Mientras que en los materiales donde se ha apreciado mayor segregación de fases por DSC y FTIR, como los basados en HDI y, en menor medida en TODI y MDI, se observa una bajada de módulo de almacenamiento de alrededor de un 12% entre 25 y 50 °C, en los materiales basados en MDli e IPDI se observan caídas de E' de un 28% y 74% respectivamente para el mismo intervalo de temperaturas. Esto significa que la mayor segregación de fases provoca que las cadenas sean capaces de almacenar mejor la energía a temperaturas más superiores a la temperatura ambiente, mientras que en los materiales con menor segregación de fases, donde las cadenas están peor organizadas, no son capaces de almacenar la energía de la misma manera[54, 96, 107].

La anchura de los picos en los módulos de pérdida de los materiales reflejan una transición entre la zona vítrea y la zona elastomérica mayor para los materiales con mayor segregación de fases, como los basados en MDli o IPDI, con valores de 76,85 y 74,68 °C, respectivamente respecto a los valores más bajos obtenidos en los materiales basados en HDI, TODI o MDI lo que indica una menor cantidad de segmento rígido en segmento flexible que provoca una mayor movilidad en las regiones de segmento flexible que rigen el cambio entre la zona vítrea y la zona elastomérica[4, 115, 116].

En cuanto a los valores obtenidos en las curvas de Tan δ , se observan picos cuyo máximo está relacionado con la T_g de los materiales y siguen la tendencia observada en las curvas de DSC[70], y en las que se puede apreciar temperaturas mayores para los materiales que sufren una menor segregación de fases.

5.2.4. Propiedades mecánicas

En este apartado se van a estudiar propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, al rasgado, a la abrasión, el “compression set” y la dureza, las cuales son importantes a la hora de definir las posibles aplicaciones de un material, ya que con frecuencia estos materiales deben soportar algún tipo de carga mecánica. Además, estas medidas mecánicas pueden servir, en algunos casos, como control de diseño del material o para verificar un proceso de fabricación. Los valores que estos materiales presenten dependerán directamente de los reactivos con los que se han elaborado, así como del método de síntesis o procesado.

5.2.4.1. Propiedades mecánicas de tracción

Las curvas de tensión/deformación se muestran en la Figura 5.8 y en ellas se pueden observar diferencias notables para los diferentes materiales estudiados. Los PU basados en TODI, MDI y HDI presentan curvas con valores más altos de esfuerzo a la tracción a rotura respecto a los basados en IPDI y HDI, que por el contrario experimentan valores más elevados de deformación.

Como hemos visto por DSC y FTIR, los materiales basados en HDI presentan valores de segregación mayores, además los segmentos rígidos que forma con el extendedor de cadena presentan cadenas más lineales y ordenadas por lo que ofrecen mayor resistencia a valores de deformación bajos.

Los materiales como TODI y MDI presentan valores de segregación de fases menores por lo que hay una mayor inclusión de segmento rígido en segmento flexible, lo que dificulta que los dominios de segmento rígido dominen la resistencia a la tracción en relación con los materiales basados en HDI. Entre estos dos materiales, pese a que tienen valores de miscibilidad similares, existen diferencias en cuanto a los valores de módulo elástico. En este caso, los materiales basados en TODI, presentan segmentos rígidos más lineales respecto a los basados MDI, por lo que experimentan mayor resistencia a la tracción a valores de deformación bajos.

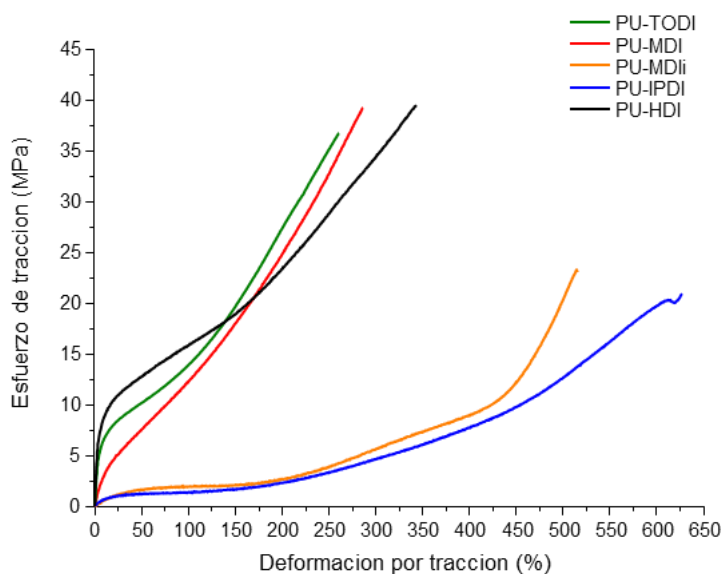


Figura 5.8. Curvas de esfuerzo de tracción en función de la deformación para los PU basados en distintos isocianatos.

Para los materiales basados en IPDI y MDli, aunque los materiales exhiben valores de tracción a rotura menores, la capacidad que tienen para deformarse es mayor respecto a los materiales con TODI, MDI o HDI en su estructura. En la Tabla 5.8 se muestran los valores promedio de esfuerzo de tracción al 100%, al 200% y al 300% de deformación, esfuerzo de tracción a rotura y de elongación a rotura obtenidos en los ensayos de esfuerzo de tracción/deformación de cada una de las 6 probetas que se han ensayado para cada material.

Tabla 5.8. Valores obtenidos en los ensayos de tracción para los diferentes materiales basados en distintos isocianatos.

	Esfuerzo de tracción al 100% de deformación (MPa)	Esfuerzo de tracción al 200% de deformación (MPa)	Esfuerzo de tracción al 300% de deformación (MPa)	Esfuerzo de tracción a rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)
PU-TODI	13,6±0,4	26,9±0,9	-	33±3	240±7
PU-MDI	11,16±0,08	23,5±0,2	-	31,6±0,9	248±5
PU-MDli	1,82±0,06	2,5±0,1	5,4±0,2	24±2	520±26
PU-IPDI	1,6±0,3	2,8±0,5	5,4±0,7	23±2	620±11
PU-HDI	15,9±0,3	23,7±0,4	35±1	40±5	360±30

Atendiendo a los valores obtenidos se observan diferencias en función del isocianato utilizado. En cuanto a los materiales donde se observa mayor miscibilidad de fases, como los basados en MDli o IPDI, las cadenas poliméricas se encuentran más desordenadas por lo que los segmentos rígidos que rigen la resistencia a la tracción tienen mayor dificultad para oponerse a esa fuerza de tracción[4]. Por contrario, ofrecen valores elevados de deformación, ya que, en estos materiales, los segmentos rígidos están desordenados y los enlaces por puentes de hidrógeno uretano-uretano son menos

intensos. Durante el ensayo, las cadenas deben ordenarse en dirección al esfuerzo que soportan, y dado que hay un enmarañamiento notable en la matriz polimérica, los materiales son capaces de soportar una gran deformación antes de fracturarse[4], [98]. Para estos materiales, pese a tener valores similares en los valores de tracción al 100%, 200%, 300% de elongación y a rotura, alcanzan valores de elongación a rotura diferentes. Aunque los materiales basados tanto en IPDI como en MDI presentan valores de miscibilidad similares, los basados en IPDI cuentan un mayor impedimento a la hora de establecer enlaces por puentes de hidrógeno debido a los grupos metilo presentes en el anillo alifático que provocan un mayor desorden en las cadenas y dan lugar a valores de elongación mayores respecto a los materiales basados en MDI.

Para los materiales que presentan una segregación de fases mayor, como los basados en HDI, TODI y MDI, se observan valores de tracción mayores debido a que las fases de segmento rígido se encuentran más ordenadas y ejercen una resistencia a la tracción mayor, por el contrario, estas estructuras más ordenadas no son capaces de resistir valores de elongación elevados.

Aunque soportan valores similares durante los ensayos de tracción, se pueden apreciar algunas diferencias, sobre todo en valores de tracción superiores al 200 % de elongación. Estos materiales tienen una morfología de las cadenas más ordenada debido a la mayor segregación de fases porque al tener segmentos rígidos más aislados pueden soportar valores de tracción más elevados. Sin embargo, a partir de 200 % de elongación, la naturaleza más desordenada de los segmentos flexibles son los que dominan la resistencia a la tracción en el ensayo. Así pues, los materiales basados en MDI y TODI presentan una mayor miscibilidad de fases por lo que a valores por encima de 200 % de elongación los segmentos rígido y flexible ejercen fuerzas intermoleculares más energéticas entre las cadenas lo que provoca valores de tracción mayores respecto a los basados en HDI que, por el contrario, la menor interacción entre zonas de segmento flexible con zonas de segmento rígido provoca valores de elongación sensiblemente mayores.

5.2.4.2. Propiedades mecánicas de rasgado

Las propiedades mecánicas de rasgado se realizan de manera similar a las de tracción, aunque hay diferencias en cuanto a parámetros de velocidad de ensayo y a la probeta que se utiliza. En este ensayo tienen lugar dos sucesos: el primero consiste en la formación inicial de la grieta y está dominado por la capacidad de los segmentos rígidos a resistirla, y el segundo consiste en la propagación de la grieta ya formada y depende principalmente de la naturaleza del segmento flexible.

En la Figura 5.9 se muestran las curvas carga/deformación obtenidas en los ensayos de rasgado para todos los materiales.

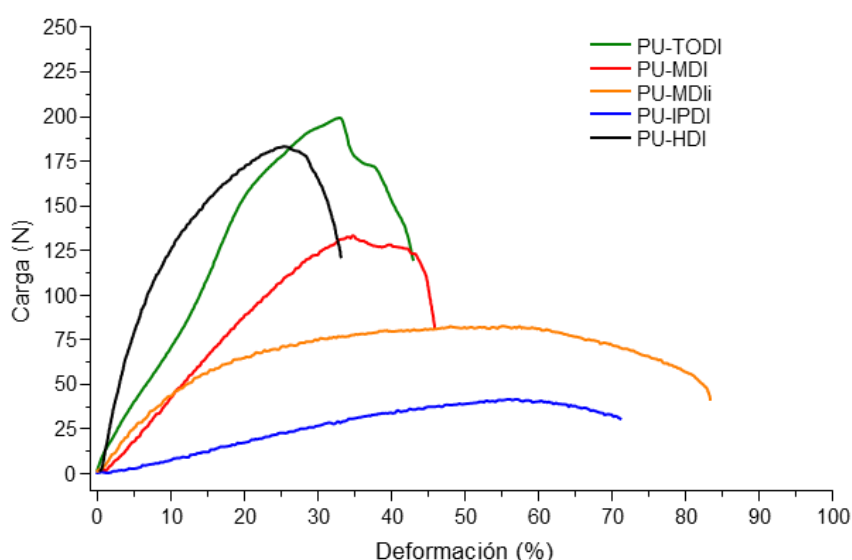


Figura 5.9. Curvas de carga respecto a la deformación de los distintos materiales para los ensayos de rasgado.

Los valores de rasgado resultantes, T_s , son función tanto de la carga máxima alcanzada como del espesor de la probeta según la ecuación:

$$T_s = \frac{F}{t} \tag{5.4}$$

donde F es la carga máxima expresada en newton y t es el espesor de la probeta utilizada en milímetros.

En general, hay un aumento importante de la resistencia a valores de deformación bajos. Durante el aumento de la resistencia a la carga se produce la abertura de la grieta, por lo que una pendiente elevada en la curva está relacionada con una mayor resistencia a la formación de la grieta. Una vez abierta la grieta se produce la propagación de esta hasta una caída brusca en la resistencia a la carga que indica la rotura total de la probeta y el final del ensayo. La propagación de la grieta puede soportar más o menos deformación en función de la elasticidad del material, en este sentido, los materiales

que presenten valores de deformación en los ensayos de rasgado también lo harán en ensayos de tracción.

Aunque los valores de rasgado son función, además de la carga soportada, del espesor de cada probeta, se puede apreciar que los mayores valores de rasgado corresponden a los materiales basados en diisocianatos con una mayor segregación de fases, como HDI, TODI y MDI, mientras que para materiales basados en IPDI o MDIi, donde la segregación de fases es menor, los valores de rasgado son inferiores[4, 5, 10, 65, 66, 117].

En la Tabla 5.9 se muestran los valores promedio de rasgado obtenidos para cada material.

Tabla 5.9. Valores promedio de rasgado obtenidos para los diferentes materiales.

	Rasgado (N/mm)
PU-TODI	73±4
PU-MDI	56±1
PU-MDIi	37±6
PU-IPDI	156±3
PU-HDI	93±2

Observando los valores de rasgado obtenidos en la Tabla 5.9 se observan valores más elevados para los materiales que presentan valores de miscibilidad de fases mayores. Estos resultados reflejan una mayor influencia en la formación de la grieta, que depende principalmente de la naturaleza de segmento rígido, ya que aquellos materiales en los que los segmentos rígidos están más aislados presentan valores de rasgado mayores. Aunque la resistencia a la propagación de la grieta también participa en la resistencia al rasgado, es un fenómeno menos influyente a la hora de obtener valores de rasgado mayores, por lo que aquellos materiales que exhiben una miscibilidad de fases mayor, como en los basados en MDIi o IDPI, obtienen valores de rasgado menores, aunque presenten una mayor deformación de la probeta a lo largo de la propagación de la grieta.

5.2.4.3. Medida de la dureza

La dureza de un material viene dada por la resistencia que tiene a ser rayado o penetrado por otro de una dureza mayor y está relacionada, en poliuretanos, tanto con la rigidez como con el módulo de elasticidad[4, 23, 38, 56, 57, 95, 118].

El ensayo de dureza Shore A y Shore D se ha realizado de acuerdo con la norma indicada en la parte experimental. El durómetro incide, con una determinada geometría, sobre la superficie del material durante un tiempo con una fuerza determinada y este resiste la incidencia en función de la dureza que tenga. Los valores de dureza se utilizan para evaluar en muchos casos la capacidad de un determinado material para su utilización en aplicaciones concretas, aunque también se utiliza en control de calidad para verificar la reproducibilidad en una producción. La medida de dureza, aunque no conlleva un daño importante en la muestra, puede crear defectos superficiales que lleven a medidas

erróneas si se utiliza la misma zona de ensayo en la que se ha incidido el durómetro, sobre todo si se mide en Shore D.

Como se ha comentado anteriormente la dureza en este tipo de materiales depende tanto de la rigidez como del módulo de elasticidad, por lo que está relacionada directamente con el grado de segregación de fases en estos materiales. Los valores de dureza Shore A y Shore D obtenidos se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Valores de dureza Shore A y Shore D obtenidos para los diferentes materiales.

	Dureza	
	Shore A	Shore D
PU-TODI	95	44
PU-MDI	94	42
PU-MDli	69	29
PU-IPDI	72	30
PU-HDI	97	48

Los valores de dureza obtenidos son mayores para los materiales que presentan pendientes en la zona elástica más elevadas en los ensayos de tracción como los basados en HDI, TODI y HDI, mientras que para los basados en MDli o IPDI, donde las pendientes en los módulos elásticos son menores, las durezas obtenidas son menores. Estos valores de dureza revelan una mayor interacción molecular en el segmento rígido que provoca una mayor cristalinidad en su morfología hace a estos materiales más resistentes a la penetración del durómetro[4, 5, 38, 109].

5.2.4.4. Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión mide la capacidad que tiene un material a soportar desgaste superficial frente a otro material de igual o mayor dureza con el cual existe una fuerza de fricción continua en el que se mide en pérdida de masa o de volumen de una muestra [12, 118, 119]. Es un parámetro muy importante en aplicaciones como: cintas de transporte, ruedas de transportes, juntas de sellado, o de cualquier aplicación donde la muestra se someta a un desgaste continuado por parte de otro material[94].

Según el mecanismo de acción abrasiva se puede diferenciar entre micro arado, micro cortes, y micro cracking[120]. Numerosos autores han relacionado esta resistencia a la abrasión con diferentes propiedades de la muestra, como puede ser dureza, contenido en segmento rígido, proceso de curado, miscibilidad de fases, etc[121–126].

En la Tabla 5.11 se muestran los valores de pérdida de volumen por abrasión para los poliuretanos estudiados en función del isocianato utilizado.

Tabla 5.11. Valores de densidad y pérdida de masa y volumen por abrasión de los diferentes materiales

	Densidad (mg/mL)	Pérdida de masa (mg)	Pérdida de volúmen (mm ³)
PU-TODI	1,175	45±3	38±3
PU-MDI	1,178	42±2	36±2
PU-MDli	1,168	59±3	51±3
PU-IPDI	1,163	53±5	46±5
PU-HDI	1,172	40±3	34±3

Debido a que la fuerza de cohesión depende directamente de la intensidad de las fuerzas moleculares entre las cadenas, los valores de pérdida de masa y volumen obtenidos para los PU muestran valores acorde a morfología y estructura en fases que presentan. En los materiales basados en HDI, TODI, y MDI, las cadenas están más ordenadas por esa menor segregación de fases respecto a los basados en MDIi o IPDI, por lo que poseen una mayor fuerza de cohesión entre cadenas y resisten mejor la abrasión.

Los PU basados en MDIi y IPDI poseen una estructura de cadenas más amorfa, por lo que la cohesión es menor y sufren un mayor desgaste a lo largo del ensayo.

Aunque no hay una relación universal entre la resistencia a la abrasión y demás propiedades mecánicas de los polímeros, algunos autores, defienden la existencia de una relación entre la resistencia a la abrasión y parámetros como dureza, tracción de rotura, fricción, etc...[12, 118, 127–129].

En el caso de los materiales estudiados en este trabajo, se observa una tendencia a obtener mayor resistencia a la abrasión para los materiales con valores de dureza y tracción a rotura mayores.

5.2.4.5. “Compression set”

Las medidas de “compression set” son ensayos importantes en este tipo de materiales si están destinados a una aplicación en la que el material esté obligado a conservar su forma inicial frente a una compresión constante durante un tiempo determinado, como por ejemplo sellantes o juntas. El ensayo mide la capacidad de recuperar la forma inicial después de inducir una compresión constante a un material. Los valores obtenidos dependerán de la naturaleza del material, de la deformación a la que los materiales son sometidos y de la temperatura a la que se produce el ensayo y del tiempo durante el cual se realiza el ensayo[11, 63, 67, 73, 130–134].

El valor del “compression set” en porcentaje se calcula a partir de la siguiente expresión según la norma utilizada y descrita en el Capítulo 3:

$$\text{Compression set}(\%) = \frac{(h_i - h_f)}{(h_i - h_c)} \cdot 100 \quad (5.5)$$

donde h_i y h_f es el espesor inicial y final de la muestra, respectivamente, y h_c el espesor al que está sometido la muestra durante el tiempo que dura la compresión de los materiales, que en este caso fue de 11,25 mm. Tras media hora de realizar el ensayo, se midieron los espesores de los distintos materiales obteniendo los valores de “compression set” que aparecen en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Valores de “compression set” obtenidos a 70°C durante 22 horas y a 100°C durante 72 horas para todos los PU.

	Compression set	
	70°C 22 horas	100°C 72 horas
PU-TODI	30	52
PU-MDI	20	50
PU-MDli	100	100
PU-IPDI	100	100
PU-HDI	44	71

El comportamiento frente a una compresión constante en este tipo de materiales depende principalmente de la naturaleza del segmento rígido[135]. Generalmente, cuanto mayor es la rigidez y la tensión límite de fluencia menor es la deformación residual[11, 73]. Con esta información cabría esperar valores de “compression set” más bajos para el material que ha presentado más rigidez, el basado en HDI, seguido de los basados en TODI, MDI, MDli e IPDI. Sin embargo, los valores más bajos corresponden a materiales con MDI y TODI en su estructura.

En el caso de los materiales basados en HDI, pese a que presentan una mayor rigidez, se debe tener en cuenta la mayor miscibilidad entre fases, que permite que el mayor contenido en segmento flexible que no interacciona con el segmento rígido permite a las cadenas disminuir el espesor inicial después de la compresión ejercida y aunque se produzca una recuperación de la forma inicial tras la compresión, es menor que en los materiales basados en TODI y MDI, donde la segregación de fases es mayor.

Tanto los materiales basados en MDli como en IPDI no recuperaron la forma en ninguno de los dos ensayos. La mayor miscibilidad de fases en estos materiales provoca una rigidez muy baja que no permite a los materiales resistir una compresión constante, por lo que no son capaces de recuperar su forma inicial.

Las diferencias observadas entre los dos ensayos son razonables teniendo en cuenta que a mayor temperatura y duración del ensayo provoca un mayor estrés en los enlaces intermoleculares ocasionando una mayor desorganización en la estructura de las cadenas causando una menor resistencia a la compresión.

5.3. Conclusiones

En este Capítulo se han sintetizado poliuretanos con diferentes diisocianatos para conocer las prestaciones de los materiales obtenidos.

Los isocianatos que se han utilizado han sido, TODI, MDI, MDIi, IPDI y HDI, utilizando el mismo segmento flexible para cada uno de ellos y el mismo extendedor de cadena, UH200 y BDL, respectivamente, por lo que se ha determinado tanto la influencia del isocianato utilizado como la interacción de este con la fase flexible en las propiedades mecánicas obtenidas.

Mediante estudios por DSC se han visto diferencias de comportamiento térmico entre todos los materiales. En cuanto a las T_g que se han obtenido, se han observado valores menores para materiales con una mayor segregación de fases, siguiendo en orden HDI, TODI, MDI, MDIi e IPDI. En este sentido se han obtenido valores de miscibilidad de fases mediante la ecuación 5.1 acordes a los valores de T_g obtenidos.

La mayor miscibilidad de fases observada en los materiales basados en MDIi e IPDI se puede apreciar visualmente en los materiales, ya que presentan una elevada transparencia respecto a los demás materiales, lo que indica una elevada morfología amorfa en la estructura. Esta morfología más amorfa se ha observado también por DSC, ya que para los materiales con mayor miscibilidad de fases no presentan temperatura de fusión ya que no existen estructuras cristalinas en la matriz polimérica.

Los espectros de infrarrojo obtenidos han permitido conocer características estructurales de los materiales. Mediante la magnitud de la banda relacionada a los grupos carbonilo se ha podido calcular de manera paralela al DSC la miscibilidad de fases mediante las diferentes contribuciones de los enlaces intermoleculares en la banda.

Los valores de miscibilidad obtenidos mediante las ecuaciones 5.2 y 5.3 cumplen la misma tendencia a los obtenidos por DSC.



Los valores de miscibilidad obtenidos reflejan el comportamiento que presentan los materiales por DMA. En primer lugar, se observa una tendencia en los picos tanto de $\text{Tan } \delta$ como de módulo de pérdidas en consonancia con las T_g obtenidas por DSC.

Por otra parte, tanto los valores de módulo de almacenamiento como los máximos de pico de $\text{Tan } \delta$ reflejan una mayor rigidez en los materiales con mayor segregación de fases, lo que indica mayores energías de enlace por puentes de hidrógeno en los segmentos rígidos lo cual provoca una mayor estabilidad en la región viscoelástica en estos materiales.

También se puede apreciar una mayor amplitud en los picos de módulo de pérdidas que indican una transición entre la zona vítrea y la zona elastomérica mayor para los materiales con mayor segregación de fases que produce un menor impedimento al movimiento de los segmentos flexibles de las cadenas que rigen el cambio entre la zona vítrea y la zona elastomérica.

En cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos por DSC, FTIR y DMA pueden explicar el comportamiento en los ensayos de tracción, rasgado, dureza,

abrasión y “compression set”.

Respecto a las propiedades de tracción, se ha observado que, en los materiales con mayor miscibilidad de fases, las menores energías de enlace intermoleculares provocan valores máximos de elongación mayores, ya que cuentan con una morfología más amorfa y la orientación de las cadenas más desordenadas pueden soportar mayores niveles de deformación. Por otra parte, esta estructura más amorfa provoca una menor energía de interacción entre las cadenas, lo que origina menores valores de tracción durante los ensayos respecto a los materiales con mayor segregación de fases.

Los valores de rasgado reflejan un comportamiento similar respecto a los valores de tracción, para aquellos materiales en los que las fases rígida y flexible interaccionan menos, los valores de rasgado son menores, ya que la formación de la grieta, que está dominada principalmente por los enlaces intermoleculares entre segmentos rígidos es menor.

La dureza en este tipo materiales depende tanto de la rigidez como del módulo de elasticidad y está relacionada directamente con la cristalinidad de los materiales por lo que los valores obtenidos de dureza reflejan estos dos aspectos, obteniendo valores de dureza mayores para los basados en HDI, TODI y MDI respecto a los basados en MDIi y IPDI.

La resistencia a la abrasión de esta clase de materiales es muy importante en el caso de que estén sometidos a un desgaste físico y continuado frente a otro material. En el caso los PU estudiados, el fenómeno que rige esta resistencia es la cohesión del material, que depende directamente de la intensidad de las fuerzas moleculares entre las cadenas, los valores obtenidos para los PU muestran valores lógicos respecto a morfología y estructura en fases que presentan. Para los materiales basados en HDI, TODI, y MDI, las cadenas están más ordenadas por esa menor segregación de fases respecto a los basados en MDIi o IPDI, por lo que poseen una mayor fuerza de cohesión entre cadenas y resisten mejor la abrasión.

Los valores de resistencia a la compresión se han medido mediante la recuperación del espesor inicial después de someter las muestras a un esfuerzo constante durante un tiempo y a una temperatura determinadas. Para los materiales basados en MDIi y IPDI, los ensayos reflejan la elevada miscibilidad de fases, que provoca una rigidez muy baja que no permite a los materiales resistir una compresión constante, por lo que no son capaces de recuperar su forma inicial y adoptan la forma deformada del material mientras sufre una compresión constante. En cuanto a los valores de TODI, MDI y HDI, existe una discrepancia en los valores obtenidos; cabría esperar mejores valores de resistencia a la compresión de los materiales basados en HDI, pero se debe tener en cuenta la mayor miscibilidad entre fases, que permite que el mayor contenido en segmento flexible que no interacciona con el segmento rígido permite a las cadenas disminuir el espesor inicial después de la compresión ejercida y aunque se produzca una recuperación de la forma inicial tras la compresión, es menor que en los materiales basados en TODI y MDI, donde la segregación de fases es mayor.

Para apoyar estas conclusiones se han realizado simulaciones mediante el programa Chem 3D, donde se pueden apreciar las interacciones por puentes de hidrógeno entre grupos uretano de distintas cadenas donde los átomos están representados por colores,

rojo para el oxígeno, azul para el nitrógeno y gris para el carbono. Estas simulaciones aparecen en la Figura 5.10.

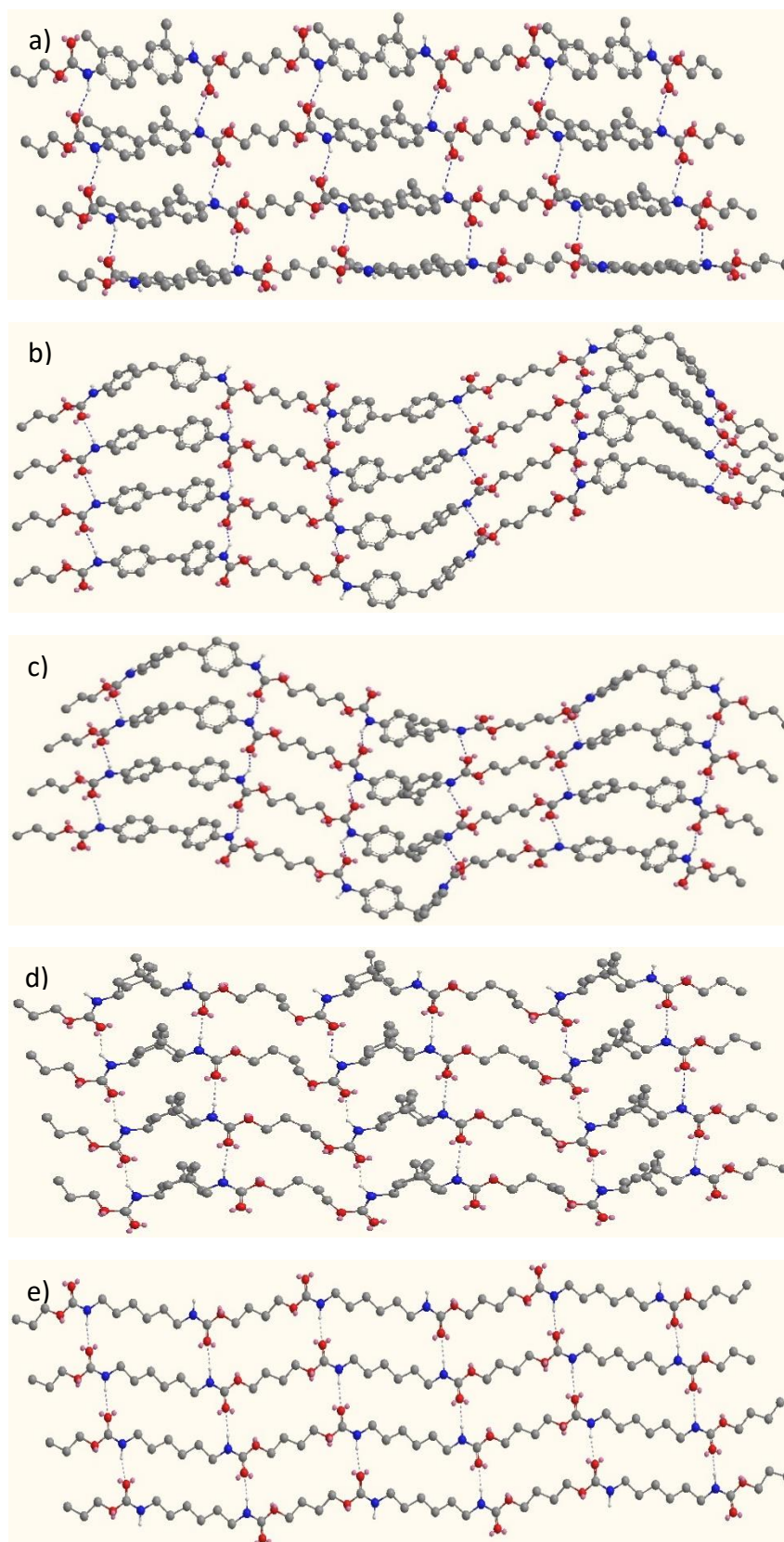


Figura 5.10. Estructuras moleculares de los segmentos rígidos presentes en los materiales que se estudian en este capítulo. a) TODI-BDL, b) MDI-BDL, c) MDii-BDL, d) IPDI-BDL, e) HDI-BDL.

Así pues, los valores de miscibilidad de fases obtenidos y todas las propiedades que surgen a partir de ellos se pueden interpretar visualizando las estructuras que forman los segmentos rígidos. En el caso de poliuretanos basados en TODI o HDI como diisocianato, las estructuras de segmento rígido obtenidas son más lineales y simétricas entre sí, por lo que tenderán a organizarse mejor entre ellas y disminuir la miscibilidad de fases.

En cuanto al MDI y MDIi, estos diisocianatos no poseen impedimentos estéricos pero debido a los anillos aromáticos unidos mediante carbonos sp^2 experimentan ángulos de enlace que disminuyen la linealidad en las cadenas de PU [136]. La diferencia en la miscibilidad entre estos dos diisocianatos viene dada por el desorden que provoca la utilización de dos isómeros, lo que crea una aleatoriedad en el orden de los dominios de segmento rígido y aumenta la miscibilidad de fases.

Por último, los poliuretanos basados en IPDI, pese a formar estructuras de segmento rígido lineales, estas se ven desfavorecidas debido a los impedimentos estéricos que provocan los grupos metilo del diisocianato que hacen aumentar la miscibilidad de fases y explican las propiedades de estos materiales.

5.4. Bibliografía

- (1) Terban, M. W.; Dabbous, R.; Debellis, A. D.; Pösel, E.; Billinge, S. J. L. Structures of Hard Phases in Thermoplastic Polyurethanes. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7350–7358.
- (2) Yildirim, E.; Yurtsever, M. The Role of Diisocyanate and Soft Segment on the Intersegmental Interactions in Urethane and Urea Based Segmented Copolymers: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1035* (May), 28–38.
- (3) Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; Wilkes, G. L. FTIR Investigation of the Influence of Diisocyanate Symmetry on the Morphology Development in Model Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (11), 4105–4114.
- (4) Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (1), 167–174.
- (5) He, Y.; Xie, D.; Zhang, X. The Structure, Microphase-Separated Morphology, and Property of Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (21), 7339–7352.
- (6) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review. *RSC Advances* **2016**, *6* (115), 114453–114482.
- (7) Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas. *Macromolecules* **1983**, *16* (5), 775–786.
- (8) Nakamura, M.; Aoki, Y.; Enna, G.; Oguro, K.; Wada, H. Polyurethane Damping Material. *Journal of Elastomers and Plastics* **2015**, *47* (6), 515–522.
- (9) Li, X.; Lu, Y.; Wang, H.; Pösel, E.; Eling, B.; Men, Y. Crystallization of Hard Segments in MDI/BD-Based Polyurethanes Deformed at Elevated Temperature and Their Dependence on the MDI/BD Content. *European Polymer Journal* **2017**, *97* (October), 423–436.
- (10) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gutiérrez, D.; Gómez, C. M. Structure-Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (12), 1–10.
- (11) Husken, D.; Feijen, J.; Gaymans, R. J. Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers Based on Mixtures of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Tetramethylene Oxide) Segments. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (1), 130–143.
- (12) Beck, R. A.; Truss, R. W. Effect of Chemical Structure on the Wear Behaviour of Polyurethane-Urea Elastomers. *Wear* **1998**, *218* (2), 145–152.
- (13) Jing, X.; Mi, H.-Y.; Salick, M. R.; Cordie, T.; Crone, W. C.; Peng, X.-F.; Turng, L.-S. Morphology, Mechanical Properties, and Shape Memory Effects of Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Polyurethane Blend Scaffolds Prepared by Thermally Induced Phase Separation. *Journal of Cellular Plastics* **2014**, *50* (4), 361–379.

- (14) Mano, J. F.; Cahon, J. P. A Simple Method for Calibrating the Temperature in Dynamic Mechanical Analysers and Thermal Mechanical Analysers. *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 423–430.
- (15) Mondal, S.; Martin, D. Hydrolytic Degradation of Segmented Polyurethane Copolymers for Biomedical Applications. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (8), 1553–1563.
- (16) Kim, B. K.; Lee, J. C. Waterborne Polyurethanes and Their Properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34* (6), 1095–1104.
- (17) Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. Preparation and Characterization of High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76* (9), 1151–1160.
- (18) Zeinolebadi, A. In-Situ Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Transient Nanostructure of Multi-Phase Polymer Materials under Mechanical Deformation. **2013**
- (19) Castorena-García, J. H.; Delcado-Malcuil, R.; Robles de la Torre, R. R. Análisis de Pulpa y Aceite de Aguacate Con Espectroscopía Infrarroja Espectroscopia Infrarroja. *Conciencia Tecnológica* **2011**, No. 42, 5–10.
- (20) Pierce, B. F.; Brown, A. H.; Sheares, V. V.; Carolina, N. Thermoplastic Poly (Ester Urethane) s with Novel Soft Segments. **2008**, 3866–3873.
- (21) Wurm, A.; Lellinger, D.; Minakov, A. A.; Skipa, T.; Pötschke, P.; Nicula, R.; Alig, I.; Schick, C. Crystallization of Poly(ϵ -Caprolactone)/MWCNT Composites: A Combined SAXS/WAXS, Electrical and Thermal Conductivity Study. *Polymer (United Kingdom)* **2014**, *55* (9), 2220–2232.
- (22) Li, T. T.; Lou, C. W.; Huang, C. H.; Huang, C. L.; Lin, J. H. Thermoplastic Polyurethanes/Polyester/Polypropylene Composites: Effect of Thermoplastic Polyurethanes Honeycomb Structure on Acoustic-Absorbing and Cushioning Property. *Journal of Industrial Textiles* **2016**, *46* (2), 578–595.
- (23) Wales, N. S. The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 1377–1386.
- (24) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gómez, C. M. Enhanced Polyurethanes Based on Different Polycarbonatediols. *Journal of Elastomers and Plastics* **2013**, *45* (3), 217–238.
- (25) Chang, Z.; Zhang, M.; Hudson, A. G.; Orler, E. B.; Moore, R. B.; Wilkes, G. L.; Turner, S. R. Synthesis and Properties of Segmented Polyurethanes with Triptycene Units in the Hard Segment. *Polymer (United Kingdom)* **2013**, *54* (26), 6910–6917.
- (26) Oprea, S. Effect of Composition and Hard-Segment Content on Thermo-Mechanical Properties of Cross-Linked Polyurethane Copolymers. *High Performance Polymers* **2009**, *21* (3), 353–370.

- (27) Ji, F. L.; Hu, J. L.; Han, J. P. Shape Memory Polyurethane-Ureas Based on Isophorone Diisocyanate. *High Performance Polymers* **2011**, *23* (3), 177–187.
- (28) Aurilia, M.; Piscitelli, F.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Iannace, S. Detailed Analysis of Dynamic Mechanical Properties of TPU Nanocomposite: The Role of the Interfaces. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 925–936.
- (29) Choi, T.; Masser, K. A.; Moore, E.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Segmented Polyurethanes Derived from Novel Siloxane-Carbonate Soft Segments for Biomedical Applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (12), 865–872.
- (30) Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P. A. Thermoplastic Biodegradable Polyurethanes: The Effect of Chain Extender Structure on Properties and in-Vitro Degradation. *Biomaterials* **2007**, *28* (36), 5407–5417.
- (31) Barrera-Rivera, K. A.; Peponi, L.; Marcos-Fernández, Á.; Kenny, J. M.; Martínez-Richa, A. Synthesis, Characterization and Hydrolytic Degradation of Polyester-Urethanes Obtained by Lipase Biocatalysis. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *108*, 188–194.
- (32) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 706–713.
- (33) Yingjie, L.; Gao, T.; Liu, J.; Linliu, K.; Deeper, C. R.; Chu, B. Multiphase Structure of a Segmented Polyurethane: Effects of Temperature and Annealing. *Macromolecules* **1992**, *25* (26), 7365–7372.
- (34) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane-Urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1546–1554.
- (35) Koberstein, J. T.; Russell, T. P. Simultaneous SAXS-DSC Study. **1986**, 714–720.
- (36) Hurduc, N.; Creanga, A.; Pavel, D. Thermal Properties and Mole[1] N. Hurduc, A. Creanga, and D. Pavel, “Thermal Properties and Molecula[1] N. Hurduc, A. Creanga, and D. Pavel, ‘Thermal Properties and Molecular Simulation of Some Copolyethers with Semi-Rigid Chain.,’ Polym. Degrad. Stab. , . *Polymer Degradation & Stability* **2000**, *70* (2), 277–282.
- (37) Frick, A.; Rochman, A. Characterization of TPU-Elastomers by Thermal Analysis (DSC). *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 413–417.
- (38) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and Aliphatic-Aromatic Chain Extenders. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (9), 2629–2643.
- (39) Korley, L. S. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the Degree of Soft and Hard Segment Ordering on the Morphology and Mechanical Behavior of Semicrystalline Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3073–3082.

- (40) Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules* **1985**, *18* (1), 32–44.
- (41) Kojio, K.; Furukawa, M.; Nonaka, Y.; Nakamura, S. Control of Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers by Restriction of Crystallization of Soft Segment. *Materials* **2010**, *3* (12), 5097–5110.
- (42) Fernández-d’Arlas, B.; Baumann, R. P.; Pösel, E.; Müller, A. J. Influence of Composition on the Isothermal Crystallisation of Segmented Thermoplastic Polyurethanes. *CrystEngComm* **2017**, *19* (32), 4720–4733.
- (43) Yin, X.; Li, X.; Luo, Y. Synthesis and Characterization of Multifunctional Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings: Fluorescence, Thermostability and Flame Retardancy. *Polymers* **2017**, *9* (10), 1–15.
- (44) Hsu, S. H.; Chen, C. W.; Hung, K. C.; Tsai, Y. C.; Li, S. Thermo-Responsive Polyurethane Hydrogels Based on Poly(ϵ -Caprolactone) Diol and Amphiphilic Polylactide-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymers. *Polymers* **2016**, *8*, (252), . 1-14
- (45) Seidler, K.; Ehrmann, K.; Steinbauer, P.; Rohatschek, A.; Andriotis, O. G.; Dworak, C.; Koch, T.; Bergmeister, H.; Grasl, C.; Schima, H.; J. Thurner, P.; Liska, R.; Baudis, S. A Structural Reconsideration: Linear Aliphatic or Alicyclic Hard Segments for Biodegradable Thermoplastic Polyurethanes? *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (19), 2214–2224.
- (46) Zhang, Y.; Fan, B.; Zhang, P.; Leng, Y.; Zhu, M.; Wu, Q. Thermoplastic Starches Modified with Polyurethane Microparticles: The Effects of Isocyanate Types in Polyurethane. *Starch/Staerke* **2011**, *63* (11), 700–708.
- (47) Touchet, T. J.; Cosgriff-Hernandez, E. M. *Hierarchical Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes*; Elsevier Ltd, **2016**.
- (48) Skarja, G. A.; Woodhouse, K. A. Synthesis and Characterization of Degradable Polyurethane Elastomers Containing an Amino Acid-Based Chain Extender. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1998**, *9* (3), 271–295.
- (49) Koberstein, J. T.; Leung, L. M. Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers. 2. Evaluation of Microphase Compositions. *Macromolecules* **1992**, *25* (23), 6205–6213.
- (50) Chang, C.-C.; Chen, K.-S.; Yu, T. L.; Chen, Y.-S.; Tsai, C.-L.; Tseng, Y.-H. Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes. *Polymer Journal*. **1999**, *31*, 1205–1210.
- (51) Chen, K. S.; Yu, T. L.; Tseng, Y. H. Effect of Polyester Zigzag Structure on the Phase Segregation of Polyester-Based Polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (13), 2095–2104.
- (53) Lin, T. L., Yu, T. L., Liu, W. J., & Tsai, Y. M. (1999). Phase segregation of crosslinked polyurethane by small angle X-ray scattering. *Polymer journal*, *31*(2), 120-126.

- (54) Yamasaki, S.; Nishiguchi, D.; Kojio, K.; Furukawa, M. Effects of Aggregation Structure on Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes. *Polymer* **2007**, *48* (16), 4793–4803.
- (55) Wang, L. F.; Su, K. S.; Wang, E. C.; Chen, J. S. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Containing Aromatic Diol Chain Extenders. *J Appl Polym Sci* **1997**, *64*, 539–546.
- (56) Rueda-Larraz, L.; d’Arlas, B. F.; Tercjak, A.; Ribes, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Synthesis and Microstructure-Mechanical Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a PCL-PTHF-PCL Block Copolymer as Soft Segment. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (7), 2096–2109.
- (57) Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkościelny, W. Studies on Thermoplastic Polyurethanes Based on New Diphenylethane-Derivative Diols. II. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal* **2007**, *43* (4), 1402–1414.
- (58) Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Effects of Hard-Segment Flexibility. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 612–622.
- (59) Chen, T. K.; Chui, J. Y.; Shieh, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4,4’-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. *Macromolecules* **1997**, *30* (17), 5068–5074.
- (60) Tsai, Y.-M.; Yu, T.-L.; Tseng, Y.-H. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane. *Polymer International* **1998**, *47* (4), 445–450.
- (61) Gomez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent Thermoplastic Polyurethanes Based on Aliphatic Diisocyanates and Polycarbonate Diol. *Journal of Elastomers and Plastics* **2017**, *49* (1), 77–95.
- (62) Puzska, A.; Kultys, A. New Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanate: Synthesis and Characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, *128* (1), 407–416.
- (63) Seneker, S.; Czeiszperger, R.; Duckett, J. Ultra High-Performance Elastomers Based on Trans- Bis (Isocyanatomethyl Cyclohexane). **2015**.
- (64) Park, K.; Lim, W. H.; Ko, E.-A.; Lee, H. S. Effect of Molecular Shape of Diisocyanate Units on the Microscopic/Macroscopic Phase Separation Structure of Polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (12), 890–897.
- (65) Rausch, K. W.; McClellan, T. R.; Sayigh, A. A. R. Elastomers Fromo-Toluidine Diisocyanate. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1967**, *6* (1), 12–19.
- (66) Pigott, K. A.; Frye, B. F.; Allen, K. R.; Steingiser, S.; Darr, W. C.; Saunders, J. H.; Hardy, E. E. Development of Cast Urethane Elastomers for Ultimate Properties. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1960**, *5* (3), 391–395.

- (67) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Influence of the Type of Chain Extender and Urethane Group Content on the Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers with Flexible Hard Segments. *High Performance Polymers* **2011**, *23* (4), 308–313.
- (68) Ahmad, M.; Xu, B.; Purnawali, H.; Fu, Y.; Huang, W.; Mirafteb, M.; Luo, J. High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. *Applied Sciences* **2012**, *2* (4), 535–548.
- (69) Huibo Zhang; Yadong Chen; Yongchun Zhang; Xiangdong Sun; Haiya Ye; Wen Li. Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2008**, *40* (2), 161–177.
- (70) Sáenz-Pérez, M.; Lizundia, E.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; León, L. M. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Based Polyurethanes: Thermal, Shape-Memory and Mechanical Behavior. *RSC Advances* **2016**, *6* (73), 69094–69102.
- (71) Nagai, Y.; Ogawa, T.; Nishimoto, Y.; Ohishi, F. Analysis of Weathering of a Thermoplastic Polyester Elastomer. II. Factors Affecting Weathering of a Polyether-Polyester Elastomer. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *65* (2), 217–224.
- (72) Zhu, R.; Wang, X.; Yang, J.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Hou, Y.; Lin, F.; Li, Y. Influence of Hard Segments on the Thermal, Phase-Separated Morphology, Mechanical, and Biological Properties of Polycarbonate Urethanes. *Applied Sciences* **2017**, *7* (3), 306.
- (73) Tonelli, C.; Trombetta, T.; Scicchitano, M.; Simeone, G.; Ajroldi, G. New Fluorinated Thermoplastic Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *59* (2), 311–327.
- (74) Bae, S. Y.; Jeong, S. H.; Kim, B. K. Waterborne Polyurethane Elastomer Using Renewable Polyols. *Journal of Elastomers & Plastics* **2016**, *48* (1), 47–57.
- (75) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2009**, *34* (10), 1068–1133.
- (76) Leng, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Yi, C.; Fan, B.; Wu, Q. Hydrophobic Thermoplastic Starches Modified with Polyester-Based Polyurethane Microparticles: Effects of Various Diisocyanates. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (19), 11130–11135.
- (77) Sui, H.; Ju, X.; Liu, X.; Cheng, K.; Luo, Y.; Zhong, F. Primary Thermal Degradation Effects on the Polyurethane Film. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *101* (1), 109–113.
- (78) Solouki Bonab, V.; Manas-Zloczower, I. Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2017**, *55* (20), 1553–1564.
- (79) Chen, J.; Zhang, J.; Zhu, T.; Hua, Z.; Chen, Q.; Yu, X. Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyether – Polyimide : Preparation and Properties. *Polymer* **2001**, *42*, 1493–1500.

- (80) Gagro, D. Polyurethanes Overview of the PUR Market. *European Coatings Journal* **2010**, *10* (April), 9–11.
- (81) Rausch, K. W.; Sayigh, A. A. R. Structure Property Relationships in Polyurethane Elastomers Prepared by One-Step Reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1965**, *4* (2), 92–98.
- (82) Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, a S. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering* **2007**, *47*, 21–25.
- (83) Alves, P.; Coelho, J. F. J.; Haack, J.; Rota, A.; Bruinink, A.; Gil, M. H. Surface Modification and Characterization of Thermoplastic Polyurethane. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (5), 1412–1419.
- (84) Yang, X. F.; Vang, C.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P.; Croll, S. G.; Rohlik, S. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74* (2), 341–351.
- (85) Patel, P. Environmental Stress Cracking in Thermoplastics Polyurethanes. *Environmental stress cracking in thermoplastic polyurethane* **1982**, 162–180.
- (86) Wiggins, M. J.; MacEwan, M.; Anderson, J. M.; Hiltner, A. Effect of Soft-Segment Chemistry on Polyurethane Biostability during in Vitro Fatigue Loading. *Journal of biomedical materials research. Part A* **2004**, *68*, 668–683.
- (87) Kultys, A.; Rogulska M.; Poździk, E., Synthesis and characterization of new mdi-based thermoplastic polyurethane elastomers. *Department of Organic Chemistry and Technology, Maria Curie Skłodowska*. 1-4.
- (88) Sykes, P. A. Structure-Property Relationships of Chain-Extended Thermoplastic Polyurethane Elastomers. **1999**, 236.
- (89) Wang, J.; Mao, Q. Methodology Based on the PVT Behavior of Polymer for Injection Molding. *Advances in Polymer Technology* **2012**, *32* (2013), 474–485.
- (90) Kim, S. M.; Park, S. A.; Hwang, S. Y.; Kim, E. S.; Jegal, J.; Im, C.; Jeon, H.; Oh, D. X.; Park, J. Environmentally-Friendly Synthesis of Carbonate-Type Macrodiols and Preparation of Transparent Self-Healable Thermoplastic Polyurethanes. *Polymers* **2017**, *9* (12).
- (91) Oprea, S. Influence of Hard Segment Structure on Degradation of Cross-Linked Poly(Ether Urethanes) Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2010**, *42* (2), 163–179.
- (92) Tan, C.; Tirri, T.; Wilen, C.-E. Investigation on the Influence of Chain Extenders on the Performance of One-Component Moisture-Curable Polyurethane Adhesives. *Polymers* **2017**, *9* (12), 184.
- (93) Wu, Q.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (2), 558–564.

- (94) Nachman, M.; Kwiatkowski, K. The Effect of Thermal Annealing on the Abrasion Resistance of a Segmented Block Copolymer Urethane Elastomers. *Wear* **2013**, *306* (1–2), 113–118.
- (95) Kultys, A.; Rogulska, M.; Głuchowska, H. The Effect of Soft-Segment Structure on the Properties of Novel Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on an Unconventional Chain Extender. *Polymer International* **2011**, *60* (4), 652–659.
- (96) Nozaki, S.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Yoshinaga, K.; Kojio, K.; Takahara, A. Effect of Chain Architecture of Polyol with Secondary Hydroxyl Group on Aggregation Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer. *Polymer* **2017**, *116*, 423–428.
- (97) Govorcin Bajsic, E.; Rek, V.; Sendijarevic, A.; Sendijarevic, V.; Frish, K. C. The Effect of Different Molecular Weight of Soft Segments in Polyurethanes on Photooxidative Stability. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *52* (3), 223–233.
- (98) Peruzzo, P. J.; Anbinder, P. S.; Pardini, O. R.; Vega, J. R.; Amalvy, J. I. Influence of Diisocyanate Structure on the Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylates. *Polymer Journal* **2012**, *44* (3), 232–239.
- (99) Xu, W.; Zhang, R.; Liu, W.; Zhu, J.; Dong, X.; Guo, H.; Hu, G. H. A Multiscale Investigation on the Mechanism of Shape Recovery for IPDI to PPDI Hard Segment Substitution in Polyurethane. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5931–5944.
- (100) Tang, W.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. Segmented Polyurethane Elastomers with Liquid Crystalline Hard Segments. 3. Infrared Spectroscopic Study. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4284–4289.
- (101) Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8*, 68–73.
- (102) Janik, H.; Vancso, J. The Influence of Hard Segment Crosslinking on the Morphology and Mechanical Properties of Segmented Poly(Ester-Urethanes). *Polimery/Polymers* **2005**, *50* (2), 139–142.
- (103) Seymour, R. W.; Estes, G. M.; Cooper, S. L. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. I. Hydrogen Bonding. *Macromolecules* **1970**, *3* (5), 579–583.
- (104) Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J.; Painter, P. C. Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 1. FTIR Studies of Urethane-Ether Blends. *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 59–65.
- (105) Lee, H. S.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L. Spectroscopic Analysis of Phase Separation Behavior of Model Polyurethanes. *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2089–2095.
- (106) Tao, H. J.; Meuse, C. W.; Yang, X.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. A Spectroscopic Analysis of Phase Separation Behavior of Polyurethane in Restricted Geometry: Chain Rigidity Effects. *Macromolecules* **1994**, *27* (24), 7146–7151.

- (107) Špírková, M.; Pavličević, J.; Strachota, A.; Poreba, R.; Bera, O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf, M.; Lazić, N.; Budinski-Simendić, J. Novel Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers: Composition-Property Relationship. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 959–972.
- (108) Niemczyk, A.; Piegat, A.; Sonseca Olalla, Á.; El Fray, M. New Approach to Evaluate Microphase Separation in Segmented Polyurethanes Containing Carbonate Macrodiol. *European Polymer Journal* **2017**, *93*, 182-191.
- (109) Fernández-D'Arías, B.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Studies on the Morphology, Properties and Biocompatibility of Aliphatic Diisocyanate-Polycarbonate Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *122*, 153–160.
- (110) Echart, A. S. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea towards Eco-Friendly Materials by Cellulose Nanocrystals and Plant Extracts Incorporat Ion. **2017**.
- (111) Ernzen, J. R.; Bondan, F.; Luvison, C.; Henrique Wanke, C.; De Nardi Martins, J.; Fiorio, R.; Bianchi, O. Structure and Properties Relationship of Melt Reacted Polyamide 6/Malenized Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (8), 1-10
- (112) Barikani, M.; Barmar, M. Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis and Study of Effective Structural Parameters. *Iran. Polym. J* **1996**, *5* (4), 231–235.
- (113) Cometa, S.; Bartolozzi, I.; Corti, A.; Chiellini, F.; De Giglio, E.; Chiellini, E. Hydrolytic and Microbial Degradation of Multi-Block Polyurethanes Based on Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Ethylene Glycol) Segments. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95* (10), 2013–2021.
- (114) Mondal, S.; Hu, J. L. Studies of Shape Memory Property on Thermoplastic Segmented Polyurethanes: Influence of PEG 3400. *Journal of Elastomers and Plastics* **2007**, *39* (1), 81–91.
- (115) Lee, D. K.; Tsai, H. B.; Tsai, R. S.; Chen, P. H. Preparation and Properties of Transparent Thermoplastic Segmented Polyurethanes Derived from Different Polyols. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 695-701.
- (116) Chung, L. -Z; Kou, D. -L; Hu, A. T.; Tsai, H. -B. Block Copolyetheramides. II. Synthesis and Morphology of Nylon-6 Based Block Copolyetheramides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 951-953.
- (117) Klinedinst, D. B.; Yilgör, I.; Yilgör, E.; Zhang, M.; Wilkes, G. L. The Effect of Varying Soft and Hard Segment Length on the Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a Linear Symmetric Diisocyanate, 1,4-Butanediol and PTMO Soft Segments. *Polymer* **2012**, *53*, 5358-5366.
- (118) Hakami, F.; Pramanik, A.; Ridgway, N.; Basak, A. K. Developments of Rubber Material Wear in Conveyer Belt System. *Tribology International* **2017**, *111* (March), 148–158.

- (119) Sivaraman, P.; Manoj, N. R.; Mishra, V. S.; Raut, R. D.; Samui, A. B.; Chakraborty, B. C. Thermoplastic Copolyether Ester Elastomer Toughened Polycarbonate Blends 3. Microhardness and Abrasion Resistance of the Blends. *Polymer Testing* **2005**, *24* (2), 241–243.
- (120) Friedrich, K.; Sue, H. J.; Liu, P.; Almajid, A. A. Scratch Resistance of High Performance Polymers. *Tribology International* **2011**, *44*, 1032-1046.
- (121) Beck, R. A.; Truss, R. W. Effect of Chemical Structure on the Wear Behaviour of Polyurethane-Urea Elastomers. *Wear* **1998**, *218* (2), 145–152.
- (122) Ryszkowska, J. Supermolecular Structure, Morphology and Physical Properties of Urea-Urethane Elastomers. *Polimery* **2012**, *57*, 775-785.
- (123) Michalski, P.; Nachman, M.; Kwiatkowski, K. Abrasive Wear of Urethane Elastomers Based on Monomeric or Polymeric Diisocyanate MDI. *Polimery* **2012**, *57*, 839-845.
- (124) Xu, Y. M.; Mellor, B. G. A Comparative Study of the Wear Resistance of Thermoplastic and Thermoset Coatings. *Wear* **2003**, *255*, 722-733.
- (125) Schwartz, C. J.; Bahadur, S. Development and Testing of a Novel Joint Wear Simulator and Investigation of the Viability of an Elastomeric Polyurethane for Total-Joint Arthroplasty Devices. *Wear* **2007**, *262*, 331-339.
- (126) Hill, D. J. T.; Killeen, M. I.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; St. John, D.; Whittaker, A. K. Laboratory Wear Testing of Polyurethane Elastomers. *Wear* **1997**, *208* (1–2), 155–160.
- (127) Archard, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics* **1953**, *24*, 981-988.
- (128) Lancaster, J. K. Abrasive Wear of Polymers. *Wear* **1969**, *14*, 223-239.
- (129) Buist, J. M. Abrasion and Wear of Rubber. Analysis of Wear Curves. *Rubber Chemistry and Technology* **2011**, *25*, 107-109.
- (130) Milena, S.; Hernán, V. D.; Trinidad, G. N.; Velásquez-restrepo, S. M. Propiedades Mecánicas Bajo Compresión y Resistencia Al Desgaste Abrasivo de Piezas Gruesas de Caucho Acrilonitrilo Thick Section Acrylonitrile Rubber Parts Mechanical Properties under Compression and Abrasive Wear Resistance Propiedades Mecánicas Sob Com. **2015**, *24* (40), 67–80.
- (131) Engels, H. W.; Pirkl, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52* (36), 9422–9441.
- (132) Tsiotas, A. A. The Role of the Chain Extender on the Phase Behaviour and Morphology of High Hard Block Content Thermoplastic Polyurethanes: Thermodynamics – Structures – Properties. **2012**.
- (133) Sae-Oui, P.; Thepsuwan, U.; Hatthapanit, K. Effect of Curing System on Reinforcing Efficiency of Silane Coupling Agent. *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 397–403.

- (134) Slater, C.; Davis, C.; Strangwood, M. Compression Set of Thermoplastic Polyurethane under Different Thermal-Mechanical-Moisture Conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 2139-2144.
- (135) Sonnenschein, M. F.; Prange, R.; Schrock, A. K. Mechanism for Compression Set of TDI Polyurethane Foams. *Polymer* **2007**, *48* (2), 616–623.
- (136) Perez, A.; Johnston, J. A. Performance and Processing Enhancements of Aromatic Polyurea Elastomer Systems Prepared from High 2 , 4 ' -MDI Isocyanates, **2000**.

6. INFLUENCIA DEL EXTENDEDOR DE CADENA EN LOS POLIURETANOS

6.1. Introducción

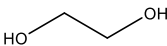
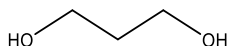
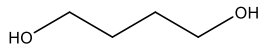
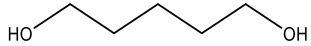
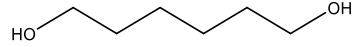
Además de la importancia que tienen en los poliuretanos tanto el polirol como el diisocianato utilizados, el extendedor de cadena utilizado para enlazar las cadenas de prepolímero también puede jugar un papel importante en las propiedades finales del material[1-14].

Como se ha visto en el Capítulo 2 (Introducción), las características físicas de los extendedores de cadena pueden ser muy diferentes dependiendo de su estructura química, y pueden variar las propiedades del poliuretano final utilizando un mismo prepolímero. En la industria, este hecho puede ser muy importante si existen limitaciones de procesabilidad en la síntesis de los materiales, por lo que la elección de un extendedor de cadena apropiado puede ser trascendente a la hora de alcanzar unas propiedades concretas.

En este Capítulo se va a estudiar la influencia del extendedor de cadena en las propiedades del poliuretano en función de la masa molecular por medio de: técnicas tales como DSC, DMA, y FTIR; y medidas de propiedades mecánicas de tracción, rasgado, dureza, abrasión y “compression set”.

Para llevar a cabo este estudio se ha optado por utilizar como extendedores de cadena dioles lineales alifáticos con un número de grupos -CH₂- ascendente, desde el etano-1,2-diol, con dos átomos de carbono, hasta el hexano-1,6-diol, con seis átomos de carbono en su estructura. En la Tabla 6.1 se muestra la estructura molecular, el nombre, la masa molecular y el estado físico de los extendedores de cadena utilizados.

Tabla 6.1. *Extendedores de cadena utilizados en la síntesis de poliuretanos en este capítulo.*

Estructura molecular	Nombre IUPAC	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Estado físico a 25°C
	Etano-1,2-diol	62,07	Líquido transparente
	Propano-1,3-diol	76,09	Líquido transparente
	Butano-1,4-diol	90,12	Líquido transparente
	Pentano-1,5-diol	104,15	Líquido transparente
	Hexano-1,6-diol	118,17	Sólido blanco

Para la síntesis de los materiales de este capítulo se ha utilizado poli(hexametileno) carbonato diol, UH, como polirol de peso molecular 2000 g/mol y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, MDI, como diisocianato para la síntesis del prepolímero común a todos los materiales y así evitar variables en la estructura química de los polímeros. Como extendedor de cadena se utilizaron los dioles presentados en la Tabla 6.1, obteniéndose cinco materiales basados en cada uno de los extendedores.

Debido a que la masa molecular de los dioles utilizados es significativamente inferior a la del polirol y el diisocianato utilizados en el prepolímero se ha optado por una relación molar superior a la utilizada en el Capítulo anterior para elevar la importancia del extendedor de cadena en las propiedades finales de los materiales, la relación molar que se ha utilizado para todos los materiales ha sido la misma, 1:4:3 (polirol:diisocianato:extendedor de cadena).

Se ha utilizado la siguiente nomenclatura en este Capítulo, nombrando a cada material PU-X, siendo X cada uno de los extendedores de cadena utilizados, EGL, para etano-1,2-diol, PrDL, para propano-1,3-diol, BDL, para butano-1,4-diol, PDL, para pentano-1,5-diol y HDL, para hexano-1,6-diol.

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Como se ha comentado en el capítulo anterior, la calorimetría diferencial de barrido, DSC, es un método utilizado para caracterizar el comportamiento térmico de un material y depende de manera importante de la morfología del segmento rígido, y por tanto de la naturaleza del diisocianato y del extendedor de cadena utilizado[12, 13, 20–43].

Como se observa en la Figura 5.1, las regiones de segmento rígido presentan formas en zig-zag predeterminadas por el uso de MDI como diisocianato y con extendedores de cadena tipo dioles lineales alifáticos de diferente número de grupos $-CH_2-$. Estas estructuras interactuarán de manera diferente debido a la diferencia de masa molecular en la cadena alifática, y a la paridad de la cadena alifática, debido a que las cadenas se organizarán de manera diferente según el número de grupos $-CH_2-$ que tengan los extendedores de cadena.

En la Figura 6.1 se muestran los termogramas obtenidos por DSC de los materiales estudiados. Se pueden apreciar en todos ellos una relajación relacionada con la temperatura de transición vítrea, T_g , alrededor de -20°C y un pico endotérmico relacionado con el punto de fusión, T_f , de los materiales entre 150 y 200°C .

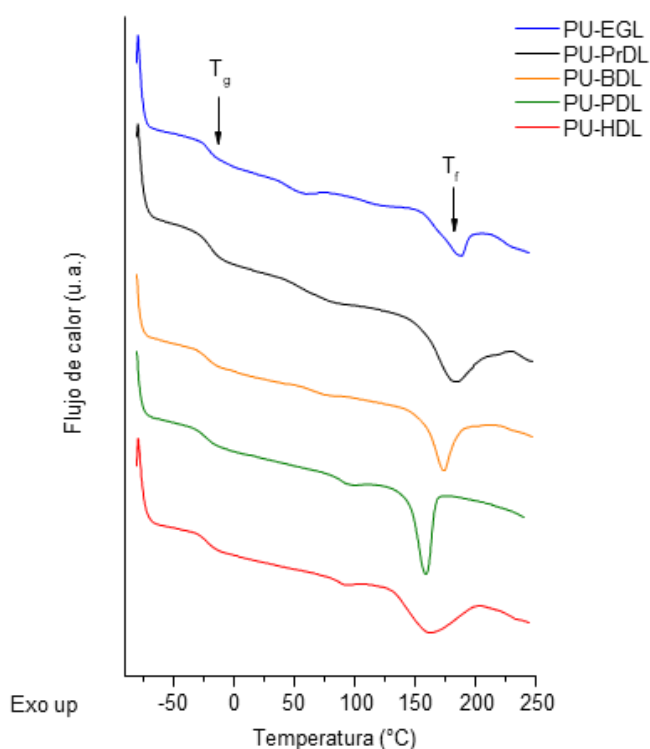


Figura 6.1. Termogramas obtenidos por DSC de los poliuretanos en función del extendedor de cadena.

Observando la Figura 6.1 se puede apreciar un descenso en la temperatura de fusión en los materiales a medida que aumenta la cadena alifática de la cadena extendidora. Este

descenso en la temperatura de fusión en este tipo de materiales está relacionado con una menor energía de interacción entre los segmentos rígidos. En este caso, a medida que aumenta la cadena extendedora, las interacciones entre grupos uretano están cada vez más alejadas por lo que la energía necesaria para vencer los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos uretano es cada vez menor, lo que a su vez aumenta la interacción con grupos carbonato de segmento flexible y mejora la miscibilidad de fases[6, 9, 13, 15, 31, 41, 43–45].

En cuanto a la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos, se observa una ligera disminución en los materiales a medida que aumenta el peso molecular del extendedor de cadena, por lo que cabe esperar un aumento en la miscibilidad de fases a medida que utilizamos un extendedor de cadena de mayor peso molecular.

Para calcular el grado de segregación de fases, como en el capítulo anterior, ha sido necesaria la síntesis de poliuretanos formados únicamente por segmento rígido con una relación molar 1:1, diisocianato:extendedor de cadena, para conocer $T_{g,H}$ por DSC y poder calcular el grado de miscibilidad entre fase rígida y flexible.

Las diferencias en el peso molecular de los extendedores de cadena provocarán diferencias en la energía de interacción entre las cadenas de segmento rígido producirán diferencias en la morfología estructural del poliuretano, por lo que encontraremos diferentes grados de segregación entre fase flexible y rígida, lo que tendrá relevancia en las propiedades mecánicas del material. Una mayor interacción entre regiones de segmento rígido dificultará la miscibilidad entre fases[1, 7, 15, 16, 18, 46, 47].

Así pues, para evaluar el grado de segregación de fases, al igual que en los capítulos anteriores, se utilizó la ecuación obtenida por T. K. Chen et al.[116], que relaciona la fracción de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H,DSC}$, con las temperatura de transición vítrea de los poliuretanos, T_g , y con las temperaturas de transición vítrea de los segmentos flexibles y rígidos puros, $T_{g,S}$ y $T_{g,H}$ respectivamente:

$$T_g = (1 - w_H)T_{g,S} + (w_H)T_{g,H} \quad (5.1)$$

En la Tabla 6.2 aparecen los valores de w_H obtenidos mediante la ecuación 6.2, se puede apreciar como la fracción de segmento rígido en segmento flexible aumenta de manera importante cuando se utiliza un extendedor de cadena de 3 o más grupos $-CH_2-$, siendo el poliuretano basado en EGL, con dos grupos $-CH_2-$ el que presenta un valor de w_H más bajo y, por tanto, una menor fracción de segmento rígido en segmento flexible. Para el resto de los materiales, los valores de w_H son más elevados que respecto al poliuretano basado en EGL, por lo que presentan una mayor miscibilidad entre fases.

Tabla 6.2. Temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de transición vítrea del segmento rígido, $T_{g,H}$, diferencia entre temperatura de transición vítrea del PU y la del segmento rígido utilizado, $(T_g - T_{g,s})$, fracción de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H,DSC}$, porcentaje de segmento rígido teórico, HS , y porcentaje de segmento rígido en segmento flexible de todos los poliuretanos.

	T_g (°C)	$T_{g,H}$ (°C)	$(T_g - T_{g,s})$ (°C)	$w_{H,DSC}$	HS (%)	Porcentaje de segmento rígido incluido en el segmento flexible (%)
PU-EGL	-19,8	216,0	30,28	0,11	38,9	4,3
PU-PrDL	-20,2	118,3	29,88	0,18	39,7	7,1
PU-BDL	-21,5	110,0	28,56	0,18	40,5	7,3
PU-PDL	-22,2	97,3	27,90	0,19	41,3	7,8
PU-HDL	-22,6	95,7	27,46	0,19	42,0	7,9

Debido a que se ha utilizado la misma estequiometría en la síntesis de los materiales, el segmento rígido obtenido aumenta conforme aumenta la masa molecular de la cadena extendidora por lo que existen diferencias en los valores de miscibilidad obtenidos.

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de segmento rígido en segmento flexible. Se puede observar cómo, en general, hay un aumento en la miscibilidad a medida que se aumenta la masa molecular de la cadena extendidora, aunque la tendencia no es lineal. En orden ascendente de los valores de segmento rígido incluido en segmento flexible:

$$\text{PU-EGL} < \text{PU-PrDL} < \text{PU-BDL} < \text{PU-PDL} < \text{PU-HDL}$$

$$4,3 < 7,1 < 7,3 < 7,8 < 7,9$$

Aumentando la masa molecular de la cadena alifática del extendedor de cadena da lugar a que las interacciones por puentes de hidrógeno entre grupos uretano estén cada vez más alejadas entre sí, por lo que las regiones de segmento rígido tienen más grados de libertad y pueden interactuar más fácilmente con regiones de segmento flexible aumentando la miscibilidad, como se puede ver en la Figura 6.3[7, 16].

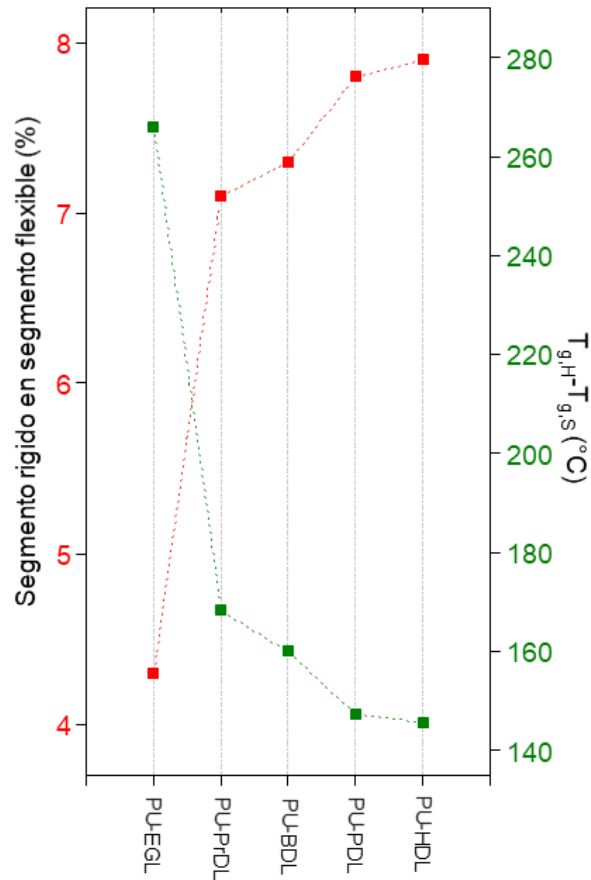


Figura 6.3. Valores de Segmento rígido incluido en segmento flexible y diferencia entre $T_{g,H}$ y $T_{g,S}$ en función del extendedor de cadena utilizado.

El hecho de que los valores de miscibilidad dependan no únicamente de la masa molecular del extendedor de cadena sino también de si tienen una cadena par o impar de grupos $-CH_2-$ se puede explicar en función de la morfología que presentan los diferentes segmentos rígidos utilizados[3, 10, 12, 15, 48–51]. Teniendo en cuenta que la $T_{g,S}$ es igual para todos, $-50,05^{\circ}C$, y que las T_g obtenidas tienen valores similares, las diferencias en los valores de miscibilidad dependen de manera importante de la estructura de los segmentos rígidos que presentan los diferentes materiales.

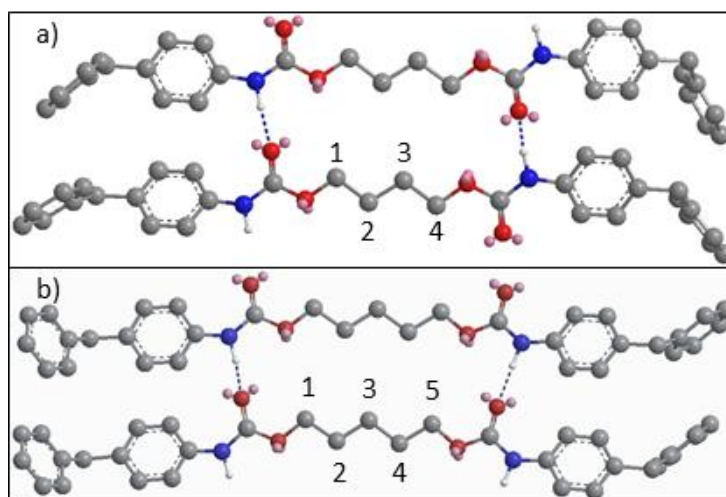


Figura 5.5. Conformaciones de los enlaces por puentes de hidrógeno para segmentos rígidos basados en, a), cadenas alifática par, b), basados en cadenas alifáticas impar.

La diferencia en la morfología que explica estas diferencias es la conformación que presentan los enlaces formados por puentes de hidrógeno entre los grupos uretano, Como se puede ver en la Figura 5.5, los materiales basados en extendedores de cadena con un número par de grupos $-CH_2-$ presentan una conformación en los enlaces por puentes de hidrógeno en la cual los grupos $-N-H$ y $-C=O$ que participan en los enlaces por puentes de hidrógeno se encuentran de forma alternada, de manera que la interacción entre regiones de segmento rígido es más efectiva que para poliuretanos basados en número impar de grupos $-CH_2-$, donde los enlaces por puentes de hidrógeno se encuentran de forma eclipsada, que provoca una mayor tensión en las cadenas y dificulta la formación de interacciones entre regiones de segmento rígido y facilita la interacción con zonas de segmento flexible del poliuretano.

En conclusión, los termogramas de los poliuretanos presentan valores de T_g y T_f que disminuyen a medida que aumentan la cadena hidrocarbonada del extendedor de cadena. Estos datos, junto con los valores obtenidos de $T_{g, H}$ de cada uno de los segmentos rígidos implican un aumento de miscibilidad entre fases, este aumento de miscibilidad entre fases no es lineal a medida que aumenta el número de grupos $-CH_2-$ debido a las distintas conformaciones estructurales que experimentan los segmentos rígidos basados en cadenas alifáticas par e impar.

6.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Mediante la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se ha realizado la caracterización estructural para conocer el grado de segregación de fases y poder explicar las propiedades mecánicas que presentan los poliuretanos[24, 31–33, 38-40, 42-44, 46, 47, 49, 52–75].

En la Figura 6.5 se muestran los espectros de infrarrojo de los polímeros basados en los diferentes extendedores de cadena. Las bandas que aparecen en cada uno de los espectros son comunes a todos los materiales ya que la única variación en la estructura del polímero es el número de grupos hidrocarbonados en la cadena extendidora, además hay que tener en cuenta que el reactivo mayoritario en el polímero es el polioliol, que contiene grupos $-CH_2-$ en su estructura, lo cual hace que el cambio de extendedor de cadena influya poco en cuanto al número de bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo.

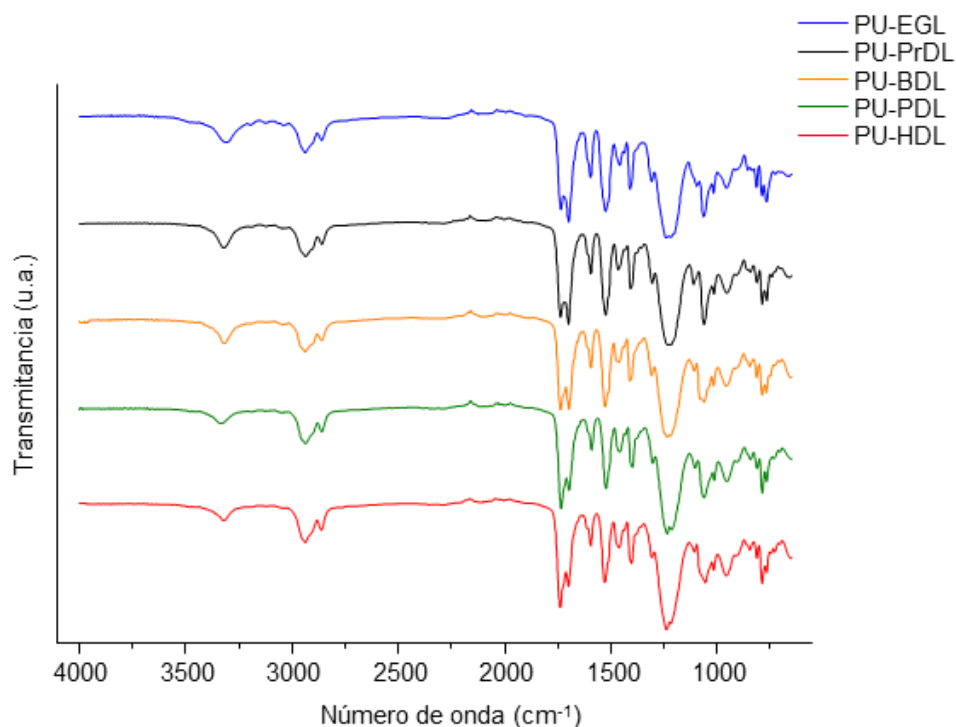


Figura 6.5. Espectros de infrarrojo de los poliuretanos en función del extendedor de cadena utilizado.

En ninguno de los espectros de infrarrojo obtenidos se aprecia la banda relacionada con el grupo isocianato, situada 2270 cm^{-1} , por lo que se deduce que la formación de los grupos uretano entre el grupos $-N=C=O$ y $HO-$ es completa.

En el intervalo entre $3446\text{--}3320\text{ cm}^{-1}$ está situada la banda correspondiente a los grupos $-NH$ de los grupos uretano, presente en todos los materiales.

Las bandas que aparecen entre 2940 y 2855 cm^{-1} , así como la situada a 1465 cm^{-1} corresponden a los grupos $-CH_2-$ de las cadenas alifáticas, presentes tanto en el polioliol utilizado como en los diferentes extendedores de cadena. Como se ha comentado anteriormente, no se aprecian variaciones entre las bandas relacionadas con los grupos $-CH_2-$ de los materiales.

Las bandas a 1405 cm^{-1} y a 1595 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces $C-C$ y $C=C$, respectivamente, presentes en los anillos aromáticos del diisocianato utilizado en todos los materiales.

La banda asociada con el acoplamiento de la vibración de deformación simétrica de los grupos -N-H enlazados con la vibración de tensión de los grupos -C-N está situada a 1540 cm^{-1} .

Las bandas que aparecen tanto a 1068 cm^{-1} como a 906 cm^{-1} están relacionadas con la vibración de tensión del grupo -C-O-C de los grupos uretano y carbonato, respectivamente.

A valores de número de onda de 780 cm^{-1} encontramos la banda asociada a la vibración de deformación fuera del plano del grupo -COO de los grupos uretano.

Por último, como en los capítulos anteriores, entre 1800 y 1640 cm^{-1} se encuentra la región de absorción del grupo carbonilo, la cual se utiliza para estudiar la morfología estructural de los poliuretanos mediante la cuantificación del grado de segregación entre fase flexible y rígida.

6.2.2.1. Región de absorción del grupo carbonilo

La región de absorción del grupo carbonilo está situada entre 1800 y 1640 cm^{-1} y se ha utilizado para cuantificar la segregación de fases en función del área de las contribuciones de las distintas interacciones que el grupo carbonilo experimenta entre las cadenas de poliuretano.

A 1750 cm^{-1} se encuentra la contribución referente a los grupos carbonilo libres de segmento flexible, banda i, seguido de la contribución vinculada con los grupos de carbonilo de segmento flexible asociados entre sí en 1736 cm^{-1} , banda ii. A 1720 cm^{-1} se encuentra la contribución relacionada con los grupos carbonilo de los grupos uretano no asociados presentes en los dominios de segmento rígido, banda iii. A 1711 cm^{-1} se encuentra la contribución perteneciente a los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos carbonilo de segmento flexible y rígido, banda iv, y finalmente, a 1699 y 1688 cm^{-1} se encuentran las contribuciones relacionadas con los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos carbonilo de segmento rígido, con estructura desordenada y ordenada respectivamente, banda v y banda vi, respectivamente.

En la Figura 6.6 se muestran los espectros de infrarrojo de los poliuretanos en la región de carbonilo. Se puede observar cómo las contribuciones relacionadas con la interacción entre regiones de segmento rígido, banda v y vi, presentan mayor área en la región de carbonilo para los materiales basados en extendedores de cadena con menor masa molecular, por lo que experimentarán mayor interacción entre zonas de segmento rígido y ofrecerán mayor grado de segregación de fases.

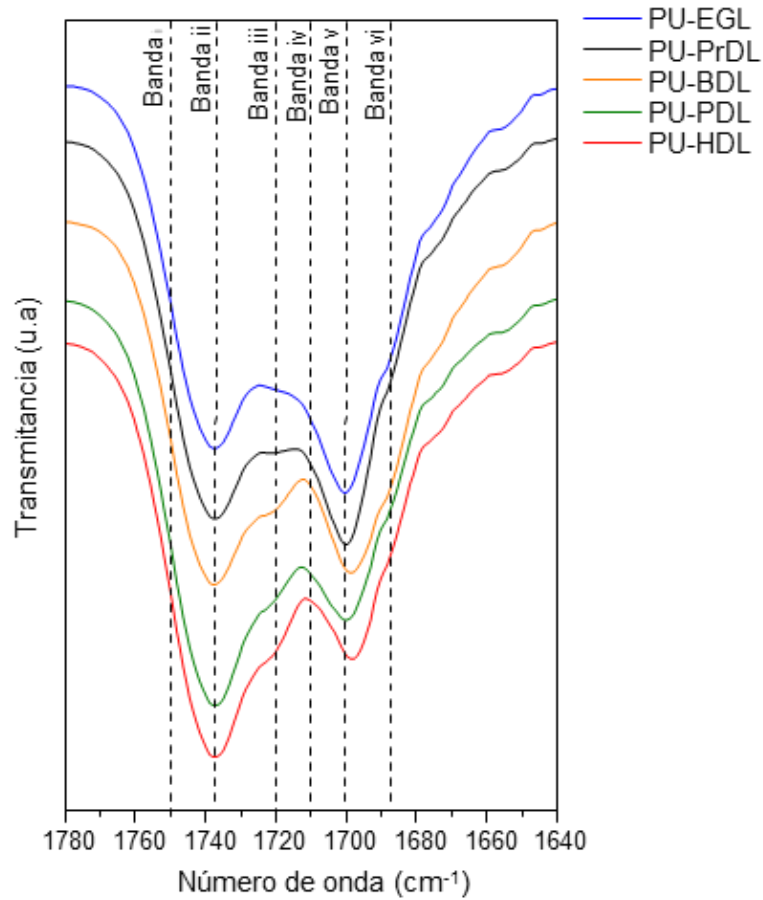


Figura 6.6. Espectros de infrarrojo de los poliuretanos en función del extendedor de cadena en la región de carbonilo.

Para calcular el grado de segregación de fases se ha realizado una deconvolución de la región de carbonilo de cada material mediante el programa Origin Pro-8 de igual manera que para los anteriores capítulos.

El resultado de la deconvolución de la región carbonilo de cada uno de los materiales se presenta en la Figura 6.7, donde las líneas negras representan el espectro de infrarrojo experimental obtenido para el intervalo entre 1780 y 1640 cm^{-1} , las curvas verdes corresponden a las bandas obtenidas por deconvolución para cada contribución, y la línea roja es la resultante de la suma de todas las contribuciones.

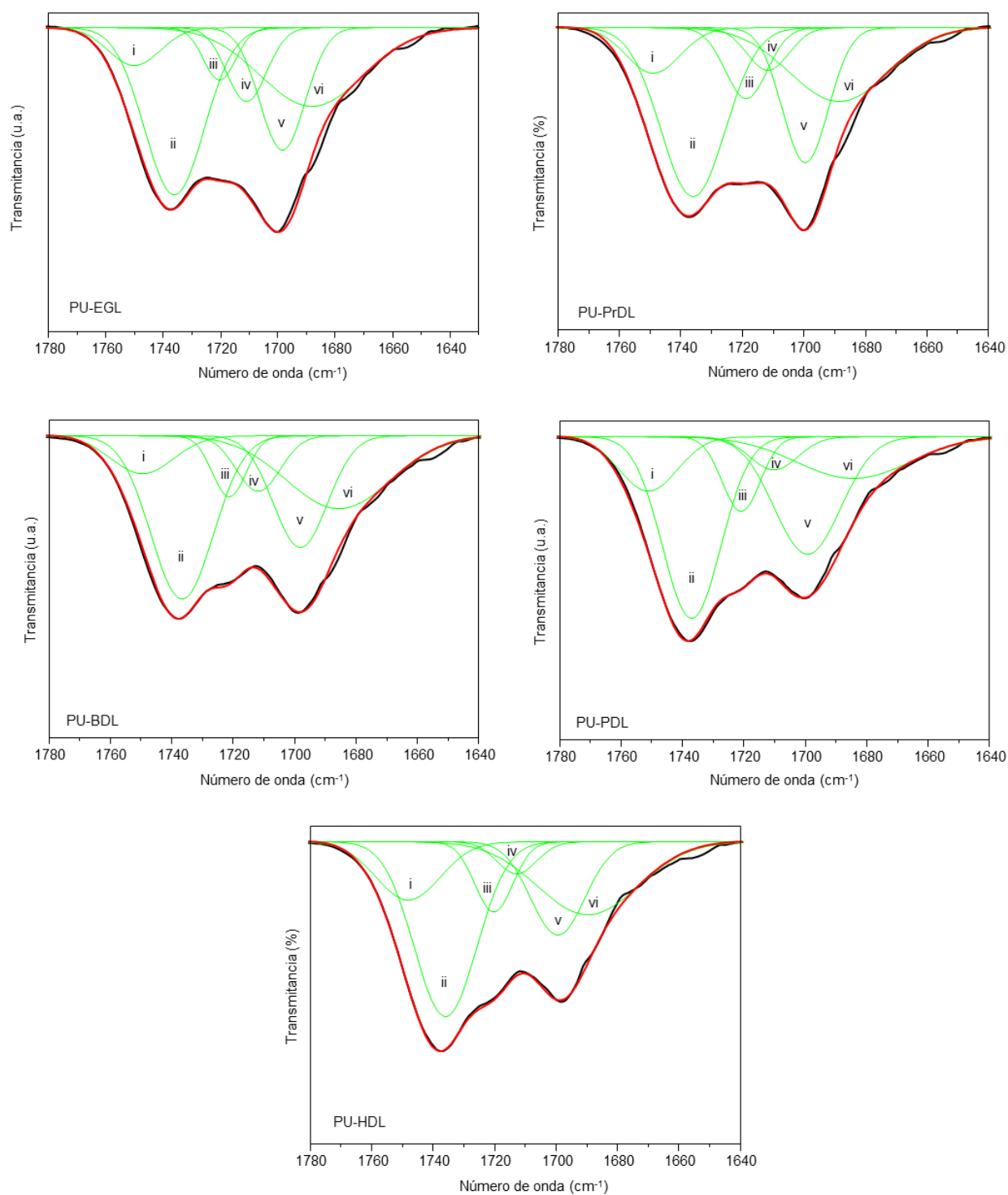


Figura 6.7. Deconvolución de los espectros de infrarrojo en la región de absorción del grupo carbonilo.

Los valores de las áreas de las distintas bandas obtenidos de la deconvolución de la región de carbonilo se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Áreas obtenidas para cada una de las contribuciones resultantes en la deconvolución de la región carbonilo para cada material.

	PU-EGL	PU-PrDL	PU-BDL	PU-PDL	PU-HDL
Banda i	12,27	14,69	12,52	17,86	14,20
Banda ii	54,26	55,38	53,72	59,05	61,72
Banda iii	16,95	23,20	19,36	23,70	22,95
Banda iv	24,18	14,02	18,19	11,69	10,44
Banda v	39,73	40,06	36,71	32,09	30,66
Banda vi	25,52	24,03	24,03	22,51	23,78
Banda i (%)	7,10	8,57	7,61	10,70	8,67
Banda ii (%)	31,38	32,31	32,65	35,38	37,69
Banda iii (%)	9,80	13,53	11,77	14,20	14,02
Banda iv (%)	13,99	8,18	11,06	7,00	6,38
Banda v (%)	22,98	23,37	22,31	19,23	18,73
Banda vi (%)	14,76	14,02	14,61	13,49	14,52

Observando los valores de porcentaje de área obtenidos se pueden alcanzar distintas conclusiones en función de la importancia de cada contribución y del extendedor de cadena utilizado. Como puede verse, en la Figura 6.8, donde están representados de forma gráfica los datos numéricos de la Tabla 6.3, las bandas i y ii, relacionadas con los grupos carbonilo libres y asociados de segmento flexible, respectivamente, presentan mayores valores para los PU con extendedores de cadena de peso molecular mayor, aunque en el caso de la banda i, la tendencia no es lineal y depende de la paridad de la cadena extendidora.

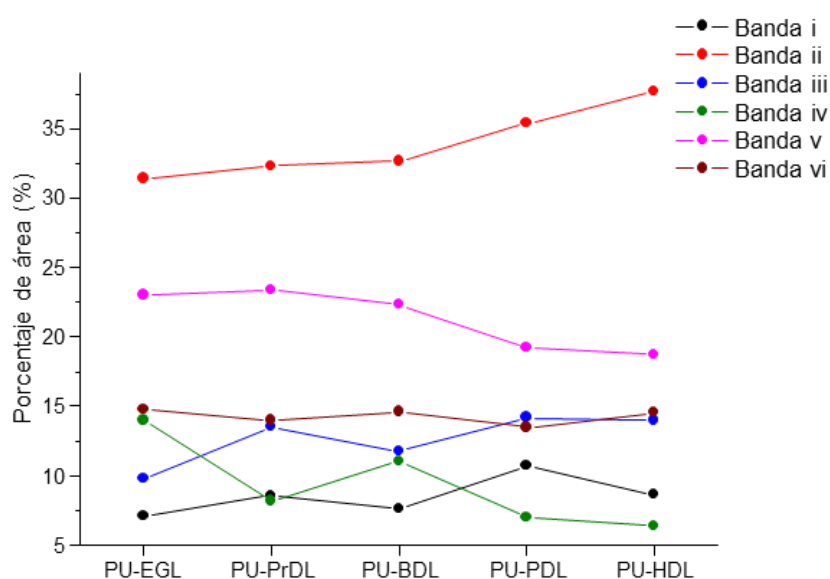


Figura 6.8. Valores de porcentaje de área de infrarrojo obtenidas por deconvolución para cada material.

Las banda vinculada con los grupos carbonilo de segmento rígido no asociados, banda iii, presenta un aumento en el porcentaje de área a medida que aumenta la masa molecular del extendedor de cadena; además, para los materiales basados en extendedores de cadena con un número de grupos -CH₂- par, como EDL, BDL o HDL, los valores de porcentaje de área son algo menores que para PrDL o PDL, por lo que los materiales basados en extendedores de cadena alifática par experimentan mayor interacción entre segmento rígido que los basados en extendedores de cadena alifática impar.

En cuanto a la banda iv, atribuida a los grupos carbonilo de segmentos flexible y rígido asociados, presenta un descenso a medida que la longitud de la cadena extendidora es mayor, por lo que en los materiales estudiados, este aumento en la masa molecular en la cadena extendidora dificulta la interacción entre grupos carbonilo de segmento rígido y flexible. Este descenso no es lineal y depende de si la cadena alifática del extendedor de cadena es par o impar, siendo los extendedores de cadena con cadena alifática par más proclives a la interacción segmento flexible/segmento rígido.

Las bandas v y vi, están relacionadas con la interacción de grupos carbonilo de segmento rígido en estructuras desordenadas y ordenadas, respectivamente. Las tendencias que siguen estas dos bandas para esta serie de materiales es diferente; mientras que los valores obtenidos para la contribución de la banda v son mayores que para la banda vi. Es decir, la interacción entre segmentos rígidos forma estructuras desordenadas con mayor facilidad, los valores obtenidos para la contribución de la banda vi son muy similares en todos los materiales, por lo que se puede decir que los materiales estudiados forman estructuras ordenadas de segmento rígido de manera similar.

Atendiendo a los valores de las áreas de las bandas resultantes es posible cuantificar la fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible utilizando la fórmula descrita por Paik Sung y Schneider[113]:

$$w_{H,FTIR} = \frac{(1-x_b)\zeta}{[(1-x_b)\zeta + (1-\zeta)]} \quad (5.3)$$

donde ζ es el tanto por uno de segmento rígido total en los materiales, y X_b es la fracción en peso de grupos carbonilo procedentes de grupos uretano enlazados mediante puentes de hidrógeno, que se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$x_b = \frac{\text{Banda vi}(\%) + \text{Banda v}(\%)}{k(\text{Banda iii}(\%)) + \text{Banda vi}(\%) + \text{Banda v}(\%)} \quad (5.4)$$

Así pues, valores altos de X_b indicarán materiales con un alto grado de interacción entre grupos uretano de segmentos rígidos de diferentes cadenas por lo que aumentará el grado de segregación de fases, lo que disminuirá los valores de fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H,FTIR}$ [9, 15, 31, 42, 52, 53, 65, 69, 77, 78].

Tabla 6.4. Valores de fracción en peso de grupos carbonilo procedentes de grupos uretano unidos mediante puentes de hidrógeno, x_b , fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H, FTIR}$ y porcentaje de segmento rígido en segmento flexible obtenidos para todos los materiales.

	PU-EDL	PU-PrDL	PU-BDL	PU-PDL	PU-HDL
x_b	0,76	0,70	0,72	0,66	0,66
$w_{H, FTIR}$	0,13	0,17	0,16	0,19	0,20
Porcentaje de segmento rígido incluido en segmento flexible (%)	5,1	6,7	6,5	7,8	8,4

Observando la Tabla 6.4, se puede apreciar como a medida que aumenta el peso molecular del extendedor de cadena disminuye la x_b , por lo que aumenta la fracción en peso de segmento rígido en segmento flexible, $w_{H, FTIR}$ y, por tanto, la miscibilidad entre fases rígida y flexible.

Como se ha visto anteriormente en el cálculo de w_H mediante DSC, el aumento de la miscibilidad de fases no es lineal con aumento de grupos $-CH_2-$ de la cadena extendedora, sino que el hecho de que haya un número de grupos $-CH_2-$ par o impar es importante a la hora obtener mayor o menor interacción entre fases. La tendencia en los valores de miscibilidad obtenidos por DSC y FTIR es la misma ya que dependen directamente del número de átomos de carbono en la cadena extendedora.

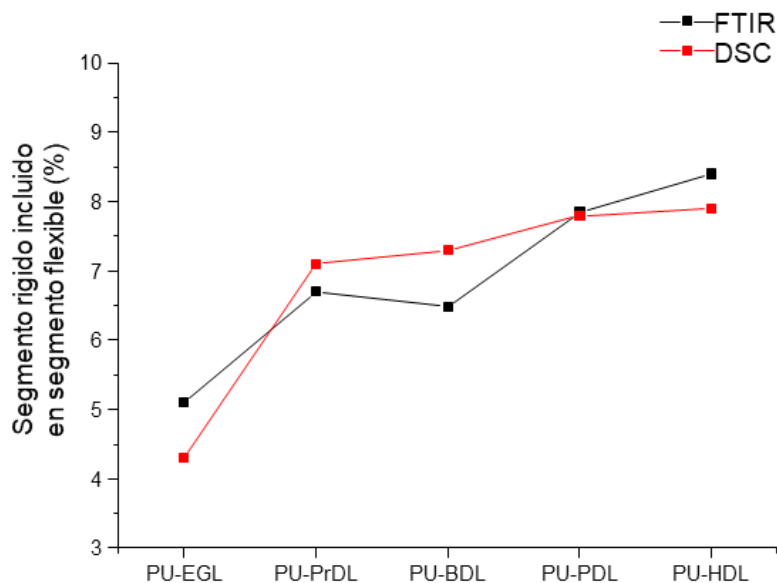


Figura 6.9. Valores de miscibilidad de fases obtenidos por DSC y FTIR para los diferentes poliuretanos estudiados.

En conclusión, los espectros de infrarrojo obtenidos mediante FTIR revelan diferentes valores de miscibilidad entre fases para los distintos materiales, los cuales siguen la misma tendencia que los obtenidos por DSC, donde la miscibilidad aumenta a medida que crece la cadena alifática de los extendedores de cadena y depende del número par

o impar de átomos de carbono que tenga debido a la distinta forma que tienen de estructurarse los segmentos rígidos en la matriz polimérica.

6.2.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para estudiar la estabilidad térmica de los polímeros en función de la pérdida de masa. Parámetros como la estructura y masa molecular del polioliol, el diisocianato utilizado, el extendedor de cadena, así como la relación molecular entre reactivos y la morfología entre fases son factores importantes a la hora de explicar la resistencia de un material frente a altas temperaturas.

En el caso de polímeros termoplásticos, el límite de temperatura de uso suele establecerse antes de su punto de fusión mediante estudios de calorimetría diferencial de barrido, aunque realizar estudios de estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétricos puede ser importante para conocer la temperatura a la cual el material empieza la degradación por pérdida de masa[1, 6, 8, 11, 24, 28, 33, 38, 39, 50, 52, 78–85].

En métodos de procesado donde se utiliza el estado fluido del polímero, como métodos de inyección, de extrusión o de termoconformado es necesario conocer la temperatura de inicio de degradación de los materiales para no sobrepasarla y perder prestaciones en las propiedades finales del material ya que someter el material a altas temperaturas puede provocar la rotura de enlaces en las cadenas de polímero con la consecuente pérdida de propiedades mecánicas en el material.

En la Figura 6.10 están representadas las curvas de pérdida de porcentaje en peso de los diferentes poliuretanos en función de la temperatura. En todos los casos aparecen tres etapas de degradación. Una primera etapa que comienza alrededor de los 275 °C, una segunda etapa alrededor de 375 °C y una etapa final de pérdida de porcentaje en peso que comienza en torno a los 450 °C.

La primera etapa de degradación, situada alrededor de los 275 °C está relacionada con la descomposición del segmento flexible, y produce una pérdida de porcentaje de peso de alrededor de 70-75% del peso inicial de la muestra. Antes de esta primera etapa de degradación, los materiales se mantienen estables térmicamente. La segunda etapa de degradación, situada entre 375-400 °C, está relacionada con la descomposición tanto del segmento rígido como con los grupos aromáticos del diisocianato utilizado y produce una pérdida de entre 10 y un 20% del peso de la muestra inicial.

Se ha visto por DSC y FTIR que hay cierto grado de miscibilidad entre segmento rígido y segmento flexible en todos los materiales, por lo que las etapas de descomposición y las respectivas pérdidas de peso de las muestras no coinciden con los porcentajes de segmento rígido y flexible iniciales de las muestras, 40% y 60% aproximada y respectivamente. Además, es posible que se produzca un solapamiento en las diferentes etapas de descomposición.

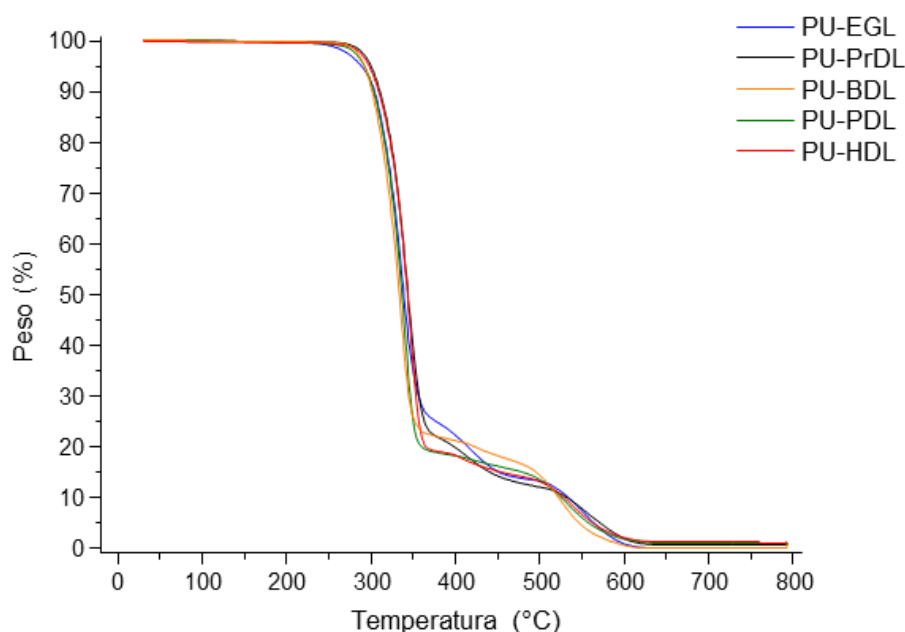


Figura 6.10. Porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura de los poliuretanos estudiados.

Finalmente, entorno a los 450-500°C comienza la tercera etapa de descomposición, en este caso, relacionada con la rotura de enlaces covalentes -C-C-, que causa la pérdida final de peso, de alrededor del 15% del peso inicial de la muestra [6, 15, 38, 40, 55, 58, 69, 78, 80, 86].

En la Figura 6.11 está representada la derivada del porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura obtenidos donde se aprecian los tres saltos de descomposición de los materiales. Los valores de máximo de pico de cada etapa de las curvas indica la temperatura en la cual la velocidad de descomposición es máxima [55, 79].

En función del extendedor de cadena utilizado, en la primera etapa de descomposición, relacionada con el segmento flexible, el inicio de la descomposición de los materiales comienza alrededor de 275°C, excepto para el poliuretano basado en etano-1,2-diol que comienza a descomponer a 250 °C debido a una menor miscibilidad de fases que presenta en su morfología, y que hace más vulnerable al segmento flexible frente a la descomposición térmica.

La temperatura del máximo de pico de descomposición en la primera etapa de descomposición indica que para los poliuretanos con valores de miscibilidad mayores, como los basados en extendedores de cadena de mayor cadena alifática, presentan temperaturas más altas en las cuales la velocidad de descomposición es máxima, por lo que el uso de extendedores de cadena alifática más larga favorece la resistencia a la degradación térmica en la primera etapa de degradación.

La segunda etapa de degradación, relacionada con el segmento rígido, comienza entre 380 °C y 390 °C cuando los materiales han perdido gran parte de su peso. A esta temperatura, el contenido en peso que queda de los materiales es de 20%

aproximadamente respecto al peso inicial, excepto para el poliuretano basado en EGL, que presenta un 25% del peso inicial sin descomponer.

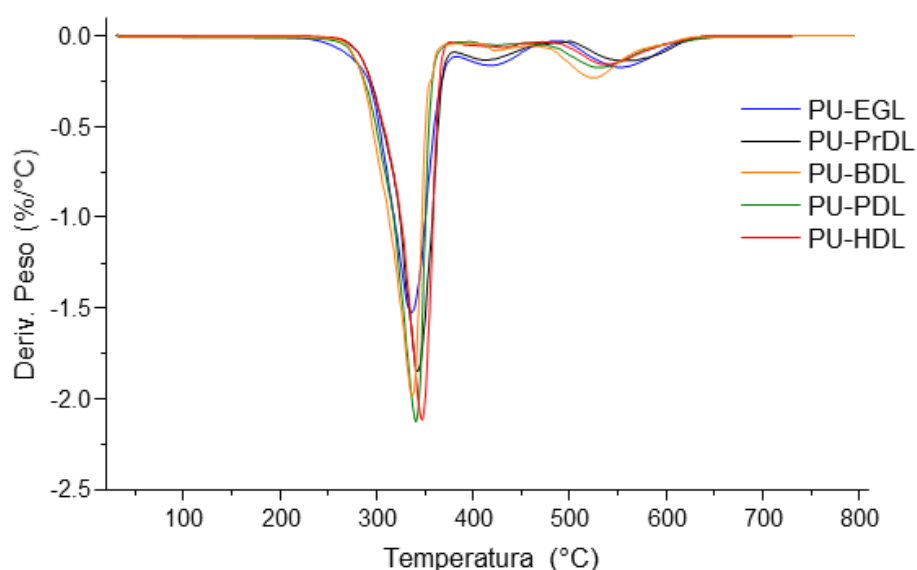


Figura 6.11. Derivada del porcentaje de pérdida de peso en frente a la temperatura de los poliuretanos en función del extendedor de cadena.

Finalmente, la tercera etapa de descomposición térmica, relacionada con la rotura de enlaces covalentes -C-C-, comienza entre los 460 y 500°C dependiendo del material. En este punto, los materiales han perdido gran parte del peso inicial, quedando entre un 13 y 17% del peso inicial.

Alrededor de 630°C los materiales terminan por perder la totalidad de su peso inicial provocado por la descomposición térmica.

En la Tabla 6.5, se muestran los valores obtenidos por TGA para los poliuretanos en función de la cadena extendidora utilizada estudiados en este capítulo.

Tabla 6.5. Valores de temperatura al 5%, 10% y 50% de pérdida de peso, T5%, T10% y T50%, respectivamente y valores de inicio de etapa de descomposición y temperatura de descomposición máxima para cada etapa, Ti y Tmax, para los materiales estudiados.

	PU-EGL	PU-PrDL	PU-BDL	PU-PDL	PU-HDL
T5%	288,35	299,65	292,14	291,83	298,22
T10%	304,32	310,29	301,09	302,94	309,40
T50%	336,53	343,51	333,50	336,53	343,29
Ti1	250,45	277,00	273,15	272,77	275,07
Tmax1	334,2	338,9	336,38	338,9	346,23
Ti2 (% de peso inicial)	379,46 (25%)	384,15 (21%)	391,27(21%)	392,43(18%)	386,24(19%)
Tmax2	417,70	411,74	421,30	424,73	404,27
Ti3 (% de peso inicial)	490,35(13%)	499,34(12%)	463,14(17%)	458,538(16%)	474,43(16%)
Tmax3	551,20	555,69	524,18	530,53	536,76

Se puede observar como en la temperatura de degradación para una pérdida de 5%, 10% y 50% del peso inicial hay diferencias en cuanto a la temperatura de inicio de degradación de cada uno de los materiales.

En función del extendedor de cadena utilizado, en la primera etapa de descomposición, relacionada con el segmento flexible, el inicio de la descomposición de los materiales, T_{i1} comienza alrededor de 275 °C, excepto para el poliuretano basado en etano-1,2-diol que comienza a descomponer a 250 °C debido a una menor miscibilidad de fases que presenta en su morfología, y que hace más vulnerable al segmento flexible frente a la descomposición térmica. Para el resto de materiales, el inicio de degradación en la primera etapa empieza a temperaturas de 277 °C para los poliuretanos basados en PrDL, 273,15 °C para los basados en BDL, 272,77 °C para los basados en PDL, y 275,07 °C para los basados en HDL. Esto indica que para los poliuretanos con menor miscibilidad entre fases es más sencillo degradar los microdominios de segmento flexible cuanto menor es la interacción con el segmento rígido [78, 87].

En la segunda etapa de descomposición, relacionada con el segmento rígido, el porcentaje de peso restante para el poliuretano basado en EGL es de un 25%, superior al resto de los materiales, 21% para el basado en PrDL y en BDL, 18% para el basado en PDL y 19% para el basado en HDL, lo que indica que una mayor miscibilidad entre fases provoca una mayor pérdida de peso en función de la temperatura.

En la tercera etapa de descomposición, relacionada con la rotura de enlaces C-C, en los materiales basados en extendedores de cadena con cadena alifática más corta presentan temperaturas más altas de descomposición, debido a que durante las etapas de degradación anteriores se producen compuestos que pueden llegar a organizarse mejor y dificultar la rotura de enlaces covalentes C-C.

También es notable como la longitud de la cadena extendidora afecta a la pérdida de peso que se produce entre la segunda y la tercera etapa. Mientras que en los materiales basados en EGL o PrDL la pérdida de peso entre la segunda etapa y la tercera es de un 12% y 9% respectivamente, los materiales basados en BDL, PDL o HDL, pierden en esta segunda etapa un 4%, 2% y 3%, respectivamente, debido a la mayor pérdida de peso en la primera etapa, favorecida por la mayor miscibilidad entre fases para los poliuretanos basados en extendedor de cadena de mayor masa molecular.

Como conclusión, en el estudio de análisis termogravimétrico es posible ver algunas diferencias en cuanto al comportamiento de degradación en función de la temperatura de los poliuretanos dependiendo de la masa molecular del extendedor de cadena utilizado. Factores como la miscibilidad entre fases y la longitud de la cadena extendidora utilizada influyen en las diferentes etapas de degradación que presentan los poliuretanos.

6.2.4. Análisis dinámico mecánico

Los resultados de DMA presentan diferencias en el comportamiento viscoelástico de los materiales en función del extendedor de cadena utilizado.

Las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos termoplásticos dependen directamente del grado de miscibilidad que presenten los materiales así como de la naturaleza del segmento rígido y flexible [6, 15, 70, 78, 88–92]. Así pues, como se ha visto anteriormente, los materiales estudiados presentan diferencias tanto en el grado de morfología como en las estructuras de segmento rígido que forman.

Las curvas obtenidas para el módulo de almacenamiento, E' , relacionado con la energía que es capaz de absorber el material, presentan diferencias en función del extendedor de cadena, como se puede apreciar en la Figura 6.12, a pesar de presentar las zonas características para este tipo de materiales, como son la zona vítrea, la zona elastomérica y el punto de fusión, se pueden distinguir algunas diferencias entre los materiales[6, 7, 11, 13, 15, 44, 45, 93].

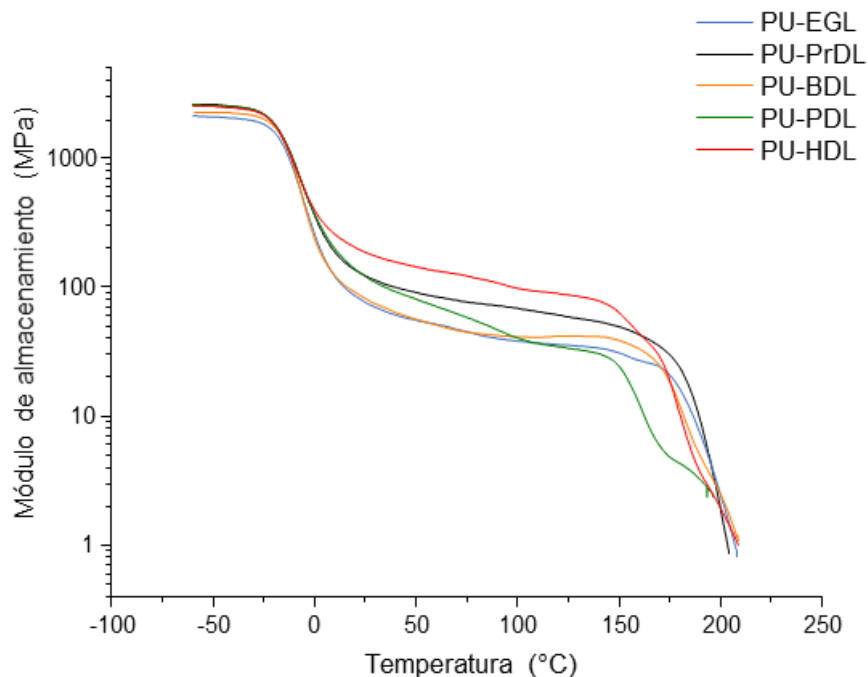


Figura 6.12. Curvas de módulo de almacenamiento, E' , en función del extendedor de cadena utilizado.

En la zona vítrea, los materiales presentan valores similares, las principales diferencias en las curvas de módulo de almacenamiento se encuentran en la zona viscoelástica, donde los materiales se comportan de manera diferente a medida que aumenta la temperatura.

Para los materiales basados en HDL y PrDL los valores de módulo de almacenamiento son más elevados que para el resto a temperaturas superiores a 25°C, esto puede ser debido a que pueden presentar una mayor interacción entre segmento rígido y flexible favorecido por el movimiento entre cadenas debido al aumento de temperatura y al

esfuerzo que se aplica al material durante el ensayo. Esta interacción puede estar beneficiada por que la cadena hidrocarbonada de 6 carbonos del PCD pueda interactuar más fácilmente con los extendedores de cadena de 3 o 6 carbonos.

Las curvas de módulo de almacenamiento obtenidas para los materiales basados en EGL y BDL, extendedores de cadena con cadena alifática par, presentan valores similares a temperaturas por debajo de 100°C mientras que una vez sobrepasada esa temperatura, la zona viscoelástica se hace más inestable para el poliuretano basado en EGL.

Para los materiales basados en PDL, la curva de módulo de almacenamiento presenta un descenso continuado en función de la temperatura, para estos materiales, además de presentar un mayor grado de miscibilidad, la interacción que presentan los segmentos rígidos entre sí no son capaces de mantener un carácter viscoelástico con el aumento de la temperatura.

En la Figura 6.13 están representados los valores de módulo de almacenamiento, E' , a diferentes temperaturas en función del extendedor de cadena utilizado.

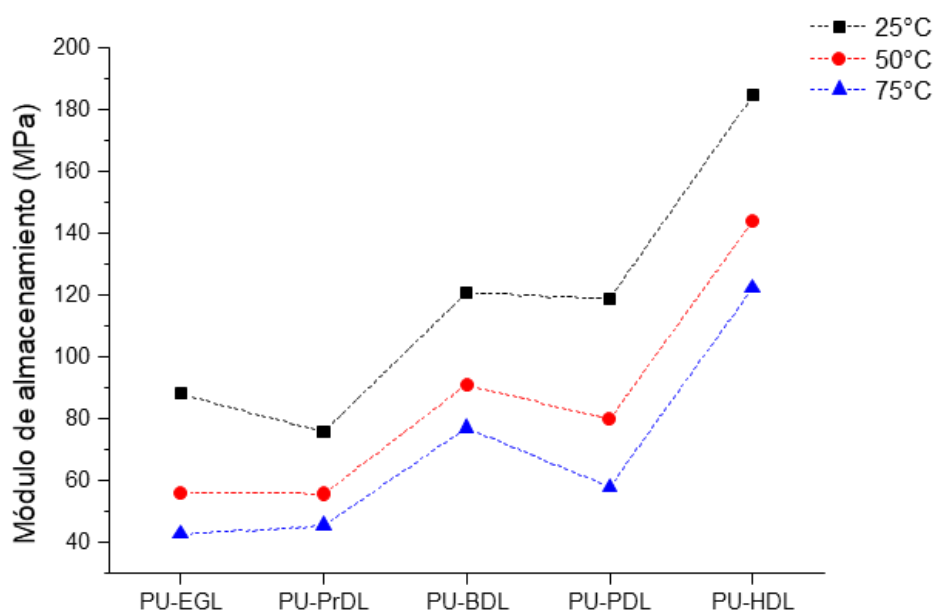


Figura 6.13. Valores de módulo de almacenamiento, E' , en función de la temperatura y del extendedor de cadena utilizado.

En primer lugar se puede apreciar como en todos los casos un aumento de temperatura conlleva una caída de los valores de módulo de almacenamiento, esto supone que el material tiene menos facilidad a almacenar la energía debido al aumento en la movilidad de las cadenas aportado por el aumento de la temperatura.

En cuanto al extendedor de cadena, un aumento en el número de átomos de carbono en la cadena alifática supone un aumento general en los valores de módulo de almacenamiento debido al aumento en la miscibilidad de fases que hace más rígida la interacción entre cadenas. Este aumento en los valores de módulo de almacenamiento

no es constante con el aumento de átomos de carbono en la cadena extendedora y depende de la paridad de las cadenas alifáticas. En este caso, los materiales basados en cadena alifática extendedora por presentar valores de módulo de almacenamiento mayores debido a que las cadenas poliméricas, aunque experimentan valores algo menores de miscibilidad de fases, presentan interacciones más efectivas entre segmentos rígidos de distintas cadenas que provocan un mejor almacenamiento de la energía que se aporta al material[153].

Como se ha visto en los capítulos anteriores, el módulo de pérdidas mide la capacidad que tienen los materiales de dispersar la energía. Como se puede ver en la Figura 6.14, en el caso de los poliuretanos termoplásticos, las curvas de módulo de pérdidas presentan un pico relacionado con la temperatura de transición vítrea que separa el comportamiento vítreo del comportamiento viscoelástico en función de la temperatura.

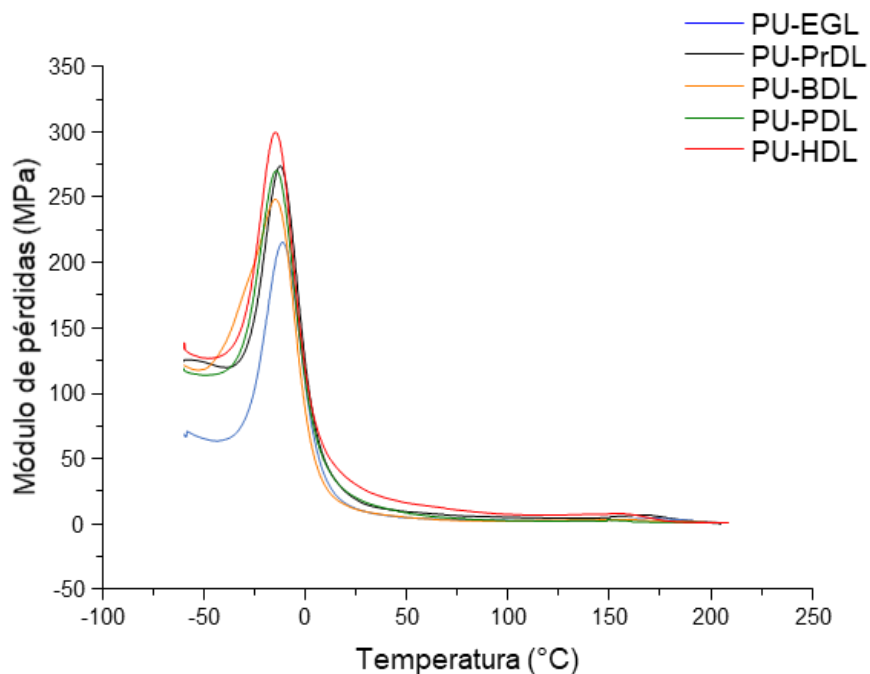


Figura 6.14. Curvas de módulo de pérdidas, E'' , en función de la temperatura y del extendedor de cadena utilizado.

El pico relacionado con esta transición puede ser de mayor o menor amplitud dependiendo de la amorficidad o cristalinidad del material respectivamente. Los valores de anchura del pico en función del extendedor de cadena utilizado está representados en la Figura 6.15, donde se puede apreciar un descenso en la anchura del pico del módulo de pérdidas con el aumento del número de átomos de carbono en la cadena extendedora y con el grado de miscibilidad entre fase rígida y flexible.

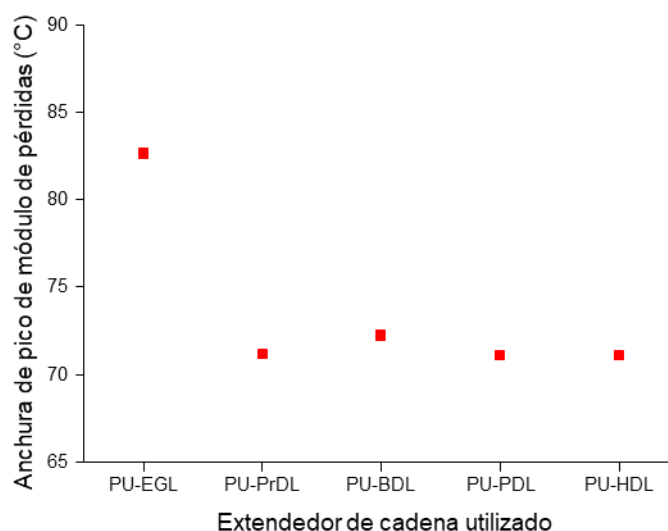


Figura 6.15. Valores de anchura de pico del módulo de pérdidas del extendedor de cadena utilizado.

Esta reducción generalizada en la anchura del pico del módulo de pérdidas indica un aumento del orden de las cadenas de la matriz polimérica debido a la mayor miscibilidad entre fases a medida que aumenta la cadena alifática de la cadena extendidora. La tendencia observada en la Figura 6.15 no es lineal y es muy similar a la observada los valores de miscibilidad obtenidos por DSC y FTIR[153].

En cuanto a las curvas de $\tan \delta$ que resulta del cociente del módulo de pérdidas entre el módulo de almacenamiento, por lo que mide la relación entre la energía que es capaz de almacenar y dispersar un material. Las curvas de $\tan \delta$ de los materiales en función de la temperatura están representados en la Figura 6.16 donde se puede apreciar el pico característico para estos materiales cuyo valor máximo está relacionado con la temperatura de transición vítrea[198].

Este pico, situado para los materiales tratados en ese capítulo entre -25°C y 25°C aproximadamente, también representa la mayor o menor rigidez en función de la altura y amplitud obtenidas. Cuanto menor altura de pico experimente la curva de $\tan \delta$ más rígido será el material, ya que la capacidad de almacenar energía será mayor que la energía que disipe según el cociente E''/E' y cuanto más altura tenga el pico representará una mayor capacidad para disipar la energía que para almacenarla, por lo que el material perderá rigidez[35, 73, 78, 94].

Según las curvas obtenidas y representadas en la Figura 6.16, se puede apreciar en los picos de $\tan \delta$ como a medida que aumenta la cadena alifática en la cadena extendidora disminuye la altura del pico por lo que aumenta el grado de rigidez del material, es decir los materiales tienen más facilidad para almacenar energía que para disiparla.

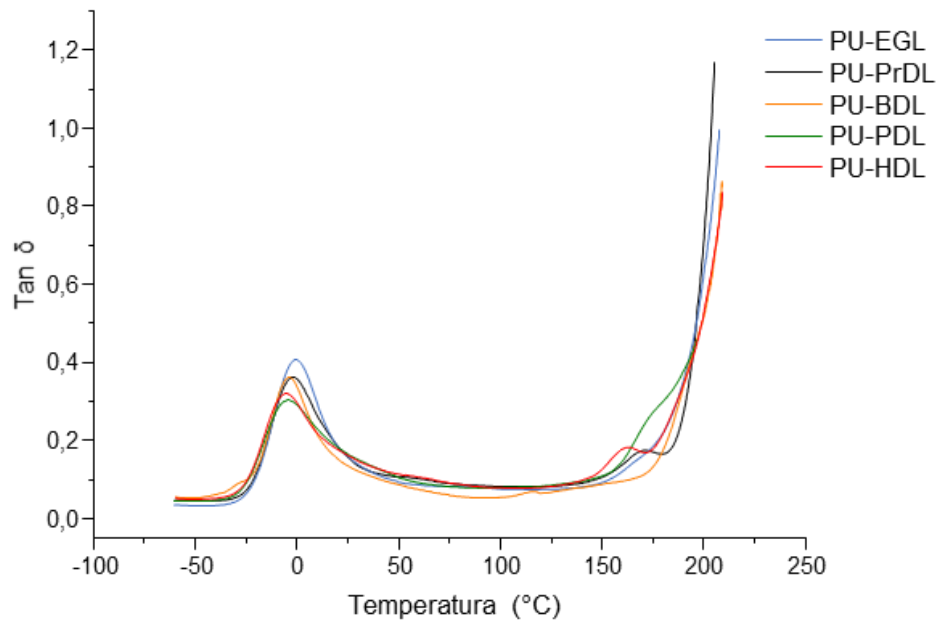


Figura 6.16. Curvas de $\tan \delta$ en función de la temperatura y del extendedor de cadena utilizado.

Según las curvas obtenidas y representadas en la Figura 6.16, se puede apreciar en los picos de $\tan \delta$ como a medida que aumenta la cadena alifática en la cadena extendidora disminuye la altura del pico por lo que aumenta el grado de rigidez del material, es decir los materiales tienen más facilidad para almacenar energía que para disiparla.

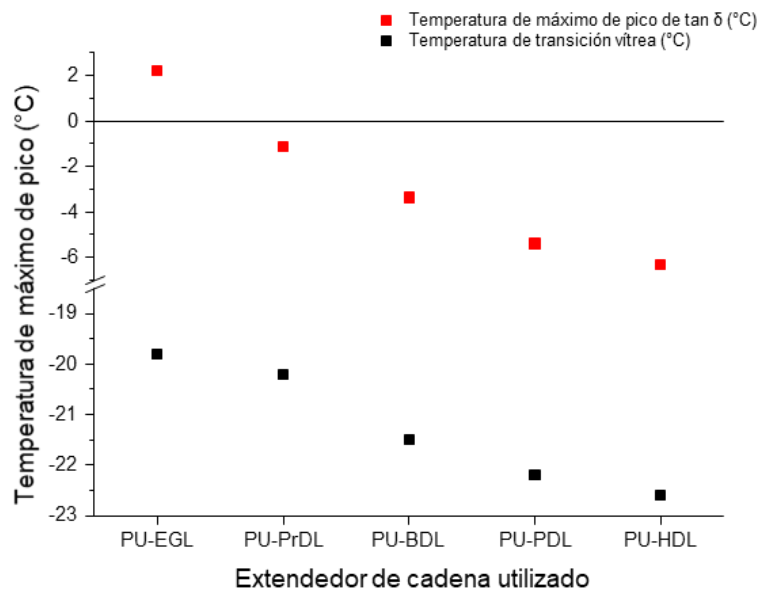


Figura 6.17. Comparación entre las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC (puntos negros) y DMA (puntos rojos), para cada uno de los materiales.

El valor máximo del pico de $\tan \delta$, relacionado con la temperatura de transición vítrea, sigue la misma tendencia que los valores obtenidos por DSC como se puede apreciar en

la Figura 6.17, aunque en este caso las temperaturas se sitúan aproximadamente 20°C por debajo de las obtenidas por DSC ya que la fuerza oscilatoria que se le aplica al material facilita el cambio entre la fase vítrea y la fase viscoelástica.

En conclusión, con los datos obtenidos por DMA, se pueden apreciar diferencias entre los materiales basados en diferentes extendedores de cadena. Los valores de las curvas de módulo de almacenamiento para cada material indican un aumento en la capacidad para almacenar energía a medida que aumenta tanto la cadena alifática de la cadena extendedora como la miscibilidad entre fase rígida y flexible de cada material.

Mediante las curvas del módulo de pérdidas se ha estudiado la anchura de pico relacionada con el cambio de comportamiento de material, la cual disminuye a medida que aumentamos la cadena alifática en la cadena extendedora. Esta disminución de la anchura de pico en el módulo de pérdidas da una idea de la miscibilidad entre fase rígida y flexible y es comparable a los valores de miscibilidad obtenidos por DSC y FTIR.

Los valores obtenidos por las curvas de $\tan \delta$, relacionados con la temperatura de transición vítrea concuerdan con la tendencia de los valores de T_g obtenidos por DSC.

6.2.5. Propiedades mecánicas

Como en los capítulos anteriores, en este apartado se van a estudiar las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, al rasgado, a la abrasión, el “compression set” y la dureza en función del extendedor de cadena utilizado.

La naturaleza química del segmento rígido tiene una importante influencia en las propiedades mecánicas y, por tanto, el estudio del extendedor de cadena que se utilice en la síntesis de este tipo de materiales es también importante a la hora de entender las propiedades finales del material. En este caso, se ha estudiado la influencia que tiene en las propiedades mecánicas la utilización de extendedores de cadena lineales con diferentes diferente número de grupos $-CH_2-$ en la cadena alifática, lo que puede provocar alteraciones en cuanto a las prestaciones del material.

Esto puede resultar muy importante a la hora de elegir un extendedor de cadena u otro para alcanzar unas propiedades idóneas según la aplicación a la que vaya destinada el poliuretano.

6.2.5.1. Propiedades mecánicas de tracción

Las curvas de esfuerzo de tracción/deformación miden el esfuerzo que puede soportar un material en función de la deformación que dicho esfuerzo provoca, lo cual es una medida muy importante a la hora de conocer las prestaciones que posee un material y saber si es adecuado para cualquier aplicación que requiera la capacidad de soportar cualquier esfuerzo mecánico. En la Figura 6.18 se muestran las curvas representativas de las medidas que se han llevado a cabo para cada material. Todos los materiales, a excepción del basado en etano-1,2-diol presentan el mismo comportamiento en los ensayos de tracción realizados, lo que se puede relacionar con la miscibilidad de fases, que mediante por DSC y FTIR se ha comprobado que presentaban valores similares. Para el material basado en etano-1,2-diol, PU-EGL, los valores de miscibilidad son significativamente menores respecto al resto de materiales estudiados, lo que refleja en los resultados de tracción/deformación un comportamiento diferente[4, 14].

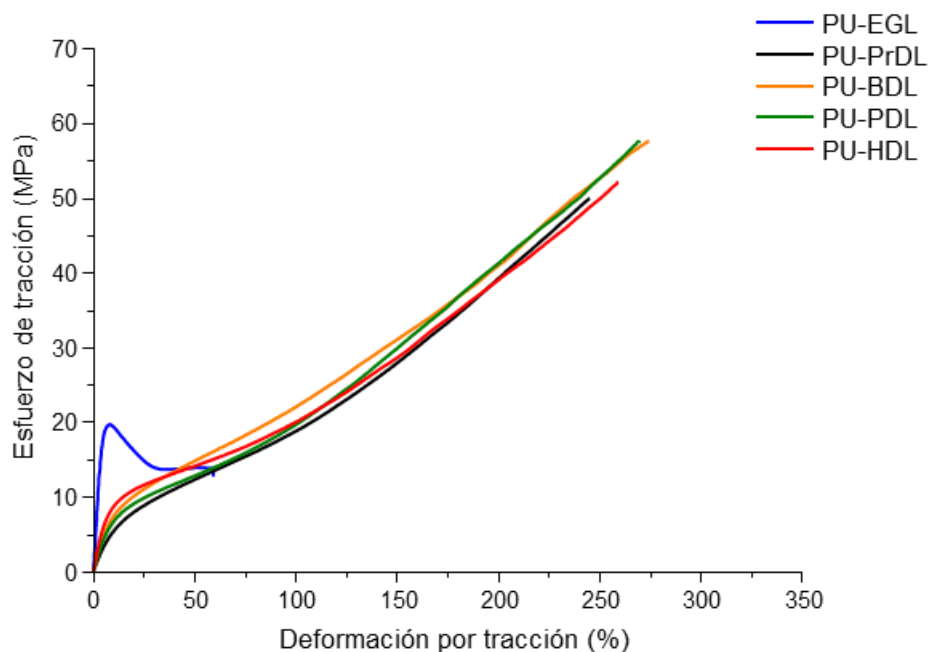


Figura 6.18. Curvas de esfuerzo de tracción/deformación para los PU basados en distintos extendedores de cadena.

El material PU-EGL presenta un comportamiento elastomérico nulo ya que ofrece valores de deformación a rotura bajos mientras que a bajas deformaciones muestra altos valores de esfuerzo de tracción. Esto es debido a que el segmento rígido que se forma tiene los grupos uretano muy juntos unos de otros, esto permite ofrecer una gran resistencia inicial a la tracción hasta que el material alcanza el punto de fluencia, por lo que exhibe un mayor módulo elástico respecto al resto de materiales y, debido a los bajos valores de miscibilidad tiene un bajo comportamiento dúctil.

Tabla 6.6. Valores de tracción al 100% y al 200% de deformación, y de tracción y deformación a rotura en función del extendedor de cadena utilizado.

	Tracción al 100% MPa	Tracción al 200% MPa	Tracción de rotura MPa	Deformación de rotura %
PU-EGL	-	-	20,1±0,9	70±5
PU-PrDL	18,8±0,4	39,3±0,7	51±3	250±20
PU-BDL	19,5±0,2	40,7±0,2	54±1	254±3
PU-PDL	19,8±0,2	40,6±0,3	58±2	272±6
PU-HDL	19,5±0,8	38±1	55±4	270±30

Como se puede ver en la Tabla 6.6 así como en la Figura 6.19, los valores que presentan los materiales basados en los diferentes extendedores de cadena son del mismo orden de magnitud a diferencia del basado en EGL. Tanto los valores de tracción al 100% como al 200% presentan valores muy similares, de alrededor de 20 MPa y 40 MPa, respectivamente, por lo que el aumento de grupos -CH₂- en la cadena extendidora no tiene influencia en los valores. Los resultados tanto de tracción como de deformación a rotura sí que reflejan alguna diferencia en función del extendedor de cadena utilizado. Ambos parámetros aumentan, aunque de manera ligera, utilizando cadenas extendedoras cada vez más largas, por lo que un aumento de la longitud del extendedor

de cadena, como de la miscibilidad entre fases en esta serie de materiales aumenta las prestaciones frente a la tracción[155].

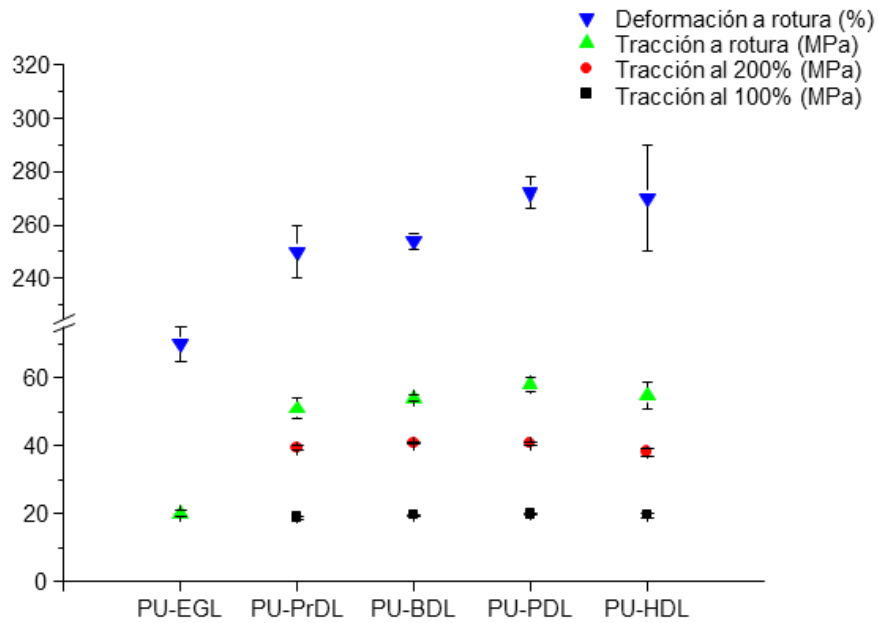


Figura 6.19. Valores de tracción al 100% y al 200% de deformación, y de tracción y deformación a rotura en función del extendedor de cadena utilizado.

6.2.5.2. Propiedades mecánicas de rasgado

Otra propiedad mecánica importante es el rasgado, que mide la resistencia que tiene un material a generar una grieta y propagarla hasta su rotura mediante una fuerza externa. El rasgado que sufren este tipo de materiales consta de dos fenómenos, el primero es la formación de la grieta, donde la naturaleza del segmento rígido tiene gran importancia ya que de él depende de manera importante la resistencia que pueda ofrecer a la formación de la grieta de rotura que provoque una fuerza en el material. El segundo fenómeno que tiene lugar es la propagación de la grieta, donde tanto el segmento flexible como la miscibilidad entre fases tienen influencia a la hora de propagar la grieta de manera más o menos brusca.

Los resultados de rasgado se muestran en la Tabla 6.7, donde se puede apreciar un aumento en la resistencia que ofrecen los materiales en función del extendedor de cadena utilizado.

Tabla 6.7. Valores de resistencia al rasgado en función del extendedor de cadena utilizado.

	Rasgado (N/mm)
PU-EGL	76±2
PU-PrDL	70±3
PU-BDL	98±5
PU-PDL	95±5
PU-HDL	103±4

Este aumento en los valores de rasgado no es lineal, como puede apreciarse en la Figura 6.20, donde para los extendedores de cadena de cadena alifática par los valores son algo más altos que para los materiales con extendedor de cadena impar. Este hecho puede ser debido al mejor acoplamiento que presentan los segmentos rígidos con extendedores de cadena par frente a los de cadena impar, ya que a excepción del material EGL, los valores de miscibilidad son similares.

Así pues, tanto PU-PrDL como PU-PDL muestran valores más bajos que PU-EGL y PU-BDL o PU-HDL respectivamente, ya que, para estos materiales, la facilidad de formar la grieta inicial del ensayo es mayor.

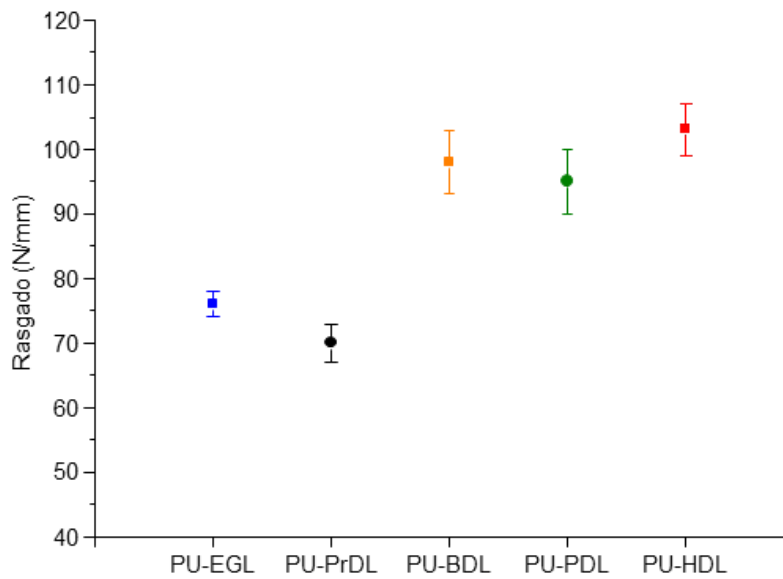


Figura 6.20. Valores de resistencia al rasgado en función del extendedor de cadena utilizado.

6.2.5.3. Dureza

Los resultados de las medidas de dureza en Shore A y D se muestran en la Tabla 6.8. En ellos se aprecian unas durezas para los materiales estudiados de entre 97 y 93 Shore A y de entre 50 y 46 para Shore D.

Tabla 6.8. Valores de dureza Shore A y Shore D obtenidos en función del extendedor de cadena utilizado.

	Dureza	
	Shore A	Shore D
PU-EGL	92±1	45,9±0,3
PU-PrDL	93,2±0,3	46±1
PU-BDL	94,1±0,3	46,9±0,3
PU-PDL	95,2±0,3	48±1
PU-HDL	96,5±0,1	50±1

La tendencia que siguen los valores de dureza obtenidos obedece a un aumento, tanto en Shore A como en Shore D, a medida que se utilizan extendedores de cadena con cadenas alifáticas cada vez más largas como se puede apreciar en la Figura 6.21.

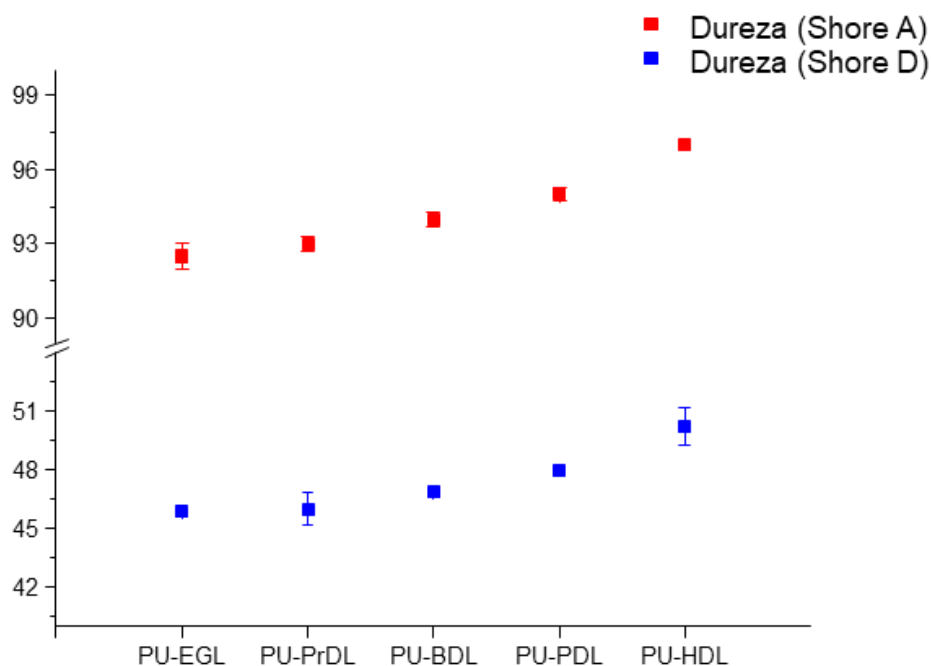


Figura 6.21. Valores de dureza en función del extendedor de cadena utilizado.

Los valores de dureza en este tipo de materiales dependen tanto de la miscibilidad entre fases como de la naturaleza del segmento rígido. Como se ha visto, la miscibilidad aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena extendidora y, aunque el aumento de la miscibilidad es algo mayor para los extendedores de cadena alifática impar, los segmentos rígidos formados por extendedores de cadena par forman segmentos rígidos mejor acoplados por lo que ayudan a aumentar la dureza de los materiales.

6.2.5.4. "Compression set"

El "compression set" mide la capacidad de un material para recuperar la forma inicial después de ser sometido a un esfuerzo constante que implica un cambio en las dimensiones iniciales. Esta medida es muy importante en materiales cuya aplicación supone estar sometido a un esfuerzo constante como puede ser por ejemplo el empleo en juntas de unión, las cuales deben ser efectivas durante un largo espacio de tiempo sin ser sustituidas. Estas medidas dependerán de manera muy importante de la naturaleza del material, así como del procesado que se haya utilizado en la síntesis como, también, de las condiciones en las que el material se someta.

Como se ha visto en el capítulo anterior, dependiendo del isocianato utilizado, los poliuretanos pueden presentar propiedades de compresión diferentes debido al cambio en la naturaleza del segmento rígido. Así pues, el cambio en las propiedades del

extendedor de cadena también tiene influencia en las características del segmento rígido y, por tanto, en las propiedades de compresión del material.

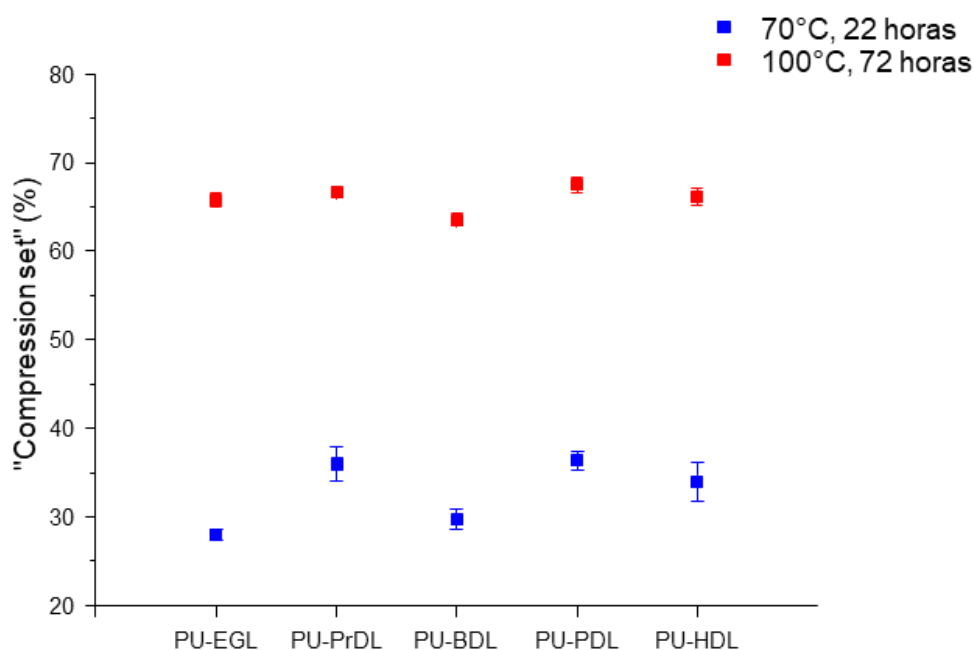


Figura 6.22. Valores de "compression set" en función del extendedor de cadena utilizado.

Observando los valores obtenidos y representados en la Figura 6.22, utilizando las condiciones de 70°C durante 22 horas los resultados de "compression set" obtenidos se encuentran en un intervalo entre 25 y 40 % para todos los materiales. La tendencia que se observa es a disminuir la capacidad de los materiales a medida que aumenta la cadena alifática de la cadena extendedora, por lo que los valores de "compression set" son sensiblemente mayores para materiales con mayor número de grupos $-CH_2-$ en el segmento rígido.

Así pues, la tendencia no es lineal debido a que hay diferencias en función de la paridad de la cadena extendedora utilizada. Para los materiales basados en extendedores de cadena con cadena alifática impar como PU-PrDL y PU-PDL presentan valores de "compression set" mayores respecto a los materiales con extendedores de cadena para como EGL, BDL o HDL. Estas dos tendencias observadas se pueden explicar mediante el aumento en la distancia entre los grupos isocianato a medida que aumentamos los grupos $-CH_2-$ en la cadena extendedora, que provoca una disminución en la interacción entre segmentos rígido, y mediante la interacción más simétrica y efectiva para los segmentos rígidos con cadena extendedora par[155].

En cuanto a los ensayos realizados a 100°C durante 72 h presentan valores de "compression set" mayores, lo que indica una menor capacidad de los materiales a mantener las dimensiones iniciales después del esfuerzo a mayor temperatura. En este caso los valores obtenidos están entre 60 y 70 % y son bastante similares en función del extendedor de cadena utilizado, aunque para el material basado en butano-1,4-diol los valores son sensiblemente más bajos respecto al resto de los poliuretanos.

6.2.5.5. Resistencia a la abrasión

Como se ha visto en el capítulo anterior, la resistencia a la abrasión mide la capacidad que tienen un material a resistir el desgaste superficial frente a una fricción constante con otro material de igual o mayor dureza. Para medir la resistencia a la abrasión se evalúa la pérdida de masa o volumen que experimenta el material más blando, por lo que cuando el material pierda menos peso o volumen respecto al inicial, experimentará más resistencia a la abrasión. Es una medida que puede ser crítica si la aplicación del material que se mide está dedicada a soportar un desgaste continuo sobre otro material en largos periodos de tiempo, como pueden ser cintas de transporte, ruedas o rodamientos.

En la bibliografía están descritos diferentes mecanismos para explicar la abrasión que se puede manifestar sobre los materiales, como pueden ser el micro arado, la generación de micro cortes o el micro cracking y la resistencia que puede ofrecer un material a la abrasión se ha relacionado por diversos autores con diferentes propiedades de la muestra, como pueden ser la dureza, el contenido de segmento rígido, el proceso de curado o la miscibilidad de fases, propiedades que están relacionadas con la cohesión que tenga el material y que depende en este caso de la energía de interacción que exista entre las distintas cadenas de polímero[40, 91, 96-104, 106].

En la Tabla 6. se muestran los valores de resistencia a la abrasión obtenidos mediante la pérdida de volumen para los materiales estudiados en función del extendedor de cadena utilizado.

Tabla 6.9. Valores de resistencia a la dureza por pérdida de volumen de los materiales estudiados en función del extendedor de cadena.

Volúmen de pérdida (mm³)	
PU-EGL	50,8
PU-PrDL	33,49
PU-BDL	33,4
PU-PDL	53,4
PU-HDL	64,7

Observando los valores de la Tabla 5.9 se observa una pérdida de resistencia a la abrasión a medida que aumenta la longitud del extendedor de cadena ya que los valores de volumen de pérdida de los materiales se hacen cada vez mayor, los cuales se encuentran entre 33 mm³ para PU-EGL y 65 mm³ para PU-HDL.

Aunque tanto la dureza como la miscibilidad de fases aumenta con el aumento de longitud en la cadena extendidora los valores de resistencia a la abrasión disminuyen debido a la menor rigidez del segmento rígido provocado por tener los enlaces por puentes de hidrógeno, los de mayor energía entre las cadenas, cada vez más alejados, lo que produce una pérdida de rigidez entre cadenas[155].

Así pues, con los valores obtenidos, se puede decir que, para materiales con miscibilidad de fases similar, como es el caso de la serie PU-PrDL, PU-BDL, PU-PDL y PU-HDL, la propiedad predominante a la hora de explicar la resistencia a la abrasión es la energía

de interacción que experimenta el segmento rígido dentro de la matriz polimérica. En la Figura 6.23 están representados los valores de resistencia a la abrasión en función del extendedor de cadena donde se aprecia la tendencia a aumentar la pérdida de volumen a medida que se aumenta la longitud de cadena extendidora.

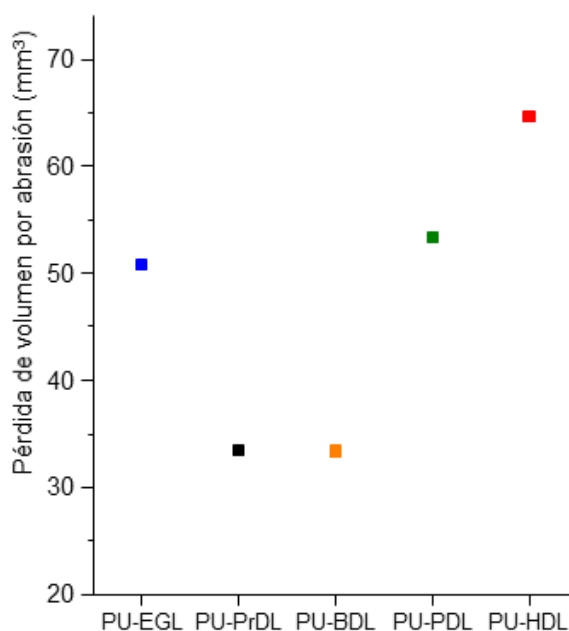


Figura 6.23. Valores de resistencia a la abrasión por pérdida de volumen en función del extendedor de cadena utilizado.

En el caso de EGL, cabría esperar valores de pérdida de volumen por abrasión menores debido a que experimenta una energía de interacción menor en el segmento rígido, pero en este caso, los valores de miscibilidad de fases son menores que para el resto de los materiales, lo que puede explicar esta pérdida de prestaciones en cuanto a la resistencia a la abrasión respecto a materiales con similar longitud de cadena como puede ser el PrDL.

En conclusión, los materiales con similar miscibilidad de fases como PU-PrDL, PU-BDL, PU-PDL o PU-HDL, experimentan valores de resistencia a la abrasión menores a medida que aumenta la longitud de cadena extendidora debido a una menor energía de interacción en el segmento rígido. La tendencia no se cumple en este caso para PU-EGL, que aunque una rigidez mayor en el segmento rígido por la cercanía entre los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos uretano, los valores de miscibilidad entre fases son algo menores respecto al resto de materiales estudiados, por lo que presenta valores de resistencia a la abrasión menores que lo que cabría esperar.

6.3. Conclusiones

En este Capítulo 6 se ha estudiado la influencia de diferentes extendedores de cadena en la estructura y las propiedades de los poliuretanos termoplásticos.

Los extendedores de cadena que se han utilizado han sido polioles bifuncionales lineales alifáticos (EGL, PrDL, BDL, PDL y HDL) de diferente peso molecular mientras que el segmento flexible y el diisocianato ha sido el mismo para cada material, UH200, y MDI, respectivamente.

Atendiendo a los resultados obtenidos por DSC, los valores de T_g y T_f disminuyen a medida que aumenta la longitud de la cadena alifática del extendedor de cadena. Estos datos, además de los obtenidos para la temperatura de transición vítrea del segmento rígido, $T_{g,H}$, implican un aumento de miscibilidad de fases a medida que el peso molecular del extendedor de cadena es mayor. Este aumento de miscibilidad, sin embargo, no es lineal debido a la paridad de los extendedores de cadena utilizados que experimentan diferentes modos de interacción entre cadenas de segmento rígido.

Esta tendencia en la miscibilidad de fases obtenida por DSC está también presente mediante los resultados obtenidos por FTIR y DMA, que siguen el siguiente orden en miscibilidad de fases:



En cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos por DSC, FTIR y DMA pueden explicar el comportamiento en los ensayos de tracción, rasgado, dureza, abrasión y “compression set”.

Los comportamientos que experimentan los materiales en los ensayos mecánicos de tracción, rasgado, dureza, abrasión y “compression set”, así como los valores de miscibilidad obtenidos pueden interpretarse también atendiendo a las estructuras que forman los diferentes segmentos rígidos. En la Figura 6.24 se pueden observar las cadenas de segmento rígido formadas por los diferentes extendedores de cadena, obtenidas mediante el programa Chem3D, donde se han simulado las distintas cadenas. Se pueden apreciar los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos uretano de las distintas cadenas donde los átomos están representados por colores, rojo para el oxígeno, azul para el nitrógeno y gris para el carbono.

La simetría que presentan todas las estructuras depende directamente del extendedor de cadena utilizado. En todas ellas se puede observar una estructura en forma de zig-zag provocada por el diisocianato utilizado, MDI en todos los casos.

También se puede apreciar una mayor distancia entre grupos uretano a medida que la cadena extendidora aumenta en número de carbonos y la distinta conformación en la dirección de los enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos uretano de distintas cadenas, donde las cadenas de segmento rígido basadas en extendedores de cadena alifática par presentan una conformación alternada, mientras que los basados en cadena alifática impar presentan una conformación eclipsada.

Estos factores afectan a la interacción entre los microdominios de segmento rígido por lo que aquellas estructuras de segmento rígido en que esté favorecida la interacción

entre distintas cadenas experimentarán una mayor segregación de fases y viceversa, lo que tendrá repercusión en las propiedades finales de los poliuretanos[6, 7, 15-20].

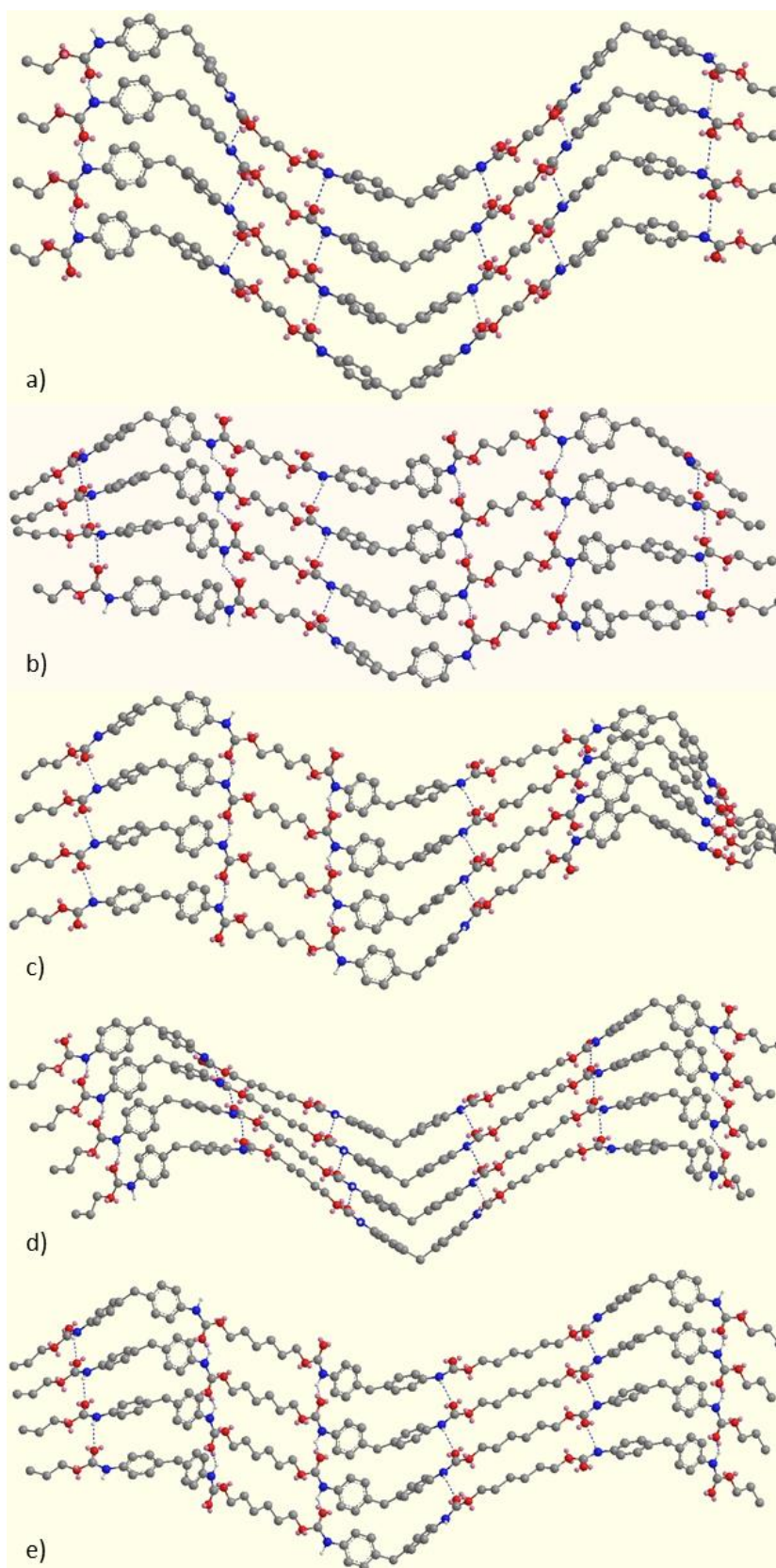


Figura 6.24. Estructuras moleculares de los segmentos rígidos presentes en los materiales que se estudian en este capítulo. a) MDI- EGL, b) MDI-PrDL, c) MDI-BDL, d) MDI-PDL, e) MDI-HDL.

6.4. Bibliografía

- (1) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review. *RSC Advances* **2016**, *6* (115), 114453–114482.
- (2) Beck, R. A.; Truss, R. W. Effect of Chemical Structure on the Wear Behaviour of Polyurethane-Urea Elastomers. *Wear* **1998**, *218* (2), 145–152.
- (3) Terban, M. W.; Dabbous, R.; Debellis, A. D.; Pöselt, E.; Billinge, S. J. L. Structures of Hard Phases in Thermoplastic Polyurethanes. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7350–7358.
- (4) Echart, A. S. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea towards Eco-Friendly Materials by Cellulose Nanocrystals and Plant Extracts Incorporat Ion. *Doctoral dissertation, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko* **2017**.
- (5) Sykes, P. A. Structure-Property Relationships of Chain-Extended Thermoplastic Polyurethane Elastomers, *Doctoral dissertation, Loughborough University* **1999**.
- (6) 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. *Polymer Journal* **1999**, *31* (7), 563–568.
- (7) Kendagannaswamy, B. K.; Siddaramaiah. Chain-Extended Polyurethanes - Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84* (2), 359-369.
- (8) Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P. A. Thermoplastic Biodegradable Polyurethanes: The Effect of Chain Extender Structure on Properties and in-Vitro Degradation. *Biomaterials* **2007**, *28* (36), 5407–5417.
- (9) Tan, C.; Tirri, T.; Wilen, C.-E. Investigation on the Influence of Chain Extenders on the Performance of One-Component Moisture-Curable Polyurethane Adhesives. *Polymers* **2017**, *9* (12), 184.
- (10) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Morphology of Polyurethanes Based on the Chain Extender Ethylene Glycol and Aromatic Flexible Diisocyanates, as Revealed by Scanning Electron Microscopy. *Revue Roumaine de Chimie* **2008**, *53* (9), 821–825.
- (11) Skarja, G. A.; Woodhouse, K. A. Synthesis and Characterization of Degradable Polyurethane Elastomers Containing an Amino Acid-Based Chain Extender. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1998**, *9* (3), 271–295.
- (12) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Influence of the Type of Chain Extender and Urethane Group Content on the Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers with Flexible Hard Segments. *High Performance Polymers* **2011**, *23* (4), 308–313.

- (13) Chao, B. H.; Tian, N. Progress in Chain Extender Evaluation for Polyurethanes Derived from Polybutadiene Resins. *Cray Valley USA, LLC Exton, Pennsylvania USA, PA 1998*, 19341.
- (14) Tsiotas, A. A. The Role of the Chain Extender on the Phase Behaviour and Morphology of High Hard Block Content Thermoplastic Polyurethanes: Thermodynamics – Structures – Properties. *The University of Manchester (United Kingdom)* **2012**, 258.
- (15) Puszka, A.; Kultys, A. New Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanate: Synthesis and Characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, *128* (1), 407–416.
- (16) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and Aliphatic-Aromatic Chain Extenders. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (9), 2629–2643.
- (17) Kultys, A.; Rogulska, M.; Głuchowska, H. The Effect of Soft-Segment Structure on the Properties of Novel Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on an Unconventional Chain Extender. *Polymer International* **2011**, *60* (4), 652–659.
- (18) Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Effects of Hard-Segment Flexibility. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 612–622.
- (19) Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas. *Macromolecules* **1983**, *16* (5), 775–786.
- (20) Tsai, Y.-M.; Yu, T.-L.; Tseng, Y.-H. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane. *Polymer International* **1998**, *47* (4), 445–450.
- (21) Nozaki, S.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Yoshinaga, K.; Kojio, K.; Takahara, A. Effect of Chain Architecture of Polyol with Secondary Hydroxyl Group on Aggregation Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer. *Polymer* **2017**, *116*, 423–428.
- (22) Pielichowski, K.; Pielichowski, J.; Prociak, A. Chlorinated Polyurethanes Based on 2,4-Toluenediisocyanate: Thermal Analysis and Flammability Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *67* (8), 1465-1471.
- (23) Cipriani, E.; Zanetti, M.; Brunella, V.; Costa, L.; Bracco, P. Thermoplastic Polyurethanes with Polycarbonate Soft Phase: Effect of Thermal Treatment on Phase Morphology. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (9), 1794-1800.
- (24) Wu, Q.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (2), 558–564.
- (25) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Fernandez D’Arlas, B.; Arbelaiz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microstructure and Properties of Polyurethanes Derived from Castor Oil. In *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95* (11), 2175-2184.

- (26) Kojio, K.; Furukawa, M.; Nonaka, Y.; Nakamura, S. Control of Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers by Restriction of Crystallization of Soft Segment. *Materials* **2010**, *3* (12), 5097–5110.
- (27) Leung, L. M.; Koberstein, J. T. DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 706–713.
- (28) Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (1), 167–174.
- (29) Rueda-Larraz, L.; d’Arlas, B. F.; Tercjak, A.; Ribes, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Synthesis and Microstructure-Mechanical Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a PCL-PTHF-PCL Block Copolymer as Soft Segment. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (7), 2096–2109.
- (30) Rychlý, J.; Lattuati-Derieux, A.; Lavédrine, B.; Matisová-Rychlá, L.; Malíková, M.; Csomorová, K.; Janigová, I. Assessing the Progress of Degradation in Polyurethanes by Chemiluminescence and Thermal Analysis. II. Flexible Polyether- and Polyester-Type Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (4), 462–469.
- (31) Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules* **1985**, *18* (1), 32–44.
- (32) Chen, K. S.; Yu, T. L.; Tseng, Y. H. Effect of Polyester Zigzag Structure on the Phase Segregation of Polyester-Based Polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (13), 2095–2104.
- (33) Oprea, S. Effect of Composition and Hard-Segment Content on Thermo-Mechanical Properties of Cross-Linked Polyurethane Copolymers. *High Performance Polymers* **2009**, *21* (3), 353–370.
- (34) Yingjie, L.; Gao, T.; Liu, J.; Linliu, K.; Deeper, C. R.; Chu, B. Multiphase Structure of a Segmented Polyurethane: Effects of Temperature and Annealing. *Macromolecules* **1992**, *25* (26), 7365–7372.
- (35) 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. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48* (2), 297–306.
- (36) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Saralegui, A.; Martín, M. D.; Fernández-d’Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Effect of Diisocyanate Structure on the Properties and Microstructure of Polyurethanes Based on Polyols Derived from Renewable Resources. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122* (6), 3677–3685.
- (37) Frick, A.; Rochman, A. Characterization of TPU-Elastomers by Thermal Analysis (DSC). *Polymer Testing* **2004**, *23* (4), 413–417.

- (38) Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkościelny, W. Studies on Thermoplastic Polyurethanes Based on New Diphenylethane-Derivative Diols. II. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal* **2007**, *43* (4), 1402–1414.
- (39) Wang, L. F.; Su, K. S.; Wang, E. C.; Chen, J. S. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Containing Aromatic Diol Chain Extenders. *J Appl Polym Sci* **1997**, *64*, 539–546.
- (40) He, Y.; Xie, D.; Zhang, X. The Structure, Microphase-Separated Morphology, and Property of Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (21), 7339–7352.
- (41) Blackwell, J.; Nagarajan, M. R.; Hoitink, T. B. Structure of Polyurethane Elastomers: Effect of Chain Extender Length on the Structure of MDI/Diol Hard Segments. *Polymer* **1982**, *23* (7), 950-956.
- (42) Zhu, R.; Wang, X.; Yang, J.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Hou, Y.; Lin, F.; Li, Y. Influence of Hard Segments on the Thermal, Phase-Separated Morphology, Mechanical, and Biological Properties of Polycarbonate Urethanes. *Applied Sciences* **2017**, *7* (3), 306.
- (43) Xu, W.; Zhang, R.; Liu, W.; Zhu, J.; Dong, X.; Guo, H.; Hu, G. H. A Multiscale Investigation on the Mechanism of Shape Recovery for IPDI to PPDI Hard Segment Substitution in Polyurethane. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5931–5944.
- (44) Chen, T. K.; Chui, J. Y.; Shieh, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. *Macromolecules* **1997**, *30* (17), 5068–5074.
- (45) Yildirim, E.; Yurtsever, M. The Role of Diisocyanate and Soft Segment on the Intersegmental Interactions in Urethane and Urea Based Segmented Copolymers: A DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1035* (May), 28–38.
- (46) Stribeck, A.; Pösel, E.; Eling, B.; Jokari-Sheshdeh, F.; Hoell, A. Thermoplastic Polyurethanes with Varying Hard-Segment Components. Mechanical Performance and a Filler-Crosslink Conversion of Hard Domains as Monitored by SAXS. *European Polymer Journal* **2017**, *94* (June), 340–353.
- (47) He, J. Y.; Tan, H. M. Morphology and Properties of Thermoplastic Polyester Polyurethane Elastomer for Propellants. *Yuhang Xuebao/Journal of Astronautics* **2005**, *26* (1), 86–89.
- (48) Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, a S. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering* **2007**, *47*, 21–25.
- (49) Prabhakar, A.; Chattopadhyay, D. K.; Jagadeesh, B.; Raju, K. V. S. N. Structural Investigations of Polypropylene Glycol (PPG) and Isophorone Diisocyanate (IPDI)-Based Polyurethane Prepolymer by 1D and 2D NMR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (6), 1196–1209.

- (50) Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J.; Painter, P. C. Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 1. FTIR Studies of Urethane-Ether Blends. *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 59–65.
- (51) Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; Wilkes, G. L. FTIR Investigation of the Influence of Diisocyanate Symmetry on the Morphology Development in Model Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (11), 4105–4114.
- (52) Špírková, M.; Serkis, M.; Poręba, R.; MacHová, L.; Hodan, J.; Kredatusová, J.; Kubies, D.; Zhigunov, A. Experimental Study of the Simulated Process of Degradation of Polycarbonate- and d,l-Lactide-Based Polyurethane Elastomers under Conditions Mimicking the Physiological Environment. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *125*, 115–128.
- (53) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2009**, *34* (10), 1068–1133.
- (54) Govorcin Bajšić, E.; Rek, V.; Sendijarević, A.; Sendijarević, V.; Frish, K. C. The Effect of Different Molecular Weight of Soft Segments in Polyurethanes on Photooxidative Stability. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *52* (3), 223–233.
- (55) Choi, T.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Influence of Soft Segment Composition on Phase-Separated Microstructure of Polydimethylsiloxane-Based Segmented Polyurethane Copolymers. *Polymer* **2009**, *50* (10), 2320–2327.
- (56) Yang, X. F.; Vang, C.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P.; Croll, S. G.; Rohlik, S. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74* (2), 341–351.
- (57) Zhang, Y.; Fan, B.; Zhang, P.; Leng, Y.; Zhu, M.; Wu, Q. Thermoplastic Starches Modified with Polyurethane Microparticles: The Effects of Isocyanate Types in Polyurethane. *Starch/Stärke* **2011**, *63* (11), 700–708.
- (58) Kull, K. L.; Bass, R. W.; Craft, G.; Julien, T.; Marangon, E.; Marrouat, C.; Harmon, J. P. Synthesis and Characterization of an Ultra-Soft Poly(Carbonate Urethane). *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 510–522.
- (59) Peruzzo, P. J.; Anbinder, P. S.; Pardini, O. R.; Vega, J. R.; Amalvy, J. I. Influence of Diisocyanate Structure on the Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylates. *Polymer Journal* **2012**, *44* (3), 232–239.
- (60) Oprea, S. Influence of Hard Segment Structure on Degradation of Cross-Linked Poly(Ether Urethanes) Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2010**, *42* (2), 163–179.
- (61) Kim, S. M.; Park, S. A.; Hwang, S. Y.; Kim, E. S.; Jegal, J.; Im, C.; Jeon, H.; Oh, D. X.; Park, J. Environmentally-Friendly Synthesis of Carbonate-Type Macrodiols and Preparation of Transparent Self-Healable Thermoplastic Polyurethanes. *Polymers* **2017**, *9* (12), 663.

- (62) Chang, Z.; Zhang, M.; Hudson, A. G.; Orlor, E. B.; Moore, R. B.; Wilkes, G. L.; Turner, S. R. Synthesis and Properties of Segmented Polyurethanes with Triptycene Units in the Hard Segment. *Polymer (United Kingdom)* **2013**, *54* (26), 6910–6917.
- (63) Barszczewska-Rybarek, I.; Jurczyk, S. Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various Urethane-Dimethacrylates. *Materials* **2015**, *8* (3), 1230–1248.
- (64) Li, X.; Lu, Y.; Wang, H.; Pöselt, E.; Eling, B.; Men, Y. Crystallization of Hard Segments in MDI/BD-Based Polyurethanes Deformed at Elevated Temperature and Their Dependence on the MDI/BD Content. *European Polymer Journal* **2017**, *97* (October), 4
- (65) Kim, H. D.; Huh, J. H.; Kim, E. Y.; Park, C. C. Comparison of Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Two Different Soft Segments. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69* (7), 1349–1355.
- (66) Touchet, T. J.; Cosgriff-Hernandez, E. M. Hierarchical Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes. *Advances in polyurethane biomaterials*, Woodhead Publishing 2016, 3-22.
- (67) Husken, D.; Feijen, J.; Gaymans, R. J. Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers Based on Mixtures of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Tetramethylene Oxide) Segments. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (1), 130–143.
- (68) Gomez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent Thermoplastic Polyurethanes Based on Aliphatic Diisocyanates and Polycarbonate Diol. *Journal of Elastomers and Plastics* **2017**, *49* (1), 77–95.
- (69) Sáenz-Pérez, M.; Lizundia, E.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; León, L. M. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) and Toluene Diisocyanate (TDI) Based Polyurethanes: Thermal, Shape-Memory and Mechanical Behavior. *RSC Advances* **2016**, *6* (73), 69094–69102.
- (70) Huibo Zhang; Yadong Chen; Yongchun Zhang; Xiangdong Sun; Haiya Ye; Wen Li. Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **2008**, *40* (2), 161–177.
- (71) Fernández-D’Arlas, B.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Studies on the Morphology, Properties and Biocompatibility of Aliphatic Diisocyanate-Polycarbonate Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *122*, 153–160.
- (72) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gutiérrez, D.; Gómez, C. M. Structure-Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (12), 1–10.
- (73) Špírková, M.; Pavličević, J.; Strachota, A.; Poreba, R.; Bera, O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf, M.; Lazić, N.; Budinski-Simendić, J. Novel Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers: Composition-Property Relationship. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 959–972.

- (74) Park, K.; Lim, W. H.; Ko, E.-A.; Lee, H. S. Effect of Molecular Shape of Diisocyanate Units on the Microscopic/Macroscopic Phase Separation Structure of Polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (12), 890–897.
- (75) Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8*, 68–73.
- (76) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane-Urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1546–1554.
- (77) Costa, V.; Nohales, A.; Félix, P.; Guillem, C.; Gómez, C. M. Enhanced Polyurethanes Based on Different Polycarbonatediols. *Journal of Elastomers and Plastics* **2013**, *45* (3), 217–238.
- (78) Alves, P.; Coelho, J. F. J.; Haack, J.; Rota, A.; Bruinink, A.; Gil, M. H. Surface Modification and Characterization of Thermoplastic Polyurethane. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (5), 1412–1419.
- (79) Govorčin Bajsić, E.; Rek, V.; Agić, A. Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers: Determination of Kinetic Parameters. *Journal of Elastomers and Plastics* **2003**, *35* (4), 311–323.
- (80) Pierce, B. F.; Brown, A. H.; Sheares, V. V.; Carolina, N. Thermoplastic Poly (Ester Urethane) s with Novel Soft Segments. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3866–3873.
- (81) Kultys, A.; Rogulska M.; Poździk, E., Synthesis and characterization of new mdi-based thermoplastic polyurethane elastomers. *Department of Organic Chemistry and Technology, Maria Curie Skłodowska*. 1-4.
- (82) Gagro, D. Polyurethanes Overview of the PUR Market. *European Coatings Journal* **2010**, *10* (April), 9–11.
- (83) Carrera, V.; Cuadri, A. A.; García-Morales, M.; Partal, P. Influence of the Prepolymer Molecular Weight and Free Isocyanate Content on the Rheology of Polyurethane Modified Bitumens. *European Polymer Journal* **2014**, *57*, 151–159.
- (84) Yin, X.; Li, X.; Luo, Y. Synthesis and Characterization of Multifunctional Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings: Fluorescence, Thermostability and Flame Retardancy. *Polymers* **2017**, *9* (10), 1–15.
- (85) Filip, D.; Vlad, S. Thermal Degradation Behavior of Polymer Blends Based on Poly(Ester Urethane)S. *High Performance Polymers* **2004**, *16* (1), 101–112.
- (86) Hurduc, N.; Creanga, A.; Pavel, D. Thermal Properties and Mole[1] N. Hurduc, A. Creanga, and D. Pavel, “Thermal Properties and Molecula[1] N. Hurduc, A. Creanga, and D. Pavel, ‘Thermal Properties and Molecular Simulation of Some Copolyethers with Semi-Rigid Chain.,’ *Polym. Degrad. Stab. , . Polymer Degradation & Stability* **2000**, *70* (2), 277–282.

- (87) Solouki Bonab, V.; Manas-Zloczower, I. Revisiting Thermoplastic Polyurethane, from Composition to Morphology and Properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2017**, 55 (20), 1553–1564.
- (88) Korley, L. S. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the Degree of Soft and Hard Segment Ordering on the Morphology and Mechanical Behavior of Semicrystalline Segmented Polyurethanes. *Polymer* **2006**, 47 (9), 3073–3082.
- (89) Chen, J.; Zhang, J.; Zhu, T.; Hua, Z.; Chen, Q.; Yu, X. Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyether – Polyimide : Preparation and Properties. *Polymer* **2001**, 42, 1493–1500.
- (90) Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. Preparation and Characterization of High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols. *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76 (9), 1151–1160.
- (91) Wales, N. S. The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties. *Polymer* **2007**, 1377–1386.
- (92) Beck, R. A.; Truss, R. W. Effect of Chemical Structure on the Wear Behaviour of Polyurethane-Urea Elastomers. *Wear* **1998**, 218 (2), 145–152.
- (93) Lee, D. K.; Tsai, H. B.; Tsai, R. S.; Chen, P. H. Preparation and Properties of Transparent Thermoplastic Segmented Polyurethanes Derived from Different Polyols. *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47 (5), 695-701.
- (94) Macosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications* **1994**, 533.
- (95) Sivaraman, P.; Manoj, N. R.; Mishra, V. S.; Raut, R. D.; Samui, A. B.; Chakraborty, B. C. Thermoplastic Copolyether Ester Elastomer Toughened Polycarbonate Blends 3. Microhardness and Abrasion Resistance of the Blends. *Polymer Testing* **2005**, 24 (2), 241–243.
- (96) Buist, J. M. Abrasion and Wear of Rubber. Analysis of Wear Curves. *Rubber Chemistry and Technology* **2011**, 25 (1), 107-109.
- (97) Lancaster, J. K. Abrasive Wear of Polymers. *Wear* **1969**, 14 (4), 223-239.
- (98) Anisimov, V. N.; Semenets, A. A.; Letunovskii, M. P.; Strakhov, V. V. Effect of Rigid Blocks on the Mechanical Characteristics and Abrasive Resistance of Polyurethanes. *Materials Science* **2002**, 38 (1), 95–98.
- (99) Milena, S.; Hernán, V. D.; Trinidad, G. N.; Velásquez-restrepo, S. M. Propiedades Mecánicas Bajo Compresión y Resistencia Al Desgaste Abrasivo de Piezas Gruesas de Caucho Acrilonitrilo Thick Section Acrylonitrile Rubber Parts Mechanical Properties under Compression and Abrasive Wear Resistance Propriedades Mecánicas Sob Com. **2015**, 24 (40), 67–80.
- (100) Michalski, P.; Nachman, M.; Kwiatkowski, K. Abrasive Wear of Urethane Elastomers Based on Monomeric or Polymeric Diisocyanate MDI. *Polimery* **2013**, 57 (11-12), 839-846.

- (101) Hill, D. J. T.; Killeen, M. I.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; St. John, D.; Whittaker, A. K. Laboratory Wear Testing of Polyurethane Elastomers. *Wear* **1997**, *208* (1–2), 155–160.
- (102) Xu, Y. M.; Mellor, B. G. A Comparative Study of the Wear Resistance of Thermoplastic and Thermoset Coatings. *Wear* **2003**, *255* (1-6), 722-733.
- (103) Chen, X.-D.; Zhou, N.-Q.; Zhang, H. Preparation and Properties of Cast Polyurethane Elastomers with Molecularly Uniform Hard Segments Based on 2,4-Toluene Diisocyanate and 3,5-Dimethyl-Thioltoluenediamine. *Journal of Biomedical Science and Engineering* **2009**, *02* (04), 245–253.
- (104) Hakami, F.; Pramanik, A.; Ridgway, N.; Basak, A. K. Developments of Rubber Material Wear in Conveyer Belt System. *Tribology International* **2017**, *111* (March), 148–158.
- (105) Nachman, M.; Kwiatkowski, K. The Effect of Thermal Annealing on the Abrasion Resistance of a Segmented Block Copolymer Urethane Elastomers. *Wear* **2013**, *306* (1–2), 113–118.
- (106) Seidler, K.; Ehrmann, K.; Steinbauer, P.; Rohatschek, A.; Andriotis, O. G.; Dworak, C.; Koch, T.; Bergmeister, H.; Grasl, C.; Schima, H.; J. Thurner, P.; Liska, R.; Baudis, S. A Structural Reconsideration: Linear Aliphatic or Alicyclic Hard Segments for Biodegradable Thermoplastic Polyurethanes? *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (19), 2214–2224.

