



Universidad de Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

“Estructura-propiedad de poli(éster-uretanos) (PEUs): Efecto de dioles alifáticos lineales  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$  utilizados como extendedores de cadena”

Jaime Maldonado Estudillo

Para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas

Asesor: José Eduardo Báez García

Co-asesor: José Oscar Carlos Jiménez Halla

Noviembre 2018

## **Agradecimientos**

A mis padres por su constante apoyo durante toda mi vida académica, especialmente a mi padre que fomentó en mí la curiosidad por la ciencia.

A mi asesor José Eduardo Báez García, excelente persona, con quien he trabajado extraordinariamente bien. También a mi co-asesor José Oscar Carlos Jiménez Halla y mi compañera María Guadalupe Ortiz Aldaco por su apoyo con los cálculos teóricos computacionales.

Agradezco también a Ángel Marcos Fernández por otorgarme la oportunidad de hacer mi estancia de investigación en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en la ciudad de Madrid España. A Rodrigo Navarro, por su amable apoyo y acompañamiento académico durante mi estancia.

A Conacyt por la beca otorgada para realizar la maestría.

## Índice

Agradecimientos.....	2
<b>1. Introducción.....</b>	<b>7</b>
1.1 Poliésteres comerciales.....	7
1.1.1 Poliéster	
1.1.2 Obtención de poliésteres	
1.1.3 Formas de obtener poliésteres	
1.1.3.1 Polimerización por pasos	
1.1.3.2 Polimerización por apertura de anillo	
1.2 Macrodióles.....	12
1.2.1 Síntesis de $\epsilon$ -caprolactona	
1.2.1.2 Baeyer-Villiger Oxidación de cetonas.	
1.2.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	
1.2.2.1 Polímero telequérico $\alpha,\omega$ -hidroxi	
1.3 Polímeros degradables y biodegradables.....	16
1.3.1 Mecanismos de degradación	
1.4 Poliésteres biodegradables.....	19
1.5 Biopolímeros.....	19
1.6 Polihidroxicanoatos (PHA).....	19
1.6.1 Polilactida (PLA)	
1.6.2 Polihidroxibutirato (PHB)	
1.7 Isocianatos.....	22
1.7.1 Algunas reacciones relevantes de los isocianatos	
1.7.1.2 Autopolimerización.	
1.7.1.3 Reacción con alcoholes.	
1.7.1.4 Reacción con aminas	
1.7.1.5 Reacción con agua	
1.7.1.6 Reacción con uretano	
1.7.2 Tipos de isocianatos.....	25

1.7.2.1 El 2, 4-tolueno diisocianato (TDI)	
1.7.2.2 El 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)	
1.7.3 Métodos de síntesis de diisocianatos.....	27
1.7.3.1 Fosgenación de aminas primarias	
1.7.3.2 Otra forma de sintetizar isocianatos	
1.8 Poliuretanos.....	29
1.8.1 Síntesis de poliuretanos en un paso y en dos pasos.....	31
1.8.1.1 Síntesis en un paso	
1.8.1.2 Síntesis en dos pasos.	
1.9 Extendedor de cadena.....	32
<b>2. Antecedentes</b>	
2.1 Macrodióles.....	33
2.1.1 Síntesis y caracterización de $\alpha,\omega$ -poli( $\epsilon$ -caprolactona)...	33
2.2 Poliuretanos.....	36
2.2.1 Poliuretanos (No segmentados) con PCL diol	
2.2.2 Poliuretanos (segmentados)	
2.2.3 Estudios estructura-propiedad de poliuretanos	
2.2.4 Estudios de poliuretanos variando el extendedor de cadena	
2.2.5 Estudio estructura-propiedad variando los tres ingredientes de la polimerización de poliuretanos (poliol, diisocianato y extendedor de cadena)	
2.2.6 Estudios estructura-propiedad del efecto del segmento suave en los poliuretanos	
2.2.7 Aplicaciones biomédicas de poliuretanos	
<b>3. Sección experimental.....</b>	<b>52</b>
3.1 Reactivos utilizados	
3.2 Síntesis de $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HO-PCL-R-PCL-OH o HOPCLOH o PCL diol)	
3.4 Síntesis de Poli(éster-uretano)s (PEUs) segmentados	
3.5. Síntesis del segmento duro	

3.5 Caracterización.....	57
3.5.1 Espectroscopía infrarrojo (FT-IR)	
3.5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	
3.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	
3.5.4 Propiedades mecánicas	
3.5.5 Cromatografía de permeación de gel (GPC)	
3.5.6 Metodología computacional	
<b>4. Justificación, hipótesis, objetivo general y objetivos particulares.....</b>	<b>61</b>
4.1 Justificación	
4.2 Hipótesis	
4.3 Objetivo General	
4.4 Objetivos particulares	
<b>5. Resultados y discusión.....</b>	<b>63</b>
5.1 Síntesis y caracterización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HOPCLOH o PCL).....	63
5.1.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	
5.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	65
5.1.2.1 RMN de hidrogeno $^1\text{H}$ de los macrodioles	
5.1.2.2 RMN de carbono $^{13}\text{C}$	
5.1.3 Cromatografía por permeación en gel (GPC).....	74
5.1.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los macrodioles	
5.1.5 Espectros por desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF).....	78
5.2. Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU) no segmentados derivado de $\alpha, \omega$ -hidroxi poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH) y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI).....	80
5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) de los PEU no segmentados	
5.2.2 RMN $^1\text{H}$ de PEU no segmentados	
5.2.3 RMN $^{13}\text{C}$ de PEU <sub>4</sub> no segmentado	

5.3 Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU) segmentados derivado de $\alpha$ , $\omega$ -hidroxi poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y un extendedor de cadena.....	88
5.3.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) de los PEUs segmentados en dos pasos	
5.3.2 RMN $^1\text{H}$ de PEUs segmentado en dos pasos	
5.3.3 RMN $^{13}\text{C}$ de PEUs segmentado en dos pasos	
5.3.4 Cromatografía por permeación en gel (GPC) de PEUs segmentados en dos pasos.....	97
5.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) los PEUs segmentados en dos pasos	
5.3.6 Propiedades mecánicas de los PEUs segmentados en dos pasos	
5.4 Estudio comparativo de N, N-dimetilacetamida y 1, 2-dicloroetano como disolventes en la síntesis de PEU no segmentados y PEU Segmentados en dos pasos y un paso.....	104
5.4.1 Apariencia de las películas de PEU con ambos disolventes	
5.5 Síntesis y caracterización del segmento duro.....	112
6.5.1 Espectroscopía infrarroja (FT-IR) del segmento duro	
5.5.2 RMN $^1\text{H}$ del segmento duro	
5.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del segmento duro	
5.5.4 Estudio computacional del mecanismo de reacción del segmento duro	
5.6 Pruebas de ángulo de contacto de los PEU.....	120
5.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los PEU segmentados en dos pasos y no segmentados.....	123
<b>6. Conclusiones y perspectivas.....</b>	<b>126</b>
Apéndice de resultados experimentales.....	127
Apéndice de resultados computacionales.....	134
Referencias.....	152

## **1. Introducción.**

### **1.1 Poliésteres comerciales.**

#### 1.1.1 Poliéster.

Es un polímero en el que las unidades monoméricas están unidas entre sí por el grupo éster (-COO-), utilizado principalmente en la fabricación de resinas, plásticos y fibras textiles. [1]

El tereftalato de polietileno (PET) y el tereftalato de polibutileno (PBT) pertenecen a los polímeros más importantes de los poliésteres. El PET se utiliza como fibra y en el sector del envasado, en particular como botellas de plástico. El PBT se usa para materiales de construcción de alta calidad, por ejemplo, en las industrias del automóvil y eléctrica. El PET y PBT están disponibles por reacción de ácido tereftálico con etilenglicol o con 1,4-butanodiol, respectivamente, o mediante la transesterificación del éster dimetílico del ácido tereftálico con el diol. Los nombres comerciales típicos para el PET son Arnite A (DSM), Rynite (DuPont) y Valox (SABIC). El PET cristaliza muy lentamente y puede ser parcialmente cristalino o amorfo dependiendo de las condiciones de procesamiento. Un PET parcialmente cristalino (PET-C) tiene resistencia media, alta rigidez y dureza, pero una resistencia al impacto relativamente baja. Las áreas de aplicación son eléctricas (por ejemplo, teléfonos, computadoras, piezas de interruptores y bujías) e ingeniería mecánica (por ejemplo, cojinetes, engranajes y partes de bombas). Además, también se procesa para hacer cremalleras, botones y accesorios para muebles. El PET amorfo (PET-A) es transparente con espesores de hasta 5 mm. Por encima de 90 ° C se cristaliza y se vuelve opaco. Debido a sus buenas propiedades de barrera al oxígeno y al dióxido de carbono, es el material preferido para envases de bebidas. También se utiliza como material de soporte para cintas de máquina de escribir térmicas y magnéticas, películas fotográficas y tiras adhesivas [17].

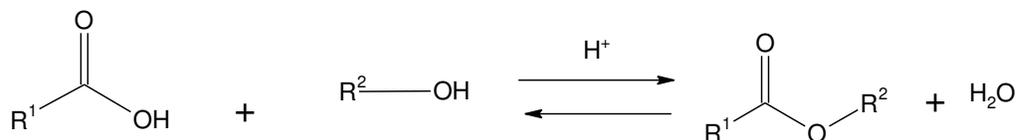
Los nombres comerciales típicos para PBT son Arnite T (DSM), Crastin (DuPont), Enduran (SABIC), Pocan (Lanxess) y Ultradur (BASF) [17].

La alta estabilidad dimencional (Propiedad que tienen ciertos materiales que al ser sometidos a cambios de temperatura y humedad no pierden su forma y mantiene sus dimensiones originales [18]), la rigidez, la resistencia a la abrasión y las bajas propiedades de deformación son los atributos especiales de PBT. Las aplicaciones típicas incluyen cojinetes deslizante, poleas, acoplamientos y electrodomésticos. Mediante la inclusión de monómeros voluminosos como 1,4-dimetilol(ciclohexano-1,4-dimetanol), así como mediante la sustitución parcial del ácido tereftálico con por ejemplo ácido isoftálico, la tendencia a la cristalización PET y PBT puede suprimirse y mejorarse su transparencia. Esto amplía la gama de aplicaciones al embalaje para alimentos calientes [17].

Las propiedades físicas que experimente el poliéster dependerán como en todos los demás polímeros de su peso molecular, encontrándose los polímeros de bajo peso molecular como polvos y los de medio y alto peso molecular como sólidos similares a los que vemos en bolsas, con capacidad de formar hilos y películas con resistencia mecánica [10].

### 1.1.2 Obtención de poliésteres

Los poliésteres pueden obtenerse por esterificación de Fisher (**Figura 1.1**). Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua [21].



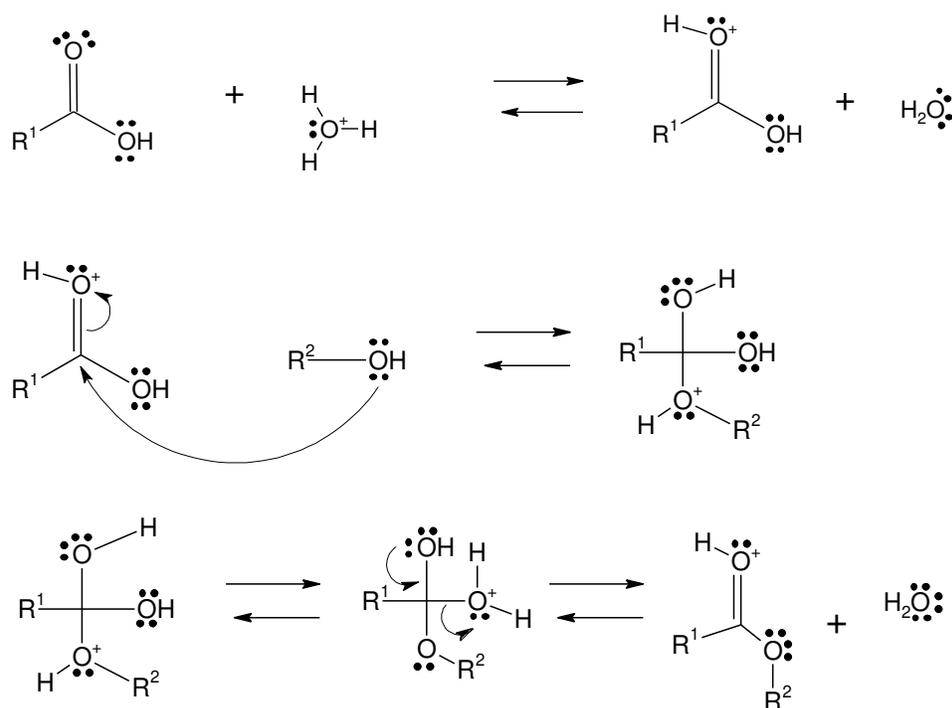
**Figura 1.1.** Reacción general de la formación de un éster

Las reacciones de esterificación se efectúan bajo catálisis ácida, puesto que en ausencia de ácidos fuertes estas reacciones proceden de forma muy lenta. Si está presente una cantidad catalítica de ácido el equilibrio se alcanza después de unas horas, calentando a reflujo una mezcla del ácido carboxílico y del alcohol. Para

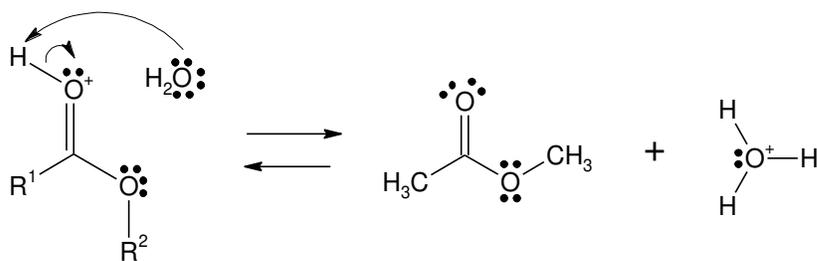
desplazar el equilibrio hacia la formación del éster se añade un exceso del ácido carboxílico o del alcohol. También se puede aumentar la proporción de éster en el equilibrio eliminando el agua formada en la reacción [21].

Cuando la esterificación del ácido benzoico se lleva a cabo con metanol que contiene el isótopo oxígeno  $^{18}\text{O}$ , el oxígeno marcado aparece en el éster [21].

Este resultado es consistente con el mecanismo de esterificación que se indica en la **figura 1.2** [21].



**Figura 1.2** Mecanismo de esterificación de Fisher (Parte 1)



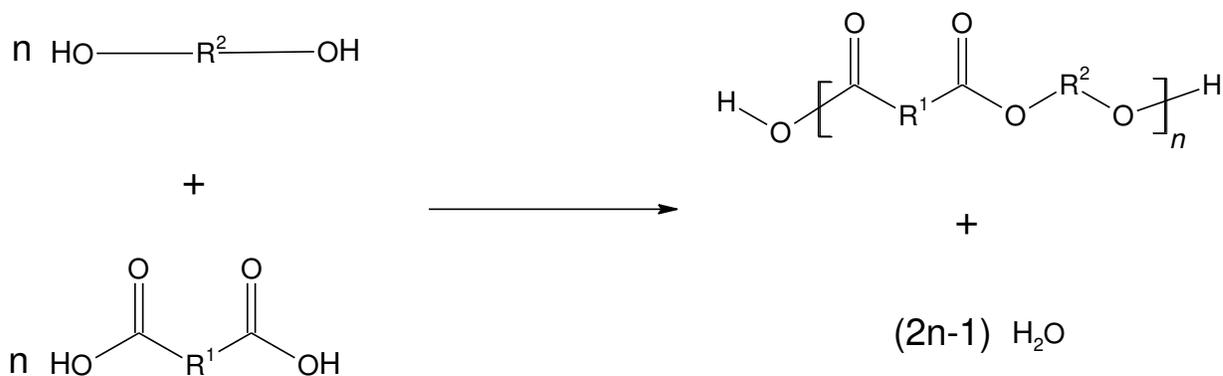
**Figura 1.2** Mecanismo de esterificación de Fisher (Parte 2)

### 1.1.3 Formas de obtener poliésteres.

#### 1.1.3.1 Polimerización por pasos.

Varias combinaciones de reactivos y condiciones pueden generar poliésteres. Estos se pueden producir por la esterificación directa de un diácido con un diol o la condensación directa de un ácido hidroxicarboxílico (**Figura 1.3**). Como esta poliesterificación, es una polimerización por pasos por tanto se debe eliminar agua continuamente para lograr altas conversiones y altos pesos moleculares. Es importante tener control de la temperatura para minimizar las reacciones secundarias, como puedes ser la deshidratación del diol para formar dietilenglicol.

[9]



**Figura 1.3.** Condensación de diácido carboxílico con diol

Los grupos carboxilo en los poliésteres se pueden sintetizar usando diácidos o ésteres de dimetilo. El costo y pureza son importantes. Las reacciones directas entre diácidos o anhídridos con dioles se evitan frecuentemente debido a que se requieren altas temperaturas para eliminar de forma completa el agua. Estas reacciones solo se utilizan para producir poliésteres de bajo peso molecular [9].

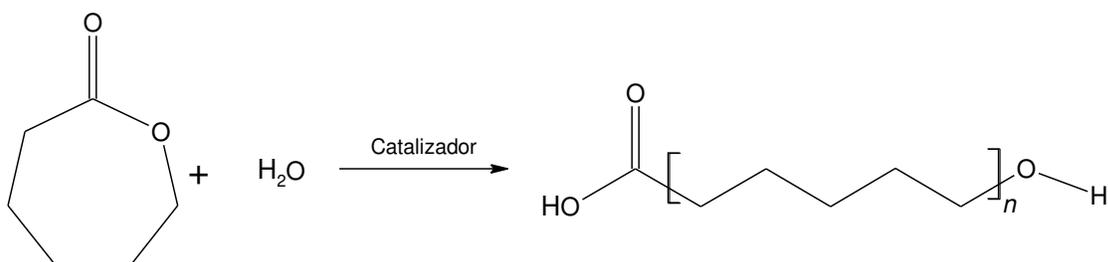
#### 1.1.3.2 Polimerización por apertura de anillo.

De sus siglas en inglés Ring-Opening Polymerization (ROP). La clave para llevar a cabo la polimerización es contar con monómeros (reactivos) que sean moléculas

cíclicas con grupos funcionales y partir de la apertura de ellas, llegar a obtener las macromoléculas o polímeros (productos). Es necesario que los monómeros cuenten con grupos funcionales que sean susceptibles al ataque nucleofílico o electrofílico por parte de aniones o cationes, los cuales actuarán como iniciadores y propiciarán la apertura del anillo. Se define iniciador como toda aquella especie química o compuesto químico que por sí misma pueda favorecer la apertura de un anillo. Algunos ejemplos de diferentes polímeros son poliéster, policarbonato, poliamida, poliéter y polisiloxano que pueden ser sintetizados vía polimerización por apertura de anillo (ROP) a partir de monómeros cíclicos [10].

Paul Schlack (químico experimental alemán) descubrió que una molécula cíclica como la  $\epsilon$ -caprolactama (o caprolactama) experimenta una polimerización vía ROP mediante una polimerización hidrolítica, al abrirse el anillo y propagarse la polimerización genera menos agua como subproducto, esto brinda una ventaja competitiva al Nylon 6 sintetizado vía ROP sobre el Nylon 6,6 obtenido vía policondensación [10].

Otro ejemplo se muestra con un poliéster alifático con características degradables, la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (o policaprolactona) (PCL), este poliéster puede sintetizarse partiendo de un hidroxiaácido como el ácido 6-hidroxihexanoico sin embargo el desprendimiento de agua limita la polimerización; por otro lado mediante la ROP de la  $\epsilon$ -caprolactona se sintetiza la PCL con buenos rendimientos (hasta del 99%) y sin desprendimiento de agua (**Figura 1.4**), además la ROP permite obtener altos pesos moleculares de este poliéster [ $M_n = 1,210,000$ ] [10].



**Figura 1.4.** Polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona

## 1.2 Macrodióles

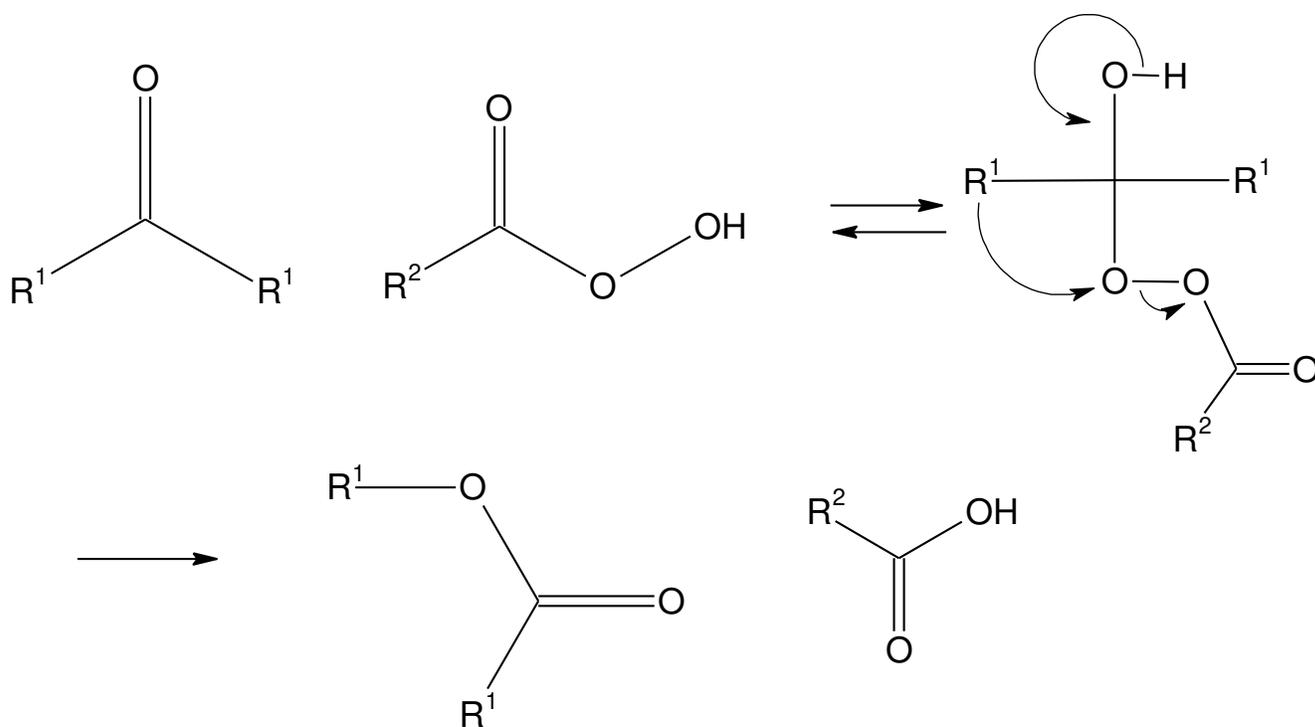
Los también llamados polióles utilizados para generar poli(éster-uretanos) (PEU) actualmente son poliéteres o poliésteres de bajo peso molecular que llevan grupos hidroxilo en los extremos de la cadena. Estos macrodióles son grasos viscosos reaccionan con los diisocianatos para formar poliuretanos. Los que son de cadena relativamente larga  $M_n = 1000-6000$  tienen una funcionalidad hidroxilo (1.8-3 por cadena) se utilizan para producir poliuretanos blandos y elastoméricos. Por su parte los polióles con una alta funcionalidad hidroxilo (3-12 por cadena) de cadena corta se usan para producir productos altamente entrecruzados, que se pueden usar en forma rígida y en recubrimiento. Los macrodióles más comúnmente utilizados son poliéteres, que se preparan mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP). Los poliuretanos basados en poléteres son blandos, elásticos e hidrolíticamente estables. Los basados en poliéster también se usan en cantidades significativas para preparar polímeros especialmente flexibles, elastómeros moldeados, poliuretanos termoplásticos y recubrimientos. Debido a la presencia de enlaces éster polares, se forman polímeros cohesivos con excelentes propiedades mecánicas y baja segregación. Para algunas aplicaciones la inestabilidad hidrolítica del enlace éster es un problema grave en algunas aplicaciones. Pero también hay ventajas, como la alta resistencia a la luz solar (UV) y la degradación oxidativa [13].

Otra clase de macrodióles son los carbonatos alifáticos. No son tan inestables hidrolíticamente como los basados en poliéster, y muestran un grado similar de resistencia a la luz (UV) y la degradación oxidativa. La hidrólisis de un enlace éster genera ácido carboxílico, que amplifica la hidrólisis del éster, pero la hidrólisis de un grupo carbonato da como resultado la generación de un grupo alcohol que es inerte [13].

## 1.2.1 Síntesis de $\epsilon$ -caprolactona.

### 1.2.1.2 Baeyer-Villiger Oxidación de cetonas.

En presencia de catalizadores ácidos, los peróxidos son capaces de oxidar las cetonas mediante la inserción de un átomo de oxígeno en uno de los enlaces carbono-carbono en el grupo carbonilo. Conocida como la oxidación de Baeyer-Villiger (**Figura 1.5**), el mecanismo implica una secuencia de pasos que comienza con la adición al grupo carbonilo, seguida por la escisión del enlace de peróxido con la migración al oxígeno produciendo un éster o lactona [25].

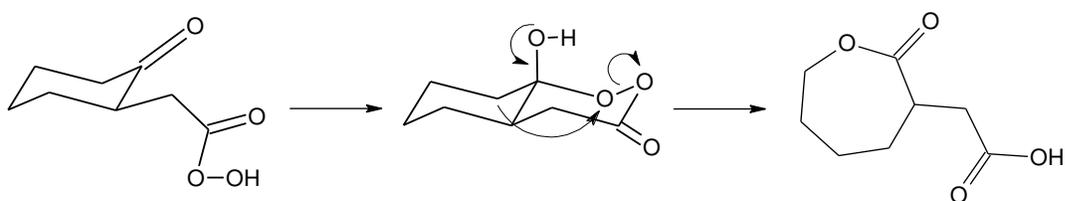


**Figura 1.5.** Mecanismo oxidación de Baeyer-Villiger. Oxidación de cetonas

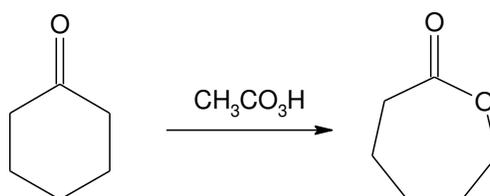
La migración y el rompimiento del enlace  $O-O$  concertado (como se muestra en el mecanismo de reacción) suele ser el paso determinante de la velocidad de reacción. La reacción está catalizada por ácidos próticos y ácidos de Lewis [25].

Cuando la reacción implica una cetona asimétrica, la estructura del producto depende de qué grupo migra. Se han realizado varios estudios para determinar cuál es la preferencia migratoria en la oxidación de Baeyer-Villiger, y se ha establecido

un orden general de probabilidad de migración: terc-alquilo, sec-alquilo > bencilo, fenilo > ciclopropilo > metil. Por lo tanto, las metilcetonas dan de forma uniforme ésteres de acetato como resultado de la migración del grupo más grande. Un factor importante para determinar qué grupo migra es la capacidad de acomodar cargas positivas parciales. Los factores estéricos y conformacionales también son importantes, especialmente en sistemas cíclicos. Existe una preferencia por la migración del grupo que es antiperiplanar con respecto al enlace de peróxido (**Figura 1.6**). En sistemas relativamente rígidos, este efecto puede superar la preferencia normal por la migración del grupo más ramificado [25].



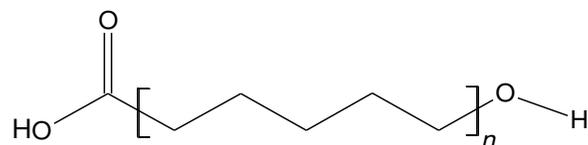
**Figura 1.6** Síntesis intramolecular de  $\epsilon$ -caprolactona con un sustituyente



**Figura 1.7** Síntesis de  $\epsilon$ -caprolactona

### 1.2.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

La policaprolactona (PCL) (**Figura 1.8**) es un polímero semicristalino con una temperatura de transición vítrea de alrededor de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Se trata de un polímero con baja viscosidad y fácil de procesar. La PCL presenta una alta permeabilidad al oxígeno y  $\text{CO}_2$ , además de unas propiedades mecánicas comparables a las del polietileno de baja densidad. De este modo, la PCL se puede considerar un excelente material para mejorar las propiedades mecánicas de otros polímeros. Entre sus principales aplicaciones se halla su uso en suturas, adhesivos, revestimientos superficiales, etcétera [6].



**Figura 1.8** Estructura de la poli( $\epsilon$ -caprolactona)

Debido a la alta cristalinidad (hasta 60%) y al carácter hidrofóbico de la PCL, su cinética de degradación y absorción es más lenta en comparación con otros poliésteres alifáticos. Una estrategia para aumentar la velocidad de degradación de la PCL es copolimerizarla con monómeros hidrófilos y preparar redes poliméricas. El entrecruzamiento evita la cristalización, y dado que la hidrólisis de las cadenas es más fácil en las zonas amorfas, esto facilita la degradación. También, el incorporar unidades hidrófilas dentro de la red aumenta la absorción de agua, lo que además incrementa la velocidad de degradación [14].

La ruta más común para sintetizar PCL, es mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) de su monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL). Generalmente, se utilizan tres ingredientes diferentes para sintetizar PCL: a) el monómero (CL), b) el catalizador (metálico o no metálico) compuestos de aluminio, zinc, estaño, litio, potasio, haluros de tierras raras, epóxidos y alquilsulfonatos [23]. c) un iniciador (alcohol o amina). El último ingrediente (iniciador) es el parámetro principal para definir el tipo de arquitectura de la PCL producida. Diferentes iniciadores, como los alcoholes primarios (R-OH), pueden producir PCL monofuncionales con un grupo  $\alpha$ -hidroxilo- $\omega$ -alquilo (R-PCL-OH), los dioles (HO-R-OH) son iniciadores convenientes para sintetizar un  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico PCL (HO-PCL-R-PCL-OH) y trioles (HO-R-(OH)<sub>2</sub>) son la manera para obtener PCL no lineales con tres grupos con terminales hidroxilo [HO-PCL-R(-PCL-OH)<sub>2</sub>] [22].

### 1.3.1 Polímero telequérico $\alpha,\omega$ -hidroxi.

Uno de las estructuras más relevantes en química de polímeros de la PCL es la  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico PCL o PCL diol porque estas especies son un precursor de otros tipos de polímeros llamados poli(éster-uretano)s (PEUs), que son derivados

de HO-PCL-R-PCL-OH y diisocianato. Recientemente, se han usado HO-PCL-R-PCL-OH como un precursor biodegradable en medicina. Usualmente, algunos ejemplos de grupos R en HO-PCL-R-PCL-OH es un grupo alifático y un grupo éter derivado del etilenglicol o dietilenglicol, respectivamente, estos últimos compuestos fueron usados como iniciadores en la polimerización por apertura de anillo de la CL para obtener el diol de PCL [22].

### **1.3 Polímeros degradables y biodegradables.**

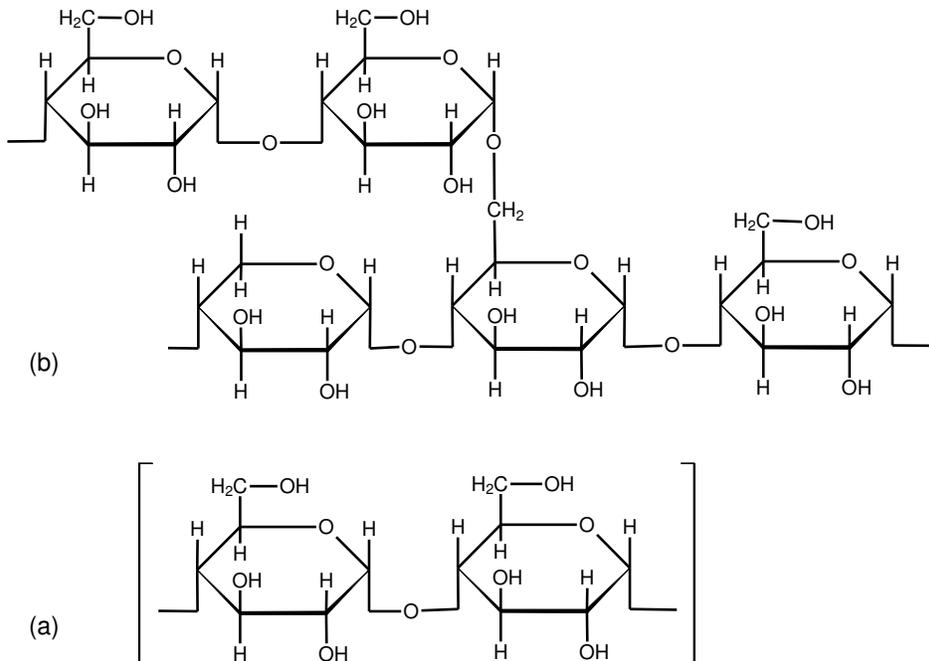
La degradación de un polímero ocurre por un cambio en su estructura química que dé como resultado un cambio medible en sus propiedades. El objetivo de este tipo de polímeros es que, conserven sus propiedades durante su uso y que al desecharse se modifiquen químicamente para generar productos que no dañen el medio ambiente [6].

Algunos plásticos son oxo-degradables. Este tipo de plásticos tienen agentes oxidantes como aditivos. Son termoplásticos petroquímicos como polietileno de alta densidad, a los cuales se les agrega cierta cantidad de aditivos degradables denominados TDPA (totally degradable polymer additives). Estos plásticos, en el relleno sanitario o en presencia de radiación ultravioleta en presencia de oxígeno, se oxidarán los aditivos generando como consecuencia la descomposición del plástico [2]

Los polímeros biodegradables contienen cadenas de polímero que se escinden hidrolíticamente o enzimáticamente, dando como resultado productos de degradación solubles. La biodegradabilidad es particularmente deseada en aplicaciones biomédicas, en las que la degradación asegura la expulsión del polímero del cuerpo y elimina la necesidad de recuperación o la remoción. Los polímeros biodegradables tienen aplicaciones: Métodos de administración de fármacos de liberación controlada / sostenida. Andamios de ingeniería de tejidos. Implantes protésicos temporales [2]

Los polímeros biodegradables pueden clasificarse en cuatro tipos diferentes:

a) *Polímeros naturales*. Son polímeros que se encuentran en la naturaleza. Ejemplos de estos son la celulosa, almidón (**figura 1.9**) y las proteínas. De los anteriores el almidón es el que tiene más amplia aplicación, es termoplástico y fuertemente hidrofílico, tiene bajo costo y una alta disponibilidad, puede usarse como aditivo biodegradable [6].



**Figura 1.9.** Estructura del almidón. (a) amilosa (b) amilopectina

b) *Polímeros naturales modificados*. como su nombre lo indica son polímeros modificados químicamente para cambiarles sus propiedades. Ejemplos de estos son acetato de celulosa, rayón y polialcanatos [6].

c) *Materiales compuestos*. Estos combinan partículas biodegradables. Ejemplos son la mezcla de almidón con polímeros sintéticos que promueve la degradación de las cadenas de los polímeros artificiales. La degradación del almidón por acción de los microorganismos genera poros en el material para que sea llevada su descomposición. Algunos otros polímeros naturales utilizados son la celulosa regenerada o gomas naturales. Estos polímeros pueden utilizarse con polímeros sintéticos como poliestireno o policaprolactona [6].

d) *Polímeros sintéticos*. Ejemplos de estos son poliésteres, poliesteramidas y poliuretanos etc. Los polímeros sintéticos que contienen átomos como oxígeno y nitrógeno en la cadena polimérica presentarán una mayor degradabilidad, puesto que tales átomos están presentes en los polímeros naturales como los carbohidratos y ácidos nucleicos. Como ventaja adicional los materiales que contengan grupos carbonilo absorben energía lumínica, esto da como consecuencia que los materiales sean fotodegradables [6].

### *1.3.1 Mecanismos de degradación.*

A continuación, se presentan una clasificación de los diferentes mecanismos de degradación:

*Fotodegradación*. Se da por cambios físicos y químicos en el polímero como consecuencia de la exposición a la radiación con luz ultravioleta o visible. Se puede inducir este tipo de degradación introduciendo grupos funcionales apropiados o también aditivos, catalizadores y peroxidantes fotosensibles [6].

*Degradación mecánica*. Esta es causada por los esfuerzos a los que se somete el material [6].

*Degradación térmica*. El polímero a elevadas temperaturas sufre cambios químicos sin la intervención de ningún otro factor. Es difícil distinguirla de la degradación química debido a que el polímero rara vez está en estado puro, ya que la mayor parte de los polímeros se encuentran mezclados con aditivos y estos aditivos pueden degradar los polímeros conjuntamente con la degradación térmica [6].

*Degradación química*. Se refiere al tipo de degradación inducida por contacto del polímero con productos químicos reactivos [6].

#### 1.4 Poliésteres biodegradables.

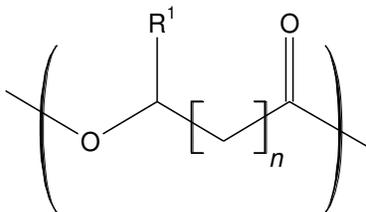
Poliésteres biodegradables derivados de hidroxiácidos carboxílicos alifáticos se han desarrollado para aplicaciones médicas, tales como suturas quirúrgicas, dispositivos de liberación controlada de medicamentos, soportes de tejido, y los implantes para la fijación de hueso interno. La mayoría de estos materiales son poliésteres lineales de alto peso molecular tales como polilactida (PLA), poliglicólida (PGA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y sus copolímeros. El proceso de degradación ocurre a través de la escisión hidrolítica de los grupos éster [14].

#### 1.5 Biopolímeros

Es tipo de polímero que procede de un organismo vivo, en el que se utilizan para su fabricación energías renovables y es biodegradable [3].

#### 1.6 Polihidroxialcanoatos (PHA).

Son poliésteres bioplásticos que fueron descubiertos en 1926 por científicos de el “Instituto Pasteur” en Francia, se observó un poliéster formado por la bacteria *Bacillus megaterium*. Estos polímeros son producidos a partir de fermentación aeróbica utilizando materias primas naturales renovables como: glucosa, sacarosa, desechos de la industria alimenticia como el mosto de uva u olivo, melaza de caña de azúcar. Los microorganismos se someten a un estrés de nutrientes para forzar la producción de PHA, el cual puede ser extraído de la biomasa con solventes orgánicos para ser termoformado para su producción final. [3] Los PHA la forma general ilustrada en la **figura 1.10**.



**Figura 1.10.** Forma general de los polihisroxialcanoatos

Los PHA se pueden clasificar en polihidroxialcanoatos de cadena corta o de cadena media. Según sea el número de átomos de carbono en las cadenas con ramificación. El número varía de 3 a 14 átomos y pueden ser homopolímeros o heteropolímeros. Los de longitudes de cadena corta son los que tienen de 3 a 5 átomos de carbono un ejemplo de esto es: poli (3-hidroxihexanoato). Los PHA que son de cadena media son los que contienen de 6 a 14 átomos de carbono un ejemplo es: poli (3-hidroxihexanoato) [4].

Las propiedades físicas y químicas de los PHA varían en función de la composición del monómero. Estos polímeros tienen una gran variedad de propiedades mecánicas que van desde polímeros cristalinos duros hasta elásticos. Los biopolímeros de cadena corta son rígidos, quebradizos y poseen un alto grado de cristalinidad entre 60-80% y los PHA de longitud de cadena intermedia son elásticos con una cristalinidad aproximada del 25%, con alta elongación, también tienen bajas temperaturas de fusión y una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente [4].

Hay más de 250 diferentes microorganismos capaces de sintetizar PHA. De los cuales solo algunos son capaces de dar una alta productividad de estos polímeros [3].

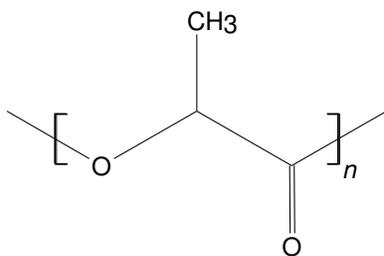
Algunos de estos polímeros han sido patentados en el área médica e industrial, por ejemplo, sustratos para crecimiento de tejidos, placas o clavos para soporte óseo, soporte bioabsorbible para administración controlada de drogas, suturas y extensores vasculares [3].

En el área industrial se puede mencionar los envases biodegradables, recubrimiento de semillas para administración controlada de herbicidas, fungicidas, insecticidas, fertilizantes y compuestos biodegradables reforzados con fibras naturales [3].

Algunos PHA importantes son:

### 1.6.1 Polilactida (PLA)

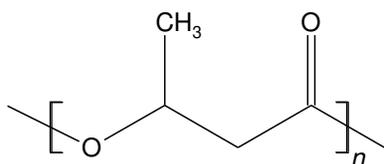
Es un polímero derivado del monómero natural (**Figura 1.11**), el ácido L-láctico, por su parte la L-PLA exhibe un elevado grado de cristalinidad (37%) debido a que es un polímero isotáctico. El material es de alta resistencia a la tensión y tiene una baja elongación, y por lo tanto tiene un módulo de Young elevado. El polímero es muy apropiado para aplicaciones que tienen que resistir una carga como las suturas y fijaciones ortopédicas. Sus características térmicas son un alto punto de fusión (130 a 220°C) y una temperatura de transición vítrea entre 60 °C y 65 °C [6].



**Figura 1.11.** Estructura de la polilactida

### 1.6.2 Polihidroxiбутирато (PHB)

el PHB (**Figura 1.12**) es un polímero no cristalino que se transforma en cristalino durante la extracción. Esta transformación se debe al detrimento de las propiedades mecánicas. Las propiedades del PHB son similares a las del polipropileno, excluyendo su biodegradación. Respecto a sus propiedades físicas, el PHB es insoluble en agua y su resistencia a la hidrólisis es relativa. Sus principales aplicaciones son en aplicaciones médicas y embalaje para agricultura [6].



**Figura 1.12.** Estructura del polihidroxiбутирато

## 1.7 Isocianatos.

Los isocianatos orgánicos son compuestos que están formados por el grupo funcional (-N=C=O), tal grupo está unido por el nitrógeno a una cadena carbonada. Estos compuestos reaccionan con facilidad con nucleófilos. Reaccionan con polioles o macrodioles para formar poliuretanos y con diaminas para formar poliureas [19].

Los isocianatos se preparan a partir de la fosgenación de aminas primarias. El grupo isocianato tiene resonancia. En este grupo funcional se pueden encontrar tres formas resonantes de las cuales dos tienen una carga positiva sobre el carbono debido al desplazamiento de los electrones al nitrógeno o al oxígeno que son más electronegativos. Estas estructuras sugieren la posibilidad de reacciones iónicas, con donadores de electrones atacando al carbono del carbonilo y atacando a aceptores de electrones con el oxígeno y nitrógeno. En consecuencia, la reacción puede ser catalizada por ácidos o bases de Lewis [19].

Los isocianatos tienden a reaccionar, usualmente de forma fácil con sustancias que contienen átomos de hidrogeno activos. Algunos grupos funcionales que contienen átomos de hidrogeno activos, y por lo tanto la capacidad de reaccionar con isocianatos, son los hidroxilos -OH, el grupo mercapto -SH, el grupo imino -NH-, amino -NH<sub>2</sub>, el grupo amino sustituido -NHR, el grupo carbamato -NHCO-O-, grupo carbamido -NHCOH-, carboxil -CO<sub>2</sub>H, amida ácida -CONH<sub>2</sub>, amida ácida sustituida -CONHR, tioamida -CSNH<sub>2</sub>, sulfónico -SO<sub>2</sub>OH, etc [19]. Esta reacción se lleva a cabo por la adición del hidrogeno al nitrógeno del doble enlace carbono-nitrogeno del isocianato y la fracción remanente de la molécula del hidrogeno activo se enlaza o adiciona al carbono del carbonilo [20].

### *1.7.1 Algunas reacciones relevantes de los isocianatos.*

#### *1.7.1.2 Autopolimerización.*

Los isocianatos alifáticos y los isocianatos aromáticos pueden transformarse debido a una auto-polimerización que da como resultado una forma de trímero estable

(Figura 1.13). La reacción es catalizada por muchos materiales incluidos el acetato de calcio, acetato de potasio, carbonato de sodio, metóxido de sodio, trietilamina, ácido oxálico, benzoato de sodio en dimetilformamida, y una larga lista de metales solubles [19].

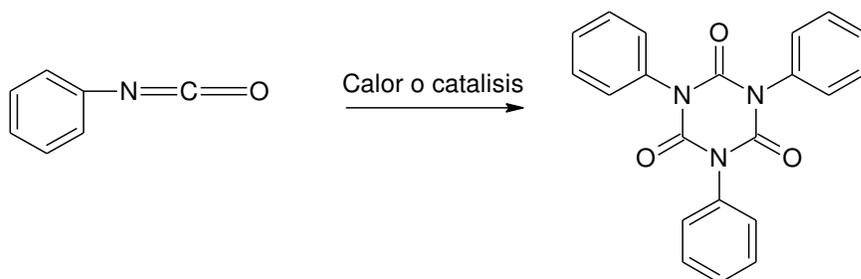


Figura 1.13. Autopolimerización de isocyanatos

#### 1.7.1.3 Reacción con alcoholes.

Como se mencionó anteriormente los diisocyanatos pueden reaccionar con alcoholes y tal reacción produce un uretano (Figura 1.14), es exotérmica, y es base de la formación de polímeros durante el proceso se libera alrededor de 24Kcal/mol de uretano. Esta reacción es catalizada principalmente por aminas terciarias y compuestos metálicos. La estructura se ve influenciada por el hecho que el alcohol sea primario, secundario o terciario. Siendo la reactividad mayor con el primario y menor con el terciario. Los alcoholes alifáticos son más básicos y reaccionar más rápido que los fenoles que son menos básicos [19].

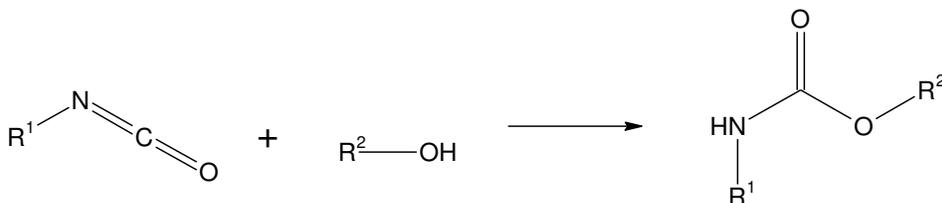
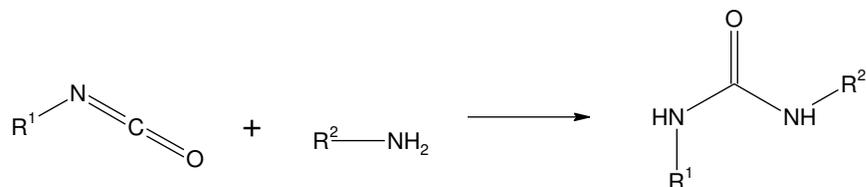


Figura 1.14. Reacción de isocianato con alcohol para producir uretanos

#### 1.7.1.4 Reacción con aminas

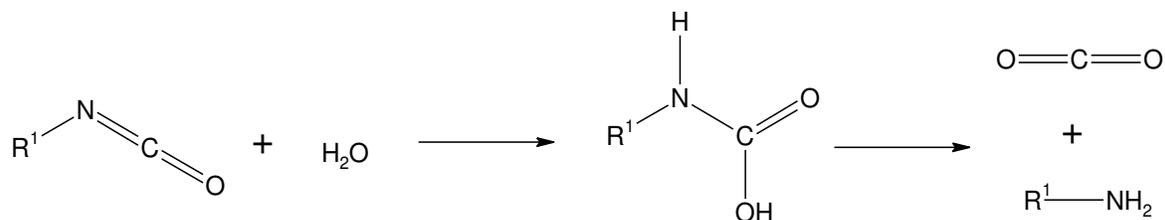
Los isocianatos también pueden reaccionar con aminas para producir ureas (**Figura 1.15**). Las diaminas usualmente son usadas como extendedor de cadena pues reaccionan de manera muy rápida con el grupo isocianato por lo que no requiere catalizador. Las aminas aromáticas reaccionan más lentamente que las alifáticas [19].



**Figura 1.15.** Reacción de isocianato con aminas para producir urea.

#### 1.7.1.5 Reacción con agua

El isocianato reacciona con agua para producir una amina más dióxido de carbono (**Figura 1.16**). Tal reacción se emplea para producir espuma de poliuretanos, el agente espumante es el dióxido de carbono. Usualmente la reacción es catalizada por aminas terciarias [19].

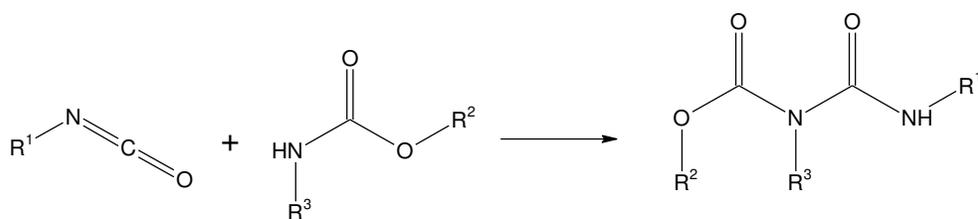


**Figura 1.16.** Reacción de isocianato con agua

#### 1.7.1.6 Reacción con uretano

Los uretanos usualmente son menos reactivos a los isocianatos que la ureas y para que la reacción sea significativa se necesitan temperaturas mayores a 120°C. El

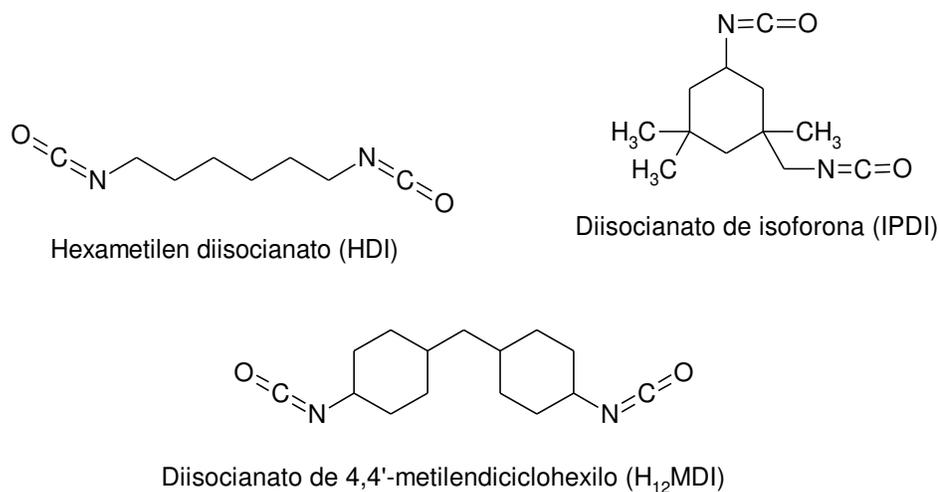
producto inicial de tal reacción es un alofanato (**Figura 1.17**) [19]. Este tipo de reacción genera ramificaciones y entrecruzamiento.



**Figura 1.17.** Reacción del isocianato con uretano

### 1.7.2 Tipos de isocianatos.

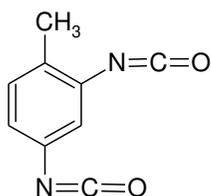
Los diisocianatos se utilizan para una amplia gama de productos de poliuretano. Los diisocianatos aromáticos que más se utilizan son el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de metileno difenil (MDI). Los diisocianatos alifáticos (**Figura 1.18**) son menos utilizados, aunque importantes, algunos son el hexametileno diisocianato (HDI), MDI hidrogenado ( $H_{12}$ MDI) e isoforondiisocianato (IPDI) [16].



**Figura 1.18.** Algunos tipos de diisocianatos alifáticos empleados para sintetizar poliuretanos

### 1.7.2.1 El 2, 4-tolueno diisocianato (TDI)

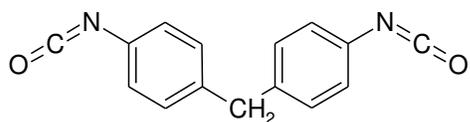
Se utiliza principalmente para hacer espuma de poliuretano flexible que se puede encontrar en una amplia gama de productos de uso diario, como muebles, ropa de cama, refuerzo de alfombras y envases. El TDI (**Figura 1.19**) se utiliza también en la fabricación de algunos recubrimientos, selladores, adhesivos y elastómeros. Se usa en la fabricación de asientos de automóviles y acabados más livianos, lo que permite ahorrar peso y hacer vehículos más eficientes en consumo de energía [16].



**Figura 1.19.** 2, 4-tolueno diisocianato (TDI)

### 1.7.2.2 El 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)

Se usa principalmente para fabricar espumas rígidas de poliuretano para sistemas de aislamiento para el hogar o el refrigerador, y en varias aplicaciones más. El aislamiento hecho con MDI (**Figura 1.20**) permite ahorrar en calefacción, refrigeración y también energía. Las piezas de un vehículo, como los tableros de instrumentos, volantes y parachoques también están hechas de MDI [16].



**Figura 1.20.** Estructura del 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)

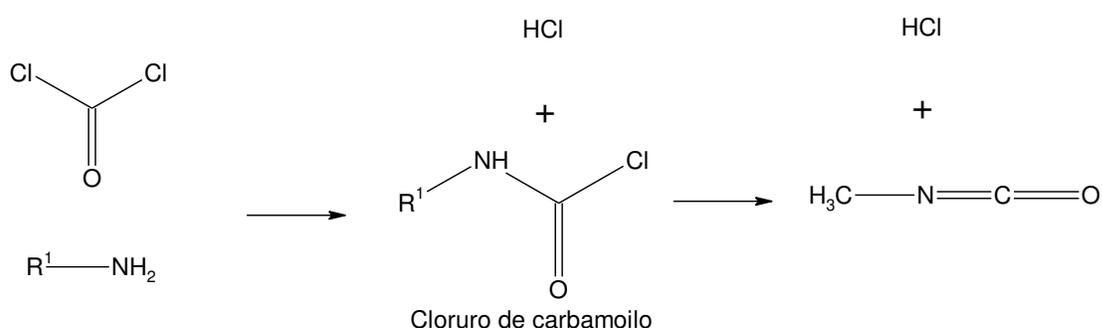
Frecuentemente, HDI, H<sub>12</sub>MDI y IPDI se someten a una reacción para formar poliisocianatos o prepolímeros, que actúan como elementos fundamentales para recubrimientos y elastómeros de poliuretano de color estable, componentes que pueden mejorar significativamente la apariencia de un producto, alargar su vida útil y ofrecer una alta resistencia a la abrasión. Los revestimientos resistentes a los

productos químicos a base de diisocianatos alifáticos permiten que los aviones comerciales mantengan la durabilidad y resistencia necesarias para soportar condiciones atmosféricas adversas. Los revestimientos preparados con diisocianatos alifáticos pueden tener una excelente resistencia a la abrasión, así como cualidades superiores de resistencia a la intemperie [16].

### 1.7.3 Métodos de síntesis de diisocianatos.

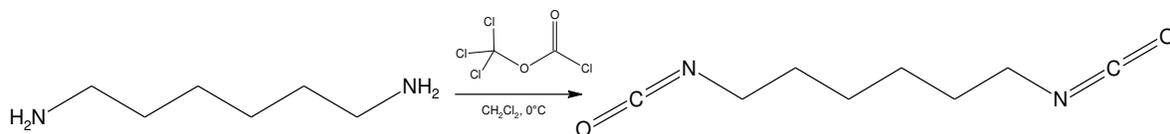
#### 1.7.3.1 Fosgenación de aminas primarias.

Cuando el fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) es el haluro de acilo, las aminas primarias alifáticas y aromáticas o sus sales dan cloruros de carbamoilo. Si se emplea un exceso de  $\text{COCl}_2$ , o si el cloruro de hidrógeno formado se elimina a medida que se produce (por ejemplo, mediante el uso de una base fuerte, como una amina terciaria), entonces el producto final será el cloruro de carbamoilo. La realización de la reacción a altas temperaturas en presencia de un exceso de fosgeno da como resultado la formación de isocianato y cloruro de hidrógeno, en concordancia con la estequiometría general; los cloruros de carbamoilo, al calentar desprenden cloruro de hidrógeno fácilmente, generando isocianato. Este es uno de los métodos más comunes para la preparación de isocianatos (**Figura 1.21**) [24].



**Figura 1.21.** Método general de obtención de isocianatos donde  $\text{R}^1$  = alquil, aril, heteroaril, alquenil, alquinil

Se ha sintetizado hexameten diisocianato (**Figura 1.22**), con un rendimiento del 73%, a partir de su amina correspondiente usando difosgeno en diclorometano, en presencia de 1,8-bis (dimetilamino) naftaleno a  $0^\circ\text{C}$  [24].

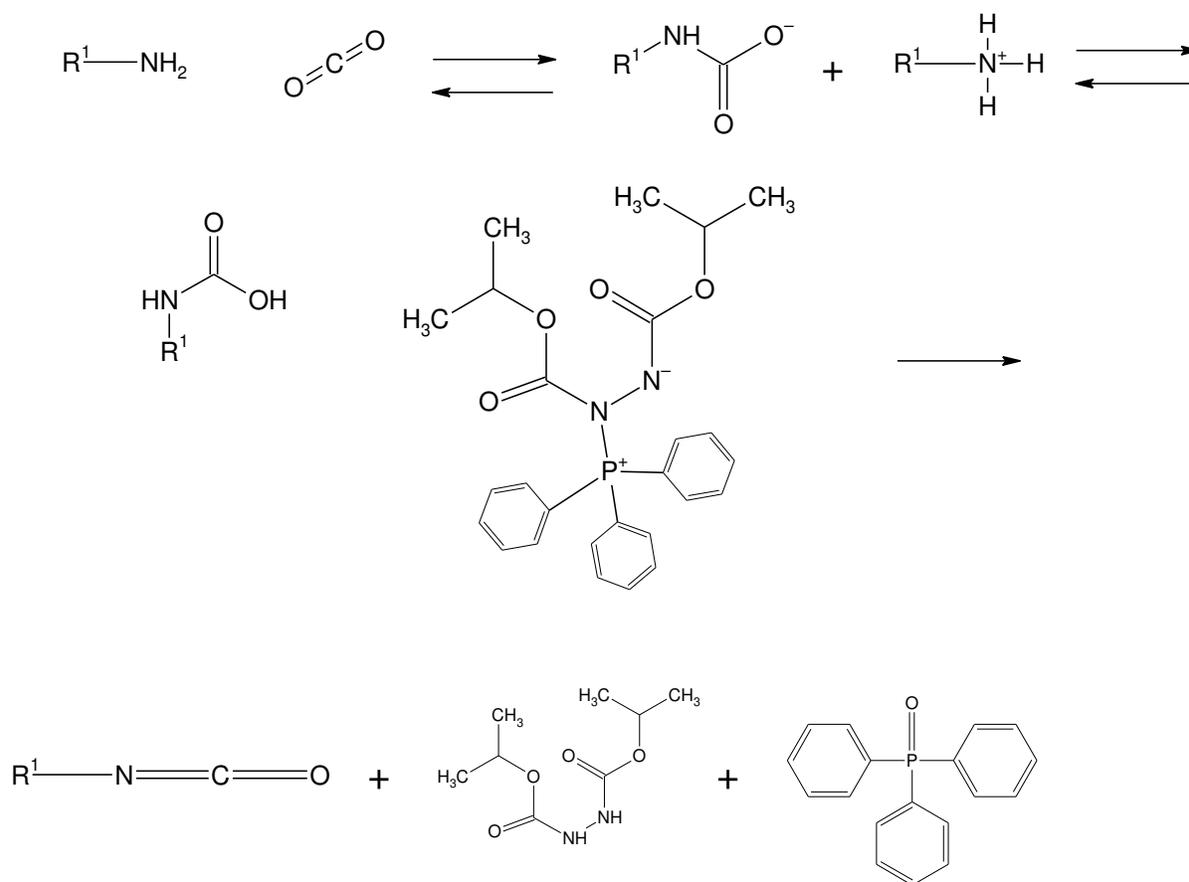


**Figura 1.22.** Síntesis de hexametilén diisocianato a partir de 1, 6- hexametilendiamina.

### 1.7.3.2 Otra forma de sintetizar isocianatos

El dióxido de carbono y azodicarboxilato de dialquilo (zwitteriones de Mitsunobu) se pueden usar como sustitutos del fosgeno para producir isocianatos (**Figura 1.23**).

Las alquilaminas primarias dan altos rendimientos de isocianatos cuando reaccionan con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y los zwitteriones de Mitsunobu generados a partir de azodicarboxilatos de dialquilo y Bu<sub>3</sub>P o Ph<sub>3</sub>P a -78°C [24].



**Figura 1.23.** Formación de isocianatos a partir de CO<sub>2</sub> y zwitteriones de Mitsunobu

## **1.8 Poliuretanos.**

Los poliuretanos son compuestos que tienen en común la repetición del grupo funcional uretano (-NH-CO-O-) a lo largo de la cadena del polímero. La reacción para la formación de poliuretanos fue descubierta por Bayer en 1937, y en buena medida fue empujada por la necesidad de la compañía alemana IG Farben para producir un material que pudiera hacer competencia al nailon 6,6. El nailon 6,6 fue descubierto por Carothers en 1935 y producido por la casa Dupont de Estados Unidos [11].

En la actualidad, una amplia gama de materiales en la vida diaria son poliuretanos, un ejemplo de estos son: suelas de zapatos, aislantes térmicos en refrigeradores, recubrimientos automotrices, pisos antiderrapantes, etc [11]. La producción anual de poliuretanos actualmente supera los 15 millones de toneladas [13].

Según su producción en la industria los poliuretanos se pueden clasificar en:

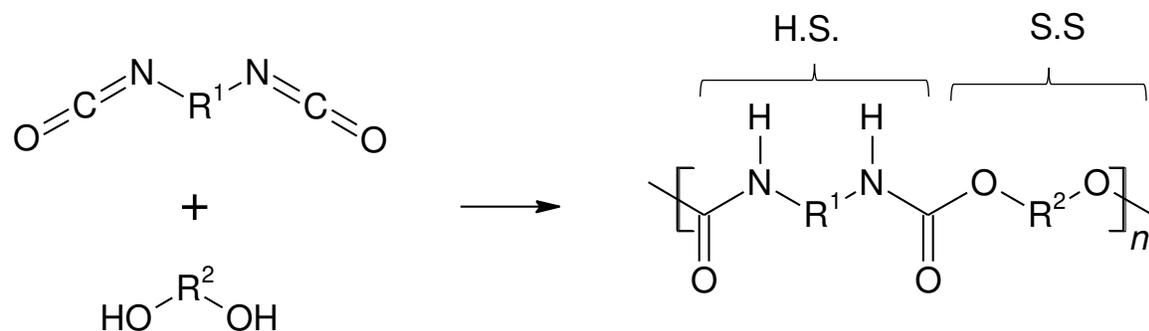
- a)** La espuma de poliuretano flexible se usa en almohadones para muebles, calzado, automóviles, colchones y otras aplicaciones [16].
- b)** La espuma de poliuretano rígida se utiliza en varios tipos de aislamiento de edificios, electrodomésticos, automóviles y otros equipos [16].
- c)** Otras formas de poliuretano, tales como recubrimientos, adhesivos y selladores, se usan en la construcción y edificación, aplicaciones de recubrimiento industriales y comerciales, así como en una variedad de aplicaciones automotrices [16].

También, son ampliamente utilizados en la preparación de dispositivos médicos debido a su biocompatibilidad, la capacidad para promover la adhesión celular y actuar en contra de la adhesión bacteriana cuando se compara con otros polímeros. Dentro de las aplicaciones como biomateriales de los poliuretanos se encuentran el uso como catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos para heridas y revestimiento compatible con la sangre. La aplicabilidad de los poliuretanos depende de las propiedades mecánicas, de adhesión y de superficie. Además, el carácter biodegradable juega un papel importante para seleccionar la

aplicación de los polímeros para una función específica dentro del cuerpo humano [12].

Dentro de la producción de poliuretanos, uno de los requisitos indispensables es tener como precursores a un diisocianato ( $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) y un diol ( $\text{HOROH}$ ) o macrodiol  $\alpha,\omega$ -hidroxil telequérico [11].

Dentro de la cadena principal del poliuretano formado, este se clasifica en segmento duro (del inglés hard segment H.S.) y segmento blando (del inglés soft segment S.S.). El segmento duro o rígido viene dado por los grupos uretanos que mediante los puentes de hidrógeno intermoleculares confieren rigidez y cohesión a las cadenas de polímeros. Por tanto, la molécula de diisocianato por utilizar formará parte del llamado H.S [11].



**Figura 1.23** Reacción de formación de poliuretano, H.S. segmento duro, S.S. segmento suave

Estos segmentos son termodinámicamente incompatibles lo que conduce a una estructura de microfases separadas. La extensión de la separación de fases depende de la naturaleza del polioli y el isocianato [12].

Por otra parte, los macrodioles con grupos terminales  $\alpha,\omega$ -hidroxil telequérico proporcionan flexibilidad al polímero mediante cadenas hidrocarbonadas (o con heteroátomos) y debido a esta característica es llamado S.S. La gran variedad de polímeros  $\alpha,\omega$ -hidroxil telequérico y diisocianatos comerciales ha llevado a que la reacción de síntesis de poliuretanos sea de las más versátiles en los laboratorios y la industria, además del relativo bajo costo de los precursores de partida y de la poca infraestructura necesaria para llevar a cabo la reacción. Dentro de las muchas

aplicaciones de los poliuretanos podemos destacar algunas como material biomédico para aplicaciones cardiovasculares como los poliuretanos llamados comercialmente Pellethane® y Tecoflex®, fabricados por las compañías Microspec y Lubrizol, respectivamente [11].

Para cambiar la reactividad o incrementar la velocidad de reacción se pueden adicionar catalizadores, se pueden emplear complejos organometálicos de estaño y aminas ternarias que actúan por combinación de efectos electrónicos y estéricos [26].

#### *1.8.1 Síntesis de poliuretanos en un paso y en dos pasos.*

La síntesis de poliuretanos se puede realizar con ingredientes muy variados, sin embargo, los siguientes ingredientes son los utilizados más frecuentemente: un diol o un macrodiol, un diisocianato, un catalizador y un extendedor de cadena (opcional).

##### *1.8.1.1 Síntesis en un paso*

La síntesis en un paso se puede realizar con todos los ingredientes mencionados anteriormente, pero se tiene como ingrediente opcional al extendedor de cadena.

##### *1.8.1.2 Síntesis en dos pasos.*

Mientras en la síntesis en dos pasos: en el paso uno se emplea el diol o macrodiol, un diisocianato, un catalizador y en el paso dos el extendedor de cadena. Adicionalmente, se puede mencionar que en el paso uno el diol y el diisocianato reaccionan para formar un prepolimero que tiene como característica que tiene dos grupos isocianato como grupos terminales.

### **1.9 Extendedor de cadena.**

Se suelen usar dioles de bajo peso molecular como el 1,4-butanodiol o el 1,6-hexanodiol y también se utilizan aminas de cadena corta como la dietilamina. Estos compuestos reaccionan con los isocianatos terminales del prepolímero para alargar la cadena del poliuretano y aumentar su peso molecular. Si se emplea un diol como extendedor de cadena, se forman grupos uretano y si se emplea diamina se forman grupos urea [26].

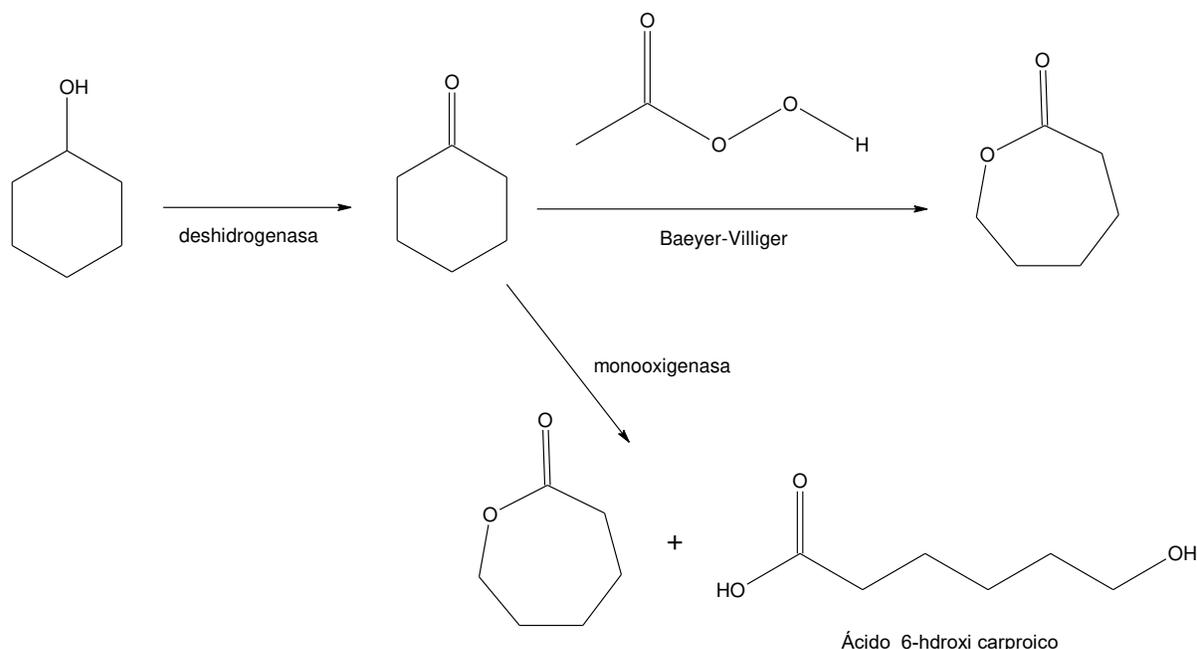
La reacción de un macrodiol con un diisocianato genera un elastómero blando de relativa baja resistencia mecánica. Sin embargo, sus propiedades pueden mejorarse drásticamente mediante la adición del extendedor de cadena en la formulación. Este compuesto permite la formación de secuencias extendidas de segmentos duros que se separan de los segmentos blandos generando dominios diferentes. De este modo, los extendedores de cadena poseen un rol clave en la formación de fases separadas, dando origen a los poliuretanos segmentados. Por lo tanto, su estructura y naturaleza química son de crucial importancia en el proceso de separación de fases [27].

## 2. Antecedentes

### 2.1 Macrodióles

#### 2.1.1 Síntesis y caracterización de $\alpha,\omega$ -poli( $\epsilon$ -caprolactona)

Aunque es factible producir PCL mediante condensación directa de ácido 6-hidroxicapróico, el método estándar para la síntesis a gran escala de polímeros de bajo peso molecular y baja dispersión es, por mucho, la polimerización con apertura de anillo del éster cíclico de 7 miembros de  $\epsilon$ -caprolactona. El ciclohexanol puede ser oxidado por microorganismos para producir una mezcla de  $\epsilon$ -caprolactona y ácido 6-hidroxicaproico. Sin embargo, la ruta más económica para la  $\epsilon$ -caprolactona proviene de expansiones del anillo oxidativo tipo Baeyere-Villiger de ciclohexanona (ver **Figura 2.1**). Existen algunos reportes sobre la producción de PCL con  $M_w$  hasta 10,000 g mol por medios enzimáticos o forzando vigorosamente la eliminación de subproductos de condensación para impulsar el equilibrio [28].



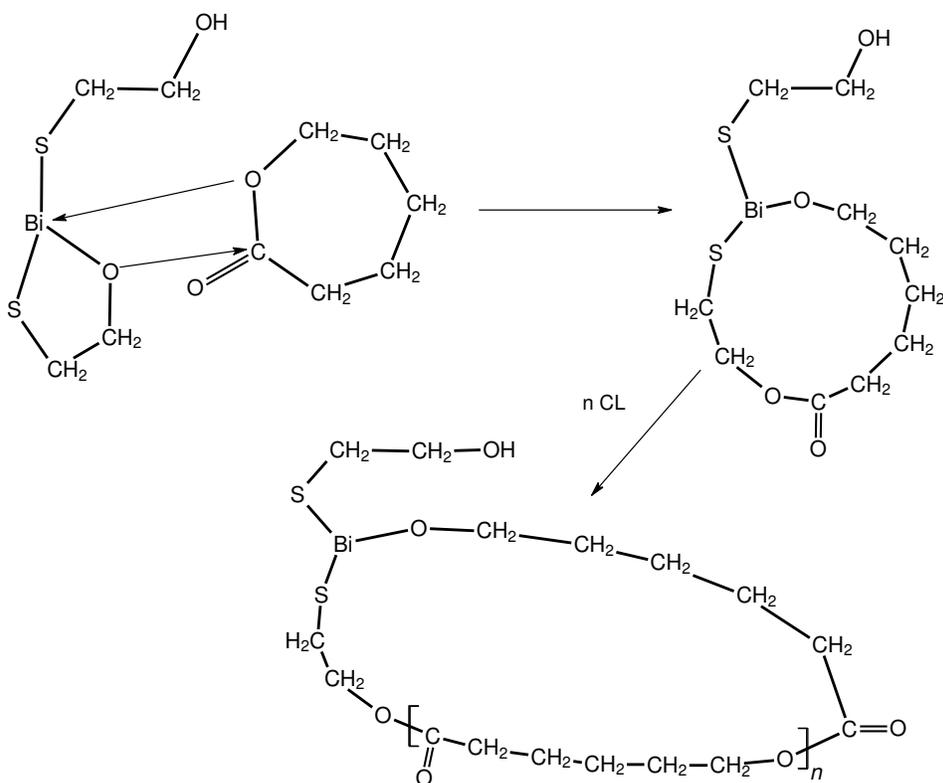
**Figura 2.1** Rutas comunes de síntesis de  $\epsilon$ -caprolactona

La PCL poli( $\epsilon$ -caprolactona) tiene propiedades particulares que son atractivas para el diseño de biomateriales ajustables, tales como la cinética de cristalización lenta y temperaturas de fusión bajas en el rango fisiológico. Las velocidades de

degradación son lentas, con una generación de ácido relativamente mínima, pueden ser valiosas para la liberación prolongada del fármaco o la estabilidad a largo plazo de implantes [28].

Báez y colaboradores presentaron una ruta conveniente para la síntesis de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) con dioles telequelicos como grupo terminal. La síntesis de dioles de  $\alpha,\omega$ -telequelico PCL (HOPCLOH) se logró por polimerización de apertura de anillo (ROP) de  $\epsilon$ -caprolactona (CL) catalizada con decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  y usando dietilenglicol (DEG) como iniciador. La HOPCLOH se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía infrarroja (FT-IR), cromatografía por permeación de gel (GPC) y espectrometría de masas para polímeros asistida por matriz (MALDI-TOF). Los estudios comparativos demuestran que el decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  es mejor catalizador que el Sn-octanoato ( $\text{SnOct}_2$ ) hacia la polimerización CL en presencia de DEG, en las condiciones ensayadas. Se preparó eficientemente un derivado de poli(éster-uretano-urea) biodegradable a partir de la HOPCLOH sintetizada. El polímero obtenido muestra diferencias menores con respecto a las propiedades registradas para una poli (éster-uretano-urea) obtenida de HOPCLOH comercial [29].

Se ha usado un complejo que consiste en un ion  $\text{Bi}^{3+}$  y dos unidades de 2-mercaptoetanol ( $\text{BiME}_2$ ) como iniciador para la polimerización de apertura de anillo en masa de  $\epsilon$ -caprolactona (**Figura 2.2**). Una comparación cinética mostró que  $\text{BiME}_2$  es tan reactivo como iniciador como el Sn-octanoato y más reactivo que Bi-hexanoato. La diferencia con  $\text{BiHex}_3$  disminuyó a temperaturas más altas y con la adición de un alcohol como coiniciador. Cuando se usó tetra(etilenglicol) como coiniciador, se incorporó por completo en la cadena PCL, de modo que se formaron poliésteres  $\alpha,\omega$ -hidroxi-telequélidos. En ausencia de un coiniciador, se incorporaron 2-mercaptoetanol o su disulfuro en forma de grupos éster. Además, se encontró mediante espectrometría de masas MALDI-TOF que se formaron pequeñas cantidades de oligolactonas cíclicas (detectadas hasta un grado de polimerización de 17) en todas las condiciones de reacción. Las temperaturas más altas y los tiempos más largos favorecieron un mayor contenido de ciclos [30].



**Figura 2.2** Mecanismo propuesto para la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona por medio de  $\text{Bi}^{3+}$  con dos unidades de mercaptoetanol

Se ha preparado PCL por polimerización por apertura de anillo iniciada con acetato de samario. Se investigaron los efectos de la temperatura de reacción, la relación molar de monómero/iniciador y el tiempo de reacción en la conversión de CL a PCL y el peso molecular. La temperatura se varió entre 80 y 150 ° C y la relación molar de monómero a iniciador entre 107 y 1000 mol / mol. Los resultados indican que el acetato de samario ( $\text{SmAc}_3$ ) induce la polimerización de CL a alta conversión (87.69% en las mejores condiciones, 150°C [ $\text{SmAc}_3$ ]=0.0421 mol/L; [ $\text{CL}$ ]=9.02 mol/L. Tiempo de reacción=24 h) y se obtuvieron poliésteres con pesos moleculares medios numéricos de 3430 a 12600 Daltons. Los polímeros se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H-NMR}$ ), cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). En base al análisis del grupo final de  $^1\text{H-NMR}$  de PCL de bajo peso molecular, se propuso un mecanismo de inserción de coordinación para la polimerización. El estudio de cinética indicó que la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de monómero [31].

Se han sintetizado una serie de bis-macromonómeros de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) fueron sintetizados por la reacción de esterificación de poli( $\epsilon$ -caprolactona) diol con cloruro de acilo. La funcionalización de los extremos de las cadenas poliméricas se evaluó con estudios espectroscópicos de resonancia magnética nuclear de protones (RMN- $^1\text{H}$ ), obteniéndose un porcentaje de funcionalización de alrededor del 40%. Posteriormente, se realizó la síntesis de redes homopoliméricas a las que se les determinó su estabilidad térmica, el grado de hinchamiento y las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas de las redes. Las redes de PCL se hincharon considerablemente en solventes ligeramente polares y apolares y el índice de hinchamiento dependió de su grado de polimerización [14].

## 2.2 Poliuretanos

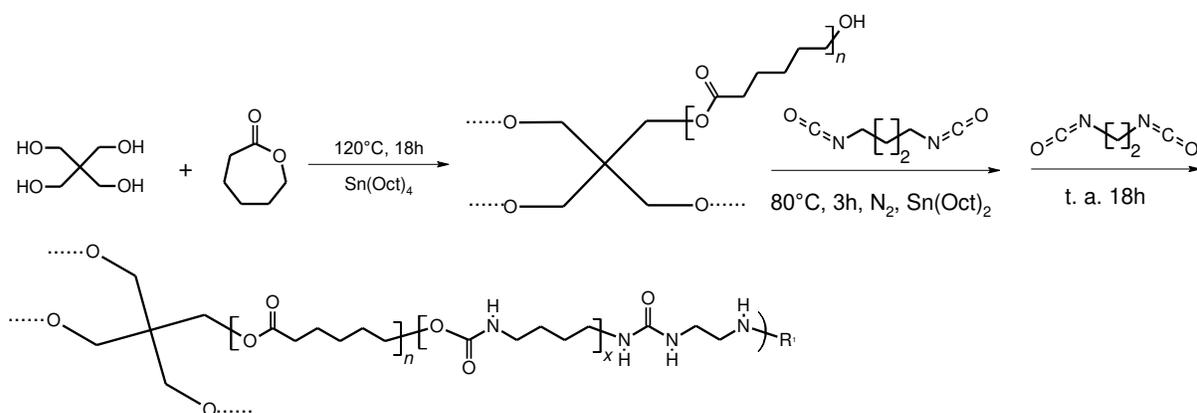
### 2.2.1 Poliuretanos (No segmentados) con PCL diol

Se realizaron la síntesis de ocho macrodioles diferentes derivados de la  $\alpha$ ,  $\omega$ -hidroxiterminal poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) por polimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona con decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  como catalizador y usando una serie de dioles alifático lineal  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$ , como iniciadores. La PCL mostró la inserción de metilenos  $(\text{CH}_2)_m$  en la cadena principal de los macrodioles. Se observó en la PCL que la cristalinidad aumentó en proporción al grupo alquilo, este efecto se atribuyó a la flexibilidad de los metilenos al inducir dominios más cristalinos en las cadenas de PCL. Además, los PEUs derivados de PCL y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) evidenciaron en sus propiedades mecánicas un efecto claro del grupo alquilo sobre el módulo y eventualmente un contenido relativamente alto de grupo alquilo indujo un comportamiento plástico en los PEUs [22].

### 2.2.2 Poliuretanos (segmentados)

Firoozi y colaboradores sintetizaron una nueva red de polímeros semiinterpenetrados de PEU (PCL-PU-Semi-IPN) biodegradable, biocompatible y debido a

los estudios realizados puede considerarse como un material de andamio adecuado para las aplicaciones de ingeniería de tejidos de la piel. Se sintetizó mediante la reacción de PCL en forma de estrella de cuatro brazos con terminación hidroxílica, 1,4-diisocianatobutano (BDI) y etilendiamina (**Figura 2.3**). La estructura química del polímero de PEU de bloque en forma de estrella se confirmó por espectroscopía  $^1\text{H}$  NMR e IR. La estructura química de la PCL y PCL-PU-Semi-IPN fueron deducida a partir de  $^1\text{H}$  RMN, espectroscopía IR y microscopía SEM (se observó una estructura porosa). Se cultivó con éxito células de fibroblasto, lo que sugiere que el andamio de PU es biocompatible [32].



**Figura 2.3** Síntesis de PCL-PU-Semi-IPN de Firoozi y colaboradores

Se han sintetizado PEUs con segmentos duros biodegradables, para esto se utilizaron extendedores de cadena 2-aminopropano-1,3-diol (serinol) modificados, etil (1,3-dihidroxiopropan-2-il) carbamato (C<sub>3c</sub>) y 1-(1,3-dihidroxiopropan-2-il)-3-etilurea (C<sub>3u</sub>) se determinó el efecto de la funcionalidad de los grupos secundarios en las propiedades de los materiales resultantes. Los PEUs se sintetizaron con un porcentaje variable de segmento "duro" (%HS) utilizando poli(ε-caprolactona) (PCL) y 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil) metil] ciclohexano (H<sub>12</sub>MDI) como el polioli y diisocianato, respectivamente. Para la síntesis de los PEUs se utilizó un método de polimerización en dos pasos, en el primer paso se formó un prepolímero que se llevó a cabo mediante la reacción del polioli con un exceso de diisocianato antes de la polimerización por pasos con la adición de un pequeño diluyente de la PCL con H<sub>12</sub>MDI y un catalizador. Posteriormente se agregaron los extendedores de cadena

mencionados anteriormente. La comparación de los materiales (PEU) con el grupo carbamato (producto de  $C_{3c}$ ) en los extremos con el grupo urea (producto de  $C_{3u}$ ) en los extremos se llevó a cabo. Los materiales con el grupo urea exhibían mayor rigidez que los materiales con el grupo carbamato. Se cree que esto es resultado de una mayor organización uniforme de los segmentos duros como consecuencia del enlace de hidrógeno es más efectivo en los grupos urea del polímero [5].

El grupo de Brannigan y colaboradores diseñaron andamios biomiméticos que reproducen las funciones bioquímicas, mecánicas y estructurales de la matriz extracelular para desarrollar un sustrato funcional para la ingeniería de tejidos. Los materiales que combinan la fácil procesabilidad y las propiedades mecánicas de los polímeros sintéticos con las señales bioquímicas (traducido del inglés “the biochemical cues” generalmente, en ingeniería de tejidos, la palabra “cue” se usa para designar cualquier químico, físico, biológico, mecánico, señales eléctricas que puedan iniciar/detener un cambio) proporcionadas por los materiales naturales, desarrollan una interacción positiva con las células, permitiendo el rebrote de tejido in vivo. En este trabajo, se sintetizó un PEU-Boc usando poli ( $\epsilon$ -caprolactona) diol (PCL) como macrodiol, 1,4-diisocianatobutano (BDI) como diisocianato y N-Boc serinol como extendedor de cadena. Después de la escisión de Boc (grupo protector orgánico t-butiloxicarbonilo) para exponer los grupos amino libres, una solución de PEU / Polietilenglicol (80/20 peso/peso) con electrospun, se fabricó exitosamente nanofibras alineadas con un tamaño de fibra de  $2.8 \pm 0.6$   $\mu$ m. Las nanofibras alineadas se funcionalizaron luego con el péptido IKVAV (péptido derivado de laminina) que se unió covalentemente aprovechando la presencia de grupos amino libres en las cadenas del PEU [7].

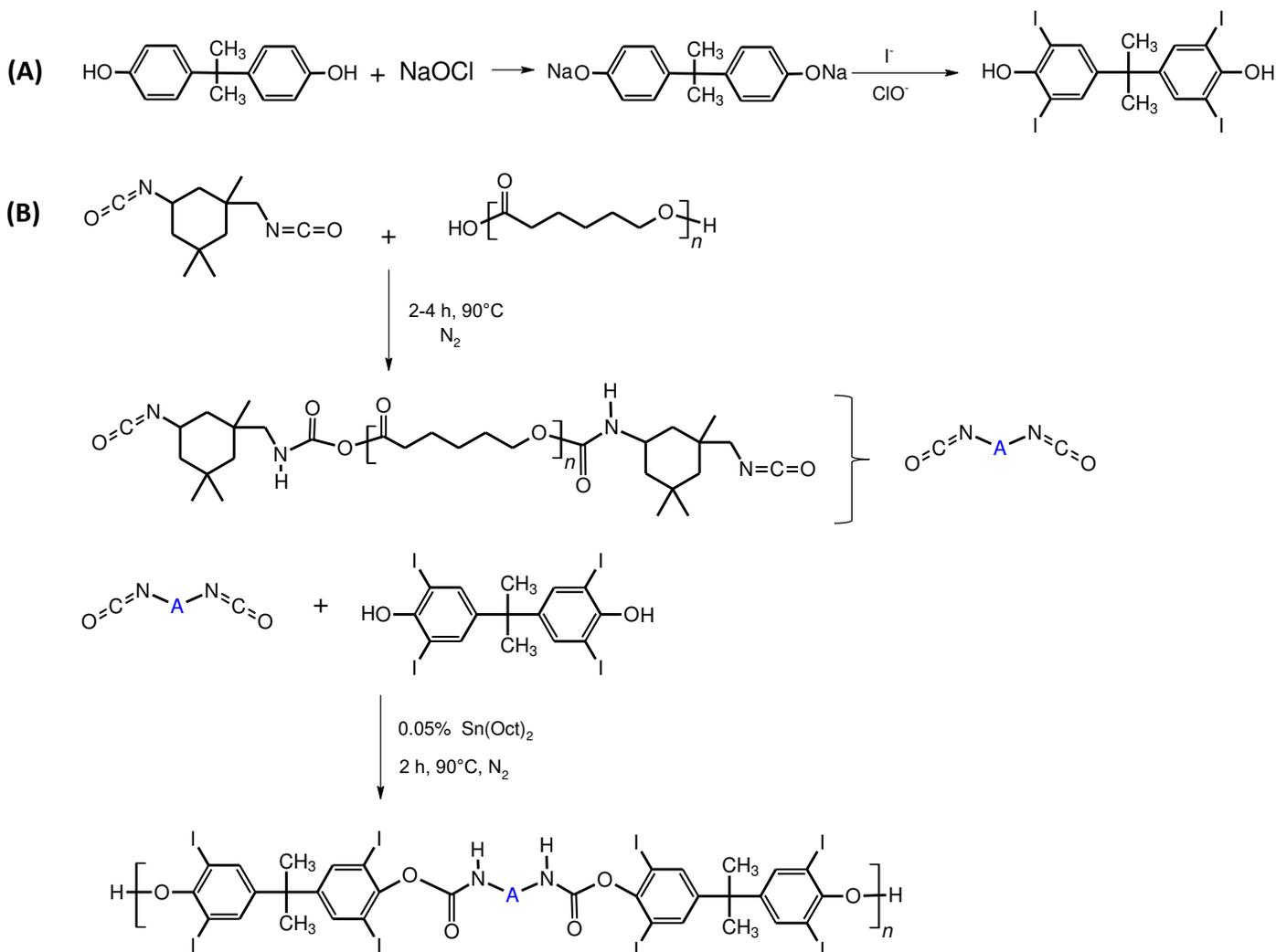
### *2.2.3 Estudios estructura-propiedad de poliuretanos*

Se realizó un estudio en el que el objetivo principal fue la síntesis de elastómero de poliuretano hemocompatible que contiene curcumina mediante la reacción de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), se usó como extendedor de cadena 1,4-butandiol (BDO) y curcumina con relaciones molares

variables. La estructura molecular del poliuretano sintetizado se confirmó usando técnicas de espectroscopía FT-IR y  $^1\text{H}$  RMN. En las propiedades térmicas se observa (DSC) se observa que hay que cristalizan tanto el segmento duro como el segmento suave. La temperatura de transición vítrea se atribuye a la movilidad segmentaria de las cadenas de macrodiol relativamente flexibles. A medida que los PEUs aumentan su contenido de curcumina muestran una reducción sucesiva en el valor de temperatura de cristalización del segmento suave debido a la alteración del empaquetado cerrado de las cadenas de polímero al introducir moléculas de curcumina en la cadena principal del polímero. Las propiedades térmicas, así como la hidrofobicidad se mejoran mediante el aumento del contenido de curcumina. Las propiedades mecánicas mejoraron gracias a un aumento del carácter plástico con mayor contenido de curcumina. En general, la mejora en las propiedades mencionadas condujo a un comportamiento antiplaquetario mejorado de la curcumina que contenía elastómeros de PEUs segmentados [8].

Mohammadi y colaboradores sintetizaron una serie de poliuretanos elastómeros (PUEs) en dos pasos derivado de tres thiacalix[4]areno derivados (TC4As), a saber, p-tert-butylthiacalix[4]arene, tetrasodium thiacalix[4]arenetetrasulfonate y thiacalix[4]arenetetrasulfonic acid, como una porción de extendedor de cadena en una mezcla con glicerol. Entre otras caracterizaciones se realizaron microscopía electrónica de barrido y un “universal tensile tester”. Se evaluó el efecto de la introducción de TC4A como una porción de extendedor de cadena sobre la hidrofobicidad de los PUEs. La espectroscopía FT-IR, DSC y difracción de rayos X (XRD) revelaron que el grado de separación de fases y cristalinidad en los PUEs basadas en TC4A era mucho más alto que el de las basadas en glicerol. Por lo tanto, se concluyó que la presencia de TC4A en las PUE basadas en TC4A parece favorecer la formación de una estructura más ordenada debido a un aumento en el grado de separación de fases. Los resultados de TGA también mostraron que, con la incorporación de TC4As en la estructura principal de poliuretano, se mejoró la estabilidad térmica de las PUE por análisis de termogravimetría (TGA) [33].

En otro trabajo de Sang y colaboradores se sintetizaron varios PEUs iodado radiopaco biodegradable (I-PEU), los ingredientes fueron PCL diol y bisfenol A yodado (IBPA) que, mediante una reacción de acoplamiento de PCL-diisocianato e IBPA con Diferentes composiciones. El IBPA con cuatro átomos de yodo por molécula se usó como un extendedor de cadena para dotar a los I-PEUs con visibilidad intrínseca de rayos X. La estructura química y los pesos moleculares de las I-PEUs se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), <sup>1</sup>H RMN. Los efectos del IBPA sobre las propiedades físicas de las I-PEUs fueron sistemáticamente estudiados. Los resultados de DSC mostraron que la cristalización de segmentos de PCL en I-PEUs se restringió con una cantidad creciente de IBPA, que también fue confirmada por (wide-angle X-ray diffraction) WAXD. En el análisis radiográfico, todas los I-PEUs sintetizados mostraron alta radiopacidad en comparación con una cuña de aluminio de espesor equivalente [34].



**Figura 2.4** Ruta de síntesis de PEUs iodado radiopaco biodegradable (I-PEU) (A) Síntesis del bisfenol A yodado (IBPA) (B) Síntesis del I-PEUs con cantidades crecientes de IBPA

En otro trabajo se sintetizaron veintisiete poli (éster-uretano-amida)s (PEUA) a partir de la reacción de dioles  $\alpha,\omega$ -telequéllico poli( $\epsilon$ -caprolactona), 1,6-hexametileno diisocianato, y tres diferentes diamidas-diol como extendedores de la cadena derivados de  $\epsilon$ -caprolactona y tres diaminas alifáticas con una longitud creciente ( $n = 2, 4$  y  $6$ ). Se realizó un estudio sistemático estructura-propiedad de PEUA. La degradación térmica fue muy por encima del punto de fusión HS, lo que permite el procesamiento en estado fundido de estos materiales. El segmento duro de estos poliuretanos segmentados esta formado por HDI y la diamida-diol. El segmento suave está formado de la PCL macrodiol. Ambas fases, tanto el segmento duro

puro, como el segmento suave, fueron cristalinas. El contenido de HS fue el principal parámetro que afecta las propiedades mecánicas [37].

Se ha sintetizado un PEU elastomérico y biocompatible a partir de PCL de bajo peso molecular como macrodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CDM) como extendedor de cadena y HDI (hexametildiisocianato) para aplicaciones en el campo de la reparación de nervio periférico. La curva de pérdida de peso de las muestras de PEU mostró que la pirólisis del polímero ocurría en un rango de temperatura de 180 - 450°C. La  $T_g = -52^\circ\text{C}$  medida para PEU se atribuyó a sus segmentos PCL, se derivó de una comparación con los datos de la literatura para PCL diol ( $-54.6^\circ\text{C}$ ). Esto sugiere que el grado de mezcla entre los segmentos duros y blandos en el copolímero fue bajo. El único pico endotérmico de PEU se asoció con la fusión de cristales basados en segmentos blandos PCL. Los datos de tensión-deformación para muestras de PEU tiene un módulo elástico bajo ( $38.0 \pm 2.8$  MPa). Las guías de PEU recubiertas con poli(L-lisina) se probaron in vivo, la regeneración progresiva se confirmó mediante electromiografía [39].

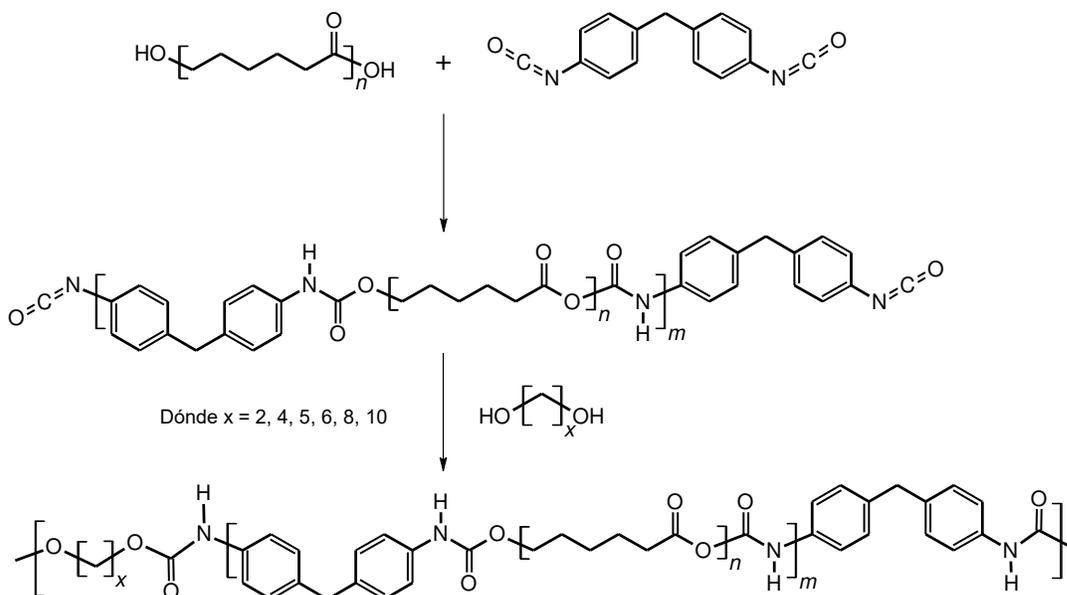
#### *2.2.4 Estudios de poliuretanos variando el extendedor de cadena.*

Se sintetizaron PEUs basados en MDI y PCL y con una serie de extendedores de cadena en una polimerización en dos pasos (ver **Tabla 2.1**). El análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de estas muestras mostró que la longitud de los extendedores de cadena tenía un efecto considerable sobre las propiedades térmicas de los PEUs. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura disminuyeron al aumentar la longitud de los extendedores de cadena, mientras que la dureza aumentó.  $T_g$  se movió hacia temperaturas más bajas con el aumento de la longitud del extendedor de cadena. Las disminuciones en  $T_g$  y las propiedades de tracción se interpretaron en términos de disminución de segmentos duros y aumento de la flexibilidad de la cadena y la separación de fases. La disminución en las propiedades térmicas y mecánicas se interpretó en términos de disminución de la fracción másica de MDI y menor

concentración de enlaces de hidrogeno de interuretano a medida que aumentaba la longitud del extendedor de cadena [43]

En una continuación del trabajo anterior se prepararon una serie de PEUs mediante la reacción de PCL y MDI usando una serie de dioles como extendedores de cadena que tenían 2-10 unidades de metileno en su estructura. Las muestras sintetizadas se irradiaron durante 50, 100 y 200 hrs, por luz de distribución espectral coincidente con la radiación solar terrestre. En comparación con las muestras no irradiadas, hubo una disminución continua de las bandas en el espectro IR después de la irradiación UV por largo tiempo. Los resultados revelaron que la muestra final de PEUs usando como extendedor 1,6-hexanodiol a 1,10-decanodiol se degradaron completamente con 200 hrs de irradiación. Comparando las muestras de PEUs usando como extendedor 1,6-Hexanodiol y 1,10-Decanodiol, se encontró que la velocidad de degradación del segundo es mayor que la del primero [42].

También como una extensión de los dos trabajos mencionados antes Khalid Mahmood Zia y colaboradores sintetizaron mediante polimerización por pasos PEUs con cristalinidad e hidrofiliidad mejoradas utilizando PCL y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), usando como extendedor de cadena con dioles  $\alpha,\omega$ -hidroxitelequelicos. Para todas las muestras, se encontró que la cristalinidad y la hidrofiliidad aumentaban al aumentar la longitud del extendedor de cadena. La medida del ángulo de contacto disminuyo, la absorción de agua aumentó y el comportamiento de hinchamiento del PEUs aumentó con el aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena. La investigación de la relación estructura-propiedad para los elastómeros preparados mostró que los principales factores determinantes para las propiedades observadas fueron el grado de cristalinidad, la hidrofiliidad y la longitud del extensor de cadena en la cadena principal de PEUs [44].



**Figura 2.5** Síntesis de PEUs segmentados de Khalid Mahmood Zia y colaboradores variando el número de metilenos en el extendedor de cadena

En el siguiente estudio el objetivo fue investigar el efecto del extendedor de cadena y la cantidad de diisocianato sobre las propiedades térmicas, mecánicas y de humectabilidad de algunos PEUs. La naturaleza del extendedor de cadena causó el aumento de la estabilidad térmica debido a la mayor estabilidad de los enlaces dobles y triples, respectivamente, en contraste con los enlaces simples. La Temperatura de transición vítrea de los PEUs basados en PCL / MDI disminuyó cuando aumentó el grado insaturado de los extendedores de cadena. El contenido de dobles y triples enlaces de la estructura de poliuretano fue responsable de este comportamiento. Los resultados obtenidos de las mediciones del ángulo de contacto revelaron que la humectabilidad aumentaba con el aumento del contenido del segmento duro de poliuretanos. La naturaleza de los extensores de cadena aumentó la humectabilidad en el orden: 1,4-butanodiol > cis-2- buten-1,4-diol > 2-butin-1,4-diol. La dureza medida con un durómetro aumento con el aumento de insaturación y con el aumento de la cantidad de segmento duro [45]

### *2.2.5 Estudio estructura-propiedad variando los tres ingredientes de la polimerización de poliuretanos (poliol, diisocianato y extendedor de cadena)*

En otro grupo de investigación estudiaron los efectos de cambiar el poliol, el diisocianato y el extendedor de cadena utilizados en las membranas de poliuretano sintetizado sobre la permeabilidad del gas. Las membranas se sintetizan usando (ver **Tabla 1** referencia 35) PTMG, PPG, PCL como poliol; IPDI, HDI, TDI como diisocianato; y BDO, BDA como extendedor de cadena en una proporción de 1/3/2 y 1/2/1 M de poliol / diisocianato / extendedor de cadena en una polimerización en dos pasos. Los resultados obtenidos de FT-IR y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) confirmaron que el cambio del tipo de poliol de PPG a PTMG y PCL conduce a una mayor interacción de fases. Además, el cambio del grupo diisocianato de alifático aromático a alifático y de alifático cíclico a alifático lineal conduce a un aumento en la separación de fases de segmentos duros y blandos que provocan la densidad de empaquetamiento del segmento duro debido a la potenciación del enlace de hidrógeno. Además, al cambiar un extendedor de cadena de un diol a una diamina conduce a un aumento en la separación de fases de los segmentos duros y blandos [35].

### *2.2.6 Estudios estructura-propiedad del efecto del segmento suave en los poliuretanos*

También se han realizado estudios estructura-propiedad que buscan entender que efecto tiene el segmento suave en los PEUs.

En este primer trabajo mencionado variando el segmento suave se sintetizaron PEUs segmentados en dos pasos, que son elastómeros biocompatibles con propiedades mecánicas y de degradación ajustables adecuadas para una variedad de aplicaciones de ingeniería de tejidos. En ese estudio, una familia de PEUs lineales sintetizados a partir de PCL diol, 1,4-diisocianatobutano y tiramina con contenidos teóricos de PCL ( $M_n = 1425, 2000$  y  $2700$  Da) de 65 a 80% en peso se procesaron en andamios de espuma porosa. La calorimetría diferencial de barrido

y las pruebas mecánicas de las espumas indicaron un aumento de la cristalinidad del polímero y del módulo de compresión con el aumento del contenido de PCL. Los resultados sugieren que tanto el módulo como la cristalinidad de los andamios de PEU influyen en la proliferación celular y la expresión de proteínas osteoblásticas [36].

En un segundo trabajo mencionado en esta sección, se sintetizaron una serie de elastómeros de poliuretano a base de agua biodegradables no tóxicos (WBPU) por polimerización en dos pasos, utilizando diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-butanodiol (BDO) y L-lisina como extendedor de cadena y una gama de segmentos blandos con diversas composiciones de macrodioles. El segmento blando se formó reemplazando la PCL como polioliol de tipo poliéster con polioliol de tipo poliéter hidrófilo. Para este propósito se usaron diferentes longitudes de bloques de poli (etilenglicol) (PEG) o poli (propilenglicol) (PPG) hidrófilas. La estabilidad térmica de los materiales está influenciada por la composición de los segmentos blandos y se explicó por el efecto del contenido de oxígeno de los polioles de poliéter, el bloque de poliéter de longitud y la interacción entre el segmento blando y duro. Los resultados del análisis WAXS confirman la diferente capacidad de cristalización de PCL en WBPU dependiendo de la longitud del poliéter polioliol que forma parte del segmento blando [38].

En otro trabajo se sintetizaron PEUs que contienen 22-70% en peso de segmento duro se desarrollaron y evaluaron para aplicaciones de ingeniería de tejidos óseos. Los PEUs alifáticos se sintetizaron a partir de PCL diol con diferentes masas moleculares ( $M_n = 530, 1250$  y  $2000$  Da) (ver los otros reactivos en **Tabla 2.1**). El aumento de la cantidad de segmentos duros por encima del 32% en peso restringió la movilidad de la cadena y evitó la formación de una fase cristalina en la región del segmento blando, como se confirmó mediante análisis Calorimetría de barrido diferencial modulada. En las propiedades mecánicas el alargamiento máximo disminuyó del 763% al 356% al aumentar el contenido del segmento duro. También hubo un aumento gradual en la resistencia a la tracción y en los módulos de Young con un contenido de segmento duro creciente de hasta el 50% en peso. Los

resultados de biocompatibilidad indicaron que la proliferación de células derivadas de hueso humano (HBDC) cultivadas in vitro mejoró con el aumento del contenido del segmento duro [40].

Xiao-Dong Chen y colaboradores prepararon tres elastómeros de poliuretano basados en diferentes segmentos blandos (ver en **Tabla 2.1**) y sus propiedades se compararon entre ellos. El elastómero basado en PCL exhibe las excelentes propiedades de rotura a rompimiento y tensión-deformación que ofrecen los elastómeros basados en poliéster. Los resultados de SEM de todas las muestras de poliuretano mostraron la estructura de separación de microfase. Las partículas de la fase dispersa formada por la fase dura y la parte cristalina de la fase blanda crecen con la cristalinidad creciente de los segmentos blandos. Los dominios duros son formas irregulares y con tamaños de algunos micrómetros. Como elastómeros de poliuretano basados en poliéster, los elastómeros basados en PEA y PCL son mucho más resistentes a la degradación térmica en comparación con el elastómero basado en PTMG. El elastómero basado en PCL posee propiedades más equilibradas. Es una opción favorable para aplicaciones donde se desea una combinación de propiedades de ingeniería [41].

En otro trabajo se sintetizaron unos poliuretanos haciendo reaccionar un diferentes polidíoles (ver **Tabla 2.1**), con 4,4-difenilmetano y un extendedor de cadena propilendiamina, en una relación molar 1/2/1 respectivamente. Aunque se considera que su segmento duro está compuesto por una poli (uretano-urea) que contiene enlaces de urea con una fuerte fuerza de cohesión, el dominio no muestra ninguna  $T_m$ . Esto puede deberse principalmente a que la cristalización está obstaculizada por el lado metilo en propilendiamina. El segmento blando presumiblemente consiste en un poliuretano basado en polioxalato. La prueba de degradabilidad que consiste en enterrar en un suelo de composta verificó que estos poliuretanos eran biodegradables [47].

### 2.2.7 Aplicaciones biomédicas de poliuretanos

Además de los trabajos mencionados anteriormente, se produjeron guías de nerviosas extruidas se fundieron con PCL comercial ( $M_n = 80000$ ) y un PEU segmentado sintetizado, que tiene un diol de PCL comercial como segmento blando, un diisocianato y un extendedor de cadena (Ver tabla). Entre otro tipo de polímeros este PEU mencionado se investigó para la producción de guías nerviosas extruidas en estado fundido [47].

**Tabla 2.1** de reactivos para generar PEUs

Macrodiol	Diisocianato	Extendedor de cadena	Cat/ Disolvente	Referencia
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	H <sub>12</sub> MDI	Serinol modificado		[5]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	1,4-diisocianato-butano (BDI)	N-Boc serinol	DCE	[7]
poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL),	1,6-hexametilen diisocianato (HDI)	1,4-butandiol (BDO) y curcumina.  Variando proporción	cloroformo anhidro (atmosfera de nitrogeno)	[8]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (18h at 120 °C)	1,4-diisocyanatobutane (BDI)	etilenediamina	DMSO (formación del uretano)	[32]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	Diisocianato de isoforona (IPDI)	Glicerol y diferentes derivados thiacalix[4]areno	-----	[33]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	Diisocianato de isoforona (IPDI)	bisfenol A yodado (IBPA)	Sn(Oct) <sub>2</sub>	[34]
Politetrametilen glicol (PTMG), Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	Una mezcla de 2,4-toluenediisocianato	1,4-Butanedio (IBDO), 1,4-Butano diamina (BDA)	dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)	[35]

(PCL) y Polipropileno glicol (PPG)	and 2,6-toluenediisocianotetolueno (TDI), Diisocianato de isoforona (IPDI), Hexametildiisocianato HDI		Polimerización en masa.	
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	1,6-hexametilendiisocianato	N/A	N/A	[22]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	HDI 1,6-hexametilendiisocianato	1,4-ciclohexanodimetanol	N/A	[39]
Poli( $\epsilon$ -caprolactona) con diferentes pesos moleculares	diisocianato cicloalifático 4,4'-metilenbis (isocianato de ciclohexilo)	etilenglicol	dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) Polimerización en masa	[40]
1. Polietilene adipato 2. polioxitetrametilen glicol 3. Poli( $\epsilon$ -caprolactona)  $M_n = 2000\text{g/mol}$	2,4-diisocianato de tolueno (TDI)	3,5-dimetil-tioltoluenediamina (D MTD A)	No usan catalizador	[41]
$\alpha$ hidroxi, $\omega$ carboxiacido Poli( $\epsilon$ -caprolactona)  $M_n = 2000\text{g/mol}$	4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)	1,2-Etanodiol, 1,3-Propanodil, 1,4-Butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol	No usan solvente ni catalizador	[42] [43] [44]

<p><math>\alpha</math> hidrox, <math>\omega</math> carboxi Poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</p> <p><math>M_n = 2000\text{g/mol}</math></p>	<p>4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)</p>	<p>1,4-butanodiol</p> <p>cis-2-buteno-1,4-diol</p> <p>2-butin-1,4-diol</p>	<p>Sin catalizador ni disolvente</p>	<p>[45]</p>
<p>PCL comercial</p> <p><math>M_n=1250</math></p>	<p>1,6-hexametilen diisocianato</p>	<p>1,4-ciclohexano dimetanol (CDM)</p>	<p>No especificado</p>	<p>[46]</p>
<p>poli(trimetilen oxalato) diol</p> <p><math>M_n= 3,457</math></p> <p>poli(trimetilen oxalato) diol</p> <p><math>M_n= 2,208</math></p> <p>Poli(hexametilen oxalato) diol</p> <p><math>M_n= 2,110</math></p> <p>Poli(hexametilen carbonato) diol</p> <p><math>M_n = 2,210</math></p> <p>Se usaron diferentes proporciones de estos polioles como segmento suave</p> <p>poli(etilen adipato) diol</p>	<p>4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)</p>	<p>Propylene diamine</p>	<p>Disolvente</p> <p>Dimetilformamida (solo para el segundo paso de reacción)</p> <p>Sin catalizador</p>	<p>[47]</p>

poli(butilen adipato) diol  Policaprolactona diol				
---	--	--	--	--

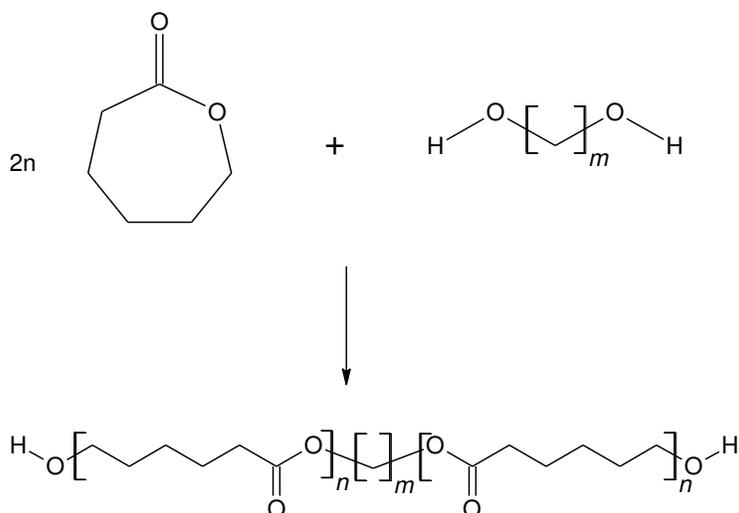
### 3. Sección experimental

#### 3.1 Reactivos utilizados

1,6-hexametilendiisocianato,  $\epsilon$ -caprolactona, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8,-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dicloroetano, N, N-dimetilacetamida, octanoato de estaño, decamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados sin purificación.

#### 3.2. Síntesis de $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HO-PCL-R-PCL-OH o HOPCLOH o PCL diol)

Se llevó a cabo la polimerización en masa de la PCL en un matraz de bola seco (se dejó previamente una noche en la estufa para tal efecto) en el cual se depositó  $\epsilon$ -caprolactona (monomero), 1,2-etanodiol (iniciador) y decamolibdato de amonio. El decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  fue obtenido in situ en estado sólido por descomposición térmica del heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  (catalizador proporción molar CL/Hep = 20600). Al matraz se le agregó un agitador magnético y se sumergió en un baño de aceite que estaba a una temperatura de 150°C con agitación constante. Se dejó el matraz con los reactivos en esas condiciones durante media hora para generar la PCL. El peso molecular de la PCL fue controlado por la razón estequiométrica 50mmol/5mmol de  $\epsilon$ -caprolactona/1,2-etanodiol dando un grado de polimerización de 10. Este mismo procedimiento se siguió para los dioles 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8,-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dicloroetano generando la correspondiente PCL (**Figura 3.1**)

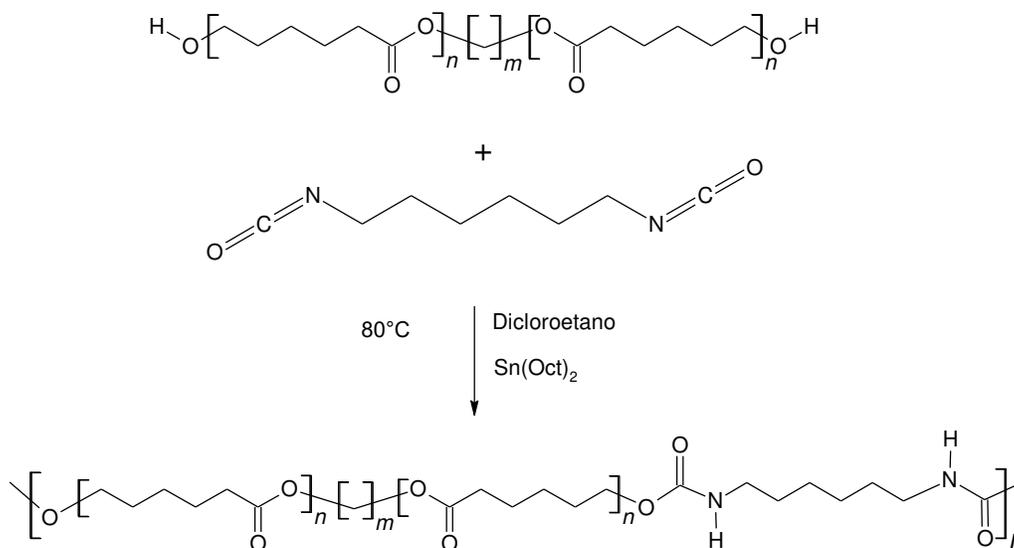


**Figura 3.1** Reacción de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona con iniciador donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$

### 3.3 Síntesis de Poli(éster-uretano)s (PEUs) no segmentados

La síntesis de PEUs no segmentados se realizó en un matraz de bola seco (para tal efecto se dejó una noche en la estufa), se agregó la PCL  $\text{HO}-\text{PCL}-(\text{CH}_2)_8-\text{PCL}-\text{OH}$ , 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), octanoato de estaño como catalizador y 1,2-dicloroetano como disolvente en una proporción molar 1/1.14 de PCL/HDI. El ligero exceso de HDI es para que reaccione con el agua que pueda haber en el sistema. El matraz con un agitador magnético se colocó en un baño de aceite con agitación constante y temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , durante 3 horas para completar la reacción. Una vez terminada la reacción se procedió a generar una película de PEU en una placa de teflón y un aro para la evaporación del disolvente durante una noche.

Se realizó el mismo procedimiento con el macrodiol  $\text{HO}-\text{PCL}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{PCL}-\text{OH}$  y  $\text{HO}-\text{PCL}-(\text{CH}_2)_4-\text{PCL}-\text{OH}$  (**Figura 3.2**).



**Figura 3.2.** Reacción de los diferentes macrodioles donde  $m = 4, 8, 12$  con 1,6-hexametilendiisocianato para la formación de PEU no segmentado.

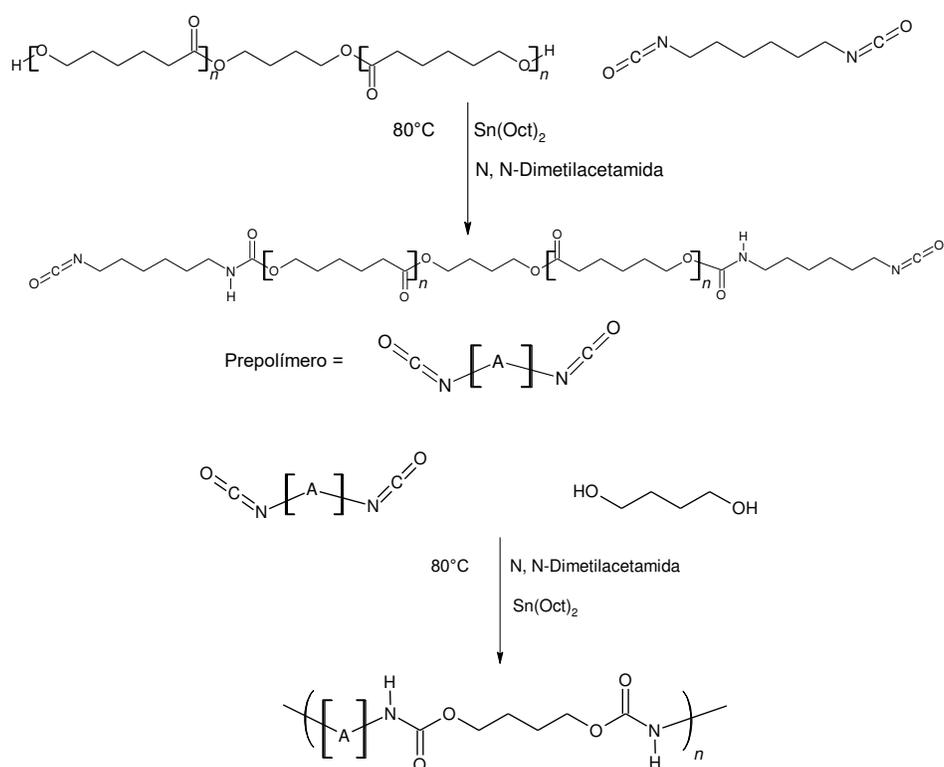
### 3.4 Síntesis de Poli(ester-uretano)s (PEUs) segmentados

Se realizó la síntesis de PEUs segmentados por el método del prepolimero. En un matraz de bola, se realizó el primer paso de la polimerización agregando el macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PCL-OH, HDI, octanoato de estaño como catalizador y N, N-dimetilacetamida como disolvente. Se utilizó una proporción molar 1.55/1 de HDI/PCL, para que se forme el prepolimero a una temperatura de 80°C y 3 horas de tiempo de reacción.

En el segundo paso de la polimerización se agregó más disolvente con el extendedor de cadena. El extendedor de cadena agregado fue el mismo diol que el que se utilizó como iniciador en el macrodiol PCL. Por ejemplo, si se utilizó el etilenglicol como iniciador, se utiliza el mismo etilenglicol ahora como extendedor de cadena. El extendedor se agregó en una proporción molar 1.55/0.5 de HDI/1,2-etanodiol. Al término de la reacción el PEU formado en solución se colocó sobre una placa de teflón y un aro a 80°C durante una noche para evaporar el disolvente (**Figura 3.3**).

Este mismo procedimiento se siguió para generar las películas de los PEUs con los extendedores de cadena 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8,-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol con el método del prepolímero.

El mismo procedimiento se siguió para generar poliuretanos segmentados con la proporción 2.05/1/1 de HDI, de la PCL correspondiente y del extendedor de cadena correspondiente. También se utilizó la proporción 2.55/1/1.5 de HDI, PCL correspondiente y extendedor de cadena. Se agregó el exceso de HDI por las razones explicadas anteriormente.

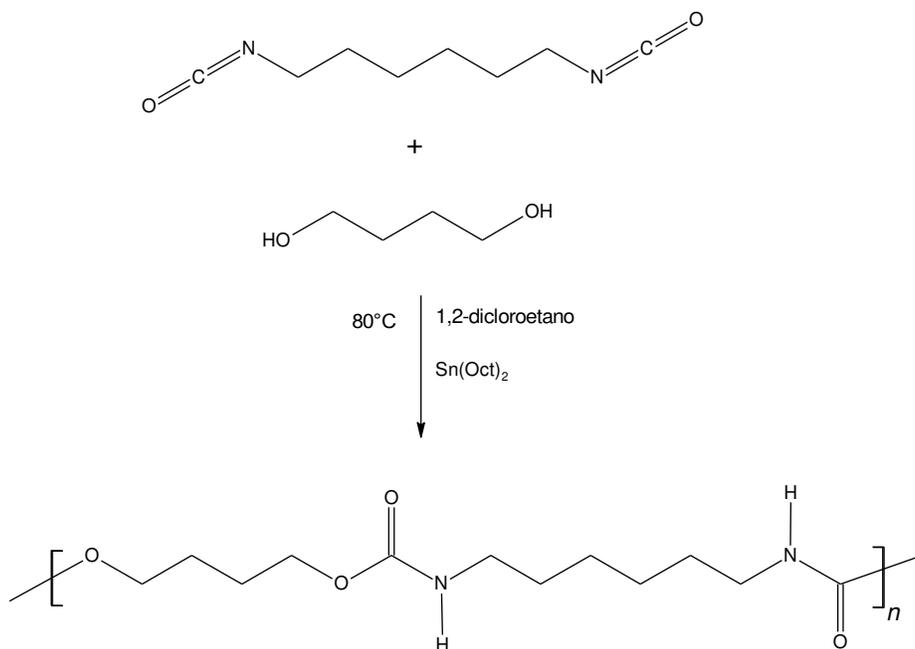


**Figura 3.3.** Formación del poliéster-uretano PEU segmentado en dos pasos a partir del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PCL-OH, 1,6-hexametilendiisocianato en el primer paso y etilenglicol segundo paso

### 3.5. Síntesis del segmento duro

Se sintetizó el segmento duro a partir del 1,6-hexametilendiisocianato y tres dioles el 1,4-butanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol. Utilizando un matraz de bola

de 500 mL en un sistema de reflujo, se hizo reaccionar 0.0114 mol de 1,6-hexametilendiisocianato con 0.01 mol de 1,4-butanodiol, agregando 13 mL de 1,2-dicloroetano como disolvente. Se utilizó octanoato de estaño como catalizador ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) (**Figura 3.4**). El tiempo de reacción fue de 3 horas. Este mismo procedimiento se siguió para preparar segmento duro derivado de 1,4-butano y 1,8-octanodiol.



**Figura 3.4.** Reacción de síntesis del segmento duro a partir de 1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-butanodiol, 1,2-dicloroetano como disolvente y octanoato de estaño como catalizador

## 3.5 Caracterización

### 3.5.1 Espectroscopía infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo FT-IR se obtuvieron con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en un Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer, Perkin Elmer FT-IR spectrometer Spectrum Two.

### 3.5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Se obtuvieron espectros de resonancia magnética nuclear de hidrogeno ( $^1\text{H}$  RMN) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) se obtuvieron de Varian Inova or Mercury 400 MHz (400 MHz  $^1\text{H}$  y 100 MHz  $^{13}\text{C}$ ) y con el equipo Bruker Avance III HD de 400MHz y 500 MHz a temperatura ambiente, se usó cloroformo-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se referenciaron a los protones del cloroformo-*d*  $\delta=7.26\text{ppm}$  en  $^1\text{H}$  RMN. En los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN se referenció a  $\delta=77\text{ppm}$ .

### 3.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizó calorimetría diferencial de barrido obteniendo termogramas con el instrumento Mettler Toledo DSC822<sup>o</sup> instrument. Las muestras se sellaron en crisoles de aluminio. Se siguió el siguiente método: rampa de 25 °C a 100 °C, isoterma de 1 min a 100 °C, rampa de 100 °C a -80 °C, isoterma de 1 min a -80 °C y finalmente rampa de -80 °C a 100 °C. Todo a 10 °C/min. Todas las temperaturas de fusión se obtuvieron, tanto para la fusión del segmento suave como para la fusión del segmento duro del poli(éster-uretano) y para la única fusión de la PCL, del punto máximo de la transición endotérmica en el segundo calentamiento. El grado de cristalinidad se obtuvo de la transición endotérmica mencionada. A partir de la fórmula:

$$x_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i^{\circ}}$$

Dónde  $x_i$  es el grado de cristalinidad de la PCL o poli(éster-uretano)  $\Delta H_i$  fue calculada del área bajo la curva de la transición térmica mencionada tanto para el segmento suave como para el segmento duro y para la única transición de la PCL.  $\Delta H_i^\circ$  es la entalpía de fusión de los cristales perfectos de PCL.

#### *3.5.4 Propiedades mecánicas*

Las propiedades mecánicas se midieron en un dispositivo MTS equipado con una celda de carga de 100 N. Se cortaron probetas tipo 3 (de acuerdo con ISO 37) de las películas. Se utilizó una velocidad de prueba de 200 mm/min. La tensión se midió a partir de la separación de las mordazas y se refirió a una longitud inicial de 12 mm. Se evaluaron al menos tres muestras para cada PEUs.

#### *3.5.5 Cromatografía de permeación de gel (GPC)*

Las mediciones de pesos moleculares por medio de cromatografía de permeación en gel se realizaron con los siguientes equipos: (a) para los macrodioles se usó un Waters 1515 equipado con una bomba isocrática de cromatografía de alto desempeño (HPLC), se usó un detector de índice de refracción (RI) Waters 2414. Se usaron tres columnas Waters a 35 ° C para eluir muestras a la velocidad de flujo de tetrahidrofurano (THF) grado HPLC de 1 mL/min. Estándares de poliestireno (Polymer Laboratories) fueron usados para la calibración. (b) Para los PEUs: las mediciones de GPC se registraron mediante un cromatógrafo de permeación en gel PerkinElmer (bomba LC de la serie 200) equipado con un índice de refracción (IR 200a). Se usó un conjunto de columnas ResiPore (Polymer Laboratories) acondicionadas a 70°C para eluir muestras a la velocidad de flujo de 0,3 ml/min de N, N-dimetilformamida (DMF) de grado HPLC con LiBr (0,1% en peso). Se usaron estándares de poliestireno (Polymer Laboratories) para la calibración.

### 3.5.8 Metodología computacional

En esta tesis reportamos cálculos usando Teoría de los Funcionales de la Densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés) tal y como fueron implementados en el paquete computacional Gaussian 09. [51] Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría sin ninguna restricción y sin usar simplificaciones en las geometrías de las moléculas estudiadas. Escogimos el funcional de la densidad híbrido PBE0,[52-54] el cual usa 25% de intercambio exacto de Hartree-Fock (HF) con parámetros sin ajuste empírico y el cual ha sido usado en muchos otros casos donde se ven involucrados compuestos del bloque *p*. [55] Además, empleamos un conjunto base mixto: para el átomo de estaño usamos el pseudopotencial relativista LANL2DZdp [56-57] y 6-31G(d) para el resto de los átomos. Después, llevamos a cabo cálculos de frecuencias armónicas por dos razones. La primera, verificar la naturaleza del punto crítico encontrado sobre la superficie de energía potencial (*PES*, por sus siglas en inglés). Todos los mínimos locales (reactivos, productos e intermediarios) tienen valores positivos en los eigenvalores del Hessiano mientras que los estados de transición presentan una y sólo una frecuencia negativa (valor imaginario en el Hessiano), el cual define la coordenada de reacción a lo largo de la ruta de reacción. La segunda razón es para obtener las correcciones del punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés) así como las térmicas y entrópicas a la energía electrónica. Cabe subrayar que el valor del parámetro de la temperatura se ajustó a 80°C en los archivos de entrada, que fue la temperatura a la cual llevamos a cabo nuestros experimentos.

En nuestros cálculos también consideramos el efecto del solvente. Se hicieron cálculos *single-point* sobre las geometrías optimizadas en fase gas usando una combinación del modelo de solvatación IEFPCM junto con el radio de solvatación y los términos no electrostáticos del modelo de solvatación SMD de Truhlar y colaboradores. [58] Esta energía solvatada reemplazó el resultado en fase gas de la energía electrónica del cálculo previo de optimización. Elegimos N,N-dimetilacetamida ( $\epsilon = 37.781$ ), o abreviado DMA, como solvente en nuestros

cálculos, ya que fue el disolvente inicialmente utilizado para general los PEU segmentados.

Finalmente, también incorporamos efectos de dispersión en nuestras energías totales reportadas, mediante un procedimiento post-SCF, al usar separadamente el método DFT-D3 de Grimme y colaboradores. [59] A continuación, nos referimos a todo éste nivel de teoría total como (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)].

## **4. Justificación, hipótesis, objetivo general y objetivos particulares**

### **4.1 Justificación**

Recientemente, la  $\alpha$ ,  $\omega$ -hidroxi telequelico poli( $\epsilon$ -caprolactona) PCL (HOPCLOH) y los dioles (HOROH) los cuales son usados como extendedores de cadena, han sido utilizados como reactivos para generar PEUs biodegradables con propiedades potenciales como un biomaterial en medicina. El grupo R alquilo es importante en la estructura de la PCL (HO-PCL-R-PCL-OH). En general, algunos ejemplos del grupo R en HO-PCL-R-PCL-OH son grupos alifáticos  $[-(\text{CH}_2)_2-]$  y éter  $[-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-]$  derivados de etilenglicol o dietilenglicol, respectivamente, estas especies han sido usadas como iniciadores en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la  $\epsilon$ -caprolactona para obtener la HOPCLOH. Durante décadas recientes, muchos autores han usado diferentes tipos de dioles (HOROH) como iniciadores en la ROP de lactonas para obtener poliésteres HOPCLOH y estos mismos dioles (HOROH) como extendedores en sus PEUs. Sin embargo, el estudio sistemático de un iniciador y extendedor de cadena su grupo R en especies química como la HOPCLOH y PEUs alifáticos segmentados no ha sido estudiada.

### **4.2. Hipótesis**

El incremento en la cadena alifática en dioles lineales  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$  utilizados como extendedores de cadena en poli(éster-uretanos) (PEUs) [derivados de HOPCLOH y 1,6-hexametilene diisocianato (HDI)] afecta las propiedades físicas de la PEUs.

### **4.3. Objetivo General**

Llevar a cabo un análisis sistemático estructura propiedad sobre el efecto de dioles alifáticos lineales  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$  utilizados como iniciadores en la síntesis de HOPCLOH y como extendedores de cadena en la síntesis en dos pasos de poli(éster-uretanos) segmentados (PEU) derivados de poli( $\epsilon$ -caprolactona) con

grupos terminales  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HOPCLOH) y 1,6-hexametilen diisocianato (HDI).

#### 4.4 Objetivos particulares

1) Sintetizar oligómeros derivados de la poli( $\epsilon$ -caprolactona) con un arquitectura de grupo terminal  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HOPCLOH) utilizando diferentes dioles como iniciadores  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}, m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12]$ .

2) Sintetizar poli(éster-uretanos) (PEUs) segmentados derivados de la HOPCLOH y el 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) en dos pasos. [(1) Formación del prepolímero y (2) Adición del extendedor de cadena  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}, m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12]$ ].

3) Caracterización de HOPCLOH y sus PEUs derivados por diferentes técnicas analíticas para evidenciar el efecto estructura propiedad.

4) Realizar un pequeño estudio computacional sobre la reactividad y la de formación del grupo uretano a partir del 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y un diol como el 1,4-butanodiol  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]$  en ausencia o presencia de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

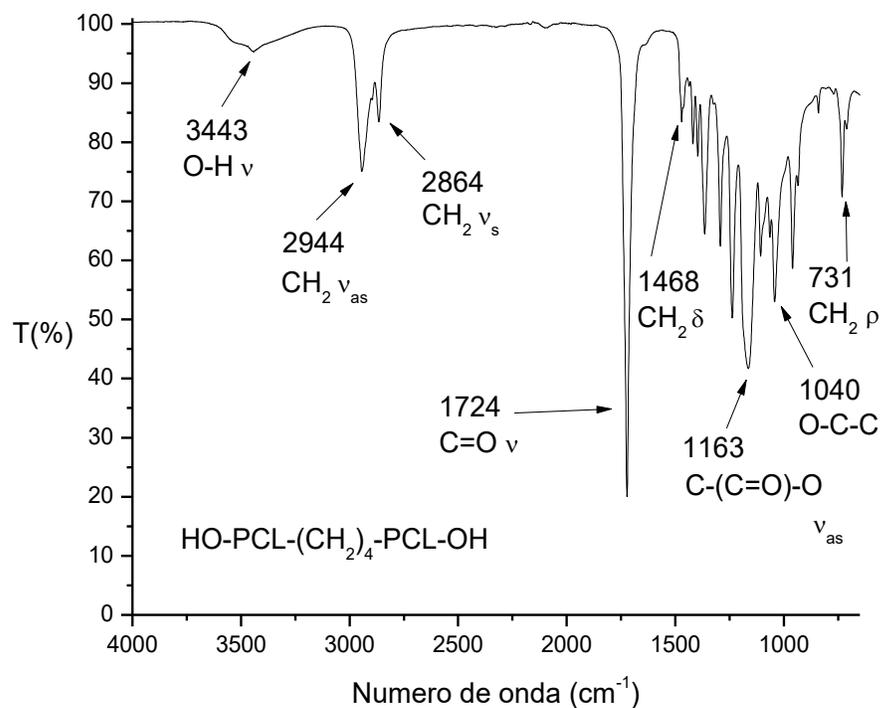
## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis y caracterización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico (HOPCLOH o PCL)

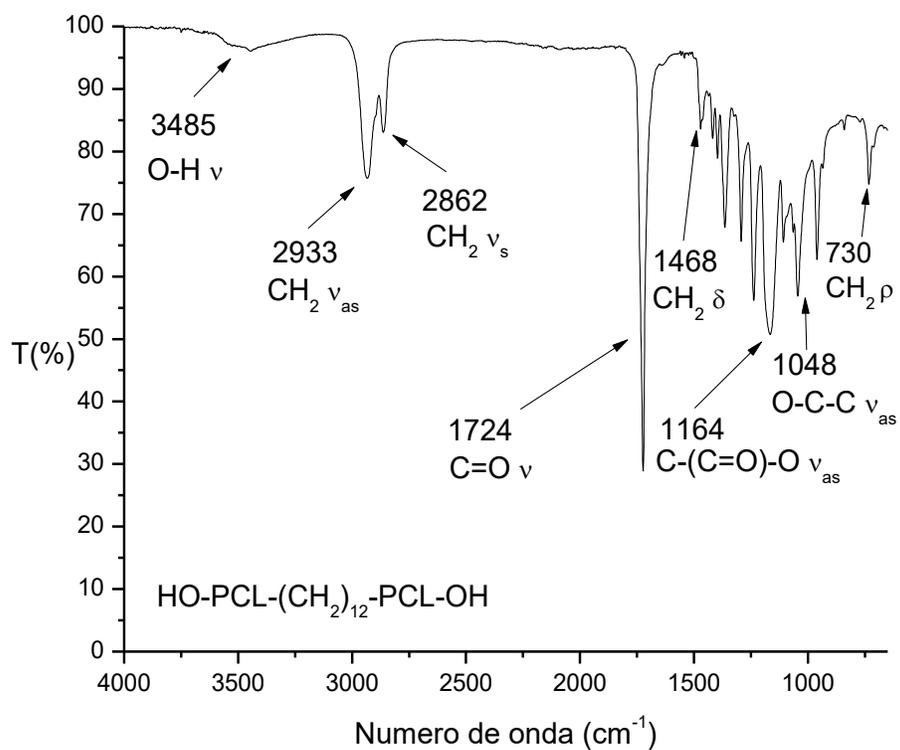
Se sintetizaron una serie de macrodioles derivados de la poli( $\epsilon$ -caprolactona)  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequéricos (HOPCLOH) por medio de una polimerización por apertura de anillo (ROP) de la  $\epsilon$ -caprolactona utilizando como catalizador decamolibdato de amonio y una serie de dioles alifáticos lineales, con un aumento gradual del número de metilenos en el diol  $m= 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ . La reacción se realizó a  $150^{\circ}\text{C}$  con tiempos de reacción de 30 minutos, con un rendimiento promedio del 92% y un promedio de grado de conversión del 99%.

#### 5.1.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

En los espectros infrarrojos se identificaron los grupos funcionales principales de los macrodioles HOPCLOH. En la **Figura 5.1** y **Figura 5.2** se asignaron las bandas de los macrodioles HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH y HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH que fueron sintetizados a partir del 1,4-butanodiol y 1,12-dodecanodiol.



**Figura 5.1** Espectro de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PCL-OH generado a partir de 1,4-butanodiol



**Figura 5.2** Espectro de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>PCL-OH generado a partir del 1,12-dodecanodiol

En los espectros infrarrojos se distinguieron bandas características de macrodioles HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>PCL-OH. Se observan una banda entre 2930 cm<sup>-1</sup> y 2940 cm<sup>-1</sup> que corresponden al estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  de los metilenos. Entre 2865 cm<sup>-1</sup> y 2860 cm<sup>-1</sup> se observan la banda de estiramiento simétrico  $\nu_s$  de los metilenos. A 1724 cm<sup>-1</sup> se observa la banda característica de estiramiento  $\nu$  del grupo carbonilo C=O del éster. Otra señal se encuentra a 1468cm<sup>-1</sup> correspondiente a la flexión de “tijereteo”  $\delta$  de los metilenos. Entre 1162 cm<sup>-1</sup> y 1165 cm<sup>-1</sup> se observan la banda del estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  del grupo éster C-(C=O)-O. En el rango de 1039 cm<sup>-1</sup> y 1049 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda de estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  del oxígeno del éster unido a dos carbonos O-C-C. Otra señal se encuentra en el rango de 729 cm<sup>-1</sup> y 732 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la flexión “rocking”  $\rho$  de los metilenos.

### 5.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

En general, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de polímeros presentados en esta tesis, se pueden observar dos tipos de señales, las que tienen un área bajo la curva grande y las que tienen un área bajo la curva pequeña. Esta distinción es importante ya que de esta forma se identifican las señales que se encuentran en las unidades repetitivas (señales con un área bajo la curva grande) de las señales que no se encuentran en tales unidades repetitivas (señales que tienen poca área bajo la curva).

#### 5.1.2.1 RMN de hidrogeno <sup>1</sup>H de los macrodioles

Por medio de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN) <sup>1</sup>H se identificaron las señales relacionadas con la estructura del macrodiol. Se encontró la señal de los hidrógenos de los metilenos unidos a los grupos terminales. También se determinó el peso molecular ( $M_n$ ) por medio de estos espectros y grado de conversión de los macrodioles (ver **Tabla 5.1**). En las **Figuras 5.3 y 5.4** se muestran los espectros de RMN de protón (RMN <sup>1</sup>H) de los macrodioles que fueron

sintetizados a partir de 1,4-butanodiol (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH) y 1,2-dodecanodiol (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH).

En tales espectros se observa un triplete a 2.3 ppm (señal E) que corresponde con los hidrógenos de los metilenos adyacentes al grupo carbonilo del éster. También se observa un triplete del metileno terminal (A) a 3.64 ppm, adyacente al grupo terminal hidroxilo (CH<sub>2</sub>-OH). Previamente en FT-IR se había identificado una banda correspondiente al grupo hidroxilo terminal del macrodiol, grupo funcional ahora identificado por RMN. A partir de la proporción de las áreas bajo la curva de los picos mencionadas (señal (E) y señal (A)) se calculó el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los macrodioles. Para obtener el grado de polimerización experimental (DP) se utilizaron la señal (E) y la señal (A) mediante la siguiente fórmula:

$$DP_{(RMN)} = \left( \frac{I_{pol}}{\#H_{pol}} \right) / \left( \frac{I_{ter}}{\#H_{ter}} \right) \times (2)$$

Dónde  $I_{pol}$  es la integral de la señal (E),  $\#H_{pol}$  es el número de hidrógenos para los que integra la señal,  $I_{ter}$  es la integral de la señal (A),  $\#H_{ter}$  es el número de hidrógenos para los que integra la señal (A). Se multiplica por 2 debido a que las moléculas de polímero son simétricas.

A partir del DP obtenido se calculó el  $M_{n(RMN)}$ :

$$M_{n(RMN)} = DP_{(RMN)} \times M_{WCL} + M_{Wdiol}$$

Dónde  $M_{WCL}$  es el peso molecular de la  $\epsilon$ -caprolactona,  $M_{Wdiol}$  es el peso molecular del iniciador de la ROP.

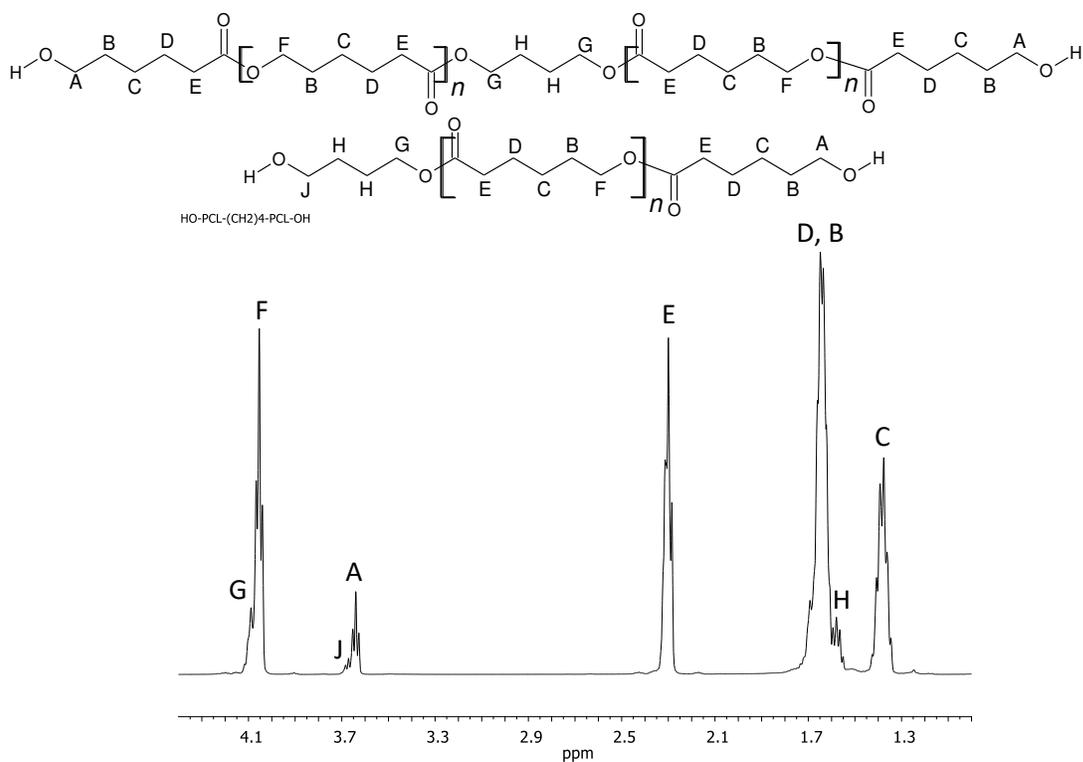
Para el caso del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH (**Figura 5.3**) justo a lado de la señal (A) existe otra señal (J) parcialmente traslapada que corresponde a los hidrógenos de los metilenos unidos al hidroxilo del diol monosustituido. Para el caso de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH (**Figura 5.4**) la señal (J) se encuentra completamente traslapada con la señal (A).

En los espectros también se pueden encontrar un pequeño triplete a 2.64 ppm que corresponde a una señal del monómero  $\epsilon$ -caprolactona, con el área bajo la curva de esta señal y el área bajo la curva del triplete a 2.3 ppm (señal E) se obtuvo el grado de conversión mediante la siguiente expresión:

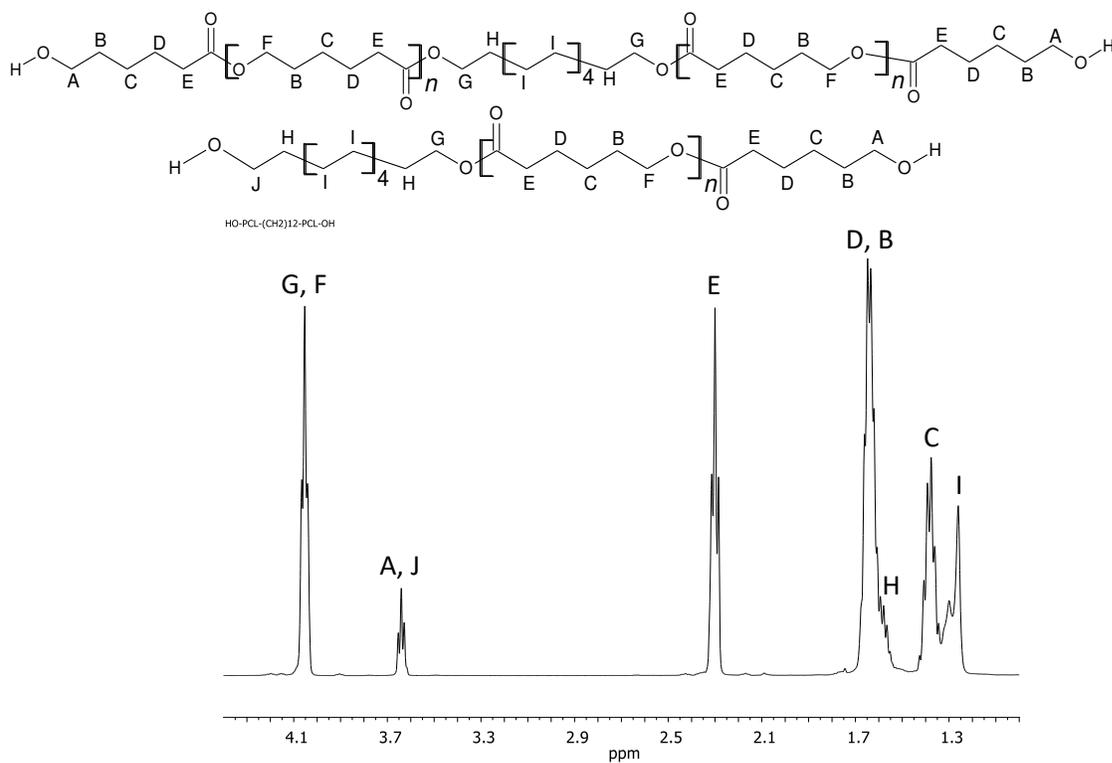
$$\%Conv = \left( \frac{\frac{I_{pol}}{\#H_{pol}}}{\frac{I_{CL}}{\#H_{CL}} + \frac{I_{pol}}{\#H_{pol}}} \right) \times 100$$

Dónde  $I_{CL}$  es la integral de la señal del monómero,  $\#H_{CL}$  es el número de hidrógenos de la integral de la señal del monómero de  $\epsilon$ -caprolactona.  $I_{pol}$  es la integral de la señal de los hidrógenos del metileno que está unido al carbonilo éster polímero (señal E),  $\#H_{pol}$  es el número de hidrógenos en la señal de los hidrógenos del metileno que está unido al carbonilo del éster (señal E).

Existen otras señales que por tener ambientes químicos muy parecidos sus señales se encuentran traslapadas, como es el triplete a  $\sim 4.05$  ppm que está relacionada con los protones del metileno (F) y (G) adyacente al oxígeno del grupo éster (la señal G es relevante ya que corrobora que el diol se encuentra incrustado en la PCL). Otras señales mostradas son un grupo de señales a  $\sim 1.65$  ppm de metilenos (D), (B) y (H). A campo más alto ( $\sim 1.30$  ppm) se encuentran los protones de los metilenos más protegidos (protones (C) a campo más bajo que (I) que no aparece en el espectro de HOPCL<sub>4</sub>OH) en la cadena de oligómeros. Los metilenos también se habían identificado previamente por FT-IR.

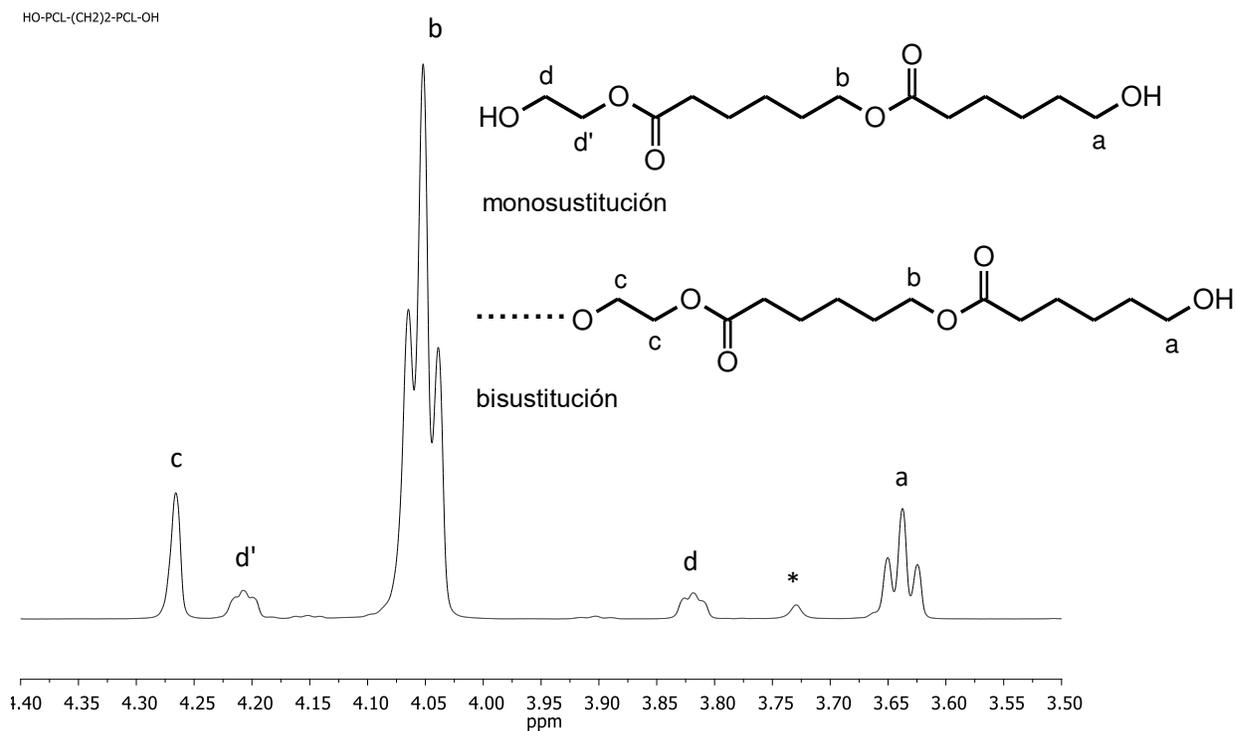


**Figura 5.3** Espectro H<sup>1</sup> RMN para el macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH



**Figura 5.4** Espectro H<sup>1</sup> RMN del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH

Se determinó el porcentaje de diol sin reaccionar se utilizó el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del macrodiol HOPCL<sub>2</sub>OH. En tal espectro (**Figura 5.5**), se observa una señal 3.73 ppm que corresponde a etilenglicol (marcado con \*). Las señales a 3.82 ppm (d), 4.21 ppm (d') corresponden a la monosustitución del etilenglicol, la señal a 4.27 ppm (c) corresponde a la bisustitución. También se puede observar la señal (a) a 3.64 ppm. A partir de estas señales se determinó el porcentaje de diol sin reaccionar. Se determinó que existe aproximadamente un 8% de etilenglicol sin reaccionar. Una observación importante es que estas señales (señal del iniciador sin reaccionar y la señal del iniciador monosustituido) que son visibles en el espectro del macrodiol HOPCL<sub>2</sub>OH, ya no lo son visibles en los espectros con iniciadores con un mayor número de metilenos, porqué se van traslapando con la señal del iniciador bisustituido. Por lo que para los demás macrodioles se asumió el mismo porcentaje de diol sin reaccionar (8%) y en base a este porcentaje se hicieron los cálculos estequiométricos correspondientes para generar los PEUs derivados de los distintos macrodioles.



**Figura 5.5** Estructuras del iniciador (etilenglicol) mono y bisustituido

\*Pico del etilenglicol sin reaccionar

Los grados de polimerización (DP) (ver **Tabla 5.1** y **Figura 5.6**) son cercanos al DP=10 teórico. En general el peso molecular promedio numeral  $M_n(\text{calcd})$  y  $M_n(\text{RMN})$  sigue la tendencia esperada de incrementar con el aumento del número de metilenos como se muestra en la **Figura 5.6** y **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1.** Diol de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH) preparado usando diferentes tipos de dioles alifáticos  $[\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$ , donde  $m=2-12$ ] como iniciadores en la ROP de CL<sup>a</sup>

Muestra	Tipo de iniciador	Alquil (%) <sup>b,c</sup>	PCL (%)	Conv. (%) <sup>b</sup>	DP (NRM) <sup>b</sup>	$M_n(\text{calcd})^d$	$M_n(\text{RMN})^{b,e}$
HOPCL <sub>2</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5	95	99	9.6	1200	1160
HOPCL <sub>3</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	6	94	99	10.1	1210	1230
HOPCL <sub>4</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	8	92	99	9.6	1230	1170
HOPCL <sub>5</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	9	91	99	9.6	1230	1200
HOPCL <sub>6</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	10	90	99	9.6	1230	1200
HOPCL <sub>7</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH	10	90	99	10.1	1270	1290
HOPCL <sub>8</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	12	88	99	9.9	1280	1270
HOPCL <sub>9</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	12	88	99	9.9	1250	1290
HOPCL <sub>10</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH	13	87	99	10.0	1310	1300
HOPCL <sub>12</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> OH	15	85	99	9.9	1340	1320

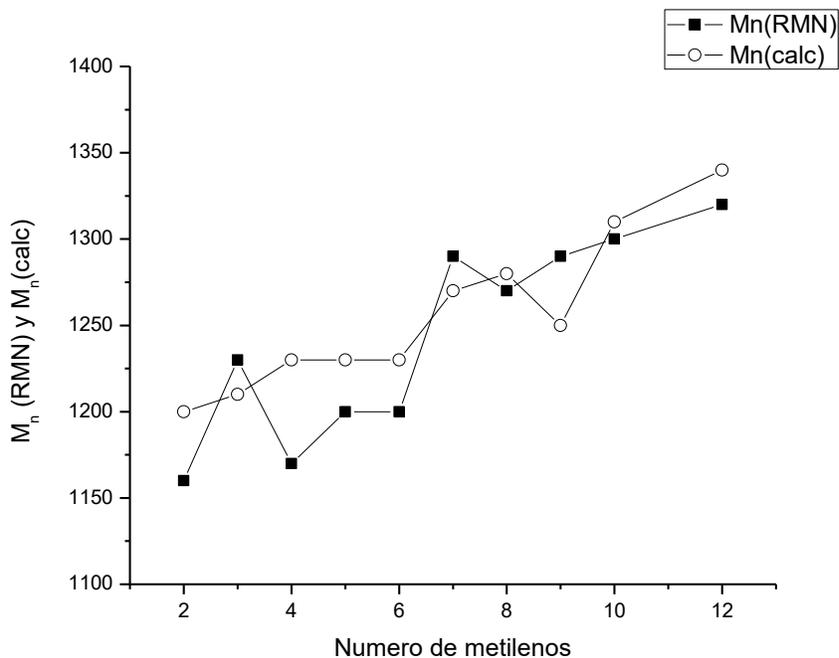
<sup>a</sup>Polimerizaciones a 150°C por 0.5 horas con 50.0 mmol de CL, una razón molar CL/Iniciador de 10 fue usada para todos los experimentos ( $\text{DP}(\text{calcd}) \approx 10$ ) y se utilizó decamolibdato de amonio como catalizador  $\text{HOPCLOH} = \text{HOPCL}(\text{CH}_2)_m\text{PCLOH}$  o  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{PCLOH}$  donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ .

<sup>b</sup>Determinado por <sup>1</sup>H NMR en CDCl<sub>3</sub>

<sup>c</sup>Obtenido a partir de la ecuación  $\% \text{Alquil} = (\text{iniciador } M_w / M_n(\text{NMR})) \times 100$  donde el iniciador  $M_w$  es el peso molecular del iniciador o del diol alquilo (HOROH).

<sup>d</sup>Obtenido a partir de la ecuación  $M_n(\text{calcd}) = (M_w(\text{CL})) \cdot (\text{mmol CL} / \text{mmol HOROH}) + M_w(\text{HOROH})$ , donde  $M_w$  es el peso molecular del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL) o diol alifático (HOROH).

<sup>e</sup>Obtenido a partir de la ecuación  $M_n(\text{RMN}) = (\text{DPPCL} \times M_w(\text{CL})) + M_w(\text{ROH})$ , donde  $M_w$  es el peso molecular del monómero de  $\epsilon$ -caprolactona (CL) o diol alifático (HOROH).

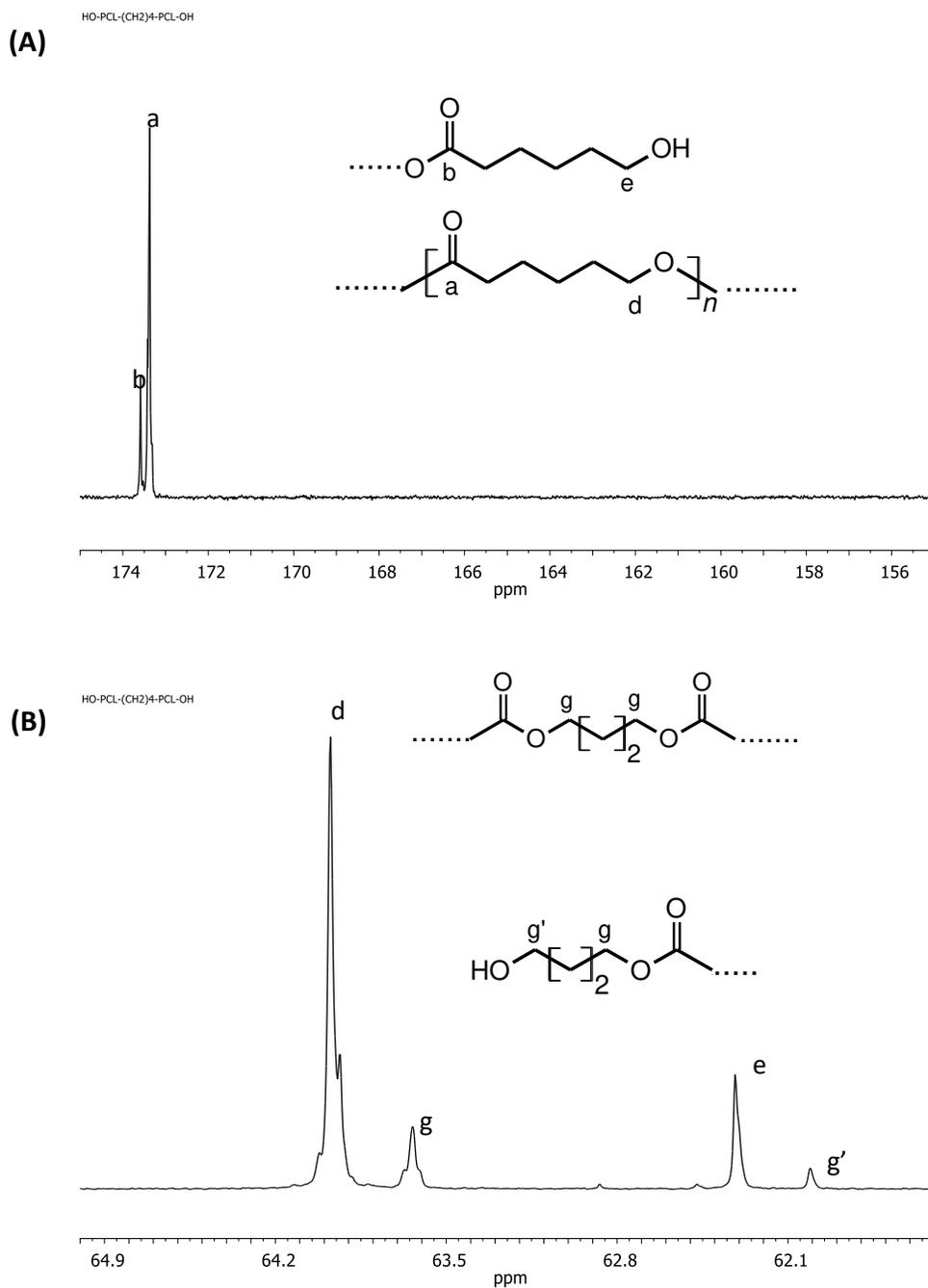


**Figura 5.6**  $M_n(\text{calc})$ ,  $M_n(\text{RMN})$  vs Número de metilenos.  $M_n(\text{calc})$  Es el peso molecular teórico calculado a partir de 50 mmol de CL y 5 mmol del extendedor de cadena.  $M_n(\text{RMN})$  peso molecular promedio en número calculados por RMN  $H^1$ .

#### 5.1.2.2 RMN de carbono $^{13}C$

La preparación de la muestra para RMN  $^{13}C$  se realizó con aproximadamente 50 mg de muestra disuelta en cloroformo deuterado. En la **Figura 5.7** (A) se muestra la zona del carbonilo el espectro de  $^{13}C$  de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH. En tal figura inciso (a) se puede observar de derecha a izquierda una señal del carbono carbonílico del éster a 173.37 ppm (señal a) de la cadena polimérica, justo a lado de esa señal se encuentra un pico a 173.58 ppm (señal b) que correspondería con el carbonilo que está en el extremo de la cadena terminal. En el inciso **(B)** de la **figura 5.7** se observa una señal a 63.97 ppm (señal d) se observa un pico de buena intensidad correspondiente al carbono del metileno unido al oxígeno del grupo éster de la PCL. Se puede observar a 63.64 ppm (señal g) un pico correspondiente al carbono de los metilenos del iniciador unidos al oxígeno. También a 62.32 ppm (señal e) se observa un pico de un carbono de los metilenos unidos al oxígeno del grupo hidroxilo de la PCL. Otro pico identificado (señal g') corresponde al carbono

de los metilenos unidos a un hidroxilo del iniciador monosustituido a 62.01 ppm. Otra señal no mostrada en figura es el carbono de los metilenos unidos al carbono carbonílico del grupo éster a 33.96 ppm.



**Figura 5.7** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ , zona de los carbonos unidos a grupos hidroxilo del macrodiol  $\text{HO-PCL-(CH}_2\text{)}_4\text{-PCL-OH}$

### 5.1.3 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

Además de obtenerse los pesos moleculares de la PCL a través de RMN  $^1\text{H}$ , se obtuvo el peso por GPC (**Tabla 5.2**). Los valores de  $M_n(\text{GPC})$  son aproximadamente el doble que los valores de  $M_n(\text{Calc})$ . Estos resultados son esperados para la PCL porque estándares de poliestireno fueron usados para construir la curva de calibración.

**Tabla 5.2** Comparación de los distintos pesos moleculares obtenidos por diferentes técnicas para la misma serie de macrodioles.

Muestra	Tipo de iniciador	$M_n(\text{calcd})^a$	$M_n(\text{RMN})^c$	$M_n(\text{GPC})^d$
HOPCL <sub>2</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	1200	1160	2709
HOPCL <sub>3</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	1210	1230	2583
HOPCL <sub>4</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH	1230	1170	2463
HOPCL <sub>5</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> OH	1230	1200	2491
HOPCL <sub>6</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> OH	1230	1200	2444
HOPCL <sub>7</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> OH	1270	1290	2470
HOPCL <sub>8</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> OH	1280	1270	2520
HOPCL <sub>9</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> OH	1250	1290	2552
HOPCL <sub>10</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> OH	1310	1300	2538
HOPCL <sub>12</sub> OH	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> OH	1340	1320	2591

<sup>a</sup>Obtenido a partir de la ecuación  $M_n(\text{calcd}) = (M_w(\text{CL}) \cdot (\text{mmolCL} / \text{mmol HOROH}) + M_w(\text{HOROH}))$ , donde  $M_w$  es el peso molecular del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL) o diol alifático (HOROH).

<sup>b</sup>Obtenido a partir de la ecuación  $M_n(\text{RMN}) = (\text{DPPCL} \times M_w(\text{CL})) + M_w(\text{ROH})$ , donde  $M_w$  es el peso molecular del monómero de  $\epsilon$ -caprolactona (CL) o diol alifático (HOROH).

<sup>c</sup>Determinado por  $^1\text{H}$  NMR en  $\text{CDCl}_3$

<sup>d</sup>Obtenido por cromatografía por permeación en gel (GPC)

#### 5.1.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los macrodioles

La temperatura de cristalización se cuantificó por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar si hay un efecto del grupo alquilo sobre los macrodioles **Tabla 5.3**. Se observa que dependiendo del tipo de iniciador el porcentaje del grupo alquilo varía desde el 5% al 15%. En todos los termogramas obtenidos se observaron 2 picos de fusión, excepto para el macrodiol derivado del 1,6-hexanodiol que presentó 3 picos de fusión. La entalpía del punto de fusión varía entre 99 J/g y 84 J/g.

**Tabla 5.3.** Propiedades térmicas de las dioles de poli( $\epsilon$ -caprolactona) con diferentes tipos de dioles alifáticos [ $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , dónde  $m=2-12$ ] como iniciadores en la ROP de CL <sup>a</sup>. Efecto del número de metilenos en HOPCLOH

Muestra	Tipo de iniciador	Alquilo (%) <sup>b,c</sup>	PCL (%)	$T_m$ (°C) <sup>d</sup>	$\Delta H_m$ (J/g) <sup>d</sup>	$x_i$ (%) <sup>f</sup>
HOPCL <sub>2</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	5	95	38.86, 45.05	99.43	73
HOPCL <sub>3</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	6	94	35.35, 42.34	84.73	63
HOPCL <sub>4</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	8	92	37.45, 43.17	86.41	64
HOPCL <sub>5</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	9	91	34.55, 41.56	84.13	62
HOPCL <sub>6</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	10	90	35.5, 37.64, 40.88	83.65	62
HOPCL <sub>7</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH	10	90	35.75, 41.42	88.99	66
HOPCL <sub>8</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	12	88	37.8, 41.82	84.52	62
HOPCL <sub>9</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	12	88	39.58, 42.63	99.12	73
HOPCL <sub>10</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH	13	87	37.58, 42.23	85.89	64
HOPCL <sub>12</sub> OH	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> OH	15	85	38.99, 41.69	96.63	72

HOPCLOH,  $\alpha$ ,  $\omega$ -hidroxi telequelico poli( $\epsilon$ -caprolactona); ROP, del inglés (ring-opening polymerization); CL,  $\epsilon$ -caprolactona; PCL, poli( $\epsilon$ -caprolactona); DSC, del inglés (differential scanning calorimetry).

<sup>a</sup>HOPCLOH = HOPCL(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>PCLOH o HO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>PCLOH dónde  $m = 2,3,4,5,6,7,8,9,10,12$ .

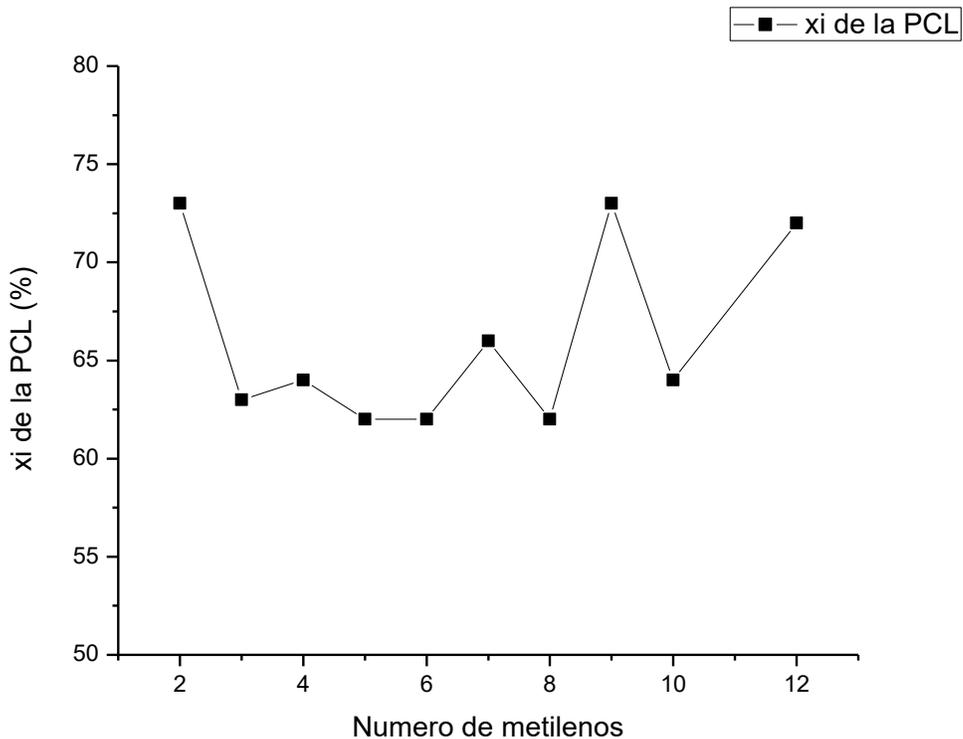
<sup>b</sup>Determinado por <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>c</sup>Calculado a partir de la ecuación  $\% \text{Alquilo} = (\text{iniciador } M_w / M_n (\text{RMN})) \times 100$ . Donde el iniciador  $M_w$  es el peso molecular del iniciador o el alquil diol (HOROH).

<sup>e</sup>Calculado a partir de la ecuación  $\Delta H_{m\text{PCL}} = \Delta H_m - (\Delta H_m X_{\text{alquilo}})$  donde  $X_{\text{alquilo}}$  es la fracción en peso del grupo alquilo en el oligoéster HOPCLOH.

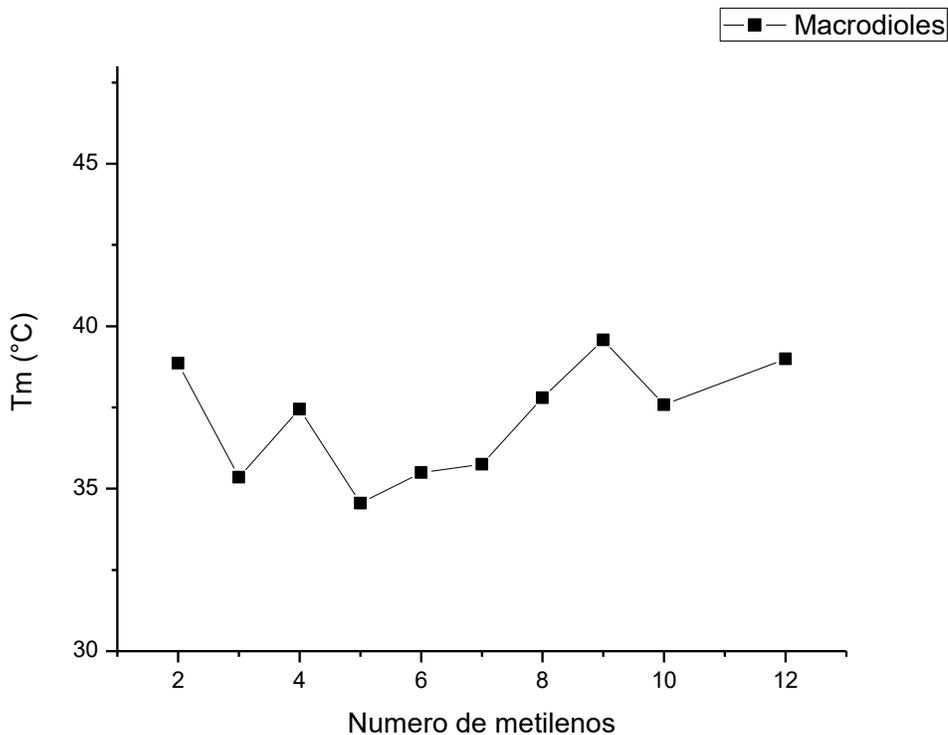
<sup>f</sup>Cuantificado de  $\Delta H_{m\text{PCL}}$ .

En la **Figura 5.8** se grafica el porcentaje de cristalinidad vs número de metilenos. No se observa alguna tendencia. Los valores de cristalinidad se encuentran dentro de los valores esperados para el grado de cristalinidad de la PCL.



**Figura 5.8.** Gráfica de número de metilenos vs Xi (%)

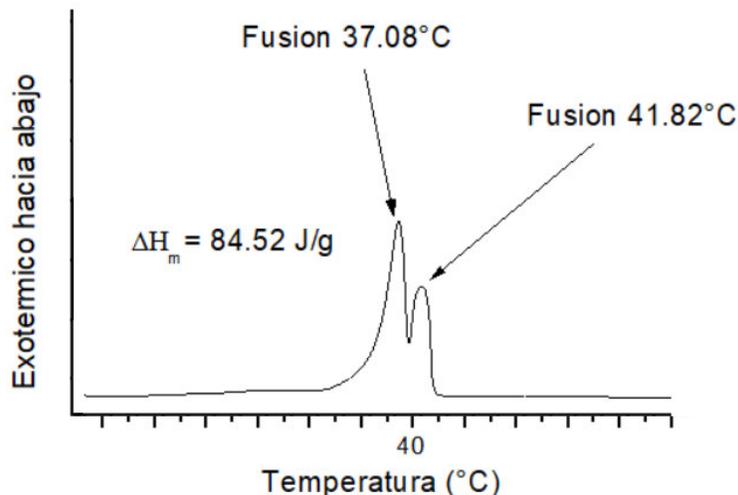
En la **Figura 5.9** se muestra la gráfica del primer pico de fusión de los macrodioles y se observa una tendencia en la primera parte de la gráfica (desde dos metilenos hasta 6 metilenos) los macrodioles que presentan un número par de metilenos en el iniciador tienen un mayor punto de fusión. Esta tendencia no se ha podido explicar hasta ahora.



**Figura 5.9.** Temperatura de fusión para la PCL vs Numero de metilenos

En el termograma del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH (**Figura 5.10**) se observan dos picos de cristalización, la presencia de estos picos puede deberse a tres razones, la primera es que la muestra no funde toda al mismo tiempo y que los cristales más internos de la muestra terminen fundiendo al final, es decir a mayor temperatura. La segunda razón posible es que existan dos tipos de tamaño de cristal en la muestra y los cristales más pequeños funden a menor temperatura que los cristales más grandes. La tercera posibilidad es que existan dos diferentes tipos de cristales en la muestra y por tanto unos cristales fundan a menor temperatura que los otros.

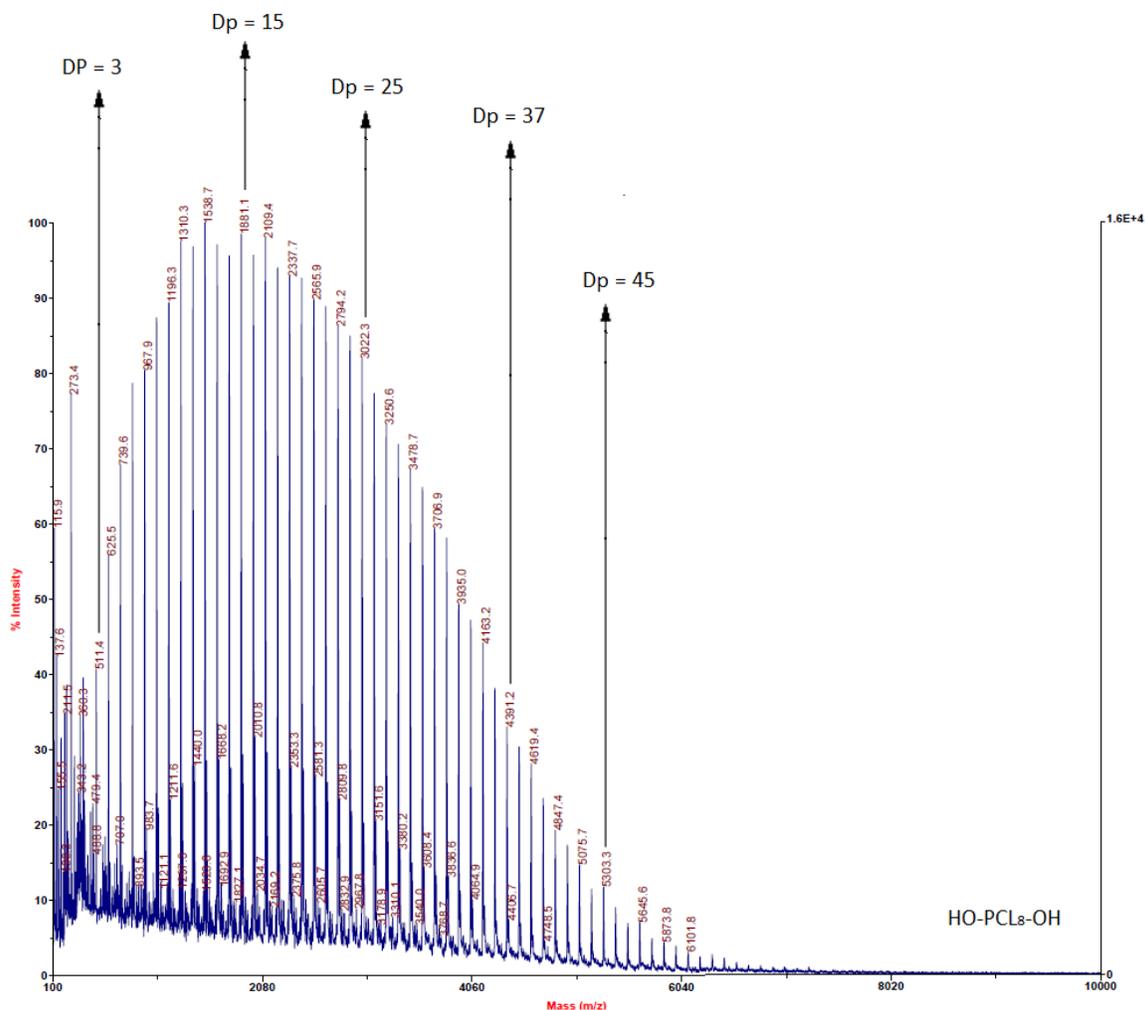
Termogramas similares con dos picos de fusión se observaron para los demás macrodiolos.



**Figura 5.10** Segundo calentamiento del termograma en DSC del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-PCL-OH

### 5.1.5 Espectros por desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF)

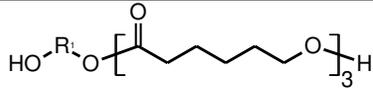
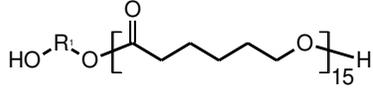
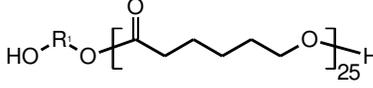
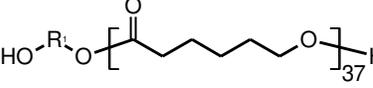
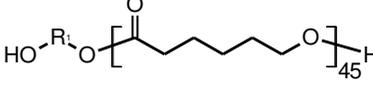
Se obtuvieron los espectros de MALDI-TOF de tres macrodioles (HO-PCL<sub>4</sub>-OH, HO-PCL<sub>8</sub>-OH y HO-PCL<sub>12</sub>-OH). En la **Figura 5.11** se presenta el espectro del macrodiol HO-PCL<sub>8</sub>-OH, cada línea en el espectro representa un grado de polimerización (DP) diferente del polímero, este fue obtenido de restar el peso atómico del sodio y del iniciador, el resultado se dividió por el peso molecular del monomero de ε-caprolactona y por último se redondeó a número entero, dando un DP muy aproximado al que se muestra en los espectros de las figuras. Los espectros de los macrodioles HO-PCL<sub>4</sub>-OH y HO-PCL<sub>12</sub>-OH se encuentran en la **Figura A.1** y **Figura A.2**, del apéndice.



**Figura 5.11.** Espectro de desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF) del HO-PCL<sub>8</sub>-OH. Los grados de polimerización (DP) señalados son aproximados

En la **Tabla 5.4** se presenta una comparación de los pesos moleculares calculados con distintos DP del espectro de MALDI-TOF del macrodiol HO-PCL<sub>8</sub>-OH. Se observa que los pesos moleculares calculados son bastante parecidos variando en decimas de gramos/mol hasta alrededor de 2 gramos/mol.

**Tabla 5.4** Comparación del peso molecular de oligómeros obtenidos por MALDI-TOF y el peso molecular calculado (Calc), datos obtenidos del espectro de la **Figura 5.11** del macrodiol HO-PCL<sub>8</sub>OH.

Estructura <sup>a,b</sup>	DP	Peso (MALDI-TOF) (g/mol)	Peso (Calc) (g/mol)
	3	488.411	488.647
	15	1858.111	1858.32
	25	2999.311	2999.727
	37	4368.211	4369.407
	45	5280.311	5282.527

<sup>a</sup>Se representa la estructura del macrodiol monosustituida, pero está presente la especie del macrodiol bisustituida también para un mismo DP

<sup>b</sup>R<sup>1</sup> = 8 metilenos

## 5.2. Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU) no segmentados derivado de α, ω-hidroxi poli(ε-caprolactona) (HOPCLOH) y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI)

Se sintetizaron poli(éster-uretanos) (PEUs) no segmentados en forma de película. Se utilizaron los macrodioles preparados (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-PCL-OH), donde m = 4, 8 y 12, el 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-etilhexanoato de estaño Sn(Oct)<sub>2</sub> en 1,2-dicloroetano como disolvente. La temperatura de reacción fue de 80°C en un sistema de reflujo durante 3 horas de tiempo de reacción. Una vez formado el PEU se vertió el contenido del matraz sobre una superficie de teflón con un cilindro durante 12 horas aproximadamente tapado con un embudo, formándose películas adecuadas para posteriores análisis.

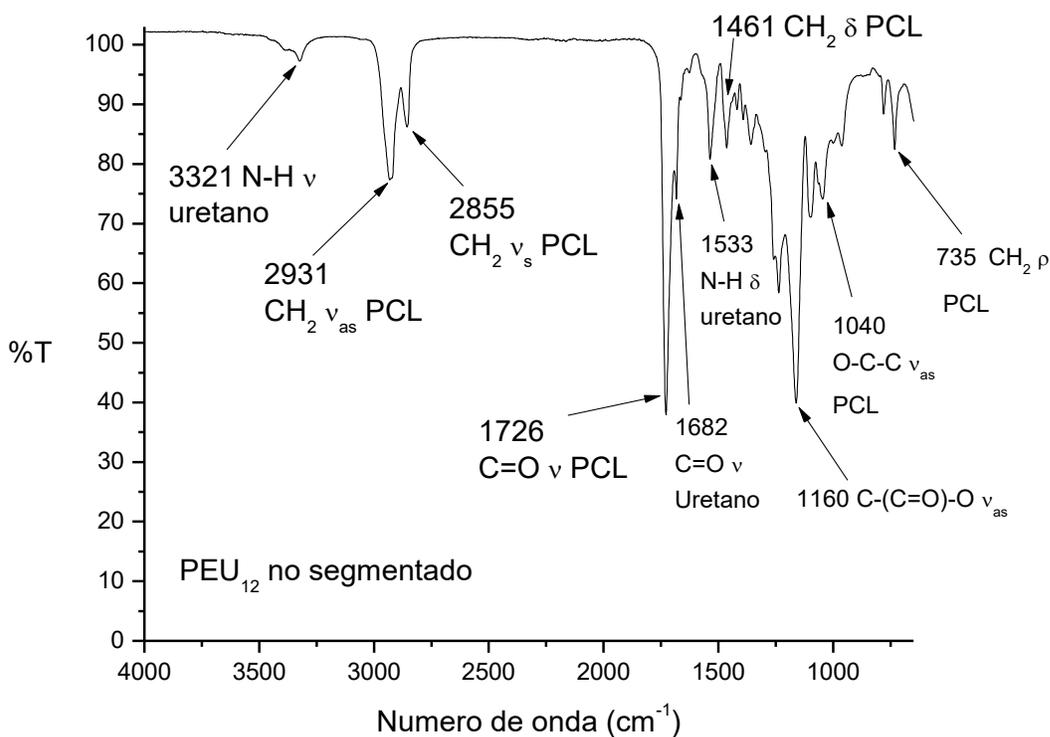
### 5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) de los PEU no segmentados

Se utilizó espectroscopía de infrarrojo FT-IR para obtener espectros con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

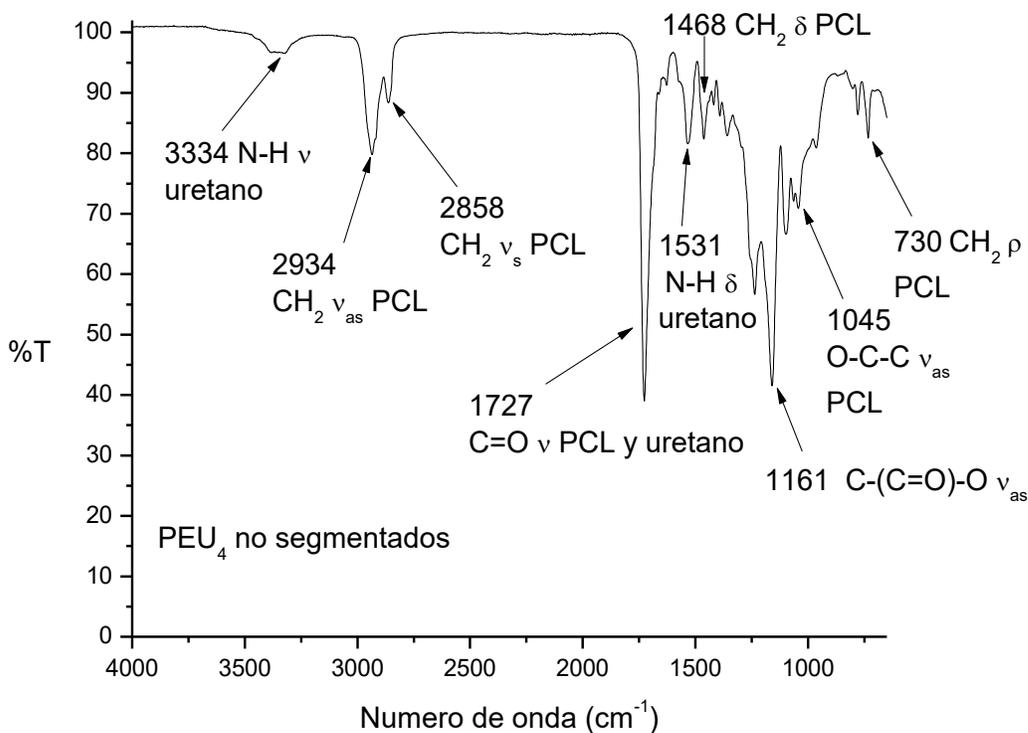
En la **Figura 5.12 y Figura 5.13** se muestran los espectros de FT-IR de los PEU<sub>12</sub> y PEU<sub>4</sub> se pueden apreciar diversas bandas. Como observación inicial en ambos espectros no existe la banda que corresponde al grupo isocianato a aproximadamente 2270 cm<sup>-1</sup>, esto indica la formación de grupos uretano. En la **Figura 5.12** (PEU<sub>12</sub>) se tiene a aproximadamente 3321 cm<sup>-1</sup> la señal de estiramiento  $\nu$  N-H del uretano. También se puede observar a 2931 cm<sup>-1</sup>  $\nu_s$  la señal de estiramiento simétrico de los metilenos de la PCL y del diisocianato. A 2855 cm<sup>-1</sup> se observa la señal de estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  de los mismos metilenos mencionados. Continuando, se observa a 1726 cm<sup>-1</sup> la banda característica de los carbonilos, en este caso pertenece al carbonilo de la PCL. Se observa a 1628 cm<sup>-1</sup> la señal del carbonilo del grupo uretano. También a 1533 cm<sup>-1</sup> se aprecia la banda de flexión  $\delta$  correspondiente al enlace N-H. Se observa a 1461 cm<sup>-1</sup> la señal de flexión de “tijereteo”  $\delta$  de los metilenos en la estructura del polímero. A 1660 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  del grupo éster C-(C=O)-O. A 1040 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda de estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$  del oxígeno del éster unido a dos carbonos O-C-C. Otra señal que también se conserva respecto al espectro de la PCL es la correspondiente a la flexión “rocking”  $\rho$  de los metilenos a 735 cm<sup>-1</sup>.

En la **Figura 5.13** se muestra el espectro de FT-IR de PEU<sub>4</sub>, se observaron bandas a números de onda muy parecidos que en el espectro anteriormente presentado. Sin embargo, existen dos diferencias importantes entre los espectros de PEU<sub>4</sub> y PEU<sub>12</sub> no segmentados: la primera es en la zona de la banda de estiramiento del N-H, mientras en el espectro de PEU<sub>12</sub> se muestra una banda en forma más estrecha, en el espectro de PEU<sub>4</sub> es más ancha. Se ha reportado que esta banda se hace más estrecha cuando el hidrogeno se une a grupos carbonilos o a grupos éter [48]. La segunda diferencia importante es en la zona de la banda del grupo carbonilo.

Mientras en el espectro de PEU<sub>4</sub> pareciera existir una sola banda del grupo carbonilo, sin embargo, en el PEU<sub>12</sub> se observan dos bandas de dos tipos de carbonilo diferente. Se ha reportado que los carbonilos libres se encuentran a un mayor número de onda, mientras los carbonilos que cuentan con enlace de hidrogeno se desplazan a menor número de onda en la zona del carbonilo [48]. Por lo que las señales a 1726 cm<sup>-1</sup> y 1682 cm<sup>-1</sup> en PEU<sub>12</sub>, estarían aportando pruebas de un mayor número de enlaces de hidrogeno en este polímero que en el PEU<sub>4</sub>.



**Figura 5.12** Espectro infrarrojo del oli(éster-uretano) no segmentado derivado de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH



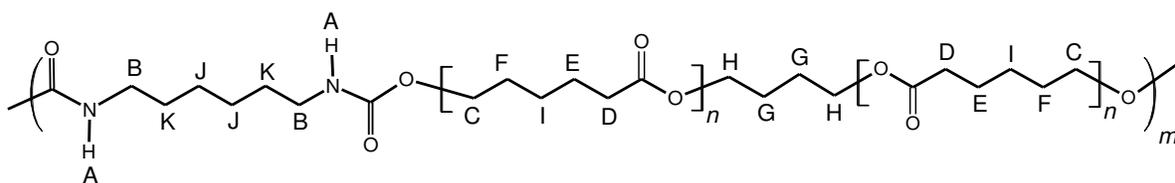
**Figura 5.13** Espectro infrarrojo del Poli(éster-uretano) no segmentado derivado de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

### 5.2.2 RMN <sup>1</sup>H de PEU no segmentados

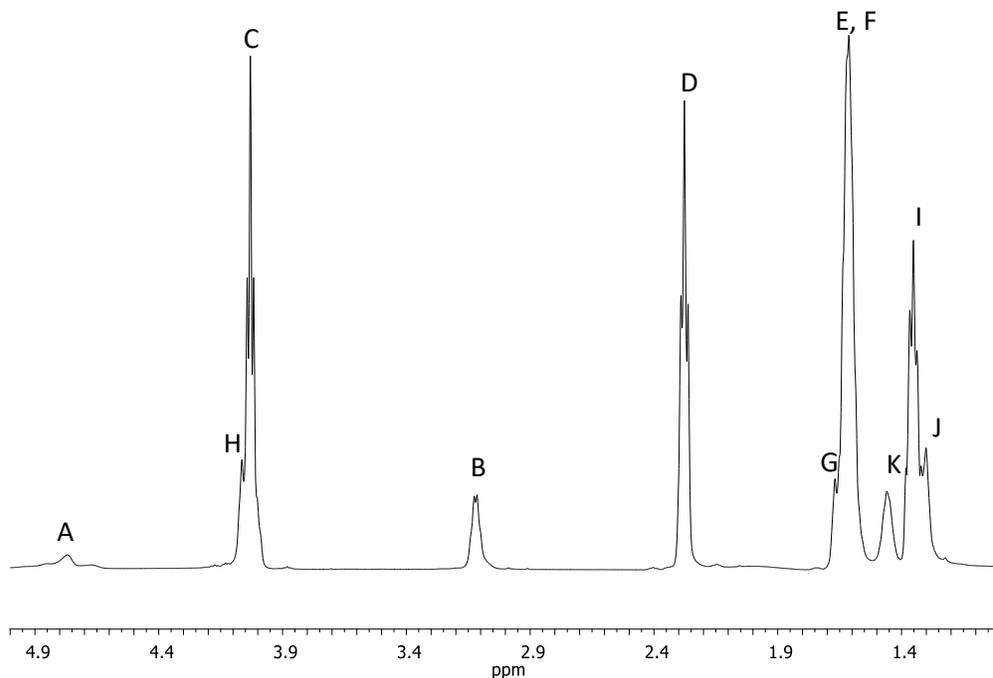
Se obtuvieron espectros de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para los PEU no segmentados para corroborar la formación de estos.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del PEU (**Figura 5.14**) no segmentado derivado del HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH se observan señales que corresponden a la PCL, exceptuando la señal que correspondería a los hidrógenos del metileno que estaría unido al hidroxilo terminal que está ausente, esto y la ausencia de la señal de los hidrogenos de los metilenos unidos a grupo isocianato nos indica que la reacción de polimerización se completó. En una asignación de señales de izquierda a derecha, la primera señal importante del poliuretano es el singulete del hidrógeno unido al nitrógeno del grupo uretano (A) 4.77 ppm. La señal (H) es un triplete, pertenece a los hidrógenos de los metilenos del que era el iniciador de la polimerización de la PCL y se encuentra a 4.06 ppm. La siguiente señal próxima es el triplete de los

hidrógenos de los metilenos (C) 4.03 ppm que pertenecen a los hidrógenos del metileno unido al oxígeno de la PCL. La siguiente señal es a 3.13 ppm y corresponde a los hidrógenos del metileno unido al nitrógeno del grupo uretano, demostrando la formación del grupo uretano que previamente ya se había identificado por espectroscopía infrarroja. Las señales traslapadas a 1.61 ppm (E y F) corresponden a hidrógenos de metilenos de la unidad repetitiva de la PCL. La señal a 1.46 ppm corresponde a la señal (K) perteneciente a los metilenos de lo que era el 1,6-hexametilendiisocianato. La penúltima señal corresponde a un quintuplete que corresponde a los metilenos más protegidos a 1.35 ppm de la PCL (señal I). Finalmente, la última señal es de lo que era el 1,6-hexametilendiisocianato a 1.30 ppm (señal J).

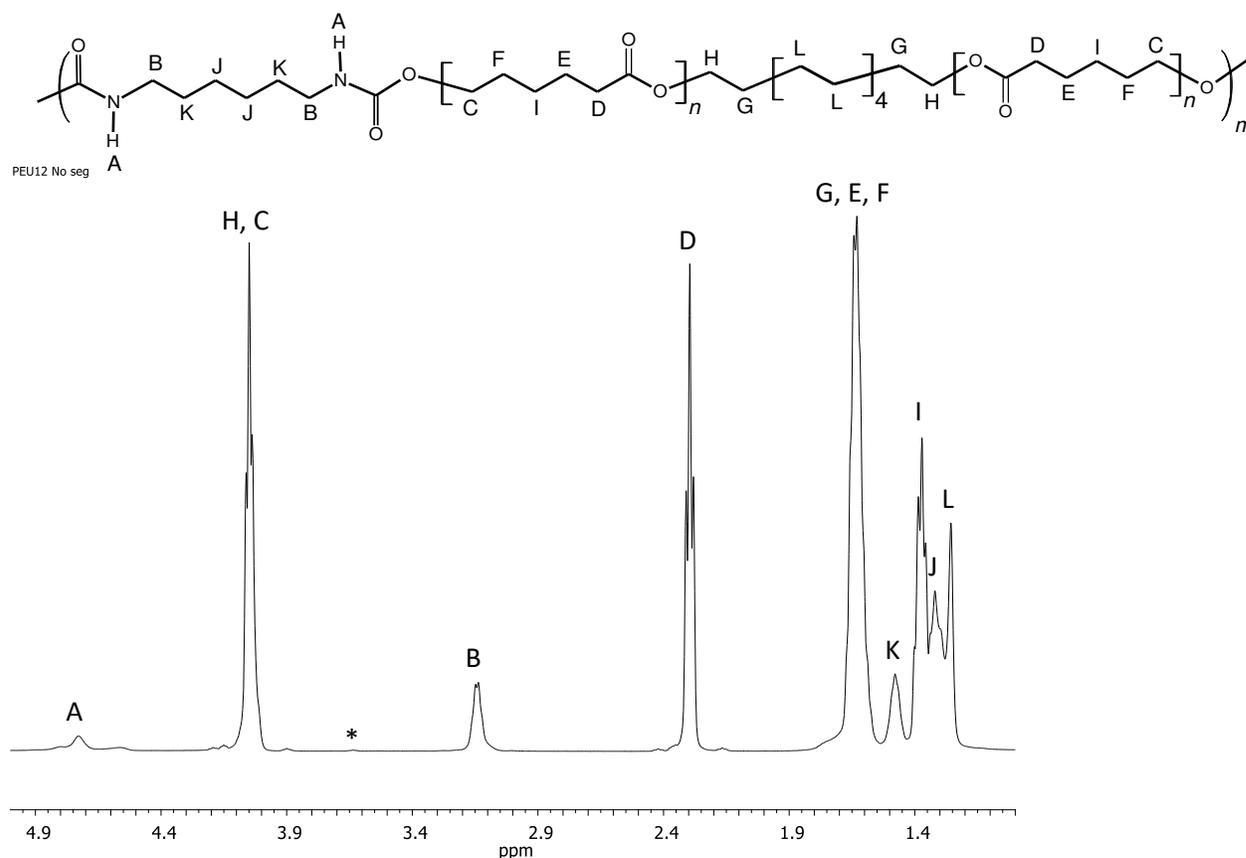


PEU4 No Seg



**Figura 5.14** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU<sub>4</sub> no segmentado derivado de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

En la **Figura 5.15** se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU $_{12}$  no segmentado. En ese espectro se presentan casi las mismas señales que en el espectro del PEU $_4$  no segmentado, pero algunas señales se encuentran traslapadas. Como es el caso de la señal H que se traslapó con la señal C y la señal G que se traslapó con la señal E y F. Adicionalmente se presentó la señal L (1.25 ppm) (no presente en el espectro de PEU $_4$  no segmentado) que corresponde a los hidrógenos de los metilenos más internos del iniciador de la PCL. También se puede observar un muy pequeño triplete (\*) a 3.64 ppm correspondiente a una muy pequeña cantidad de macrodiol sin reaccionar, señal que está completamente ausente en el espectro del PEU $_4$  no segmentado.



**Figura 5.15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el PEU $_{12}$  no segmentado derivado del macrodiol HO-PCL-( $\text{CH}_2$ ) $_{12}$ -PCL-OH

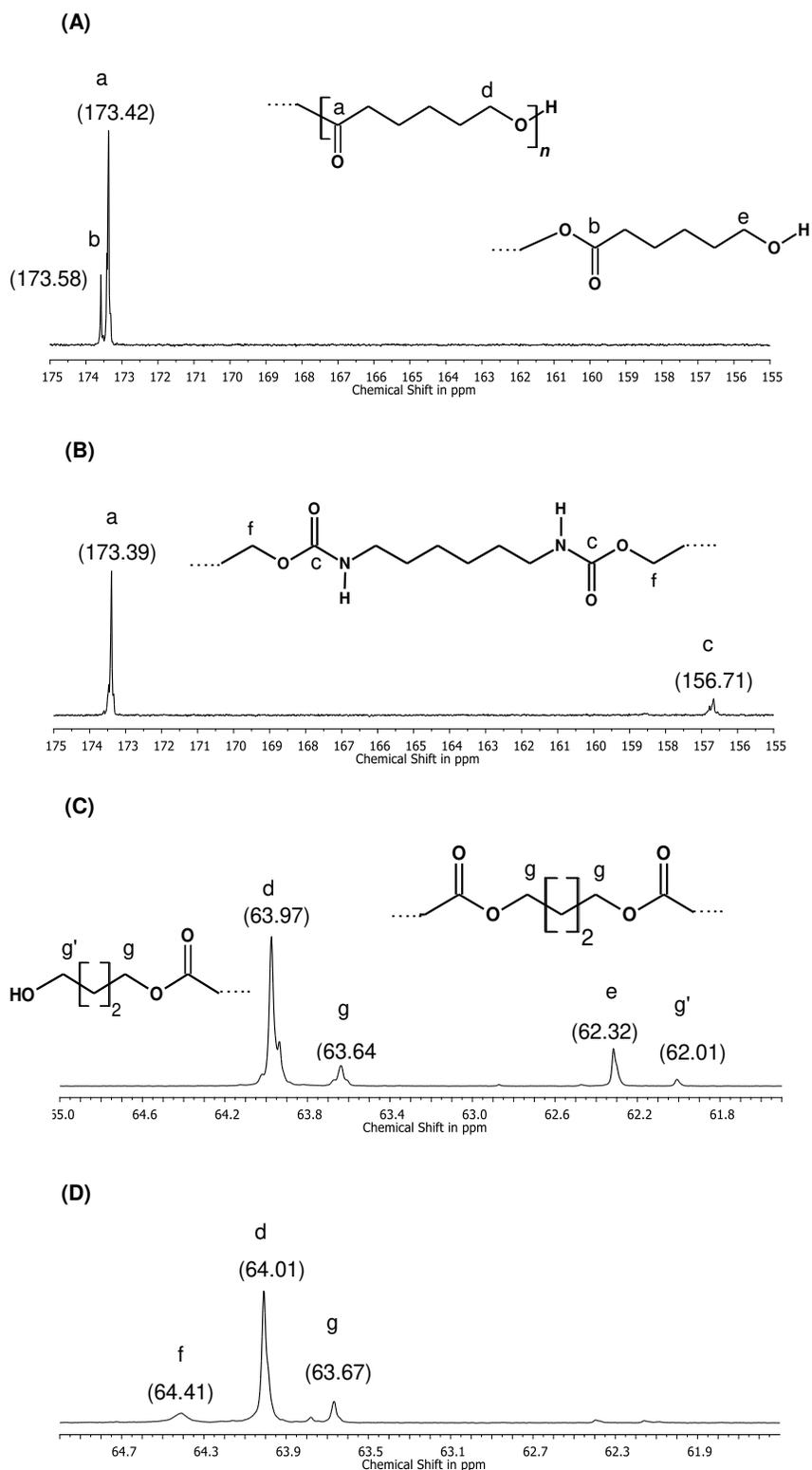
\*Señal muy tenue de hidrógenos de metilenos

Un espectro similar a los anteriores se obtuvo para el PEU $_8$

### 5.2.3 RMN <sup>13</sup>C de PEU<sub>4</sub> no segmentado

Se obtuvieron espectros de RMN <sup>13</sup>C de los PEU no segmentados sintetizados. En la zona del grupo carbonilo **Figura 5.16 (B)** del espectro del PEU<sub>4</sub> se observan dos picos: uno se encuentra a 173.39 ppm (señal a) que corresponde a la señal del carbono carbonilo del grupo éster de la PCL. También se puede observar otro pico en esta zona a 156.71 ppm (señal c) que corresponde al carbono carbonílico del grupo uretano. En la zona de los carbonos unidos a oxígeno **Figura 5.16 (D)** se puede observar a 64.01 ppm (señal d) una señal de buena intensidad correspondiente al carbono del metileno unido al oxígeno del grupo éster. Continuando con la asignación de picos, se puede ver a 64.41 ppm (señal f) un pico que corresponde al carbono del metileno unido al oxígeno no carbonílico del grupo uretano. También a 40.73 ppm (no se muestra en figura) se observa la señal del carbono de los metilenos unidos al nitrógeno del grupo uretano. También se observa la señal g a 63.67 ppm, que corresponde con el carbono del metileno del iniciador unido al oxígeno del grupo éster de la PCL. Otra señal identificada (no mostrada en figura) corresponde al carbono de los metilenos unidos al carbono carbonílico del grupo éster a 34.05 ppm.

De forma comparativa se puede observar en la **Figura 5.16** las diferencias entre el espectro de los espectros del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH y el PEU<sub>4</sub>. Se puede ver en el espectro de PEU<sub>4</sub> **Figura 5.16 (D)** que desaparecen las señales correspondientes a los hidroxilos terminales del macrodiol **Figura 5.16 (C)** (señales e y g'). También se puede señalar que aparece un pico f del carbono de los metilenos unidos al oxígeno del grupo uretano, tal enlace es producto de la reacción del hidroxilo terminal con el isocianato. Por último, en el inciso **(B)** de la **Figura 5.16** el PEU<sub>4</sub> se observa la señal c que corresponde con el carbono carbonílico del grupo uretano que no aparece en el espectro del macrodiol **Figura 5.16 (A)**.



**Figura 5.16.** Comparación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH con el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de PEU<sub>4</sub> no segmentado (a) zona del carbonilo del macrodiol. (b) Zona del carbonilo del PEU<sub>4</sub>. (c) Zona de los hidroxilos del macrodiol (d) Zona de los hidroxilos de PEU<sub>4</sub> no segmentado.

### 5.3 Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU) segmentados derivado de $\alpha$ , $\omega$ -hidroxi poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y un extendedor de cadena

Se obtuvieron películas de poli(éster-uretanos) (PEUs) segmentados en dos pasos a partir de los macrodioles preparados (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-PCL-OH), con 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), un diol como extendedor de cadena (HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH), 2-etilhexanoato de estaño Sn(Oct)<sub>2</sub> como catalizador en N, N-dimetilacetamida como disolvente. Se mantuvo una temperatura de 80°C en un sistema de reflujo durante tres horas en el primer paso y tres horas para el segundo paso, utilizando la proporción molar NCO/PCL/OH = 1.55/1/0.5. Las películas se obtuvieron utilizando el “crudo de reacción”. Se usaron unos moldes de aros de vidrio colocados sobre una superficie nivelada de teflón. Se sintetizaron películas de PEU segmentados en las mismas condiciones mencionadas anteriormente, pero utilizando una proporción 1/2/1 y 1/2.5/1.5 de macrodiol, 1,6-hexametilendiisocianato y extendedor de cadena respectivamente (ver **Tabla 5.5**).

**Tabla 5.5.** Relación de proporciones molares y nombres de las muestras de los PEU segmentados sintetizados en dos pasos

Muestra	Proporción molar (macrodiol / diisocianato / extendedor de cadena)
PEU <sub>4</sub> Seg 2p Pr1	1/1.5/0.5
PEU <sub>4</sub> Seg 2p Pr2	1/2/1
PEU <sub>4</sub> Seg 2p Pr3	1/2.5/1.5
PEU <sub>8</sub> Seg 2p Pr1	1/1.5/0.5
PEU <sub>8</sub> Seg 2p Pr2	1/2/1
PEU <sub>8</sub> Seg 2p Pr3	1/2.5/1.5
PEU <sub>12</sub> Seg 2p Pr1	1/1.5/0.5
PEU <sub>12</sub> Seg 2p Pr2	1/2/1

### 5.3.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) de los PEUs segmentados en dos pasos

Se utilizó espectroscopía de infrarrojo FT-IR para obtener espectros con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). En las **Figuras 5.17** y **Figura 5.18** se muestran los espectros para los poliuretanos PEU<sub>2</sub> seg 2p Pr1 y PEU<sub>10</sub> seg 2p Pr1 (derivados de los macrodioles HO-PCL<sub>2</sub>-OH y HO-PCL<sub>10</sub>-OH, respectivamente).

En tales espectros se puede apreciar semejanzas obvias de dos PEU. Sin embargo, la banda de la vibración de estiramiento  $\nu$  N-H se muestra ancha en el espectro de PEU<sub>2</sub> seg 2p (**Figura 5.17**) esto indicaría que no está formando puentes de hidrógeno y el grupo carbonilo se muestra libre a un número de onda de 1718 cm<sup>-1</sup>. En el espectro PEU<sub>10</sub> seg 2p (**Figura 5.18**), se muestran visiblemente dos tipos de carbonilos, el carbonilo libre a 1718 cm<sup>-1</sup> y el carbonilo con interacción por puente de hidrógeno a 1681 cm<sup>-1</sup> que corresponde al carbonilo del grupo uretano.

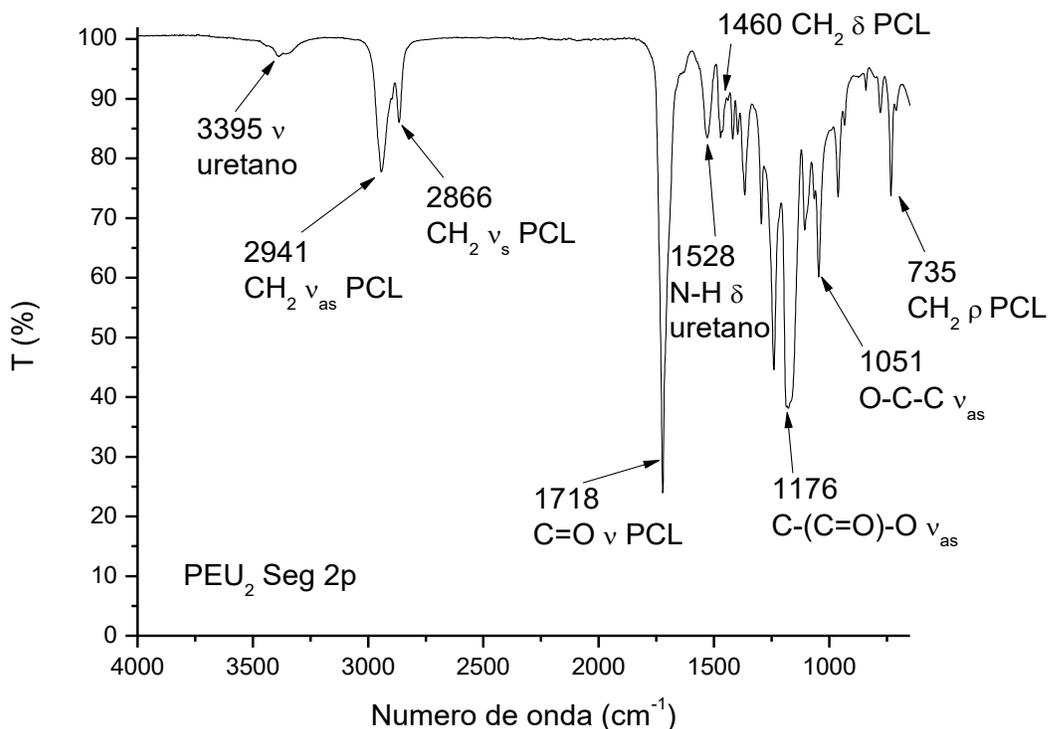
Los espectros infrarrojos de los demás PEU segmentados en dos pasos presentan semejanzas con los espectros anteriormente mencionados y parece haber un efecto del extendedor de cadena en la zona del carbonilo y en la zona de vibración del N-H, ya que se observa que a partir de cuatro metilenos en el extendedor de cadena (es decir a partir PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1) se observan los carbonilos no libres a un menor número de onda. También la banda del N-H fue más ancha para los PEU<sub>3</sub> y PEU<sub>2</sub> seg 2p, esto indica que el grupo uretano no formó o formó pocos puentes de hidrógeno. Por lo que se puede concluir que a partir del PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1 hasta el PEU<sub>12</sub> 2p Pr1 existe un mayor número de puentes de hidrógeno.

Resultados similares se observan con los PEU segmentados en dos pasos pero usando las dos proporciones superiores (1/2/1 y 1/2.5/1.5) de segmento duro. Las diferencias que se encuentran en los espectros tienen que ver con los carbonilos libres y no libres, se ve aumentada la intensidad relativa del grupo carbonilo no libre en las proporciones superiores con respecto a las proporciones inferiores (llegando

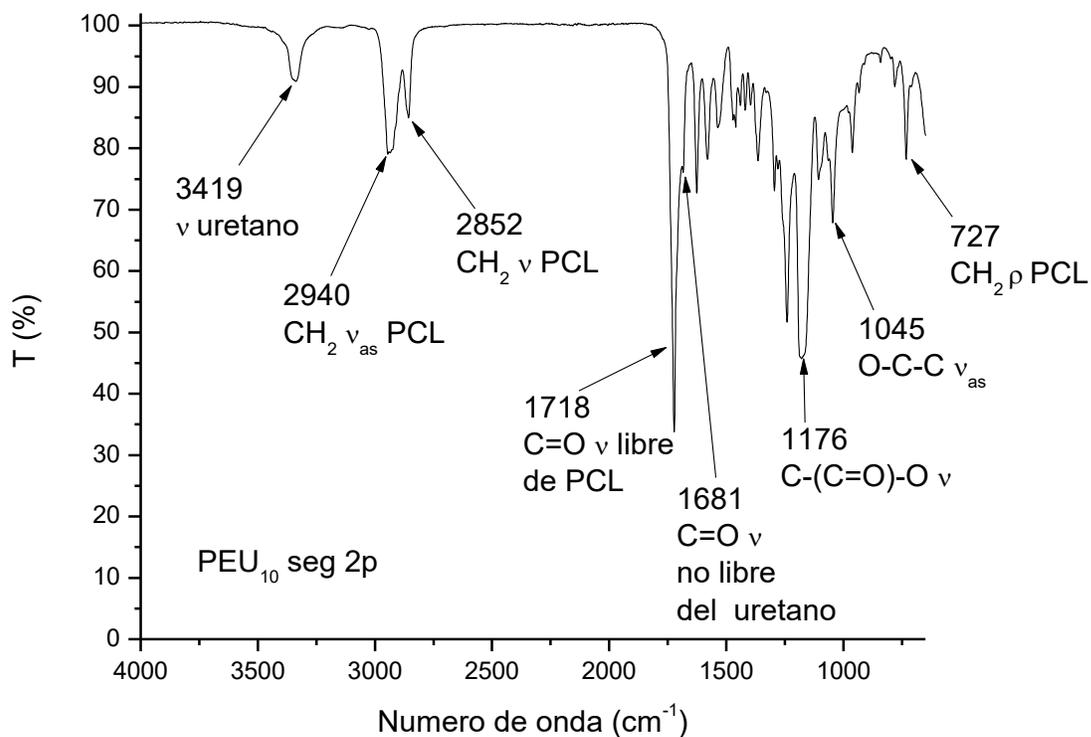
a tener la misma intensidad ambos carbonilos en el los todos los casos de las proporciones más altas, las proporciones 1/2.5/1.5), esto en una clara consecuencia del aumento del segmento duro, ya que este aumenta la concentración de puentes de hidrógeno y quedan menos carbonilos libres en el PEU. El caso extremo de esta situación es en el espectro infrarrojo del segmento duro, que tiene una señal más intensa del carbonilo no libre (ver sección de resultados del segmento duro).

Además, se puede ver que el pico de vibración N-H se hace más agudo. Esto indica que los puentes de hidrogeno están a una concentración mayor que en las proporciones más bajas, siendo esto lógico pues se agregó una mayor proporción de segmento duro.

Otra señal que se vio modificada con el aumento del segmento duro en su intensidad relativa es la señal de flexión del N-H (aproximadamente  $1530\text{ cm}^{-1}$ ), esto es una clara consecuencia del aumento del segmento duro.



**Figura 5.17** Espectro infrarrojo del PEU<sub>2</sub> seg 2p derivado del macrodiol HO-PCL<sub>2</sub>-OH y etilenglicol como extendedor de cadena



**Figura 5.18** Espectro infrarrojo del PEU<sub>10</sub> seg 2p derivado del macrodiol HO-PCL<sub>10</sub>-OH y del extendedor de cadena 1,10-decanodiol

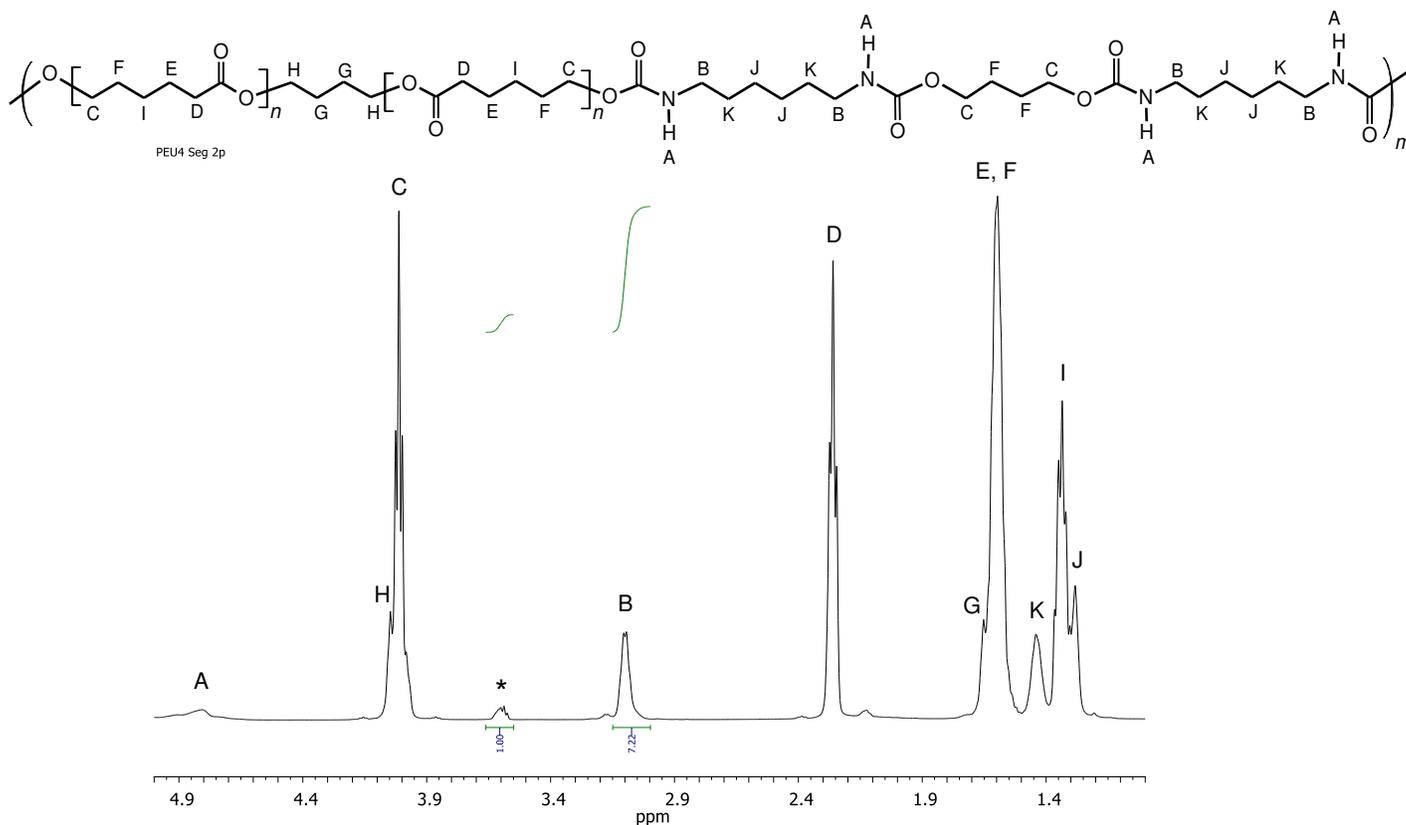
### 5.3.2 RMN <sup>1</sup>H de PEUs segmentado en dos pasos

Se obtuvieron espectros de RMN <sup>1</sup>H de los poli(éster-uretano)s segmentados en dos pasos (PEU seg 2p) en CDCl<sub>3</sub>, en tales espectros se puede observar la correcta formación del PEU.

En la **Figura 5.19** se encuentra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos. El espectro es casi idéntico al de PEU<sub>4</sub> no segmentado, excepto por la aparición de una señal del triplete de los hidrógenos de los metilenos grupo hidroxilo terminal del macrodiol remanente sin reaccionar (señal \*). Por lo que se puede concluir que la polimerización no se llevó a cabo de forma completa y por tanto se esperan pesos moleculares bajos. Esta información se relaciona con el peso molecular obtenido por cromatografía por permeación de gel (GPC), ya que para los PEU no segmentados de acuerdo con la bibliografía se observan pesos moleculares muy elevados (alrededor de 300,000 g/mol) [22] y para los PEU segmentados en

dos pasos se observan pesos moleculares por debajo de 100,000 g/mol (**Tabla 5.6** ver sección de GPC). Tal peso molecular es menor al obtenido para los PEU no segmentados, lo que es esperado debido a que no se completó la reacción. Esta señal de los hidroxilos se observa de forma consistente en los demás PEUs segmentados y también en los PEU segmentados con diferentes proporciones.

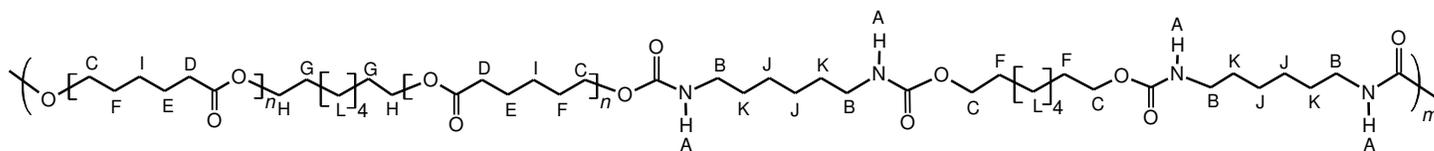
En el espectro del PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1 (**Figura 5.19**) se puede observar la señal (A) que se encuentra a 4.81 ppm. A aproximadamente 4.01 ppm se observa la señal (H) (metilenos de lo que era el 1,4-butanodiol) y la señal (C) correspondiente al segmento suave (PCL) de los hidrógenos de los metilenos unidos al oxígeno del grupo éster, estas señales se encuentran casi completamente traslapadas. También se puede observar a aproximadamente 3.10 ppm la señal de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno del grupo uretano (señal B) (esta señal es importante ya que confirma la formación del poliuretano). La señal (D) de los hidrógenos de los metilenos unidos al carbono carbonílico se encuentra a un campo más alto que las señales anteriores (2.26 ppm). La señal (G) pertenece a los hidrógenos de los metilenos del iniciador utilizado para generar la PCL. La señal anterior se encuentra parcialmente traslapada con dos señales (E y F) que se encuentra superpuestas entre si a 1.60 ppm. Justo a lado de los picos anteriores se encuentra un pico (señal K) de altura equivalente a la señal (B) esto indica que tienen el mismo número de hidrógenos (cuatro hidrógenos), por lo que es probable que pertenezca también a lo que era el diisocianato. Por último, en el espectro se encuentran la señal (I) y la señal (J) a 1.34 y 1.28 ppm respectivamente, correspondientes a los hidrógenos de los metilenos más internos de la PCL y los hidrógenos más internos de lo que era el diisocianato.



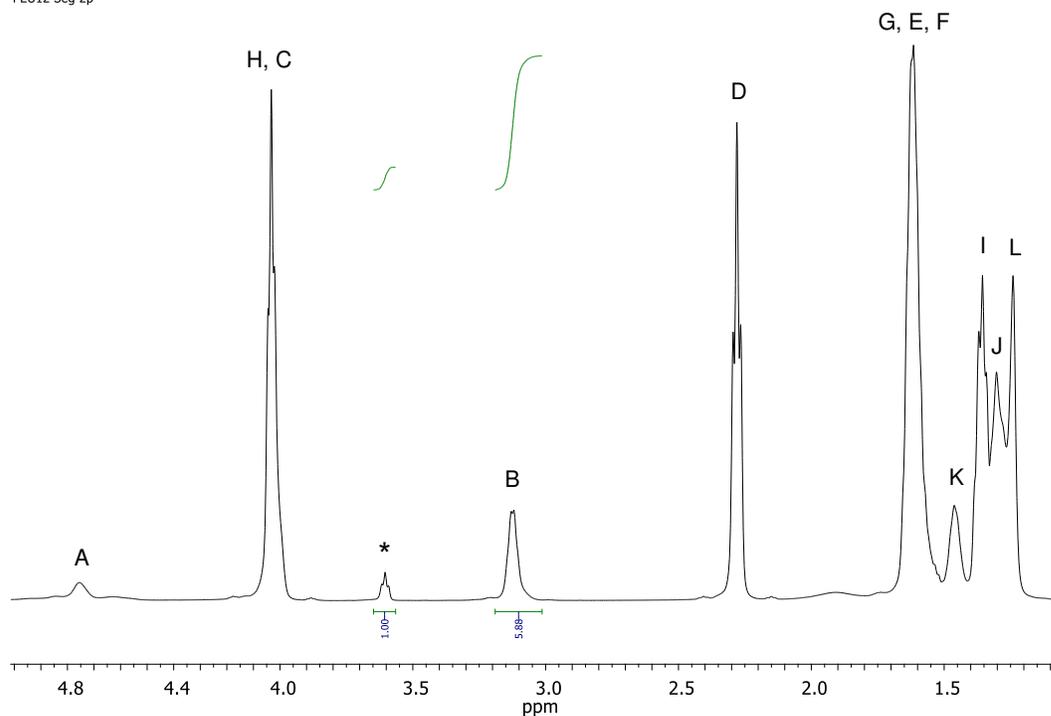
**Figura 5.19** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en cloroformo deuterado del poli(éster-uretano) (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1) segmentado derivado de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH en dos pasos usando el extendor de cadena 1,4-butanodiol.

\*Hidrógenos de los metilenos unidos a los hidroxilos terminales del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU<sub>12</sub> no segmentado en dos pasos (**Figura 5.20**) se pueden observar las mismas señales que en los que en el espectro de PEU<sub>4</sub> no segmentado en dos pasos (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1), pero con unas ligeras diferencias. La señal (H) del iniciador del macrodiol se traslapa completamente con la señal (C). La señal (G) del iniciador también se traslapa completamente con las señales (E y F). Por último, aparece una nueva señal atribuible a los hidrógenos de los metilenos más internos del iniciador del macrodiol.



PEU12 Seg 2p



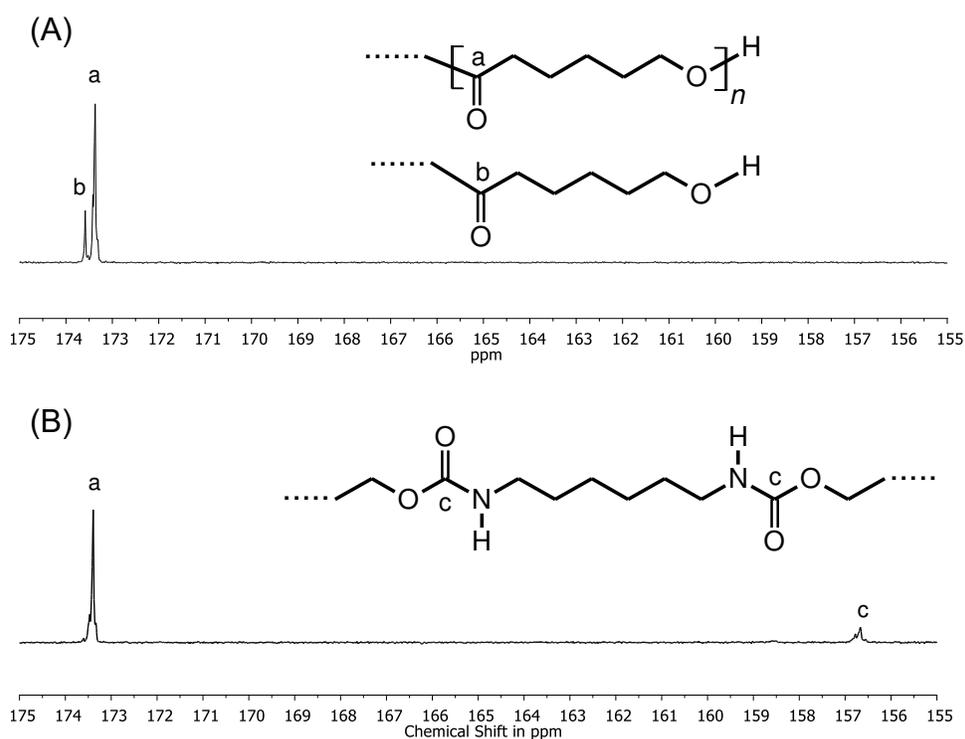
**Figura 5.20** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU<sub>12</sub> segmentado en dos pasos en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. PEU<sub>12</sub> seg 2p Pr1

\*Hidrógenos de los metilenos unidos a los hidroxilos terminales del macrodiol HO-PCL-( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-PCL-OH

### 5.3.3 RMN $^{13}\text{C}$ de PEUs segmentado en dos pasos

Se obtuvieron espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de algunos de los PEUs segmentados en dos pasos (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1). En la **Figura 5.21** se comparan las zonas del carbonilo de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del macrodiol HO-PCL-( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-PCL-OH y del PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos. Mientras en el espectro del macrodiol HO-PCL-( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-PCL-OH **Figura 5.22 (a)** se observa las señales correspondientes al carbonilo del grupo éster (173.58 señal b, 173.37ppm señal a). En el espectro del PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1) (**Figura 5.21(b)**) se puede

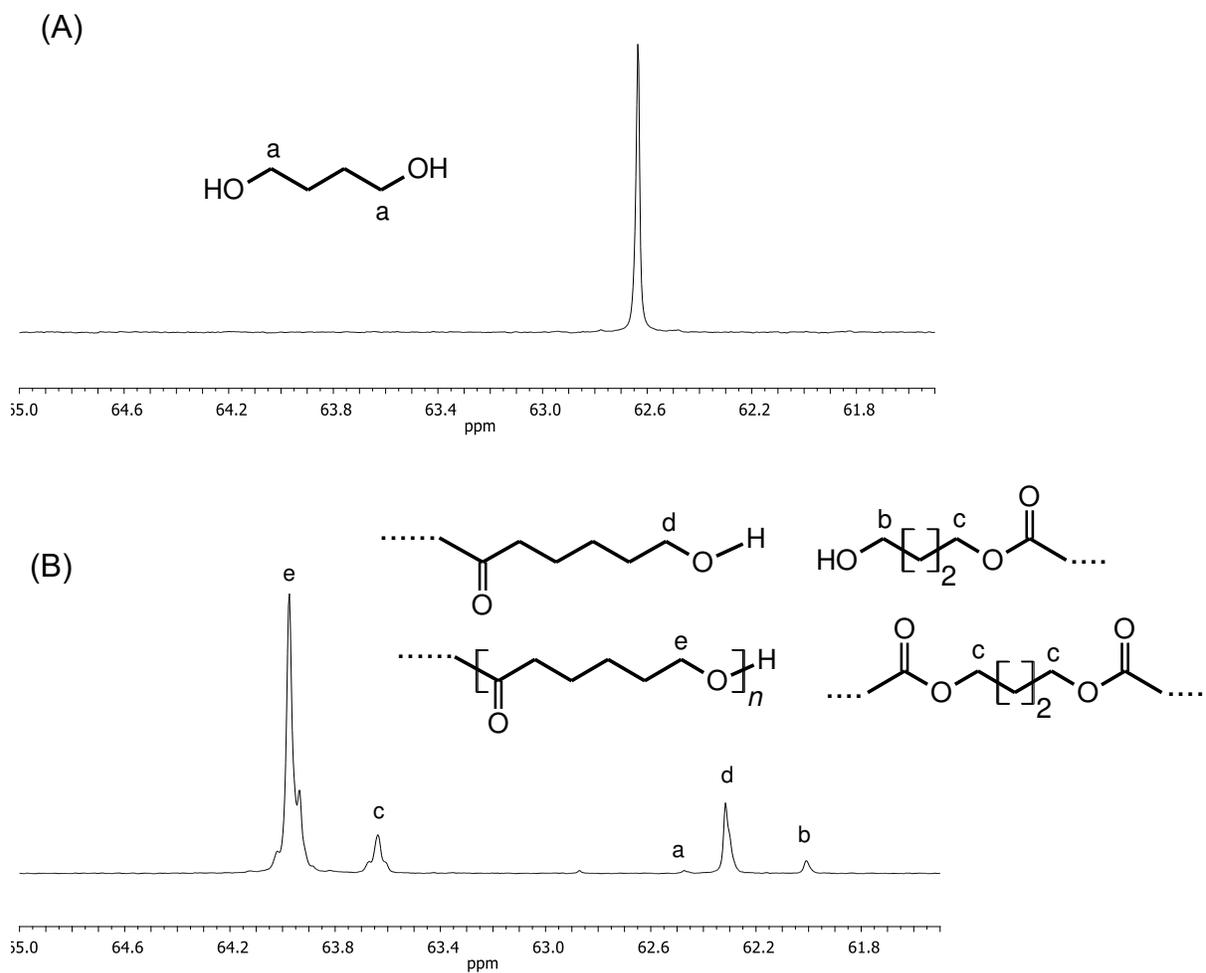
observar que existen tanto las señales de los carbonilos correspondientes a la PCL (173.39ppm señal a) y unas nuevas señales que son de los carbonilos de los grupos uretanos producto de reacción de tanto la PCL como del extendedor de cadena con el diisocianato (formación del grupo uretano, 153.67ppm señal c). La formación del grupo uretano ya se había identificado previamente por FT-IR y RMN de  $^1\text{H}$ . También desaparece la señal b del carbonilo terminal de la PCL en el espectro del PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1.

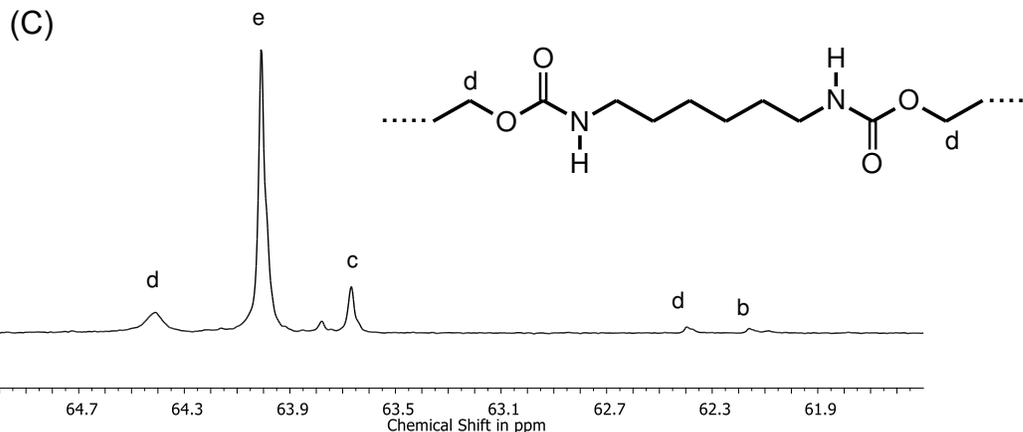


**Figura 5.21** Comparación de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de las zonas del carbonilo de **(A)** macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH derivado del 1, 4-butanodiol, **(B)** PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos usando 1,4-butanodiol como extendedor de cadena (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1)

En la **Figura 5.22** se puede observar la comparación de tres espectros de  $^{13}\text{C}$  en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente en la zona de los oxígenos unidos a metilenos. En el inciso **(A)** de la **Figura 5.22** se encuentra el espectro del 1,4-butanodiol que tiene una señal de los carbonos unidos a los oxígenos terminales a 62.64 ppm (señal a). Esta señal a se ve notablemente disminuida en el espectro del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH inciso **(B)** de la **Figura 5.22**, también se pueden observar en dicha figura señales ya asignadas anteriormente. Por último, en el inciso **(C)** se muestra el espectro de PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1), en el cual se

observa la ausencia de la señal (a) correspondiente al carbono unido al hidroxilo del extendedor de cadena. También se puede observar la señal (d) a 64.41ppm del carbono unido al oxígeno del grupo uretano producto de la reacción del diisocianato con el macrodiol y el extendedor de cadena. Existen, además las señales del carbono unido a los hidroxilos de la PCL (señal d y b), hidroxilo que ya se había identificado previamente en RMN  $^1\text{H}$  que no había reaccionado completamente.





**Figura 5.22** Comparación de varios espectros obtenidos en  $\text{CDCl}_3$  de RMN  $^{13}\text{C}$  a temperatura ambiente en la zona de los metilenos unidos a oxígenos. **(A)** espectro del 1, 4-butanodiol. **(B)** macrodiol HO-PCL-( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-PCL-OH **(C)** espectro del PEU<sub>4</sub> segmentado en dos pasos (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1)

#### 5.3.4 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

Se obtuvieron los pesos moleculares por cromatografía por permeación en gel (GPC) de los PEUs segmentados (**Tabla 5.6**).

El peso molecular calculado por GPC varía desde 44,000 g/mol hasta 98,000 g/mol, siendo bajo comparado con los PEU no segmentados reportados (300,000 g/mol) generados a partir de PCL derivada de iniciadores desde el etilenglicol hasta el 1,16-hexadecanodiol y 1,6-hexametilendiisocianato [22]. Esta variación en el peso molecular entre los PEU segmentados y PEU no segmentados puede deberse a diferentes factores, el primero de ellos es que controlar que tres proporciones para los PEU segmentados (macrodiol/diisocianato/extendedor de cadena) es más difícil que controlar dos en los PEU no segmentados (macrodiol/diisocianato). El segundo factor es que la reacción de polimerización no se completó ya que existen señales de hidrógenos de metileno unidos a hidroxilos en los espectros de RMN  $^1\text{H}$

La variación del peso molecular entre los PEU segmentados puede deberse a que estuvieron influyendo factores no controlados sobre la polimerización.

Para todos los PEU segmentados se observa una polidispersidad que varía desde 1.51 a 1.80 a excepción del PEU<sub>8</sub> que tiene una polidispersidad de 3.4, la razón de

esta variación en la polidispersidad es que en el momento de sintetizar este polímero se comenzó a gelificar, por lo que se adicionó una cantidad extra de disolvente. Esto provocó que se promoviera de nueva cuenta la iniciación al mismo tiempo que se estaba llevando el proceso de propagación. Como la iniciación promueve la formación de nuevas cadenas poliméricas lo normal es que la polidispersidad aumente.

**Tabla 5.6** Pesos moleculares obtenidos por GPC de los PEUs segmentados en dos pasos, proporción molar 1/1.5/0.5 de macrodiol, diisocianato y extendedor de cadena, variando el número de metilenos en el extendedor de cadena.

Muestra	Número de metilenos	$M_n^a$	$M_w^a$	$M_w/M_n$
PEU <sub>2</sub> seg 2p Pr1	2	98846	170939	1.73
PEU <sub>3</sub> seg 2p Pr1	3	86639	151128	1.74
PEU <sub>4</sub> seg 2p Pr1	4	44895	67779	1.51
PEU <sub>7</sub> seg 2p Pr1	7	77271	129350	1.67
PEU <sub>8</sub> seg 2p Pr1	8	90206	308250	3.42
PEU <sub>9</sub> seg 2p Pr1	9	59205	94644	1.60
PEU <sub>10</sub> seg 2p Pr1	10	62679	113308	1.81
PEU <sub>12</sub> seg 2p Pr1	12	65070	112843	1.73

<sup>a</sup>Obtenido por GPC

<sup>b</sup>Relación de señales metilo del hidroxilo de la PCL/ metilo unido al uretano presentes en el PEU del espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

### 5.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) los PEUs segmentados en dos pasos

Por medio de DSC se buscaron tendencias del efecto del grupo alquilo del extendedor de cadena en los PEU segmentados en dos pasos. Así mismo se busco el efecto del segmento duro en los mismos.

En la **Tabla 5.7** se observan dos tendencias. La primera es que a medida que aumenta el número de metilenos en el extendedor de cadena la cristalinidad del segmento suave ( $\Delta H_{ss}$ ) disminuye. Esto se puede deber a que un aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena obstaculiza la cristalización del segmento suave ( $\Delta H_{ss}$ ) al ser una mayor cantidad en masa del segmento duro.

También se observa que a medida que se aumenta la proporción del segmento duro disminuye la cristalinidad del segmento suave. Esto se puede deber a que un aumento del segmento duro genera una mayor cantidad de puentes de hidrogeno impidiendo la cristalización del segmento suave.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea se puede observar que esta parece ser constante cuando se varia la proporción del segmento duro. La variación de la  $T_g$  en los PEU con un mayor número de metilenos en el extendedor de cadena, se observa una disminución de la  $T_g$  de un máximo de  $-55.72^\circ\text{C}$  (PEU<sub>4</sub> seg 2p Pr1) hasta un mínimo de  $-52^\circ\text{C}$  (PEU<sub>12</sub> seg 2p Pr3). Khalid Mahmood Zia y colaboradores [43] reportaron una disminución de la  $T_g$  con el aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena en PEU utilizando un diisocianato aromático. Este efecto se atribuye a que un aumento en el número de metilenos en la cadena facilita la flexibilidad del PEU.

**Tabla 5.7** Propiedades térmicas de poli(éster-uretanos) derivado de la diol poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) y un extendedor de cadena. Efecto del número de metilenos en el extendedor de cadena en los PEU y el efecto del aumento del segmento duro<sup>a</sup>

Muestra	Precursor	Razón molar	HS(%) <sup>b,d</sup>	SS(%) <sup>c,d</sup>	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>e</sup>	$T_{SS}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>e</sup>	$\Delta H_{SS}$ (J/g) <sup>e</sup>	$T_{HS}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>e</sup>	$\Delta H_{HS}$ (J/g) <sup>e</sup>
PEU <sub>4</sub> seg 2p Pr1	HOPCL <sub>4</sub> OH	1:1.55:0.5	21	79	-55.72	38.27	18.56	72.46	1.95
PEU <sub>4</sub> seg 2p Pr2	HOPCL <sub>4</sub> OH	1:2.05:1.0	27	73	-54.16	25.46	9.16	106.92	13.09
PEU <sub>4</sub> seg 2p Pr3	HOPCL <sub>4</sub> OH	1:2.55:1.5	32	68	-54.34	26.58	8.91	105.83	18.43
PEU <sub>8</sub> seg 2p Pr1	HOPCL <sub>8</sub> OH	1:1.55:0.5	21	79	-54.81	26	7.37	86.66	7.75
PEU <sub>8</sub> seg 2p Pr2	HOPCL <sub>8</sub> OH	1:2.05:1.0	29	71	-54.37	28.01	7.08	90.67	6.59
PEU <sub>8</sub> seg 2p Pr3	HOPCL <sub>8</sub> OH	1:2.55:1.5	35	65	-54.51	27.25	6.74	89.19	5.38
PEU <sub>12</sub> seg 2p Pr1	HOPCL <sub>12</sub> OH	1:1.55:0.5	22	78	-51.96	33.28	6.55	89.0	74.63
PEU <sub>12</sub> seg 2p Pr2	HOPCL <sub>12</sub> OH	1:2.05:1.0	30	70	-51.99	35.26	1.01	91.55	4.56
PEU <sub>12</sub> seg 2p Pr3	HOPCL <sub>12</sub> OH	1:2.55:1.5	36	64	-51.48	----	0	---	0

HOPCLOH,  $\alpha,\omega$ -hidroxí telequelico poli( $\epsilon$ -caprolactona); PCL, poli( $\epsilon$ -caprolactona); PEU, poli(éster-uretano); HS, segmento duro; SS segmento suave; DSC, calorimetría diferencial de barrido.

<sup>a</sup>HOPCLOH = HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-PCL-OH or HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-PCL-OH y diol HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH como extendedor de cadena dónde m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12.

<sup>b</sup>Segmento duro (HS).

<sup>c</sup>Segmento suave (SS).

<sup>d</sup>Porcentaje en peso.

<sup>e</sup>Obtenido por DSC.

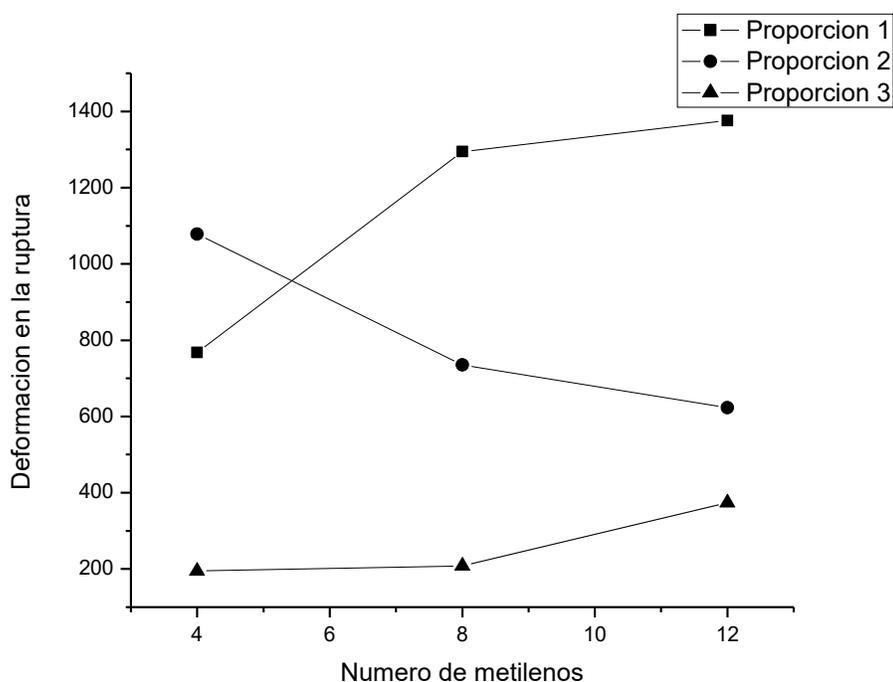
### 5.3.6 Propiedades mecánicas de los PEUs segmentados en dos pasos

Se obtuvieron curvas de tensión vs deformación de las películas de los PEU segmentados para obtener información de las propiedades mecánicas (como deformación en la ruptura, modulo elástico y tensión máxima en la ruptura) de los PEUs segmentados.

De las gráficas de tensión vs deformación de cada PEU segmentados se obtuvieron los datos de la **Figura 5.23**, se puede ver la gráfica de tensión a ruptura vs número de metilenos mostrando varias curvas con diferente proporción molar. En la gráfica se puede observar de forma general que las probetas de los PEU con la proporción 1 tiene mayor ruptura en la deformación que las probetas de los PEU de proporción 2, estas a su vez son mayores que las de la proporción 3. Este resultado nos indica que tan dúctiles (que tanta capacidad tiene el material de deformarse) son las películas de los PEU. Por lo que de forma general se puede decir que conforme aumenta el segmento duro disminuye la ductibilidad de los PEUs segmentados. Sin embargo, la tendencia anterior no se cumple para los PEU<sub>4</sub> de la proporción 1 y 2. Esto sería causa de un peso molecular mucho mayor en el PEU<sub>4</sub> de la proporción 2 que en el peso molecular del PEU<sub>4</sub> de la proporción 1.

La otra tendencia que se puede observar en la gráfica es que existe un aumento de la ductibilidad del PEU, con el aumento del número de metilenos en el extendedor de cadena. La explicación de esta tendencia es que a medida que aumenta el número de metilenos en el extendedor de cadena, el polímero se hace más flexible como consecuencia del impedimento estérico de los metilenos en el PEU, estos metilenos se interponen entre los puentes de hidrógeno para que no den suficiente cohesión a los PEU y tengan una alta ductibilidad. También esta tendencia se explica porque a medida que aumenta número de metilenos en el extendedor de cadena la concentración de los puentes de hidrógeno en el PEU disminuye, ya que los puentes de hidrógeno le dan cohesión al PEU, una menor concentración de puentes de hidrógeno tendrá como consecuencia que la deformación en la ruptura va a aumentar.

Pero la tendencia anteriormente señalada no se da en el caso de la deformación en la ruptura de la proporción 2 del PEU<sub>4</sub>, PEU<sub>8</sub> y PEU<sub>12</sub>, se notó que disminuye la deformación en la ruptura con el aumento del número de metilenos en el extendedor de cadena. Aquí estaría influyendo más el efecto del peso molecular en la serie de los PEU de la proporción 2 que el efecto del número de metilenos en el PEU. Es decir que el PEU<sub>4</sub> estarían teniendo un peso molecular suficientemente más grande que el PEU<sub>8</sub> y este a vez un peso molecular más grande que el PEU<sub>12</sub> como para influir más en la elongación en la ruptura que el número de metilenos en el extendedor de cadena.

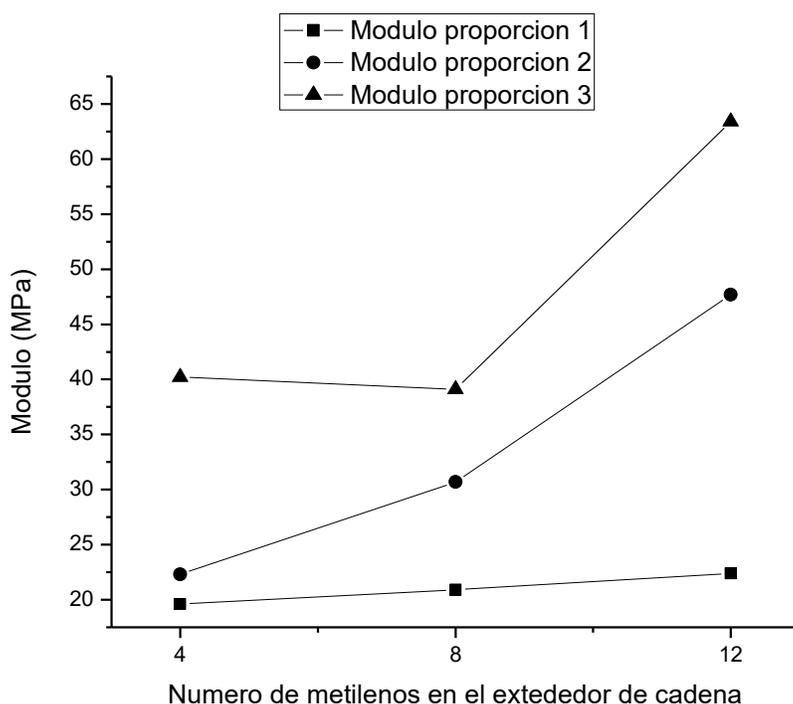


**Figura 5.23** Gráfica de deformación en la ruptura de los PEU segmentados en dos pasos variando el número de metilenos en el extendedor de cadena y la proporción del segmento duro (proporción 1 corresponde a 1/1.5/0.5, proporción 2 es 1/2/1, proporción 3 es 1/2.5/1.5, de macrodiol/diisocianato/extendedor de cadena respectivamente.)

En la **Figura 5.24** se grafica el módulo elástico vs el número de metilenos. En la gráfica se muestra de forma clara que un aumento en el segmento duro causa un aumento en el módulo elástico. Un aumento en el módulo elástico en términos prácticos nos indica un aumento en la capacidad de resistencia a la deformación a

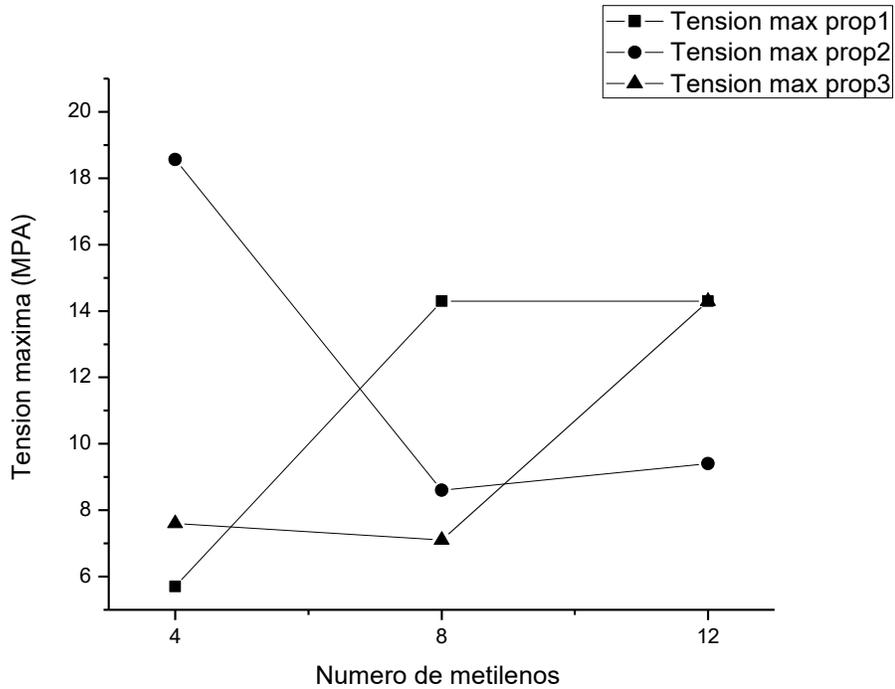
medida que aumenta el segmento duro en el PEU. Esta tendencia se explica por que a medida que se incrementa el segmento duro también se incrementa la concentración de puentes de hidrogeno en el PEU, con este aumento también aumenta la cohesión del PEU haciéndolo más resistente a la elongación.

De forma general también se observa que el módulo elástico de los PEU aumenta con el número de metilenos en el extendedor de cadena, es decir aumentan su capacidad de resistencia a la deformación.



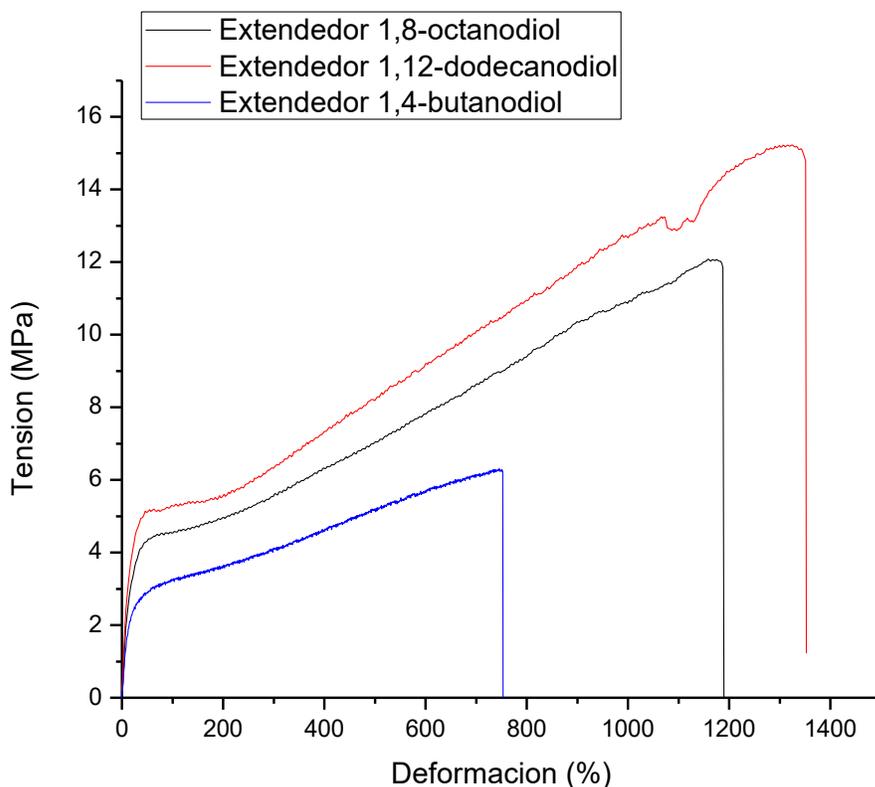
**Figura 5.24** Gráfica de módulo elástico (MPa) de los PEU segmentados en dos pasos variando el número de metilenos en el extendedor de cadena y la proporción del segmento duro (proporción 1 corresponde a 1/1.5/0.5, proporción 2 es 1/2/1, proporción 3 es 1/2.5/1.5, de macrodiol/diisocianato/extendedor de cadena respectivamente.)

En la **Figura 5.25** se muestra la gráfica de tensión máxima vs número de metilenos en el extendedor de cadena. La tendencia que se observa en la gráfica es que la tensión máxima tiende a incrementar con el número de metilenos en el extendedor de cadena en el PEU. Sin embargo, también se puede observar que la tendencia de la proporción 2 de los PEU es a disminuir.



**Figura 5.25** Gráfica de tensión a rompimiento vs número de metilenos de los PEU segmentados en dos pasos

En la **Figura 5.26** se muestra una gráfica de tensión vs deformación de los PEU<sub>4</sub>, PEU<sub>8</sub>, PEU<sub>12</sub> segmentados en dos pasos con la proporción 1 (1/1.5/0.5 de macrodiol/diisocianato/extendedor de cadena). Como se puede observar la gráfica el valor de la tensión a ruptura aumenta con el aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena. Las pendientes en la zona elástica del polímero son claramente mayores con mayor cantidad de metilenos en el extendedor de cadena. En la curva del PEU<sub>12</sub> se observa que al final de la curva existe irregularidades en su pendiente, este tipo de irregularidades son causadas por cristalización en el PEU en el momento que se está estirando la probeta.



**Figura 5.26** Gráfica de tensión vs deformación de los PEU<sub>4</sub>, PEU<sub>8</sub>, PEU<sub>12</sub>, segmentados en dos pasos, proporción 1 (1/1.5/0.5 de macrodiol/diisocianato/ extendedor de cadena)

#### 5.4 Estudio comparativo de N, N-dimetilacetamida y 1, 2-dicloroetano como disolventes en la síntesis de PEU no segmentados y PEU Segmentados en dos pasos y un paso

Con el objetivo de determinar si la cinética de polimerización del disolvente es o no responsable o contribuye que la reacción de polimerización no se complete, se propuso obtener PEU no segmentados en condiciones parecidas a los generados anteriormente, pero en N, N-dimetilacetamida, obtener los PEU segmentados en dos pasos, obtener los PEU segmentados en un paso tanto con N, N-dimetilacetamida como con 1,2-dicloroetano.

Para conseguir el objetivo propuesto se dispuso a generar películas de PEU no segmentado derivados del HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH, con diferente disolvente y tiempo de reacción, pero manteniendo fijas las demás condiciones como la masa

de reactivos (1.8 g de macrodiol), mililitros de disolvente (7 mL), temperatura (80 °C) y catalizador (Sn(Oct)<sub>2</sub>). El criterio que se tomó en cuenta para determinar el tiempo debía durar la reacción en sistema de calentamiento fue la viscosidad del polímero PEU<sub>4</sub> no seg-1 (ya que la viscosidad está relacionada con el grado de polimerización y esta reacción con 1,2-dicloroetano como disolvente, se observó anteriormente se llevó a cabo de forma completa), una vez que el polímero alcanzó suficiente viscosidad se procedió a verter el contenido del matraz sobre una placa nivelada de teflón con un aro encima. Se procedió a realizar el mismo procedimiento para el PEU<sub>4</sub> no seg-2 con N, N-dimetilacetamida.

Inicialmente se comparan los espectros de RMN <sup>1</sup>H del PEU<sub>4</sub> segmentado usando como disolvente el 1,2-dicloroetano y N, N-dimetilacetamida usando (ver espectros en apéndice). En tales espectros se puede notar una diferencia importante, mientras en el espectro del PEU en el cual se utilizó N, N-dimetilacetamida aparece la señal de los hidrógenos de los metilenos unidos a los hidroxilos del macrodiol (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH) a 3.64 ppm (PEU<sub>4</sub> no seg-2) y en el otro, en el cual se utilizó 1,2-dicloroetano como disolvente, no aparece ese pico (PEU<sub>4</sub> no seg-1). La relación del área bajo la curva de los picos de los hidrógenos unidos a los metilenos unidos al hidroxilo con el área bajo la curva de las señales de los hidrógenos metilenos unidos al nitrógeno está relacionado con el grado de la polimerización, usando los hidrógenos del metileno unido al hidroxilo como referencia (ver **Tabla 5.8**). Para el caso de PEU<sub>4</sub> no seg-1 la relación de integrales es  $\frac{\text{no hay señal}}{\text{señal}}$ , el hecho que no haya señal de hidroxilos quiere decir que la reacción se llevó a cabo de forma completa. Esta relación de integrales nos da una idea que proporción de hidroxilos quedaron sin reaccionar. En el caso de PEU<sub>4</sub> no seg-2, utilizando N, N-dimetilacetamida, la relación de integrales es  $\frac{1}{14.04}$ , esta relación de integrales indica que la reacción de polimerización se llevó a cabo de forma parcial, pero de forma importante.

De los resultados de RMN <sup>1</sup>H y los tiempos de reacción se concluye que hay un efecto del disolvente en la cinética o en el desplazamiento del equilibrio químico de polimerización de los PEU no segmentados, ya que mientras en el PEU<sub>4</sub> no seg-1 se dejó solamente 1 hora 24 minutos y la solución polimérica alcanzó la viscosidad

requerida para que se retirara la solución del sistema de calentamiento, en el PEU<sub>4</sub> no seg-2 se dejó en el sistema de calentamiento durante 3 horas y el sistema no alcanzó la viscosidad de polímero generado con 1,2-dicloroetano (ver **Tabla 5.8**).

**Tabla 5.8** Efecto de los solventes N, N-dimetilacetamida y 1, 2-dicloroetano, en la cinética de polimerización en los PEU no segmentados derivados del HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

Muestra	Tiempo de Reacción (horas : minutos)	Disolvente (mililitros)/masa (gramos) <sup>a</sup>	Relación de señales <sup>b</sup>
PEU <sub>4</sub> no seg-1	1:24	DCE 7 /1.81	Sin señal/señal
PEU <sub>4</sub> no seg-2	3:00	DMA 7/1.8	1/14.05

<sup>a</sup>Masa del macrodiol empleado para generar el PEU

<sup>b</sup>Relación de señales de RMN <sup>1</sup>H de la integral de la señal de los hidrógenos de los metilenos unidos a hidroxilos sobre integral de la señal hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno en el PEU

Para ver con claridad el efecto de la cinética de polimerización se realizó la reacción bajo las mismas condiciones bajo las que fueron sintetizados los PEU segmentados inicialmente pero con polimerización a diferentes tiempos, obteniéndose las siguientes películas: PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-1, PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-2, y PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-3, con un tiempo de prepolimerización de 1 hora para todos y de propagación de 5, 9 y 25 horas de reacción usando N,N-dimetilacetamida como disolvente (ver **Tabla 5.9**). Se obtuvo el espectro de RMN <sup>1</sup>H de los PEU. La relación de áreas bajo la señal de los polímeros fue la siguiente: PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-1, una relación de integrales de 1/10.68 con 5 horas totales de polimerización, PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-2, tiene una relación de señales de 1/1.13 con 9 horas de polimerización, PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-3, tiene una relación de señales de 1/8.97, el PEU<sub>4</sub> seg-2p sintetizado inicialmente se llevó a cabo con 3 horas de prepolimerización y 3 horas de propagación (es decir después de agregar el extendedor de cadena) tuvo una relación de integrales de señales de 1/8.8. Los resultados anteriores se pueden explicar de la siguiente manera: PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-1 y PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-2 tienen una relación de integrales parecida, por lo que no hay diferencia significativa entre 5 horas totales y 9 horas totales de reacción. Sin embargo, la relación de señales de PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-3, con 25 horas totales de reacción tienen una relación de integrales mayor (es decir que hay una menor cantidad de de macrodiol sin reaccionar) que con 9 y con 25 horas totales pudieron influir otros factores no

controlados en la polimerización. De los experimentos anteriores se puede extraer la conclusión parcial (todo a reserva de hacer más experimentos para comprobar plenamente que sucede). El disolvente podría estar influyendo en la cinética de polimerización, también podría estar influyendo el equilibrio químico de la reacción impidiendo que la reacción se complete.

Los PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4 y el PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-5 son PEU segmentados en dos pasos generados bajo las mismas condiciones con la única diferencia que se para el primero se utilizó N,N-dimetilacetamida y en el segundo se utilizó del 1,2-dicloroetano (ver **Tabla 5.9**). Se observó una relación de integrales para el PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4 de 1/12.43 y para se observó una relación de integrales de 1/39.76. Debido que la relación de señales es mayor para el caso el que se utilizó N, N-dimetilacetamida que para cuando se uso 1,2-dicloroetano, nuevamente se observa que hay un efecto del disolvente sobre el desplazamiento químico de la polimerización o cinética de polimerización.

**Tabla 5.9** PEU segmentados en dos pasos derivados del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

Muestra	Tiempo de Reacción (horas : minutos)	Disolvente (mililitros)/masa (gramos) <sup>a</sup>	Relación de señales <sup>b</sup>
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr1-1	5:00	DMA 10 /2.25	1/10.68
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr1-2	9:00	DMA 10 /2.28	1/11.13
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr1-3	25:00	DMA 10/2.19	1/8.97
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4	2:00	DMA 10 /2.20	1/12.43
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr1-5	2:00	DCE 10 /2.21	1/39.76

<sup>a</sup>Masa del macrodiol empleado para generar el PEU

<sup>b</sup>Relación de áreas de señales de integrales de RMN <sup>1</sup>H de los hidrógenos de los metilenos unidos a hidroxilos e hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno en el PEU

En la **Tabla 5.10** se puede observar la comparación de los dos disolventes, pero esta vez con los PEU segmentados de la proporción 2 en dos pasos. El PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr2-2-1 se sometió a 1 hora de prepolimerización y en la propagación el tiempo suficiente hasta que el polímero alcanzó suficiente viscosidad para sacarlo de matraz y formar una película con él, pero no se dejó tanto tiempo como para no poderlo sacar del matraz con suficiente fluidez para formar una película (ese tiempo fue 1 hora prepolimerización y 50 minutos de propagación). Se repitió exactamente

la misma reacción bajo las mismas condiciones de masa y de disolvente, haciendo el cambio de disolvente y con 6 horas de tiempo de reacción (PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr2-2). Los resultados es que con 1,2-dicloroetano y 1 hora y 50 minutos de reacción se obtiene una relación de integrales obtenidas de RMN de 1/425.74, es decir una muy baja cantidad hidroxilos fue encontrada en el polímero. En cambio, con el disolvente N, N-dimetilacetamida se observó una relación de 1/8.92, por lo que se entiende que existe una mayor cantidad hidroxilos en el PEU y en un mayor tiempo de reacción. Lo anterior lleva a la conclusión que la polimerización se llevó a cabo casi completa en el caso del disolvente 1,2-dicloroetano y no tan completa en el caso de cuando se emplea N, N-dimetilacetamida como disolvente. Nuevamente es evidente el efecto del disolvente en la cinética o equilibrio de reacción de polimerización.

Se realizaron dos reacciones de polimerización de un PEU con la proporción 3 de segmento duro, utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente. Estas dos reacciones se realizaron exactamente a las mismas condiciones (ver **Tabla 5.11**), con una diferencia de 3 minutos en el tiempo de reacción. Mientras en la reacción de 1 hora y 27 minutos (PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-1) no se le permitió al polímero gelificar en el matraz de calentamiento, en la reacción de 1 hora y 30 minutos (PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-2) ya no pudo formar una película porque se gelifico dentro del matraz de calentamiento. En los espectros de RMN <sup>1</sup>H se observó una relación de señales de 1/23.75 para el PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-1, y una relación de señales de 1/381 para el PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-1. Claramente los resultados anteriores demuestran que los tres minutos más de polimerización fueron suficientes para que el polímero gelificara y además reaccionaran de forma significativa los hidroxilos remanentes en la solución.

Las películas de las dos proporciones mayores se les observó que con el disolvente 1,2-dicloroetano las películas se formaron, pero se contrajeron de un 20% a un 40% de su diámetro original durante la evaporación del solvente y tomaron una forma cóncava. Este efecto de reducción del tamaño de la película estaría causado por la incompatibilidad termodinámica del polímero formado con el solvente 1,2-dicloroetano, (que en las proporciones mayores tiene una mayor concentración de puentes de hidrógeno) al tener una mayor concentración de puentes de hidrógeno

(como se sabe muy polares) y el disolvente 1,2-dicloroetano siendo muy poco polar, esta incompatibilidad hace la evaporación muy rápida generando que el PEU segmentado se contraiga e incluso se fragmente como en el caso de la proporción 3, que es justamente lo observado.

**Tabla 5.11** PEU segmentado en dos pasos con las proporciones 2 y 3 de segmento duro derivados del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

Muestra	Tiempo de Reacción (horas : minutos)	Disolvente (mililitros)/masa (gramos)	Relación de señales <sup>d</sup>
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr2-2	6:00	DMA 10/3.1 <sup>c</sup>	1/8.92
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr2-1	1:50	DCE 10/3.0 <sup>c</sup>	1/40.01
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr3-1 <sup>a</sup>	1:27	DCE 10/3.0 <sup>c</sup>	1/23.75
PEU <sub>4</sub> seg-2p-Pr3-2 <sup>b</sup>	1:30	DCE 10/3.0 <sup>c</sup>	1/381.00

<sup>a</sup>No se observó gelificación del PEU en el matraz

<sup>b</sup>Se observó gelificación del PEU en el matraz

<sup>c</sup>Masa total de los reactivos utilizados sin contar la masa del disolvente

<sup>d</sup>Relación de áreas de señales bajo la curva de RMN <sup>1</sup>H de los hidrógenos de los metilenos unidos a hidroxilos e hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno en el PEU

Por último, se hizo la comparación de los dos disolventes para los PEU segmentados en un paso en las mismas condiciones (ver **Tabla 5.12**). Para el caso de PEU<sub>4</sub> seg-1p-1, se empleó el disolvente 1,2-dicloroetano, se obtuvo una relación de integrales de 1/23.25. Mientras que para el PEU<sub>4</sub> seg-1p-1, con el disolvente N, N-dimetilacetamida, se obtuvo una relación de integrales de 1/9.04 para un mismo tiempo de reacción. Cabe mencionar que ninguna de las dos reacciones se quitó del sistema de calentamiento en una viscosidad cercana a cuando la solución del matraz se iba a gelificar. De nuevo se puede concluir que hay un efecto en la cinética o en el equilibrio de polimerización del solvente, siendo mejor completada la reacción con el 1,2-dicloroetano.

**Tabla 5.12** PEU segmentados en un paso derivados del macrodiol HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH

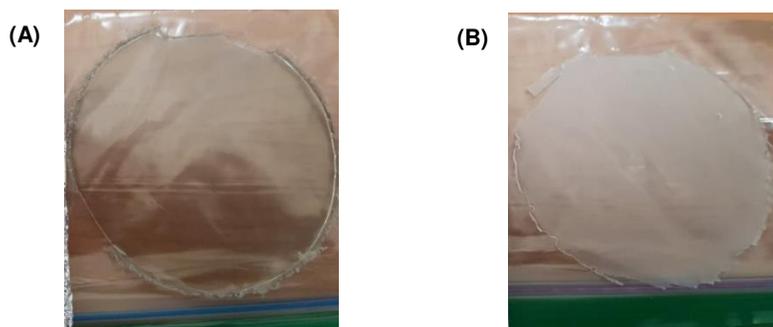
Muestra	Tiempo de Reacción (horas : minutos)	Disolvente (mililitros)/masa (gramos)	Relación de señales
PEU <sub>4</sub> seg-1p-1	4:00	DCE 10/2.21 <sup>a</sup>	1/23.25
PEU <sub>4</sub> seg-1p-2	4:00	DMA 10/2.21 <sup>a</sup>	1/9.04

<sup>a</sup>Masa del macrodiol

Habiendo analizado los resultados anteriores nos encontramos en un punto en el que se puede discutir las diferencias en la reacción de polimerización de los PEU segmentados en un paso y los PEU segmentados en dos pasos. La cinética de la reacción de polimerización en dos pasos parece ser más rápida que la cinética de la polimerización en un paso, ya que quedan menos hidroxilos remanentes en el PEU sementado en dos pasos y en un menor limite de tiempo de polimerización (ver **Tabla 5.9** y **Tabla 5.12**).

Los dos disolventes empleados son de muy diferente polaridad, aunque no está relacionada directamente, la constante dieléctrica puede dar una idea de la polaridad de un disolvente. La N, N-dimetilacetamida (DMA) tiene una constante dieléctrica de 37.78, y el 1,2-dicloroetano 2.14 [49]. La DMA, siendo un disolvente muy polar es posible que esté bajando la energía de los reactivos (debido a que los hidroxilos son muy polares por lo que se podría dar una relativamente fuerte interacción con la DMA) respecto al 1,2-dicloroetano. Al bajar la energía de los reactivos, la energía de activación aumentaría y por tanto la cinética de polimerización y/o el equilibrio químico se verían desfavorecidos, esto explicaría el hecho que la polimerización no se está completando con DMA. Con 1,2-dicloroetano al ser de muy baja polaridad no presenta interacciones importantes con los átomos polares de los reactivos, por lo que quedarían más libres para reaccionar y facilitar que se complete la polimerización.

#### 5.4.1 Apariencia de las películas de PEU con ambos disolventes



**Figura 5.27** Fotografías de las películas de PEU segmentados en dos pasos generadas con los dos disolventes utilizados **(A)** PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-5 derivado del macrodiol HO-PCL<sub>4</sub>-OH, empleando el disolvente 1,2-dicloroetano. **(B)** PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4, película en la que se utilizó N, N-dimetilacetamida como disolvente)

Como se observa en las fotografías de la **Figura 5.27** las películas presentan distinta apariencia en cuanto a la transparencia. Se observa que las películas PEU generados con el 1,2-dicloroetano como disolvente (**Figura 5.27 (A)**) son más transparentes que las películas generadas con la N, N-dimetilacetamida (**Figura 5.27 (B)**). Esto se explica de la siguiente manera: la opacidad en la película de PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4 con N, N-dimetilacetamida se presenta por la existencia de una mayor cristalinidad en la película, ya que la opacidad es directamente proporcional a la cristalinidad del polímero. Esta mayor cristalinidad es debida a la PCL, que como se observa en los espectros de RMN <sup>1</sup>H no se alcanzó a polimerizar completamente debido probablemente a que la cinética de polimerización es menor para el caso del disolvente N, N-dimetilacetamida que para el caso del disolvente 1,2-dicloroetano. Esto podría estar indicando que el PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4 es de bajo peso molecular debido a que existen cadenas de PCL que no se insertaron para formar cadenas de PEU. Al haber menor peso molecular hay un menor número de grupos uretano presentes, por lo que los puentes de hidrógeno son menores en número. Esto permite que las cadenas de PCL se puedan ordenar con mayor facilidad, debido a que una mayor concentración de puentes de hidrogeno del PEU impiden que exista un mayor orden en la cadena polimérica. Por el contrario, en la película de PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-5, en la que se usa 1,2-dicloroetano se observa más transparente por lo que es una película más amorfa, debido probablemente a que su cinética con el solvente es más rápida y la PCL se polimerizó casi completamente como se puede observar en el espectro de RMN <sup>1</sup>H, por lo que se obtiene un peso molecular más alto. Se espera que la entalpia de fusión del segmento suave de la película más cristalina sea mayor.

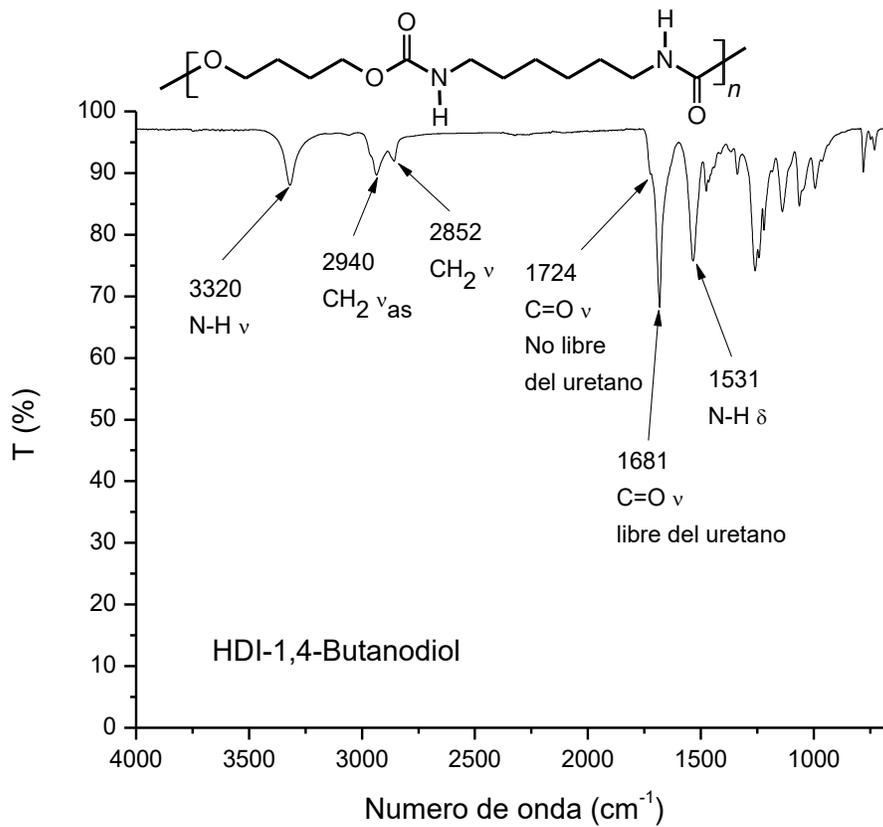
Las diferencias mencionadas se observan de forma consistente entre las películas generadas con el 1,2-dicloroetano y la N, N-dimetilacetamida en mayor o menor medida.

## 5.5 Síntesis y caracterización del segmento duro

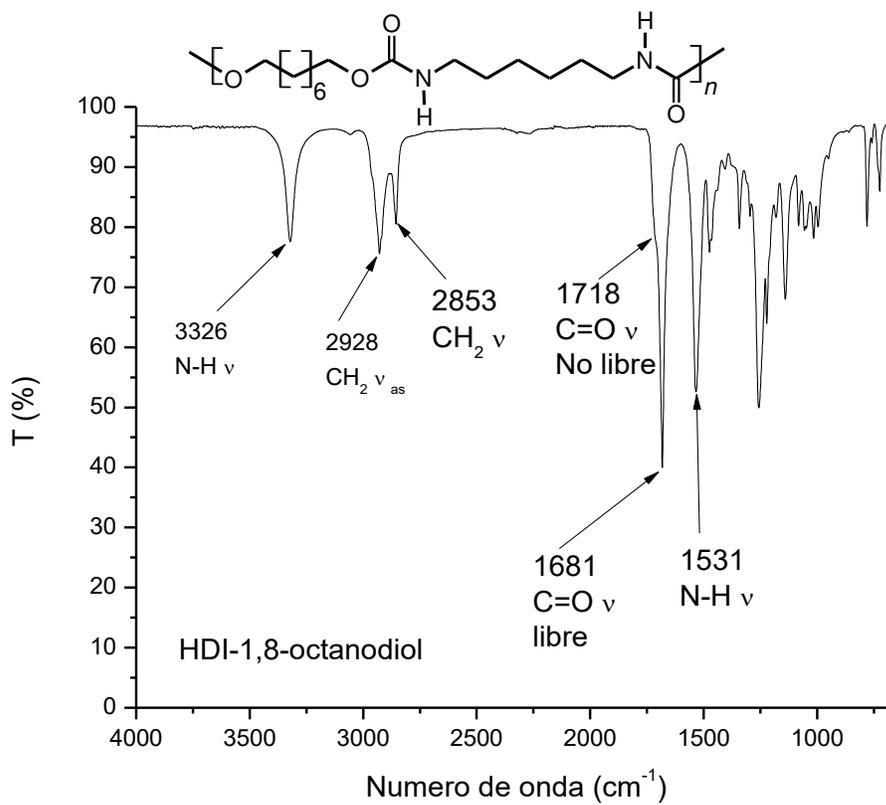
Se sintetizó el segmento duro puro utilizando tres dioles (1,4-Butanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol) con el 1,6-hexametilendiisocianato. Se utilizó una proporción 1/1.14 de diol y diisocianato respectivamente.

### 6.5.1 Espectroscopía infrarroja (FT-IR) del segmento duro

En la **Figura 5.28** y **Figura 5.29** se muestran los espectros del segmento duro derivado del 1,4-butanodiol con el 1,6-hexametilendiisocianato y 1,8-butanodiol con el 1,6-diisocianato respectivamente. Se pueden observar dos tipos de carbonilos de uretanos: los carbonilos libres (aproximadamente a  $1724\text{ cm}^{-1}$ ) y los carbonilos con puente de hidrogeno (aproximadamente a  $1681\text{ cm}^{-1}$ ) en todos los espectros de todos los segmentos duros sintetizados. La señal de vibración N-H se puede observar cerca de  $3320\text{ cm}^{-1}$ , es una señal aguda lo que indica que el enlace en cuestión está formando puentes de hidrógeno. La intensidad relativa de la vibración de la banda de los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) aumenta de forma clara a medida que aumenta a cantidad de metilenos en el diol utilizado en cada segmento duro. El espectro infrarrojo del segmento duro utilizando el 1,12-dodecanodiol se encuentra en la **Figura A 11** del apéndice.



**Figura 5.28** Espectro infrarrojo del segmento duro derivado del HDI y 1, 4-butanodiol



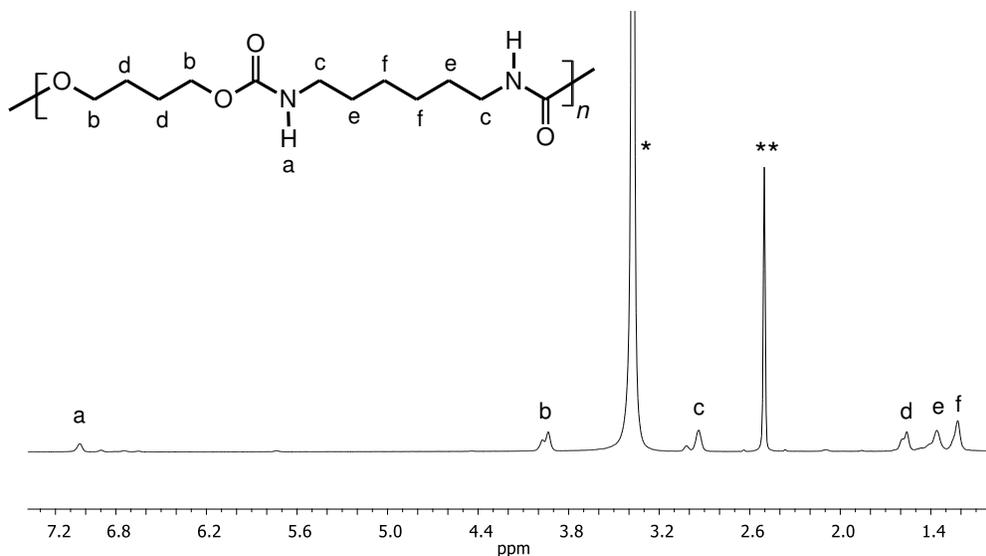
**Figura 5.29** Espectro infrarrojo del segmento duro derivado del HDI y el 1,8-octanodiol

### 5.5.2 RMN <sup>1</sup>H del segmento duro

Se realizaron pruebas de solubilidad del segmento duro en diferentes disolventes, con el objetivo de obtener el espectro de RMN <sup>1</sup>H del segmento duro. El resultado fue que el segmento duro derivado del 1,4-butanodiol se solubilizó en caliente (170°C) en dimetilsulfoxido (DMSO). Los segmentos duros derivados del 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol resultaron un poco menos solubles a esa misma temperatura (170°C).

Así que se disolvió en DMSO-d<sub>6</sub> en caliente el segmento duro derivado del 1,4-butanodiol y se obtuvo el espectro de RMN <sup>1</sup>H a temperatura ambiente esperando que quedara un poco disuelto, el resultado es el espectro de RMN <sup>1</sup>H mostrado en la **Figura 5.30**

Aunque la multiplicidad de las señales no es clara debido a que quedó muy poca cantidad de segmento duro disuelta en el DMSO, por los desplazamientos químicos se puede hacer una asignación de señales. El pico a 7.04 ppm (señal a) asignado al hidrogeno de grupo uretano, a 3.93 ppm se observa el pico de los hidrógenos de los metilenos unidos al oxígeno del grupo uretano (señal b). El siguiente pico es el encontrado a 2.94 ppm, correspondiendo a los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno del grupo uretano (señal c). Existe otro pico a 1.56 ppm correspondiente a los hidrógenos de los dos metilenos más internos de lo que era el 1,4-butanodiol (señal d). A 1.36 ppm se observa otro pico que corresponde a los hidrógenos de los metilenos unidos a los metilenos de la señal (c) de lo que era el 1,6-hexametilendiisocianato (señal e). Finalmente se encuentra a 1.22 ppm el pico de los hidrógenos de los metilenos más internos de lo que era el 1,6-hexametilendiisocianato (señal f).



**Figura 5.30** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente en DMSO- $\text{d}_6$  del segmento duro derivado del 1,6-hexametilendiisocianato y el 1,4-butanodiol.

\*El DMSO- $\text{d}_6$  tiene agua como impureza, por lo que se presenta el pico de los hidrógenos del agua

\*\*Señal del DMSO- $\text{d}_6$

### 5.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del segmento duro

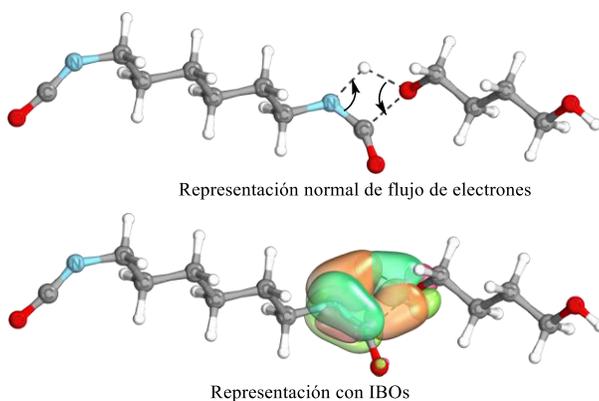
Se obtuvo el termograma del segmento duro con un ciclo de calentamiento de  $25^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , una isoterma de 1 minuto a  $120^\circ\text{C}$ , un enfriamiento de  $120^\circ\text{C}$  a  $-35^\circ\text{C}$ , una isoterma de 1 minuto a  $-35^\circ\text{C}$  y finalmente un segundo calentamiento de  $-35^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ . Con estos ciclos de calentamiento y enfriamiento se observó una transición vítrea a  $-3.43^\circ\text{C}$  en el segundo ciclo de calentamiento.

Como no se observó pico de fusión en el segundo ciclo de calentamiento, entonces se procedió a aumentar la temperatura máxima del ciclo a  $200^\circ\text{C}$ . Con el ciclo de calentamiento mencionado se encontró una temperatura de fusión a  $170.26^\circ\text{C}$  y una entalpía de fusión de  $105.3 \text{ J/g}$ . La temperatura de fusión es cercana a la reportada por LaShanda T. James Korley y colaboradores de  $165^\circ\text{C}$  [50].

#### 5.5.4 Estudio computacional del mecanismo de reacción del segmento duro

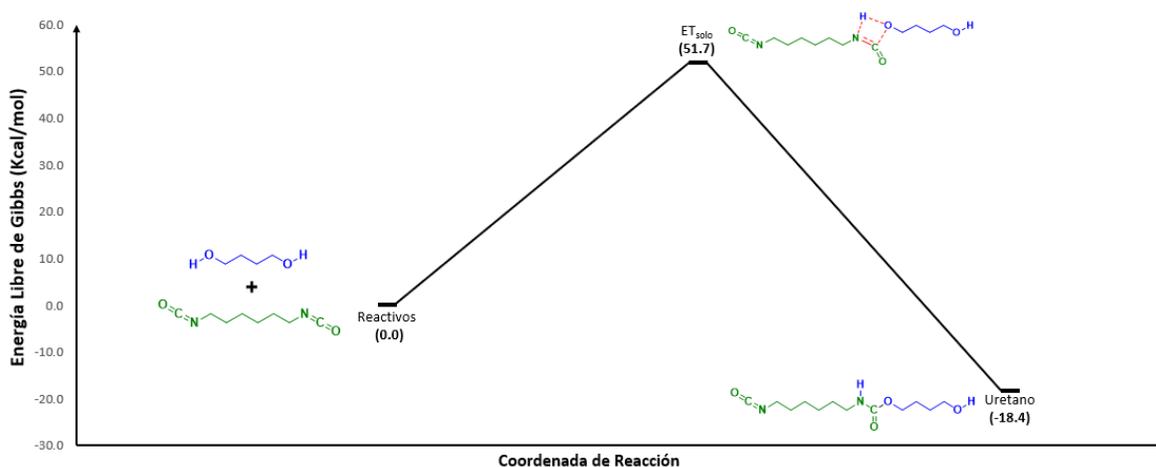
Con el objetivo de postular el mecanismo de reacción a través del cual se lleva a cabo la síntesis del segmento duro, realizamos cálculos teóricos a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)] para identificar todos los posibles intermediarios y estados de transición en la etapa de iniciación ya que ésta es la que teóricamente determina el paso determinante de la reacción.

Primeramente, hicimos cálculos mecanocuánticos sobre el mecanismo de reacción sin considerar la catálisis del 2-etilhexanoato de estaño. En la **Figura 5.31** se ve el perfil energético calculado. Este mecanismo directo va a través de un estado de transición (**ET<sub>solio</sub>**), que es una adición 1,2 del ataque del enlace N=C del isocianato a uno de los hidroxilos del diol, para formar la molécula de uretano.



La barrera de energía es muy alta (51.7 kcal/mol), indicándonos que esta reacción no se puede llevar a cabo por sí sola, aunque termodinámicamente sea exergónica (-18.4 kcal/mol, favorable). Además, es necesario aclarar en este punto que la reacción de ambos reactivos en el laboratorio si se lleva a cabo, pero bajo tiempos de reacción mucho más largos y menor rendimiento. Por tanto, el verdadero mecanismo de reacción de ésta adición directa irá a través de una ruta de menor energía (quizá a través de un mecanismo iónico) pero estamos seguros que la barrera de energía no bajaría más que la reacción a través del Sn(Oct)<sub>2</sub>. Esta búsqueda no se siguió calculando por estar fuera del objetivo de esta Tesis pero se precisará para la publicación de éstos resultados computacionales. Por tanto,

tómese dicha ruta calculada como una cota de energía para comparar sin y con el efecto del catalizador.

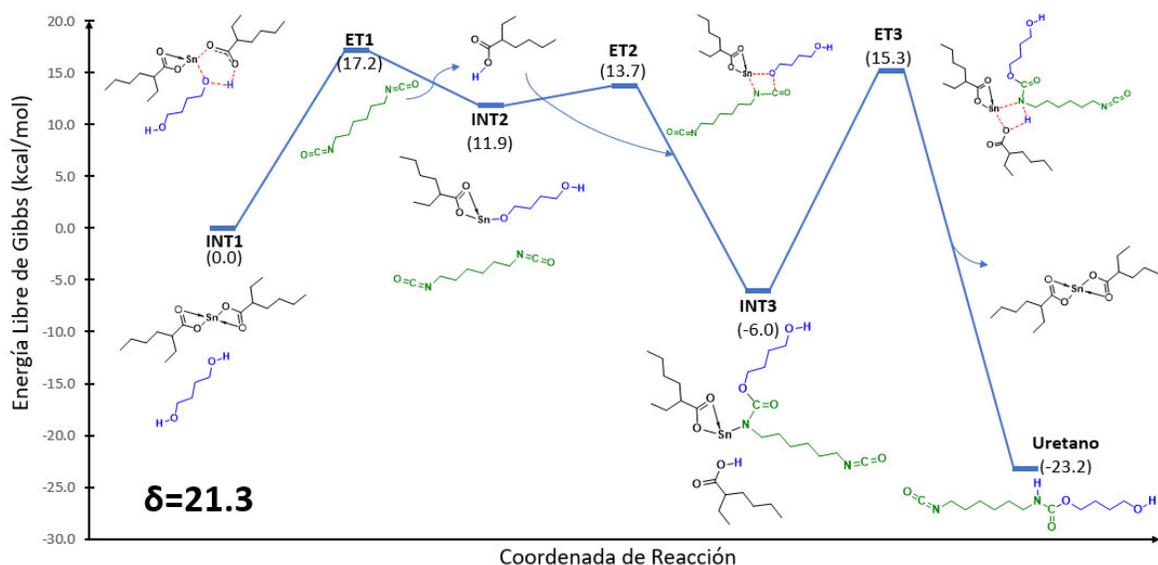


**Figura 5.31** Perfil de energías libres de Gibbs del mecanismo de polimerización, etapa de iniciación, entre el 1,4-butanodiol y el HDI, sin considerar el efecto del catalizador (2-etilhexanoato de estaño) calculado a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)]. Para ver el perfil de entalpías, véase el Apéndice, Figura S2.

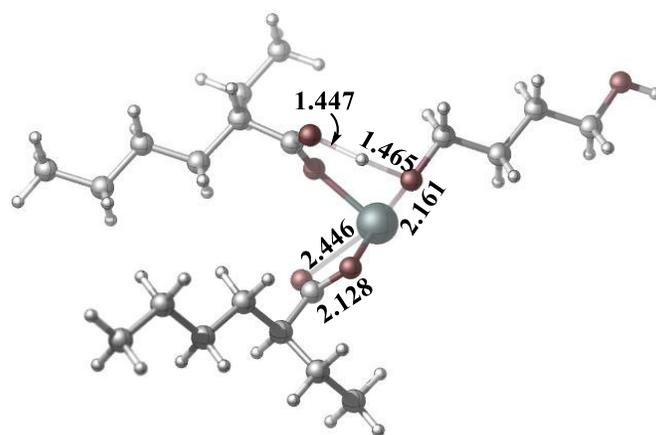
Por tanto, nos dimos a la tarea de calcular ahora el mecanismo considerando el papel del  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en la reacción (véase **Figura 6.32**). En éste caso, la reacción inicia entre el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  y el 1,4-butanodiol (**INT1**) en el que un par libre del oxígeno de uno de los hidroxilos se coordina al núcleo de estaño y el protón es transferido de ése oxígeno a otro que se encontraba coordinado al estaño (no confundir con el que está enlazado covalentemente al estaño), como se ve en el estado de transición **ET1**. La barrera de reacción (17.2 kcal/mol) hace favorable esta conversión en la que se libera ácido 2-etilhexanoico y entre en juego el HDI que lleva a **INT2**. Este paso de reacción es endérgico; concretamente, 11.9 kcal/mol arriba del nivel del punto de partida. En este punto, se lleva a cabo la reacción de adición 1,2 en la que un par electrónico del enlace  $\text{N}=\text{C}$  de un isocianato ataca al estaño y el grupo alcóxido es transferido del estaño al carbono adyacente a través de una barrera de

energía muy baja (1.8 kcal/mol). Por tanto, el paso de reacción a través de **ET2** es extremadamente rápido y el ácido 2-etilhexanoico, presente en el medio, se acerca nuevamente al sitio reactivo, como se observa en **INT3**, a  $-17.9$  kcal/mol del intermedio anterior. Finalmente, la reacción de sustitución involucra el ataque directo del oxígeno del carboxilo enlazado al hidrógeno al estaño y la transferencia concertada del protón liberado al nitrógeno vecinal, como se muestra en el **ET3**, con una barrera de energía de 21.3 kcal/mol. Con esto se regenera el catalizador y se forma la primera molécula de uretano, que define un paso de reacción muy exergónico ( $-17.2$  kcal/mol). En suma, la energía de reacción total ( $-23.2$  kcal/mol) nos dice que es una reacción muy favorecida (en términos de energías libres de Gibbs pero también exotérmica, véase el Apéndice, Figura S3).

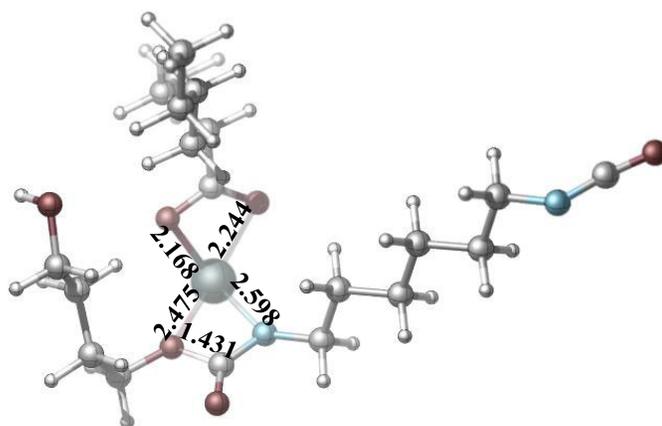
Comparando la barrera de energía sin  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (51.7 kcal/mol) con la barrera total haciendo uso del catalizador (21.3 kcal/mol) es claro el papel que desempeña éste en la etapa de iniciación de la polimerización para obtener el PEU.



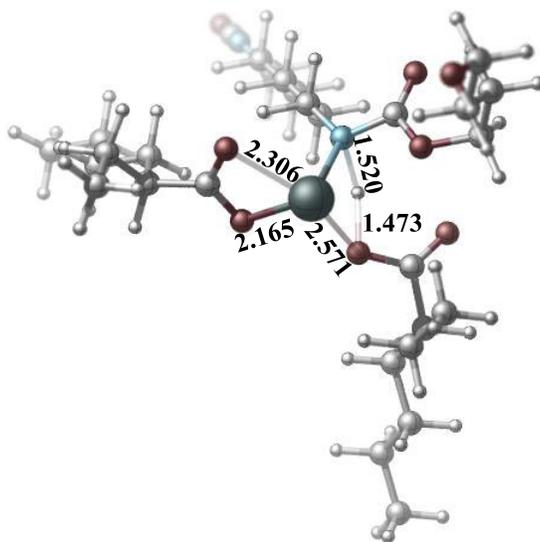
**Figura 5.32** Perfil de energías libres de Gibbs del mecanismo de polimerización, etapa de iniciación, entre el 1,4-butanodiol y el HDI usando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalizador, calculado a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)]. La barrera total de energía ( $\delta$ ) está en kcal/mol. Para ver el perfil de entalpías, véase el Apéndice, Figura S3.



**ET1**



**ET2**



**ET3**

**Figura 5.33** Geometría optimizada de los estados de transición del mecanismo mostrado en la **Figura 5.32**. Las distancias de enlace importantes están expresadas en angstroms.

## 5.6 Pruebas de ángulo de contacto de los PEU

Se analizaron 6 muestras en ambas caras: superior e inferior. Se presenta el promedio de varias lecturas 5 en promedio de cada cara.

Los ángulos de contacto medidos sirven para saber qué tan hidrofóbicos son los PEU. Entre menor sea el ángulo externo de contacto de la gota con la superficie, la superficie en cuestión es más hidrofóbica.

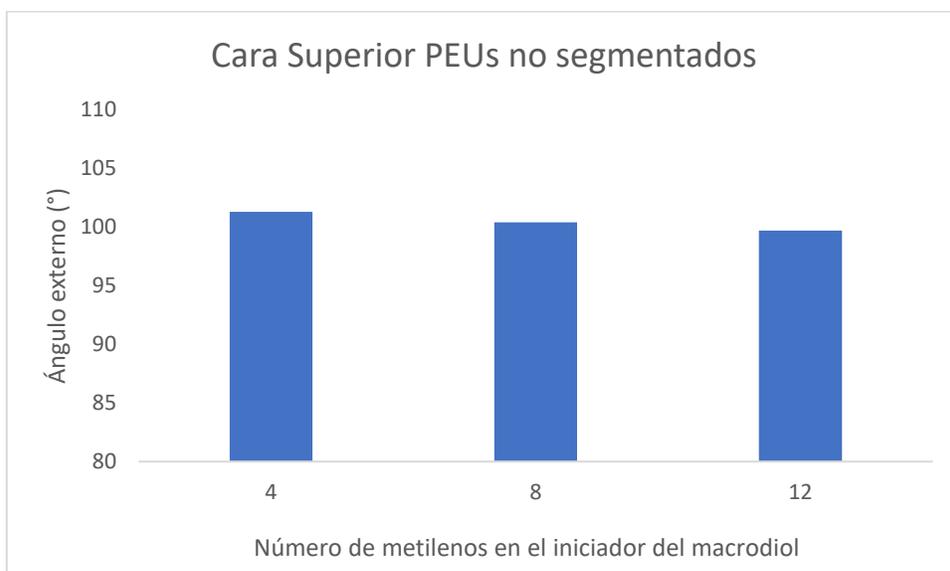
Los resultados de las pruebas de ángulo de contacto se muestran en la **Tabla 5.13**. En esta tabla se observa en general que los ángulos de contacto de las caras superiores de las películas son menores que los de las caras inferiores, tanto en los PEU segmentados como en los no segmentados analizados, lo que sugiere que las caras superiores son más hidrofóbicas. Tal observación puede explicarse porque las caras superiores están en contacto con el aire (constante dieléctrica 1.00051) que es más hidrofóbico que el teflón (constante dieléctrica 2.1) que se encuentra en contacto con las caras inferiores. Esto indicaría una mayor presencia de enlaces polares en las caras inferiores de las películas que en las caras superiores de las películas.

Muestra	Cara Superior (ángulo en °)	Cara Inferior (ángulo en °)
PEU <sub>4</sub> No seg	101.3	105.9
PEU <sub>8</sub> No seg	100.4	101.4
PEU <sub>12</sub> No seg	99.7	105.9
PEU <sub>12</sub> Seg 2p Pr1	91.9	104.6
PEU <sub>12</sub> Seg 2p Pr2	94.7	104.2
PEU <sub>12</sub> Seg 2p Pr3	96.0	95.3

**Tabla 5.13** Pruebas de ángulo de contacto de los PEU segmentados variando cantidad de metilenos en el iniciador y PEU no segmentados variando la proporción del segmento duro.

En las caras superiores de las películas analizadas se observan tendencias definidas. Para los PEU no segmentados se analizaron (PEU<sub>4</sub> No Seg, PEU<sub>8</sub> No Seg, PEU<sub>12</sub> No seg ) las películas en las que se utilizaron diferentes macrodioles, variando el número de metilenos utilizados en el iniciador (HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH, HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-PCL-OH y HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-PCL-OH). Como se observa en la **Figura 5.34** existe una ligera tendencia de disminución del ángulo de contacto a

medida que se aumenta el número de metilenos en el macrodiol. Estos resultados indican que los PEU se hacen más hidrofóbicos, a medida que aumenta el número de metilenos. Esto se puede explicar de la siguiente manera, como se sabe los metilenos son hidrofóbicos, por lo que a medida que aumenta el número de metilenos desde cuatro hasta doce deben aumentar la hidrofobicidad dentro de los PEU.



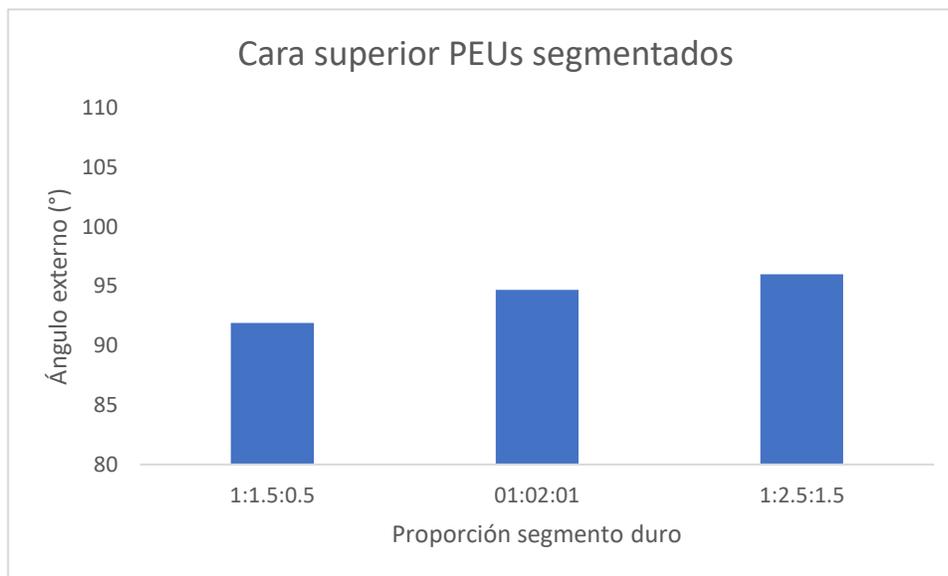
**Figura 5.34** Se muestra el ángulo de contacto externo de las caras superiores de los PEUs no segmentados y una gota.

Las pruebas de ángulo de contacto de las caras superiores de las películas PEUs segmentados analizados (PEU<sub>12</sub> seg 2p-Pr1, PEU<sub>12</sub> seg-Pr2, PEU<sub>12</sub> seg-Pr3). Se analizaron según la variación del segmento duro manteniendo constante el número de metilenos en el extendedor de cadena. Los resultados muestran un incremento del ángulo del ángulo de contacto con el incremento de la proporción del segmento duro como se muestra en la **Figura 5.35** El porqué de esta observación es la siguiente: un incremento en la proporción del segmento duro también aumenta la concentración de grupos uretano dentro de las películas de PEU, con este aumento de concentración de grupos uretano también aumenta la concentración de enlaces de hidrogeno (como se sabe son altamente polares). Considerando la idea anterior se puede concluir que los PEU segmentados incrementan su polaridad y disminuye

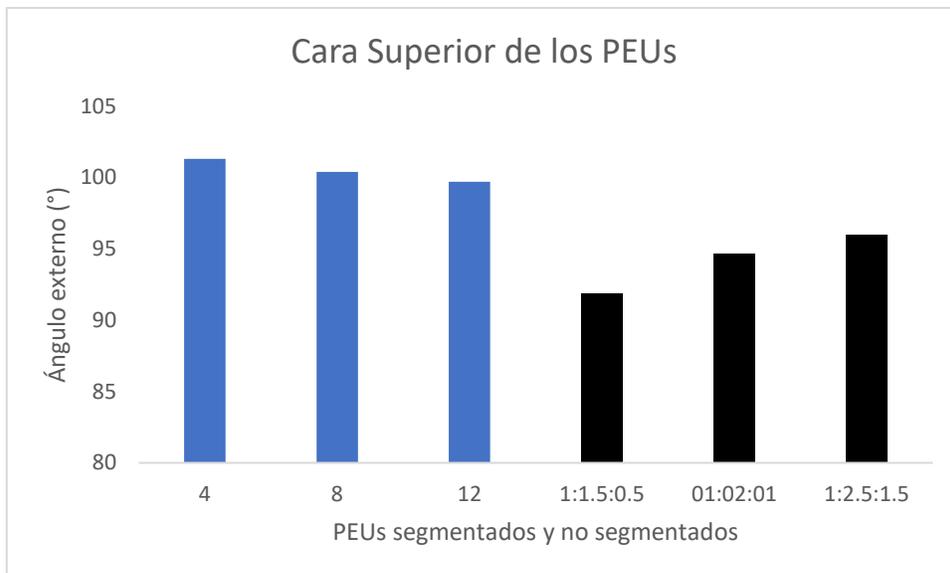
su hidrofobicidad a medida que se incrementa la proporción del segmento duro en las cadenas de PEU.

**Figura 5.35** Se muestra el ángulo de contacto externo formado por las caras superiores de los PEUs segmentados y una gota.

Otra observación que se puede hacer (ver **Figura 5.36**) comparando los ángulos de



contacto de los PEUs segmentados y PEUs no segmentados, es que los PEUs segmentados tienen un menor ángulo de contacto, indicando una mayor hidrofobicidad en los PEUs segmentados. Esto se puede deber a que la adición de un extendedor de cadena en los PEUs segmentados aumenta el número de metilenos en las cadenas poliméricas haciéndolas más hidrofóbicas, efecto que tiene mayor influencia que el aumento de la concentración de los enlaces de hidrógeno.

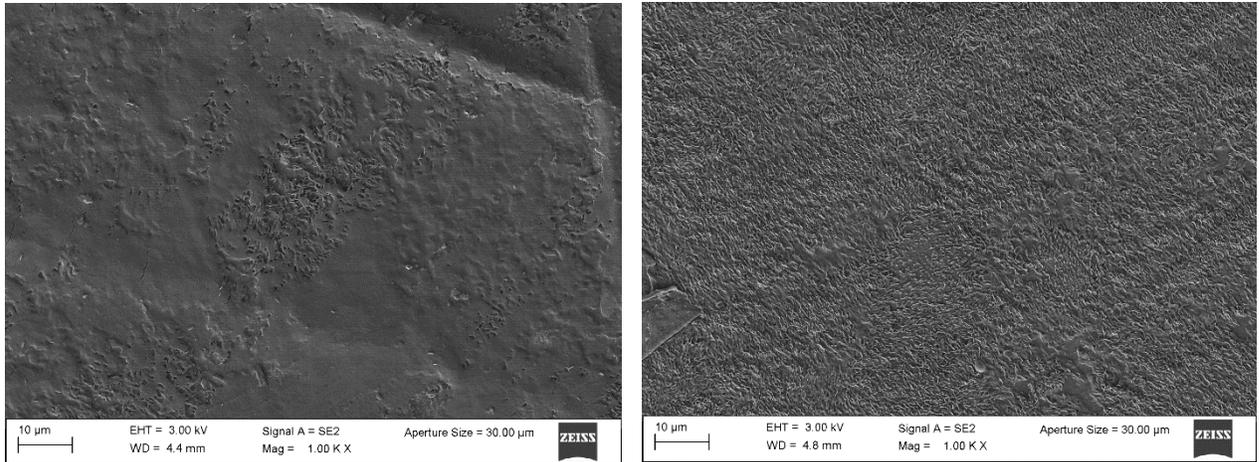


**Figura 5.36** Comparación del ángulo de contacto entre los PEUs segmentados (barras negras) y no segmentados (barras azules)

### 5.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los PEU segmentados en dos pasos y no segmentados

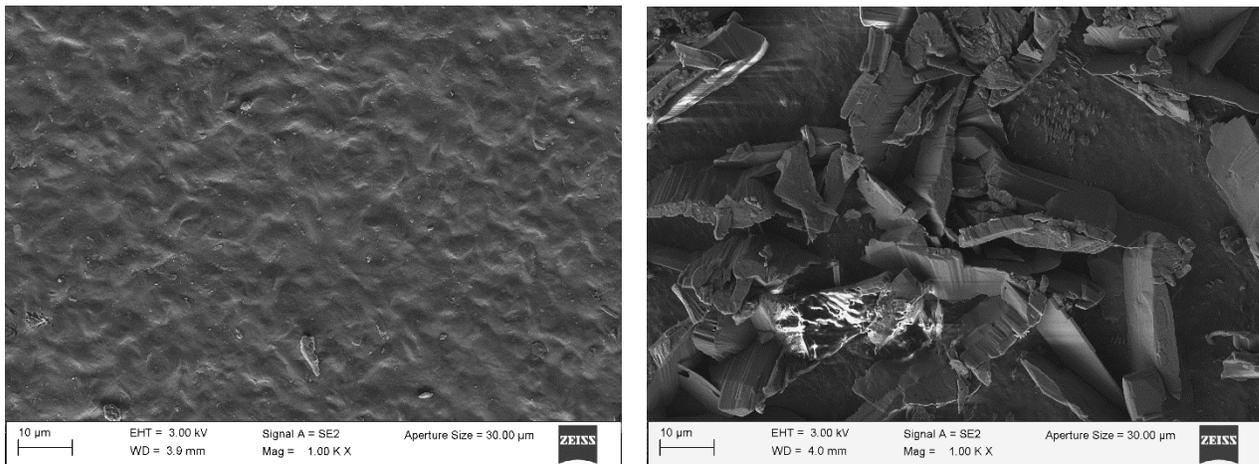
Se realizó microscopía electrónica de barrido a los PEU<sub>4</sub>, PEU<sub>8</sub>, PEU<sub>12</sub> no segmentados. También se obtuvieron micrografías de los PEU<sub>12</sub> segmentados en la proporción 1, 2 y 3 del segmento duro.

Se observó una morfología en común para los PEU no segmentados. En la micrografía de PEU<sub>8</sub> no seg (**Figura 5.37**) se muestra una película rugosa con filamentos que provenientes de la base de la película en la parte superior. En la parte inferior se puede ver una superficie más lisa que en la parte superior. Una morfología similar se presenta tanto para los PEU<sub>12</sub> no seg y PEU<sub>4</sub> no seg.



**Figura 5.37** Micrografía electrónica de barrido del PEU<sub>8</sub> no segmentado. A la derecha se encuentra micrografía de la parte inferior de la película. En la izquierda se encuentra la micrografía de la parte superior de la película.

En la micrografía de PEU<sub>12</sub> seg 2p-Pr3 se observa una diferencia en la morfología entre la cara superior y la cara inferior. Mientras la cara inferior no es completamente lisa, en la cara superior presenta una morfología sumamente irregular en algunas zonas (**Figura 5.38**). Resultados similares se observaron para los PEU<sub>12</sub> seg 2p-Pr2 y PEU<sub>12</sub> seg 2p-Pr1.



**Figura 5.38** Micrografía electrónica de barrido del PEU<sub>12</sub> seg 2p-Pr3. A la derecha se encuentra la parte inferior de la película. A la izquierda está la parte superior de la película.

La diferente morfología tanto en las películas de los PEU segmentados como los PEU no segmentados en sus caras inferiores y superiores se explican por la forma en que se evapora el solvente. En la solución que se vierte sobre el teflón y aro, el

disolvente se comienza a evaporar desde la parte de arriba, así hay microzonas donde el solvente se va evaporando más rápido que en otras, esto genera zonas donde casi no hay solvente y otras aun tienen disolvente debido a la evaporación continua del solvente.

## 6. Conclusiones

- Se sintetizaron una serie de macrodioles  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequérico poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLOH o PCL) derivados de una serie de dioles lineales  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$ , donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ , utilizados como iniciadores de una polimerización por apertura de anillo, utilizando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalizador con un promedio de grado de conversión de 99%.
- La formación de los macrodioles fue caracterizada por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , por FT-IR.
- Se analizaron las propiedades térmicas de los macrodioles obteniéndose resultados dentro del rango esperado para oligómeros de PCL, sin observarse alguna tendencia en la cristalinidad o en la temperatura de fusión como consecuencia del aumento en la cadena de metilenos del iniciador.
- Se obtuvieron una serie poli(éster-uretanos) PEUs segmentados en dos pasos derivados de los macrodioles sintetizados por medio de una reacción de poliadición, el segmento duro estuvo formado por 1,6-hexametilendiisocianato y un diol  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$ , donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  y 12, como extendedor de cadena.
- Los PEUs segmentados fueron caracterizados por FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se observó que el macrodiol no reaccionó completamente.
- Las propiedades térmicas de los PEUs segmentados en dos pasos mostraron la tendencia de disminuir la cristalinidad del segmento suave, con el aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena y con el aumento de la proporción del segmento duro.
- En las propiedades mecánicas de los PEUs segmentados en dos pasos se observó una tendencia general, un aumento en la proporción del segmento duro y un aumento del número de metilenos en el extendedor de cadena causó un aumento de la deformación a ruptura y el módulo elástico.
- Se observó un efecto de los disolventes 1,2-dicloroetano y N, N-dimetilacetamida sobre la reacción de PEUs no segmentados, PEUs segmentados en dos pasos, PEUs segmentados en un paso. Observándose

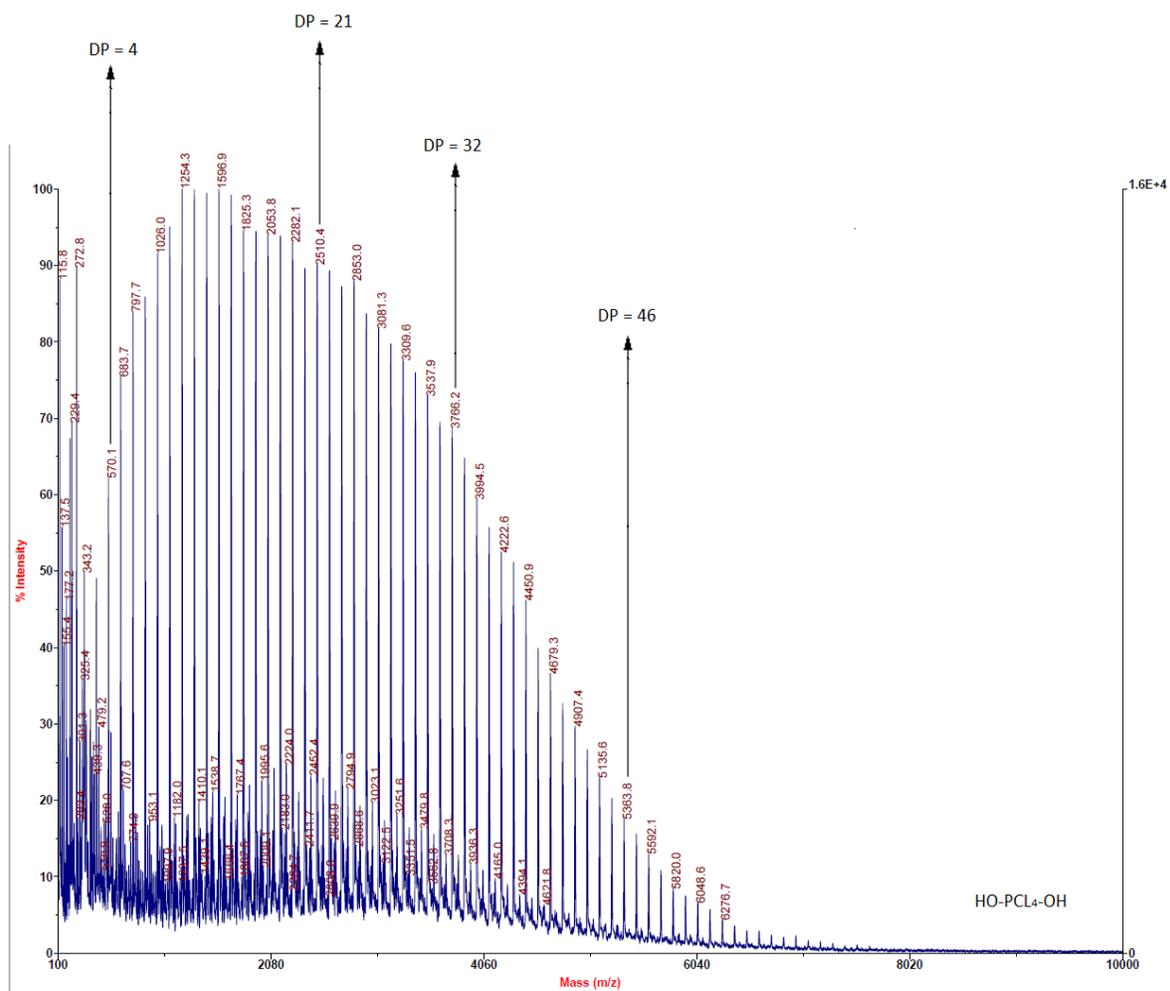
de forma clara, más macrodiol sin reaccionar en los PEUs utilizando el disolvente N, N-dimetilacetamida.

- Se realizó la síntesis del segmento duro del 1,6-hexametilendiisocianato con los dioles 1,4-butanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol y se caracterizaron por FT-IR y uno de ellos por RMN  $^1\text{H}$ , se obtuvo propiedades térmicas.
- Se realizaron cálculos teóricos en los que se comprobó que la barrera de energía de la etapa de iniciación de formación del grupo uretano del segmento duro, fue mayor sin utilizar catalizador (51.7 kcal/mol) ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) que utilizando el catalizador (21.3 kcal/mol).

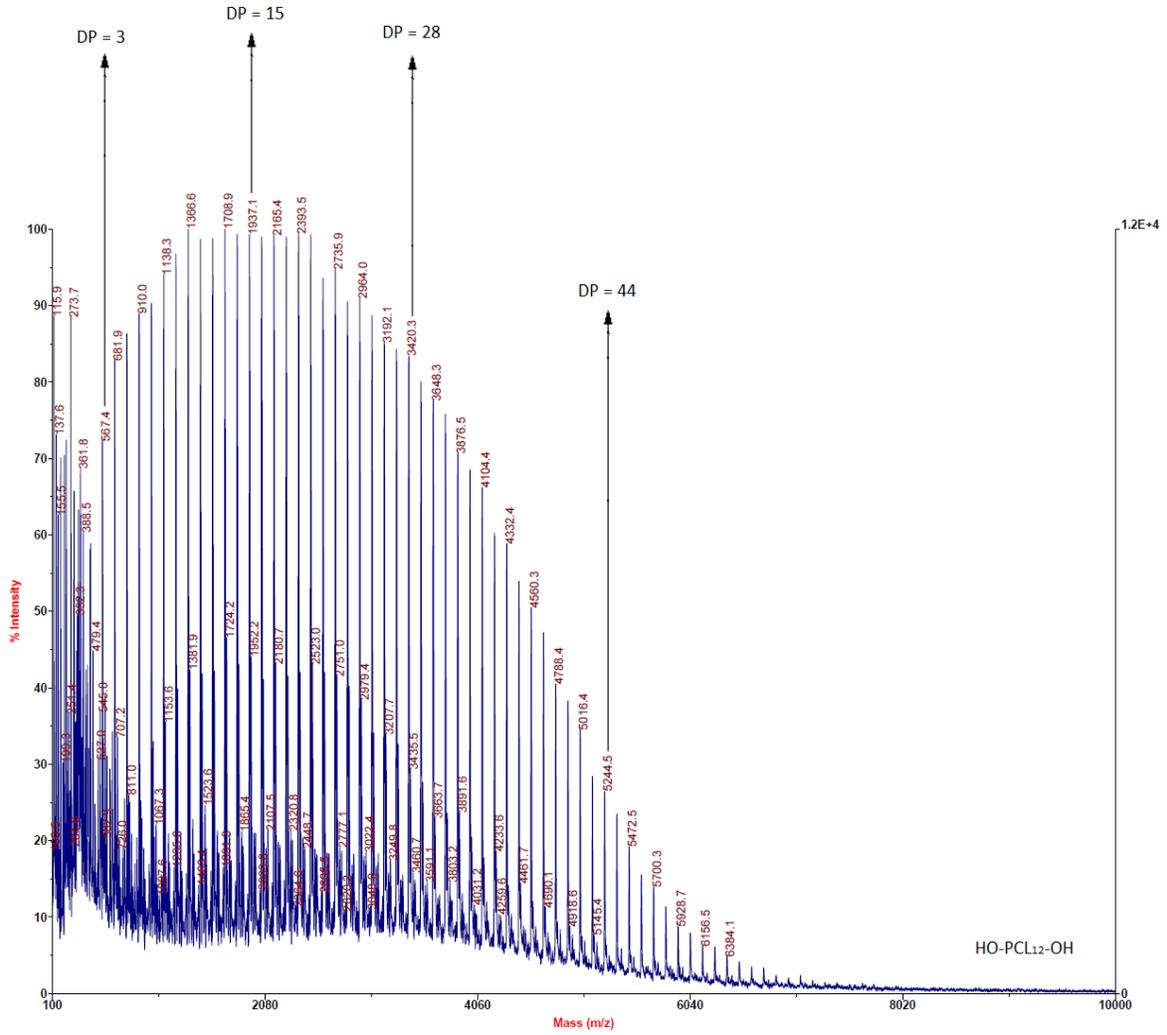
### **Perspectivas**

- Realizar un estudio sistemático sobre cómo influyen los disolventes en la reacción de polimerización en los PEUs segmentados en dos pasos.
- Realizar pruebas de solubilidad en dimetilformamida en caliente para obtener la cromatografía de permeación en gel (GPC) de los PEU faltantes, para completar el estudio.
- Obtener la caracterización completa de los PEUs obtenidos de las polimerizaciones (FT-IR, propiedades mecánicas, calorimetría diferencial de barrido) utilizando 1,2-dicloroetano y N, N-Dimetilacetamida como disolventes.
- Realizar pruebas de degradación en diferentes pH (alcalino, neutro y ácido).

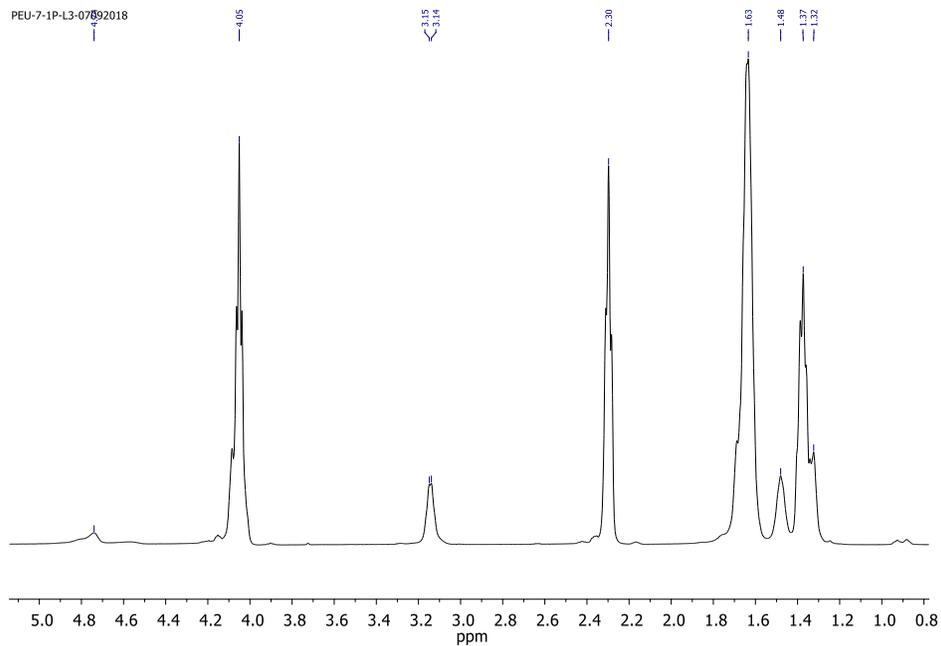
## Apéndice de resultados experimentales



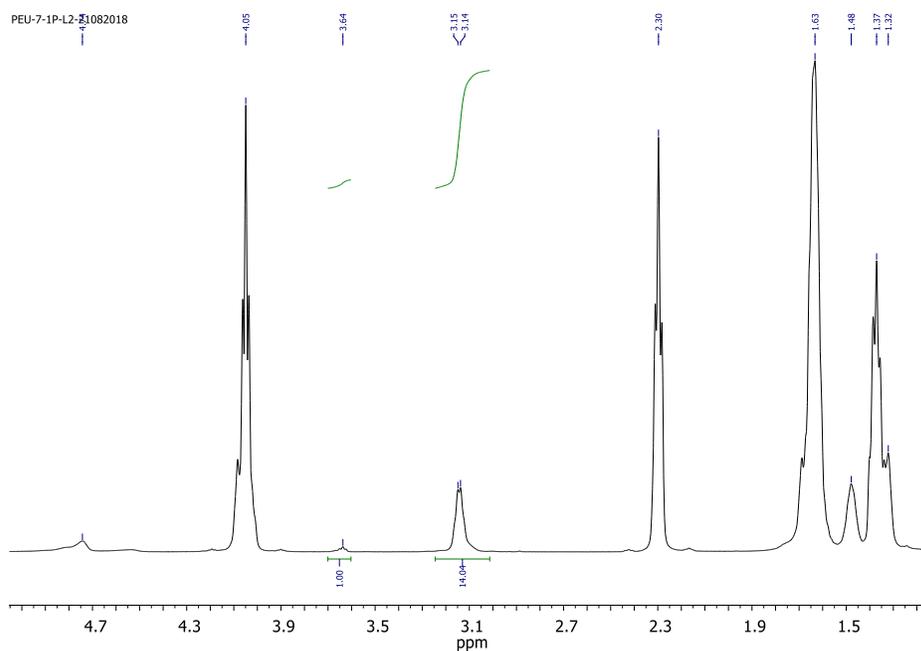
**Figura A.1.** Espectro de MALDI-TOF del macrodiol HO-PCL<sub>4</sub>-OH. Algunos grados de polimerización (DP) están indicados en el espectro



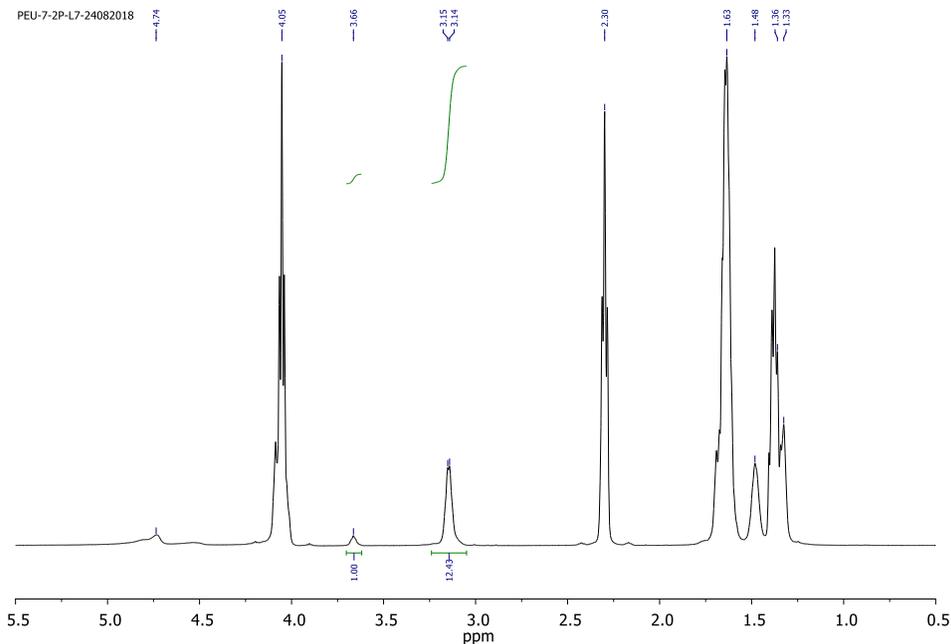
**Figura A.2.** Espectro de MALDI-TOF del macrodiol HO-PCL<sub>12</sub>-OH. Algunos grados de polimerización (DP) están indicados en el espectro



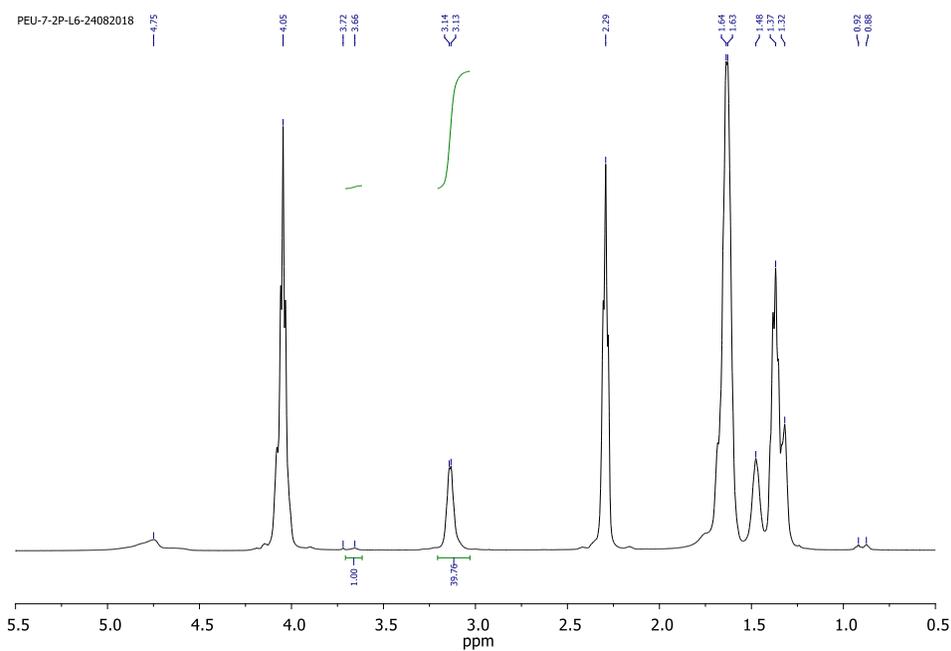
**Figura A.3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU<sub>4</sub> no seg-1 en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Utilizando 1,2-dicloroetano para generar el PEU



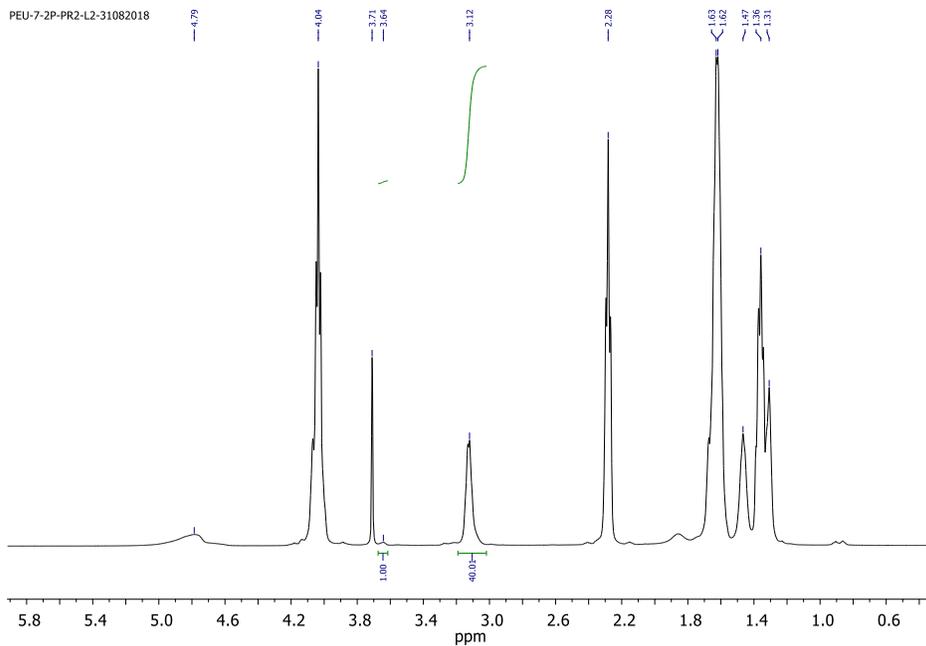
**Figura A.4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PEU<sub>4</sub> no seg-2 en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Utilizando N, N-dimetilacetamida para generar el PEU



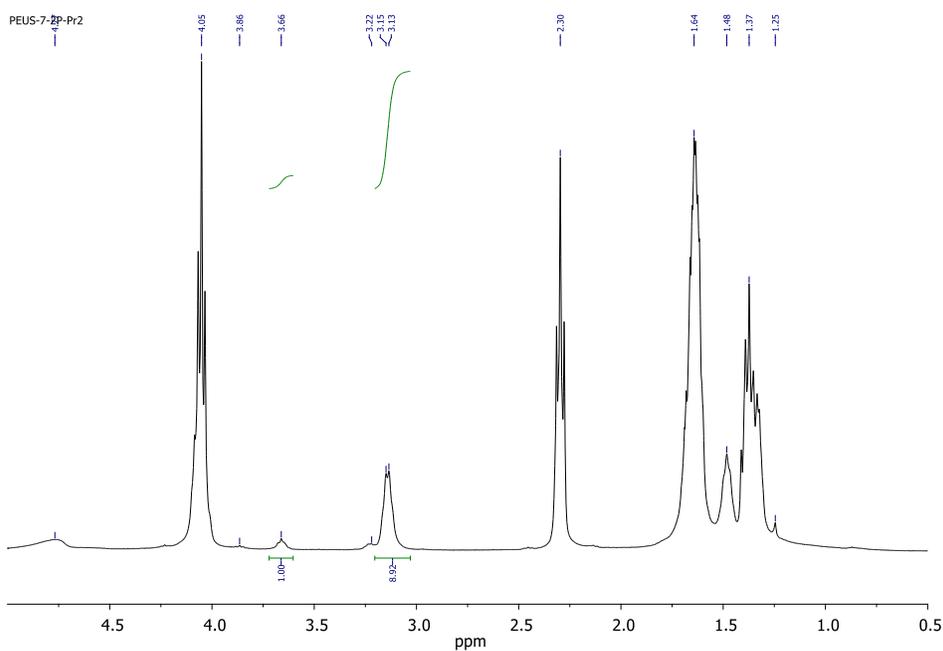
**Figura A.5** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-4 en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Utilizando N,N- dimetilacetamida como disolvente para generar el PEU



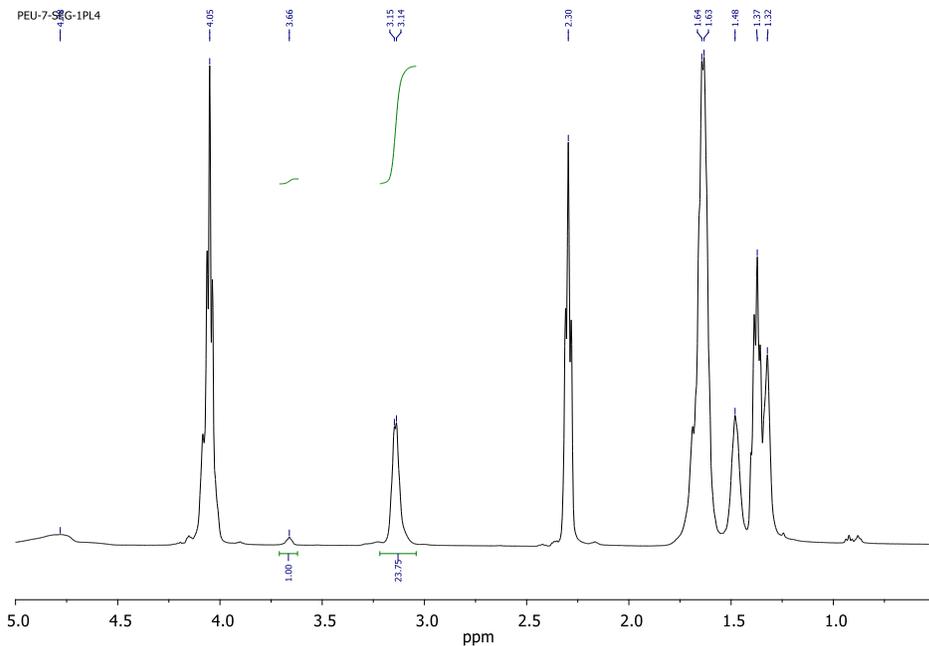
**Figura A.6** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr1-5 EN  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente.



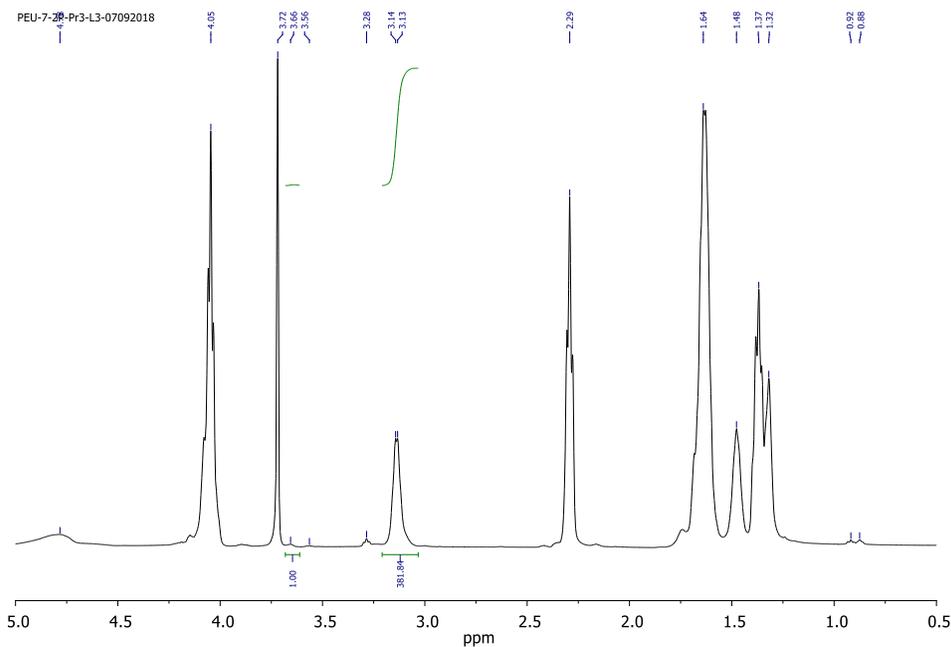
**Figura A.7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr2-1. Utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente para generar el PEU



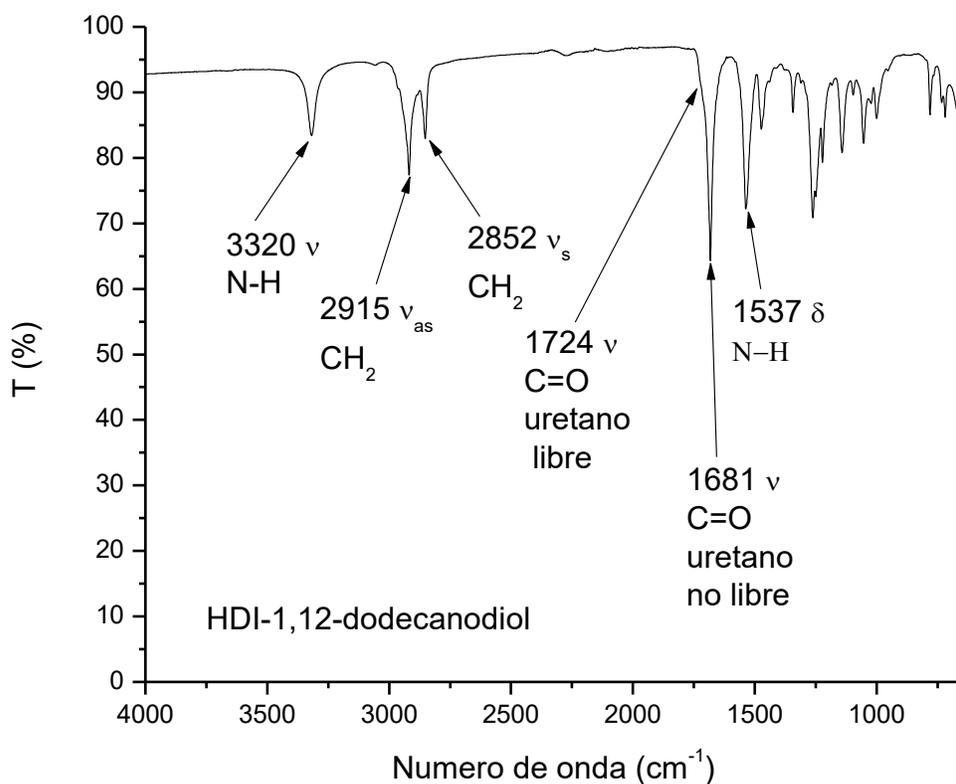
**Figura A.8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente del PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr2-2. Utilizando N,N-dimetilacetamida como disolvente en la generación del PEU



**Figura A.9.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-1. Utilizando N, N-dimetilacetamida como disolvente para generar el PEU

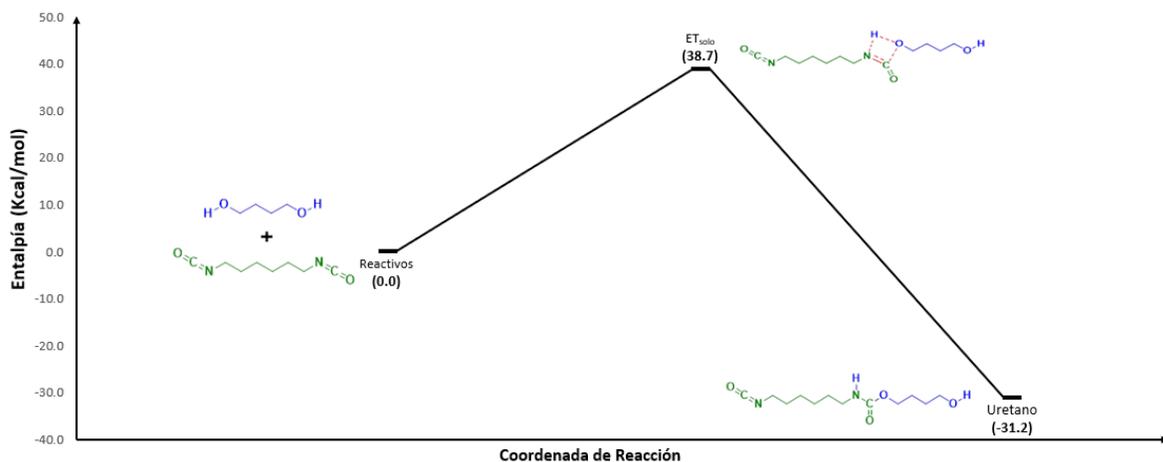


**Figura A.10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del PEU<sub>4</sub> seg-2p-Pr3-2. Utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente para generar el PEU

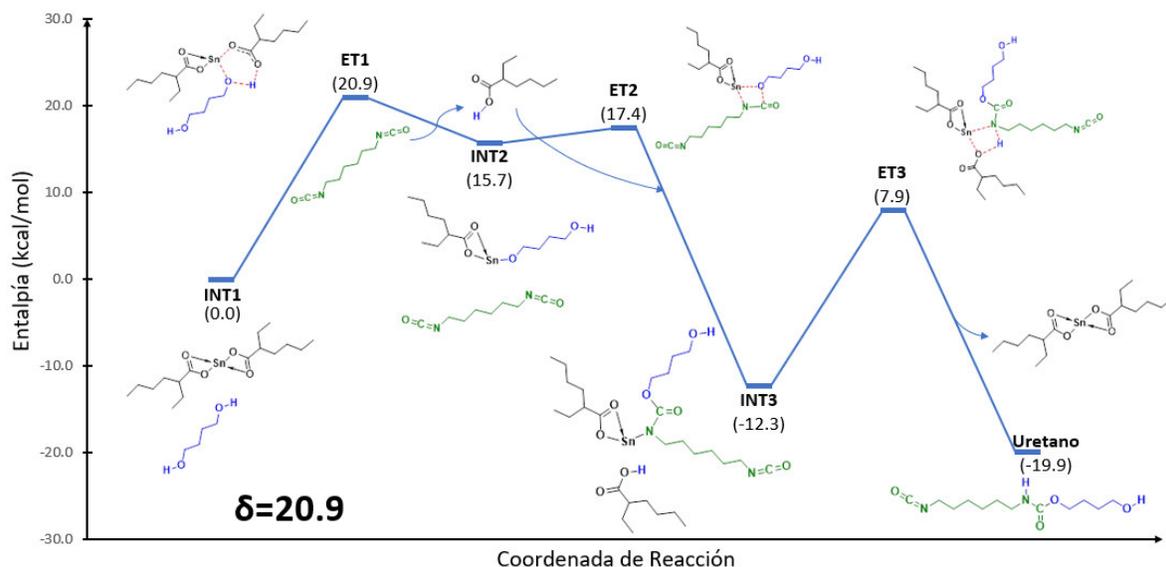


**Figura A.11.** Espectro infrarrojo del segmento duro derivado de 1,6-hexametilendiisocianato con 1,12-dodecanodiol

### Apéndice de resultados computacionales



**Figura S2.** Perfil de entalpías del mecanismo de polimerización, etapa de iniciación, entre el 1,4-butanodiol y el HDI, sin considerar el efecto del catalizador (2-etilhexanoato de estaño) calculado a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)].



**Figura S3.** Perfil de entalpías del mecanismo de polimerización, etapa de iniciación, entre el 1,4-butanodiol y el HDI usando Sn(Oct)<sub>2</sub> como catalizador, calculado a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)]. La barrera total de energía ( $\delta$ ) está en kcal/mol.

**Tabla S1.** Coordenadas cartesianas optimizadas (xyz) de las estructuras involucradas en el mecanismo de reacción propuesto en esta Tesis.

Octanoato de Estaño				1,4-butanodiol			
E(scf) = -931.111764970 a.u.				E(scf) = -308.504870833 a.u.			
50	2.790348000	-0.302474000	-0.021560000	6	-1.874894000	-0.501228000	0.000341000
8	1.884108000	1.426373000	1.180079000	6	-0.651764000	0.394373000	0.000047000
6	1.237963000	1.764412000	0.153048000	1	-1.851951000	-1.155735000	0.888221000
8	1.396168000	1.084423000	-0.923833000	1	-1.851536000	-1.156829000	-0.886733000
6	0.234393000	2.887774000	0.184477000	6	0.651750000	-0.394311000	-0.000255000
1	0.474630000	3.492334000	1.068438000	1	-0.704697000	1.048631000	-0.880255000
6	-1.148489000	2.237351000	0.396578000	1	-0.704211000	1.048774000	0.880275000
1	-1.399699000	1.649862000	-0.497147000	1	0.704411000	-1.049060000	0.879699000
1	-1.070175000	1.522199000	1.227223000	1	0.704525000	-1.048182000	-0.880848000
6	-2.270364000	3.224414000	0.704059000	6	1.874919000	0.501260000	0.000248000

1	-2.409932000	3.918151000	-0.135996000	1	1.851793000	1.155829000	0.888076000
1	-1.987464000	3.841357000	1.569685000	1	1.851828000	1.156768000	-0.886890000
6	-3.597067000	2.526827000	0.994220000	8	-3.020513000	0.324384000	-0.000434000
1	-3.870434000	1.898529000	0.134534000	1	-3.798604000	-0.246956000	0.000868000
1	-3.465959000	1.840763000	1.842780000	8	3.020481000	-0.324459000	-0.000185000
6	-4.728414000	3.501990000	1.295763000	1	3.798637000	0.246795000	0.000250000
1	-4.906455000	4.176478000	0.449549000				
1	-5.666367000	2.976112000	1.504818000				
1	-4.492695000	4.122576000	2.168587000				
6	0.312416000	3.749207000	-1.077691000				
1	0.095375000	3.114087000	-1.945159000				
1	-0.476534000	4.508999000	-1.031345000				
6	1.662013000	4.433285000	-1.261521000				
1	1.910500000	5.064132000	-0.399681000				
1	2.466450000	3.699213000	-1.384848000				
1	1.660954000	5.070707000	-2.152075000				
8	1.500575000	-1.792092000	-1.192772000				
6	0.822129000	-1.983038000	-0.148590000				
8	1.148241000	-1.350881000	0.919480000				
6	-0.398248000	-2.867056000	-0.151616000				
1	-0.286833000	-3.543801000	-1.008738000				
6	-1.608588000	-1.946301000	-0.413369000				
1	-1.731337000	-1.275853000	0.448383000				
1	-1.375409000	-1.306649000	-1.275593000				
6	-2.914830000	-2.685170000	-0.688288000				
1	-3.208247000	-3.280566000	0.186726000				
1	-2.763941000	-3.400001000	-1.510754000				
6	-4.056564000	-1.737550000	-1.047683000				
1	-4.193442000	-1.010924000	-0.233962000				
1	-3.773646000	-1.151647000	-1.933407000				

6	-5.370634000	-2.462258000	-1.311694000
1	-5.694711000	-3.028097000	-0.430011000
1	-6.171061000	-1.760034000	-1.568994000
1	-5.271205000	-3.172297000	-2.141457000
6	-0.517240000	-3.673758000	1.142685000
1	-0.596582000	-2.972936000	1.982611000
1	-1.451994000	-4.245821000	1.113437000
6	0.649716000	-4.626998000	1.372845000
1	0.761619000	-5.329848000	0.538555000
1	1.593175000	-4.080645000	1.483333000
1	0.502143000	-5.214045000	2.285530000

**Alcóxido de Estaño**

E(scf) = -775.184405914 a.u.

50	2.675250000	-0.389071000	-0.156844000
8	1.069032000	-1.465171000	-1.167893000
6	0.344091000	-1.455755000	-0.118650000
8	0.836062000	-0.975155000	0.951725000
6	-1.083516000	-1.927135000	-0.164809000
1	-1.182461000	-2.545778000	-1.065985000
6	-1.954069000	-0.662691000	-0.333040000
1	-1.882962000	-0.054489000	0.578212000
1	-1.529468000	-0.056130000	-1.145195000
6	-3.421881000	-0.940858000	-0.642355000
1	-3.883925000	-1.501705000	0.181381000
1	-3.500339000	-1.580038000	-1.534601000
6	-4.211887000	0.347372000	-0.863374000
1	-4.089508000	0.996695000	0.014007000
1	-3.775995000	0.893696000	-1.712035000
6	-5.692187000	0.097710000	-1.124322000

**Acido 2-etilhexanoico**

E(scf) = -464.412471527 a.u.

1	-2.922402000	-1.672965000	1.143624000
8	-2.420275000	-1.478626000	-1.043103000
6	-1.863580000	-0.866972000	-0.162110000
8	-2.202940000	-1.017928000	1.136743000
6	-0.718206000	0.102511000	-0.344437000
1	-0.642398000	0.250149000	-1.428941000
6	0.577643000	-0.563930000	0.154558000
1	0.509363000	-0.707022000	1.241357000
1	0.646530000	-1.567906000	-0.287386000
6	1.849236000	0.207290000	-0.189008000
1	1.844051000	1.188295000	0.304663000
1	1.874208000	0.407163000	-1.270555000
6	3.117527000	-0.540382000	0.214506000
1	3.083871000	-0.753661000	1.292133000
1	3.136858000	-1.517353000	-0.288139000
6	4.390361000	0.230143000	-0.114326000

1	-6.161284000	-0.417134000	-0.277036000	1	4.411796000	1.197308000	0.402176000
1	-6.234968000	1.035911000	-1.283597000	1	5.285129000	-0.326577000	0.184734000
1	-5.839513000	-0.527950000	-2.013251000	1	4.465672000	0.428845000	-1.190165000
6	-1.441296000	-2.745226000	1.077680000	6	-1.004423000	1.448062000	0.332477000
1	-1.310056000	-2.108019000	1.960573000	1	-1.050166000	1.295923000	1.418071000
1	-2.504750000	-3.005678000	1.027776000	1	-0.157304000	2.117707000	0.143035000
6	-0.615364000	-4.017712000	1.227485000	6	-2.287631000	2.112174000	-0.154103000
1	-0.718609000	-4.666679000	0.349503000	1	-2.268145000	2.268412000	-1.239089000
1	0.449189000	-3.789084000	1.353961000	1	-3.168254000	1.502318000	0.078223000
1	-0.933305000	-4.591507000	2.104558000	1	-2.428648000	3.088415000	0.321802000
6	2.050873000	2.572802000	-0.455450000				
8	1.790309000	1.232097000	-0.770271000				
6	0.727504000	3.312285000	-0.287772000				
6	-0.127620000	2.726340000	0.830825000				
1	-0.124986000	1.635243000	0.738603000				
1	0.322078000	2.965365000	1.808204000				
6	-1.570104000	3.205747000	0.802991000				
1	-1.621475000	4.295069000	0.970690000				
1	-2.003961000	3.013292000	-0.184576000				
1	0.924520000	4.380395000	-0.118654000				
1	0.185117000	3.232727000	-1.239774000				
1	2.648837000	2.682737000	0.467730000				
1	2.629963000	3.047027000	-1.263549000				
8	-2.400943000	2.512967000	1.715934000				
1	-2.007573000	2.604417000	2.594065000				

**Hexametilen diisocianato**

**HDISnOH**

E(scf) = -571.372505462 a.u.

E(scf) = -1346.60608398 a.u.

6	-5.548699000	-0.075901000	0.000086000	50	2.236141000	-1.937426000	1.276573000
6	-3.145770000	0.554334000	0.000049000	8	0.835443000	-0.471836000	2.280684000
1	-3.128155000	1.205909000	-0.884029000	6	1.399119000	0.480708000	1.664557000
1	-3.128089000	1.205757000	0.884239000	8	2.355404000	0.200903000	0.861797000
8	-6.726198000	-0.068284000	0.000132000	6	0.982566000	1.914905000	1.849594000
7	-4.355074000	-0.222710000	0.000028000	1	0.102533000	1.902486000	2.505083000
6	-1.920851000	-0.349647000	-0.000080000	6	0.605698000	2.503105000	0.478353000
6	-0.619804000	0.444903000	-0.000057000	1	1.498984000	2.535276000	-0.158170000
1	-1.964406000	-1.004397000	-0.879941000	1	-0.098504000	1.818163000	-0.016246000
1	-1.964339000	-1.004566000	0.879657000	6	-0.027890000	3.889696000	0.534087000
6	0.619693000	-0.444923000	-0.000325000	1	0.670845000	4.609454000	0.981625000
1	-0.590792000	1.105264000	0.878986000	1	-0.913007000	3.871947000	1.188080000
1	-0.590961000	1.105570000	-0.878875000	6	-0.423691000	4.392000000	-0.852619000
6	1.920735000	0.349636000	-0.000205000	1	0.462568000	4.376691000	-1.501280000
1	0.590717000	-1.105203000	-0.879423000	1	-1.141681000	3.689047000	-1.298763000
1	0.590802000	-1.105622000	0.878463000	6	-1.027488000	5.790590000	-0.828631000
1	1.964425000	1.004303000	-0.880119000	1	-0.318194000	6.520653000	-0.420216000
1	1.964084000	1.004638000	0.879478000	1	-1.304197000	6.124874000	-1.834545000
6	3.145669000	-0.554333000	0.000180000	1	-1.930259000	5.824285000	-0.206310000
1	3.128087000	-1.206124000	-0.883739000	6	2.116434000	2.688642000	2.541219000
1	3.127972000	-1.205541000	0.884527000	1	2.991675000	2.680538000	1.879300000
6	5.548902000	0.075913000	0.000088000	1	1.805614000	3.734627000	2.642277000
7	4.354981000	0.222702000	0.000000000	6	2.489439000	2.140068000	3.913698000
8	6.726455000	0.068307000	0.000138000	1	1.623294000	2.127692000	4.585402000
				1	2.872962000	1.114750000	3.853354000
				1	3.266984000	2.753780000	4.380680000
				6	3.327984000	-1.903420000	-2.403633000
				8	2.551708000	-2.002133000	-1.202030000
				6	3.039518000	-0.627380000	-3.175937000

6	3.302030000	0.649213000	-2.383840000
1	2.776271000	0.612695000	-1.423933000
1	4.376063000	0.727579000	-2.150121000
6	2.854952000	1.898734000	-3.128434000
1	3.414641000	2.006901000	-4.072976000
1	1.795314000	1.814235000	-3.392888000
1	3.654323000	-0.649210000	-4.087160000
1	1.994037000	-0.662993000	-3.503616000
1	4.366819000	-1.943675000	-2.062677000
1	3.115566000	-2.782452000	-3.018859000
8	2.953590000	3.073061000	-2.345051000
1	3.872255000	3.153686000	-2.055389000
6	-8.511017000	-0.383301000	0.083766000
6	-6.314350000	0.499851000	-0.662975000
1	-6.053424000	1.344537000	-0.011173000
1	-6.106649000	0.822282000	-1.689441000
8	-9.379781000	-0.957958000	0.635248000
7	-7.726376000	0.260765000	-0.560956000
6	-5.461626000	-0.715800000	-0.315510000
6	-3.969822000	-0.433861000	-0.459681000
1	-5.685834000	-1.026326000	0.714426000
1	-5.751711000	-1.550396000	-0.967204000
6	-3.097083000	-1.639569000	-0.122652000
1	-3.755688000	-0.110708000	-1.488735000
1	-3.690430000	0.408506000	0.190088000
6	-1.606876000	-1.349604000	-0.264579000
1	-3.313175000	-1.968304000	0.904638000
1	-3.371663000	-2.479099000	-0.777646000
1	-1.319993000	-0.529127000	0.406270000
1	-1.386972000	-1.025818000	-1.290098000

6	-0.737389000	-2.563697000	0.051233000
1	-0.913413000	-2.884605000	1.085315000
1	-1.021164000	-3.399690000	-0.601857000
6	1.198434000	-2.326134000	-1.342545000
7	0.680776000	-2.299447000	-0.105546000
8	0.695347000	-2.573124000	-2.418548000

**Uretano**

**INT1**

E(scf) = -879.931503678 a.u.

E(scf) = -1239.63820162 a.u.

6	-4.087604000	0.000543000	-0.436329000	50	1.429830000	-0.458147000	-1.129768000
8	-3.132573000	0.777829000	0.287967000	8	0.440538000	1.412800000	1.600443000
6	-5.331241000	-0.111718000	0.420026000	6	-0.025021000	1.753624000	0.502588000
6	-6.419734000	-0.927038000	-0.268843000	8	0.275921000	1.209175000	-0.635266000
1	-6.690265000	-0.470379000	-1.229693000	6	-1.045793000	2.874202000	0.419285000
1	-6.056953000	-1.938451000	-0.493546000	1	-1.089694000	3.316140000	1.422862000
6	-7.675677000	-1.047203000	0.572172000	6	-2.416215000	2.258115000	0.087281000
1	-7.428648000	-1.519575000	1.538305000	1	-2.363345000	1.801498000	-0.910182000
1	-8.068247000	-0.040155000	0.794168000	1	-2.608372000	1.438117000	0.794032000
1	-5.062034000	-0.571848000	1.380096000	6	-3.582908000	3.239913000	0.154056000
1	-5.698591000	0.898060000	0.646278000	1	-3.461505000	4.027223000	-0.602047000
1	-4.301116000	0.488050000	-1.394257000	1	-3.578940000	3.748078000	1.129990000
1	-3.661335000	-0.984341000	-0.659202000	6	-4.934867000	2.562455000	-0.054465000
8	-8.610629000	-1.816190000	-0.152766000	1	-4.930638000	2.039339000	-1.021350000
1	-9.412305000	-1.891537000	0.379680000	1	-5.071629000	1.785406000	0.710704000
6	8.391582000	-1.119386000	-0.082544000	6	-6.103879000	3.538744000	-0.007267000
6	5.946222000	-0.906553000	0.313231000	1	-6.010222000	4.305602000	-0.785651000
1	5.929596000	-1.045144000	1.402782000	1	-7.061052000	3.027384000	-0.157543000
1	5.600464000	-1.845680000	-0.139316000	1	-6.149886000	4.054319000	0.959602000
8	9.511323000	-1.483315000	-0.118310000	6	-0.608475000	3.941842000	-0.589050000
7	7.291507000	-0.635277000	-0.115386000	1	-0.581359000	3.488416000	-1.587549000

6	5.011393000	0.229417000	-0.077615000	1	-1.370179000	4.730014000	-0.617416000
6	3.576840000	-0.025876000	0.370609000	6	0.743843000	4.566385000	-0.264209000
1	5.385723000	1.162720000	0.362664000	1	0.744604000	5.016809000	0.735471000
1	5.049433000	0.360209000	-1.166660000	1	1.546794000	3.820240000	-0.292926000
6	2.621821000	1.098452000	-0.018890000	1	0.998859000	5.350681000	-0.985035000
1	3.216890000	-0.970045000	-0.063734000	8	-0.647958000	-1.305905000	-1.802784000
1	3.550607000	-0.162570000	1.461934000	6	-0.686894000	-1.926628000	-0.711521000
6	1.185108000	0.843824000	0.423745000	8	0.273291000	-1.763408000	0.127443000
1	2.980268000	2.044429000	0.413634000	6	-1.857422000	-2.809731000	-0.350767000
1	2.647329000	1.233027000	-1.109830000	6	-2.946941000	-1.896881000	0.249480000
1	1.147680000	0.719598000	1.515662000	1	-2.585484000	-1.496312000	1.207268000
1	0.818403000	-0.092884000	-0.015628000	1	-3.080314000	-1.036989000	-0.420067000
6	0.238264000	1.966923000	0.006954000	6	-4.296877000	-2.580149000	0.449291000
1	0.565554000	2.923648000	0.431705000	1	-4.619094000	-3.033780000	-0.499784000
1	0.247920000	2.072083000	-1.082380000	1	-4.204743000	-3.404882000	1.168540000
6	-1.959065000	0.972364000	-0.354770000	6	-5.375606000	-1.617178000	0.938433000
7	-1.135910000	1.748689000	0.398076000	1	-5.044484000	-1.150388000	1.876966000
8	-1.694934000	0.528989000	-1.454952000	1	-5.484791000	-0.798349000	0.213673000
1	-1.422501000	1.935899000	1.346529000	6	-6.723844000	-2.294159000	1.152817000
				1	-7.480711000	-1.580671000	1.496567000
				1	-7.090782000	-2.747387000	0.224055000
				1	-6.652123000	-3.090797000	1.903010000
				1	-2.238902000	-3.208695000	-1.300416000
				6	-1.449211000	-3.958398000	0.572022000
				1	-1.017796000	-3.533730000	1.486393000
				1	-2.350767000	-4.507610000	0.867846000
				6	-0.459240000	-4.927962000	-0.063372000
				1	-0.861952000	-5.360315000	-0.987542000
				1	0.484639000	-4.427567000	-0.304812000
				1	-0.228989000	-5.754651000	0.617252000

8	8.425620000	0.294648000	0.696179000
1	9.179715000	-0.272283000	0.491632000
6	7.250323000	-0.471651000	0.547356000
1	7.148257000	-0.857262000	-0.481321000
1	7.249766000	-1.343988000	1.222862000
6	6.069336000	0.422214000	0.872346000
1	6.200864000	0.810661000	1.890666000
1	6.098760000	1.289210000	0.199292000
6	4.735009000	-0.303723000	0.749728000
1	4.697848000	-1.162275000	1.432551000
1	4.616366000	-0.704987000	-0.267101000
6	3.560072000	0.601727000	1.059159000
1	3.636896000	0.996114000	2.079442000
1	3.546321000	1.463872000	0.373506000
8	2.346110000	-0.142250000	0.955959000
1	1.596069000	0.394077000	1.390015000

### ET1

E(scf) = -1239.59985311 a.u.

$\nu_{\min} = -1705.5964 \text{ cm}^{-1}$

50	1.513768000	-0.467452000	-1.099883000
8	0.151350000	1.376958000	1.645757000
6	-0.092169000	1.787835000	0.472766000
8	0.408580000	1.313576000	-0.592538000
6	-1.101510000	2.907364000	0.327972000
1	-1.198609000	3.370398000	1.318277000
6	-2.447923000	2.253749000	-0.041243000
1	-2.344677000	1.759281000	-1.016679000
1	-2.654338000	1.460661000	0.691077000
6	-3.632857000	3.215058000	-0.060107000

### INT2

E(scf) = -1346.57127312 a.u.

50	2.039920000	-2.010961000	1.102279000
8	0.651317000	-0.310602000	0.903697000
6	1.467762000	0.529462000	1.419948000
8	2.622229000	0.131784000	1.741923000
6	1.015550000	1.962450000	1.612747000
1	0.095806000	1.897598000	2.215815000
6	0.617530000	2.535965000	0.237997000
1	1.510485000	2.649895000	-0.390063000
1	-0.014989000	1.794546000	-0.265302000
6	-0.128449000	3.865701000	0.287511000
1	0.496292000	4.641688000	0.750919000

1	-3.496536000	3.973689000	-0.842310000	1	-1.019983000	3.769871000	0.925988000
1	-3.678051000	3.760518000	0.894253000	6	-0.541940000	4.336427000	-1.105387000
6	-4.960450000	2.498654000	-0.294922000	1	0.348801000	4.378477000	-1.747009000
1	-4.907642000	1.942169000	-1.241003000	1	-1.202601000	3.583181000	-1.557567000
1	-5.108833000	1.745930000	0.492699000	6	-1.241575000	5.689731000	-1.095328000
6	-6.151394000	3.448542000	-0.324383000	1	-0.589658000	6.469537000	-0.683207000
1	-6.045919000	4.190438000	-1.125082000	1	-1.529845000	5.999305000	-2.105934000
1	-7.090333000	2.909739000	-0.491861000	1	-2.151210000	5.663827000	-0.482621000
1	-6.244941000	3.995067000	0.621756000	6	2.051102000	2.800596000	2.363302000
6	-0.634495000	3.952026000	-0.688071000	1	3.019378000	2.696001000	1.858073000
1	-0.536560000	3.467463000	-1.666867000	1	1.766620000	3.856693000	2.287467000
1	-1.415823000	4.714646000	-0.785735000	6	2.196788000	2.429865000	3.834878000
6	0.678594000	4.625652000	-0.305735000	1	1.243820000	2.544726000	4.366412000
1	0.606785000	5.111322000	0.674809000	1	2.530257000	1.394246000	3.947680000
1	1.501335000	3.902563000	-0.262653000	1	2.930689000	3.074827000	4.330419000
1	0.954135000	5.392036000	-1.037914000	6	4.328098000	-1.305229000	-0.740445000
8	-0.732895000	-1.018893000	-1.896573000	8	2.996883000	-1.719238000	-0.593714000
6	-0.795842000	-1.747929000	-0.886002000	6	4.446992000	-0.292759000	-1.872924000
8	0.184833000	-1.750315000	-0.043711000	6	3.685392000	0.992722000	-1.578695000
6	-1.996654000	-2.613003000	-0.579727000	1	2.634361000	0.746757000	-1.391513000
6	-2.807655000	-1.914608000	0.527576000	1	4.076059000	1.436293000	-0.648878000
1	-2.191262000	-1.861337000	1.435145000	6	3.765206000	2.023370000	-2.692824000
1	-2.992126000	-0.877196000	0.215774000	1	4.818432000	2.224022000	-2.952474000
6	-4.148724000	-2.570946000	0.843136000	1	3.280725000	1.642451000	-3.598331000
1	-4.725758000	-2.690575000	-0.085989000	1	5.511998000	-0.076887000	-2.044362000
1	-3.993651000	-3.582670000	1.241301000	1	4.060122000	-0.755909000	-2.790747000
6	-4.970757000	-1.766478000	1.846909000	1	4.721346000	-0.846573000	0.183994000
1	-4.386275000	-1.632832000	2.767927000	1	4.969300000	-2.173438000	-0.964732000
1	-5.141692000	-0.756802000	1.446607000	8	3.088902000	3.229410000	-2.378544000
6	-6.307819000	-2.417148000	2.179511000	1	3.528974000	3.608570000	-1.605866000

1	-6.877694000	-1.819130000	2.899080000	6	-8.987359000	0.294755000	0.118096000
1	-6.925051000	-2.534484000	1.280653000	6	-6.581301000	-0.012064000	-0.418096000
1	-6.165171000	-3.413857000	2.614119000	1	-6.190305000	0.927315000	-0.004497000
1	-2.599733000	-2.636825000	-1.496411000	1	-6.612391000	0.101743000	-1.510155000
6	-1.566705000	-4.034874000	-0.206029000	8	-10.084511000	0.708591000	0.225492000
1	-0.966651000	-3.985974000	0.710824000	7	-7.911012000	-0.240647000	0.077944000
1	-2.463191000	-4.621387000	0.027591000	6	-5.658769000	-1.164218000	-0.045155000
6	-0.778203000	-4.739063000	-1.304079000	6	-4.238935000	-0.952507000	-0.558014000
1	-1.347594000	-4.781363000	-2.240216000	1	-5.653879000	-1.274087000	1.046877000
1	0.166952000	-4.223350000	-1.509508000	1	-6.074031000	-2.095502000	-0.451568000
1	-0.534227000	-5.766836000	-1.014567000	6	-3.299693000	-2.098637000	-0.193332000
8	8.372391000	0.364074000	1.054100000	1	-4.255419000	-0.831254000	-1.651052000
1	9.163058000	-0.156220000	0.864218000	1	-3.834959000	-0.013540000	-0.152602000
6	7.245254000	-0.440485000	0.780797000	6	-1.875447000	-1.873062000	-0.690791000
1	7.227269000	-0.762131000	-0.274502000	1	-3.289285000	-2.223295000	0.899051000
1	7.243806000	-1.354328000	1.398939000	1	-3.696764000	-3.037806000	-0.605769000
6	6.004482000	0.377086000	1.082235000	1	-1.459391000	-0.954313000	-0.261441000
1	6.050800000	0.700814000	2.130322000	1	-1.878589000	-1.747312000	-1.782952000
1	6.036075000	1.288529000	0.470722000	6	-0.955560000	-3.029725000	-0.323444000
6	4.715580000	-0.394208000	0.822761000	1	-0.953789000	-3.180363000	0.761153000
1	4.677128000	-1.301438000	1.439535000	1	-1.295717000	-3.967802000	-0.778823000
1	4.681748000	-0.726157000	-0.225295000	6	0.874398000	-2.681949000	-1.848428000
6	3.476157000	0.432912000	1.121023000	7	0.439177000	-2.784362000	-0.704085000
1	3.494136000	0.761756000	2.168319000	8	1.328610000	-2.603160000	-2.917235000
1	3.475331000	1.346299000	0.500660000				
8	2.306132000	-0.343358000	0.907787000				
1	1.180812000	0.367003000	1.521214000				

ET2

INT3

E(scf) = -1346.57663506 a.u.

$\nu_{\min} = -11.3827 \text{ cm}^{-1}$

50	-2.359027000	-1.782198000	-1.458120000
8	-0.838159000	-0.336038000	-2.252554000
6	-1.443250000	0.614446000	-1.676808000
8	-2.497587000	0.333098000	-1.005726000
6	-0.959923000	2.039499000	-1.747511000
1	-0.061889000	2.031015000	-2.377716000
6	-0.593385000	2.486179000	-0.321715000
1	-1.500872000	2.514722000	0.294688000
1	0.068134000	1.731999000	0.127225000
6	0.109415000	3.843491000	-0.252136000
1	-0.535625000	4.629716000	-0.667728000
1	1.016304000	3.826920000	-0.870395000
6	0.477481000	4.220590000	1.186178000
1	-0.432621000	4.203017000	1.795653000
1	1.139343000	3.448222000	1.602998000
6	1.155229000	5.581481000	1.285872000
1	0.496677000	6.377553000	0.908963000
1	1.405871000	5.826068000	2.322622000
1	2.081510000	5.609444000	0.698845000
6	-2.038701000	2.919243000	-2.397527000
1	-2.925895000	2.917041000	-1.752062000
1	-1.664823000	3.948829000	-2.418662000
6	-2.410349000	2.494996000	-3.810698000
1	-1.532983000	2.470999000	-4.467401000
1	-2.862293000	1.490843000	-3.824841000
1	-3.137262000	3.181984000	-4.248674000
6	-3.613575000	-1.900602000	2.028852000
8	-2.618425000	-1.966740000	0.996240000

E(scf) = -1811.02381796 a.u.

50	1.826631000	-0.564421000	-1.076142000
8	-0.065103000	0.309878000	-1.785832000
6	-0.327696000	-0.702055000	-2.519428000
8	0.429362000	-1.716034000	-2.437248000
6	-1.536492000	-0.673367000	-3.423839000
1	-1.559797000	0.336582000	-3.857731000
6	-2.789093000	-0.820835000	-2.534567000
1	-2.819580000	-1.843034000	-2.130237000
1	-2.683271000	-0.144033000	-1.676964000
6	-4.104476000	-0.510824000	-3.243379000
1	-4.268849000	-1.212572000	-4.071672000
1	-4.046479000	0.490739000	-3.694595000
6	-5.303990000	-0.570186000	-2.300537000
1	-5.351791000	-1.566565000	-1.838284000
1	-5.150419000	0.141152000	-1.476411000
6	-6.624480000	-0.268517000	-2.998525000
1	-6.818402000	-0.986693000	-3.804023000
1	-7.466885000	-0.316673000	-2.300219000
1	-6.616902000	0.733548000	-3.443801000
6	-1.449363000	-1.715842000	-4.538187000
1	-1.306286000	-2.703008000	-4.082541000
1	-2.410362000	-1.744631000	-5.064771000
6	-0.336348000	-1.444777000	-5.544030000
1	-0.458235000	-0.462131000	-6.016095000
1	0.647141000	-1.474275000	-5.064101000
1	-0.338036000	-2.196927000	-6.339998000
6	3.810849000	-1.242570000	2.595315000
8	2.888224000	-1.118446000	1.505259000
6	4.535137000	-2.575868000	2.576452000

6	-3.421703000	-0.703870000	2.941924000	6	5.344598000	-2.817559000	1.307112000
6	-3.488420000	0.637684000	2.220476000	1	4.693238000	-2.770442000	0.425814000
1	-2.821746000	0.622748000	1.351344000	1	6.090444000	-2.015311000	1.188328000
1	-4.502443000	0.800605000	1.827547000	6	6.055182000	-4.163774000	1.311609000
6	-3.092077000	1.811025000	3.106812000	1	6.721077000	-4.233712000	2.189103000
1	-3.776287000	1.892911000	3.969058000	1	5.321083000	-4.971679000	1.405609000
1	-2.089911000	1.646785000	3.511873000	1	5.196261000	-2.605454000	3.454471000
1	-4.191115000	-0.757454000	3.725433000	1	3.794506000	-3.372695000	2.716904000
1	-2.452317000	-0.821437000	3.442515000	1	4.506384000	-0.408260000	2.463867000
1	-4.571920000	-1.854250000	1.496451000	1	3.261791000	-1.106744000	3.530015000
1	-3.563485000	-2.830538000	2.602959000	8	6.754946000	-4.423682000	0.114118000
8	-3.019672000	3.037673000	2.402833000	1	7.430939000	-3.739618000	0.019649000
1	-3.890261000	3.192271000	2.003313000	6	-8.718758000	-0.289047000	3.125134000
6	8.975606000	-0.083847000	-0.136923000	6	-6.270872000	-0.055787000	2.753186000
6	6.535544000	0.125924000	0.348704000	1	-5.946297000	0.218748000	3.765840000
1	6.367863000	0.698502000	-0.570415000	1	-6.275457000	0.864067000	2.152727000
1	6.276502000	0.786811000	1.191435000	8	-9.851148000	-0.110378000	3.396607000
8	10.060145000	-0.016542000	-0.635351000	7	-7.601199000	-0.598982000	2.808443000
7	7.923344000	-0.228262000	0.475629000	6	-5.296638000	-1.059405000	2.152845000
6	5.634107000	-1.103008000	0.381128000	6	-3.878802000	-0.505372000	2.069758000
6	4.155667000	-0.734379000	0.312301000	1	-5.311528000	-1.974463000	2.758694000
1	5.900142000	-1.763010000	-0.462242000	1	-5.650409000	-1.340219000	1.152109000
1	5.843526000	-1.669474000	1.296560000	6	-2.885952000	-1.496327000	1.469877000
6	3.230927000	-1.947935000	0.366931000	1	-3.879624000	0.414642000	1.465874000
1	3.910590000	-0.059519000	1.145874000	1	-3.536326000	-0.211206000	3.072619000
1	3.957134000	-0.167660000	-0.605648000	6	-1.471899000	-0.935826000	1.361091000
6	1.752435000	-1.569497000	0.314246000	1	-2.869468000	-2.411035000	2.079216000
1	3.470560000	-2.625045000	-0.464876000	1	-3.238154000	-1.798950000	0.472773000
1	3.428145000	-2.513083000	1.285566000	1	-1.093565000	-0.691957000	2.363524000
1	1.538515000	-1.028306000	-0.615607000	1	-1.487055000	-0.002278000	0.779529000

1	1.512051000	-0.892680000	1.138197000	6	-0.499577000	-1.910764000	0.703042000
6	0.826474000	-2.781195000	0.397663000	1	-0.477690000	-2.847943000	1.271440000
1	1.069701000	-3.483857000	-0.416167000	1	-0.832391000	-2.152469000	-0.311461000
1	0.997212000	-3.316348000	1.347388000	6	1.645310000	-1.651668000	1.711117000
6	-1.323644000	-2.430155000	1.391574000	7	0.857855000	-1.379887000	0.629580000
7	-0.564543000	-2.414862000	0.311284000	8	1.335639000	-2.246058000	2.724409000
8	-1.127981000	-2.748324000	2.549241000	1	0.833659000	0.717922000	1.158764000
				8	2.037759000	1.891714000	2.715434000
				6	1.950807000	2.209469000	1.555561000
				8	1.229286000	1.470568000	0.668004000
				6	2.546065000	3.445297000	0.922896000
				1	3.137140000	3.912380000	1.720401000
				6	1.404721000	4.400336000	0.524936000
				1	0.824098000	3.943961000	-0.287400000
				1	0.718706000	4.499461000	1.377902000
				6	1.873440000	5.793893000	0.115011000
				1	2.493563000	5.736576000	-0.789568000
				1	2.517290000	6.210439000	0.903889000
				6	0.712271000	6.750580000	-0.143878000
				1	0.060118000	6.325784000	-0.919761000
				1	0.096540000	6.824994000	0.763261000
				6	1.171957000	8.140548000	-0.566139000
				1	1.761346000	8.098938000	-1.489980000
				1	0.321258000	8.807247000	-0.743988000
				1	1.800166000	8.600968000	0.205824000
				6	3.474131000	3.093248000	-0.246367000
				1	2.880892000	2.636700000	-1.050114000
				1	3.881338000	4.024872000	-0.655504000
				6	4.624714000	2.173010000	0.145367000
				1	5.230218000	2.617172000	0.944205000

1 4.263198000 1.201282000 0.502563000  
 1 5.282545000 1.983357000 -0.709348000

**ET3**

**ET<sub>solo</sub>**

E(scf) = -1810.98502598 a.u.

E(scf) = -879.811992309 a.u.

$v_{\min} = -1619.1532 \text{ cm}^{-1}$

$v_{\min} = -1708.3 \text{ cm}^{-1}$

50	-1.836944000	-0.756993000	0.971425000	6	-5.724449000	1.363098000	-0.739673000
8	-0.125211000	-0.011383000	2.068209000	1	-5.620015000	1.416106000	-1.829121000
6	0.204282000	-1.160856000	2.529525000	1	-5.343618000	2.313626000	-0.342158000
8	-0.417865000	-2.176468000	2.106423000	6	-4.905379000	0.198174000	-0.193314000
6	1.341525000	-1.257483000	3.517278000	1	-5.320540000	-0.740543000	-0.582824000
1	1.241623000	-0.381898000	4.174020000	1	-5.017923000	0.164075000	0.899141000
6	2.659738000	-1.097028000	2.729688000	6	-3.428987000	0.308685000	-0.559460000
1	2.834686000	-2.010285000	2.142428000	1	-3.324636000	0.345363000	-1.653551000
1	2.537869000	-0.274977000	2.011895000	1	-3.026364000	1.259611000	-0.181435000
6	3.878644000	-0.804743000	3.599767000	6	-2.593410000	-0.844953000	-0.012054000
1	4.041025000	-1.618361000	4.319350000	1	-2.999596000	-1.796420000	-0.385140000
1	3.688511000	0.100156000	4.195184000	1	-2.694385000	-0.878403000	1.082427000
6	5.150084000	-0.610305000	2.777176000	6	-1.118003000	-0.741257000	-0.384807000
1	5.337553000	-1.515274000	2.181887000	1	-0.700700000	0.203685000	-0.012136000
1	4.991759000	0.202819000	2.054338000	1	-1.007798000	-0.722485000	-1.477498000
6	6.371340000	-0.301242000	3.634352000	6	-0.296214000	-1.897898000	0.173078000
1	6.571340000	-1.111961000	4.345080000	1	-0.347470000	-1.907362000	1.270223000
1	7.268447000	-0.168633000	3.020207000	1	-0.705862000	-2.853358000	-0.177856000
1	6.225005000	0.617982000	4.213922000	7	-7.125455000	1.266438000	-0.443326000
6	1.276691000	-2.542243000	4.342521000	6	-7.858953000	0.898210000	0.436207000
1	1.251890000	-3.396062000	3.654803000	8	-8.682993000	0.573979000	1.213266000
1	2.200774000	-2.629670000	4.925857000	7	1.092850000	-1.826851000	-0.236346000
6	0.079929000	-2.602458000	5.284512000	1	2.083350000	-1.925644000	-1.369603000
1	0.084096000	-1.760223000	5.987086000				

1	-0.863047000	-2.578816000	4.728353000	6	2.049807000	-1.526530000	0.571259000
1	0.091785000	-3.525602000	5.873484000	8	2.392110000	-1.228058000	1.663730000
6	-3.401123000	-1.110073000	-2.938947000	6	3.977131000	-0.436275000	-1.013034000
8	-2.546835000	-1.064997000	-1.781881000	1	4.375633000	-0.495910000	-2.035938000
6	-4.014172000	-2.483692000	-3.128040000	1	3.236064000	0.380019000	-0.998289000
6	-4.883063000	-2.935913000	-1.959108000	6	5.104818000	-0.142677000	-0.035854000
1	-4.294077000	-2.965789000	-1.034110000	1	5.821000000	-0.973594000	-0.079356000
1	-5.687355000	-2.201518000	-1.794606000	1	4.695457000	-0.130165000	0.981605000
6	-5.498688000	-4.310457000	-2.182389000	6	5.800075000	1.177723000	-0.346598000
1	-6.102626000	-4.305515000	-3.106186000	1	5.084041000	2.008983000	-0.300014000
1	-4.707145000	-5.054474000	-2.325143000	1	6.203974000	1.168644000	-1.367923000
1	-4.613817000	-2.449755000	-4.048845000	6	6.936480000	1.476557000	0.611515000
1	-3.207365000	-3.204794000	-3.308677000	1	7.678593000	0.661414000	0.567648000
1	-4.159975000	-0.348049000	-2.743996000	1	6.548746000	1.507764000	1.643725000
1	-2.812177000	-0.810941000	-3.808424000	8	7.507968000	2.712958000	0.238506000
8	-6.251128000	-4.763060000	-1.078553000	1	8.226977000	2.905148000	0.853315000
1	-6.983551000	-4.145190000	-0.953547000	8	3.373642000	-1.681980000	-0.714394000
6	9.017903000	0.610841000	-3.129163000				
6	6.551827000	0.693563000	-2.821991000				
1	6.248962000	0.845176000	-3.866708000				
1	6.456838000	1.661862000	-2.312266000				
8	10.137483000	0.838139000	-3.416349000				
7	7.922648000	0.261811000	-2.776709000				
6	5.637797000	-0.329065000	-2.161853000				
6	4.177094000	0.106683000	-2.182970000				
1	5.753766000	-1.291904000	-2.675853000				
1	5.970458000	-0.484594000	-1.127109000				
6	3.245002000	-0.908376000	-1.528234000				
1	4.074481000	1.074670000	-1.670660000				
1	3.855357000	0.275544000	-3.220855000				

6	1.787587000	-0.459513000	-1.523329000
1	3.330425000	-1.871158000	-2.051947000
1	3.577838000	-1.090022000	-0.495415000
1	1.437883000	-0.303657000	-2.551454000
1	1.699219000	0.505324000	-1.002602000
6	0.871108000	-1.467992000	-0.843561000
1	0.925911000	-2.433831000	-1.357484000
1	1.182696000	-1.629763000	0.191137000
6	-1.252506000	-1.376997000	-1.982087000
7	-0.531079000	-1.034412000	-0.833789000
8	-0.804859000	-1.874073000	-2.987826000
1	-0.642377000	0.480997000	-0.817909000
8	-1.947189000	1.854294000	-2.224722000
6	-2.035876000	2.157588000	-1.047052000
8	-1.363226000	1.537468000	-0.087155000
6	-2.889078000	3.315358000	-0.549568000
1	-3.389628000	3.715471000	-1.440661000
6	-1.974627000	4.402843000	0.038219000
1	-1.499471000	4.013226000	0.948141000
1	-1.159716000	4.594529000	-0.674095000
6	-2.677378000	5.724771000	0.335715000
1	-3.458790000	5.580419000	1.094481000
1	-3.192308000	6.076716000	-0.570737000
6	-1.716308000	6.807668000	0.819250000
1	-1.196852000	6.453291000	1.720615000
1	-0.935994000	6.962258000	0.060870000
6	-2.410117000	8.131517000	1.115709000
1	-3.170166000	8.014225000	1.897636000
1	-1.697886000	8.891398000	1.455730000
1	-2.913291000	8.522484000	0.223108000

6	-3.950769000	2.827054000	0.442548000
1	-3.444080000	2.416573000	1.326386000
1	-4.534597000	3.687238000	0.791403000
6	-4.899577000	1.789126000	-0.147021000
1	-5.423333000	2.188356000	-1.023791000
1	-4.362736000	0.887713000	-0.467681000
1	-5.654592000	1.481312000	0.584734000

## Referencias

[1] Dictionary.com. Consultada el 15 de agosto del 2017, en la url <http://www.dictionary.com/browse/polyester>

[2] Sigma Aldrich. Consultada el 19 de agosto del 2017, en la url <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=20202255>

[3] Polímeros guía didáctica. Autor: Élide Hermida. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. República Argentina. **2011**

[4] Anbreen Anjum, Mohammad Zuber, Khalid Mahmood Zia, Aqdas Noreen, Muhammad Naveed Anjum, Shazia Tabasum, *Biological Macromolecules*, Volumen 89, **2016**, 161-174

[5] Ruairí P. Brannigan, Anthony Walder, and Andrew P. Dove, “Tunable Thermoplastic Poly(ester–urethane)s Based on Modified Serinol Extenders”, *Macromolecules*, **2016**, 2518–2525

[6] David Aradilla Zapata, Ramón Oliver Pujol, Francesc Estrany Coda, “Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente”

[7] ChiaraTonda-Turo, MonicaBoffito, ClaudioCassino, PiergiorgioGentile, Gianluca Ciardelli, “Biomimetic polyurethane – Based fibrousscaffolds”, *Materials Letters*, **2016**, volumen 167, 9–12

- [8] Maryam Faghih Abdollahi & Mojgan Zandi & Parvin Shokrollahi & Morteza Ehsani, "Synthesis and characterization of curcumin segmented polyurethane with induced antiplatelet activity", *Journal of Polymer Research*, **2015**, volumen 22, 178
- [9] George Odian, *Principles of Polymerization*, Cuarta edición, Wiley-Interscience, United States of America, **2004**, páginas 92-93
- [10] José Eduardo Báez, "Una Ruta Para Sintetizar Macromoléculas: Polimerización Por Apertura De Anillo (rop)", García Universidad del Papaloapan (UNPA), Tuxtepec, Oaxaca, México, AlephZero-Comprendamos **2009**, No.52 [en línea] (30/3/2018).
- [11] José E. Báez, "El crecimiento en los extremos: reactividad de grupos terminales en polímeros para la síntesis de copolímeros bloque", *Educación Química*, **2016**, volumen 27, 97-104.
- [12] Manuel F. Valero y Luis E. Díaz, "Poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificados y poli-isocianatos de lisina: síntesis, propiedades mecánicas y térmicas y degradación in vitro", *Química Nova*, **2014**, volumen 37, 1441-1445
- [13] Jong Yeob Jeon, Eun Yeong Hwang, Seong Chan Eo, Bun Yeoul Lee, "Preparation of Macrodiols and Polyols by Chopping High-Molecular-Weight Aliphatic Polycarbonates" *Journal of Polymer Science, Part A*, **2014**, Volumen 52, 1570–1580
- [14] Jesús Contreras, Dimas Medina y Francisco López-Carrasquero, "Síntesis y polimerización de bis-macromonómeros de poli( $\epsilon$ -caprolactona)" *Avances en Química*, **2016**, Volumen 11(2), 77-84
- [15] **Avérous**, Luc, **Pollet**, Eric, *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer-Verlag London **2012**, páginas
- [16] ChemicalSafetyFacts.org consultada el 7 de febrero del 2018, en la url: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/poliuretanos-y-diisocianatos/>
- [17] Sebastian Koltzenburg, Michael Maskos, Oskar Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2017**, páginas 187-188

- [18] Diccionario de Arquitectura y construcción. Consultada el 10 de febrero del 2018, en la url: <http://www.parro.com.ar/definicion-de-estabilidad+dimensional>
- [19] C. Hepturn, *Polyurethane Elastomers*, página 224,
- [20] Tesis de José Francisco Moreno Ruvalcaba, “Macrodióles derivado de la poli(D,L-Lactida)(HOPDLAOH) y sus poliuretanos. Síntesis, caracterización y el efecto del grupo alifático lineal” Año **2016**
- [21] [www.sinorg.uji.es](http://www.sinorg.uji.es). Consultada el 11 de febrero del 2018, en la url: <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema11QO.pdf>
- [22] José E. Báez, Ángel Marcos-Fernández, Antonio Martínez-Richa, Plácido Galindo-Iranzo, “Poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols (HOPCLOH) and their poly(ester-urethane)s (PEUs): The effect of linear aliphatic diols [HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH] as initiators”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2017**, Volume 56, páginas 889-898.
- [23] Tesis de M.C. Aurelio Ramirez Hernaández, “Modificación química del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) por polimerización in situ de la  $\epsilon$ -caprolactona y el estudio de sus propiedades, año **2016**
- [24] L. Cotarca, H. Eckert, *Phosgenations – A Handbook*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**, páginas 45,73,90,123.
- [25] Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, quinta edición, Editorial Springer, Estados Unidos, 2007, páginas 1134, 1135, 1139
- [26] Tesis doctoral de Pilar Carbonell Blasco, “Adhesivos de poliuretanos termoplásticos potencialmente biodegradables obtenidos con derivados de productos naturales” Universidad de Alicante, departamento de química inorgánica, 2013, paginas 15,
- [27] Caracciolo, Pablo C.; Abraham, Gustavo A. *Biomateriales aplicados al diseño de sistemas terapéuticos avanzados*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2015

Journal of organic chemistry, Tetraedron, Organic Letters, Polyurethane Elastomers,  
Authors: Hepburn, C.

[28] Adam L. Sisson, Duygu Ekinici, Andreas Lendlein, "The contemporary role of  $\epsilon$ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures", *Polymer*, **2013**, volume 54, Páginas 4333-4350

[29] Jose E. Báez, Angel Marcos-Fernández, Rosa Lebrón-Aguilar, Antonio Martínez-Richa, "A novel route to  $\alpha,\omega$ -telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion", *polymer*, **2006**, 47, 8420-8429

[30] Hans R. Kricheldorf, Gesa Behnken, Gert Schwarz, "Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone via the Bismuth-2-Mercaptoethanol Complex", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 44, 3175–3183

[31] J. M. Contreras & D. Medina & F. López-Carrasquero & R. R. Contreras, "Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by samarium acetate", *Journal of Polymer Research*, **2013**, 20: 244

[32] Negar Firoozi, Ali Hossein Rezayan, Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei, Mohammad Mir-Derikvand, Mohammad Reza Nabid, Jhamak Nourmohammadi & Javad Mohammadnejad, "Synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone) based polyurethane semi-interpenetrating polymer networks as scaffolds for skin tissue regeneration", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **2017**, 66, 805-811

[33] Abbas Mohammadi, Moslem Mansour Lakouraj and Mehdi Barikani, "Synthesis and investigation of properties of thiacalix[4]arene-based polyurethane elastomers", *Polymer International* **2015**, 64(3), 421–429

[34] Lin Sang, Zhiyong Wei, Keliang Liu, Xinhui Wang, Kedong Song, Hong Wang, Min Qi, "Biodegradable radiopaque iodinated poly(ester urethane)s containing poly( $\epsilon$ -caprolactone) blocks: Synthesis, characterization, and biocompatibility", *Journal of Biomedical Materials Research A*, **2014**, 102A, ISSUE 4, 1121-1130

- [35] Afsaneh Khosravi, Morteza Sadeghi, "Separation performance of poly(urethane-urea) membranes in the separation of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> hydrocarbons from methane", *Journal of Membrane Science*, **2013**, 434, 171-183
- [36] Katherine D. Kavlock, Kyumin Whang, Scott A. Guelcher, and Aaron S. Goldstein, "Degradable Segmented Polyurethane Elastomers for Bone Tissue Engineering: Effect of Polycaprolactone Content", *Journal of Biomaterials Science Ed*, **2013**, 24(1), 77-93
- [37] José E. Báez, Daniel Ramírez, Juan L. Valentín, and Ángel Marcos-Fernández, "Biodegradable Poly(ester-urethane-amide)s Based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Diamide-Diol Chain Extenders with Crystalline Hard Segments. Synthesis and Characterization", *Macromolecules*, **2012**, 45 (17), 6966-6980
- [38] Suzana M. Cakic, Ivan S. Ristic, Ivan Krakovský, Dragan T. Stojiljkovic, Petr Belský, Lucie Kollová "Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: Influence of mixed soft segment block", *Materials Chemistry and Physics*, **2014**, 144, 31-40
- [39] Valeria Chiono, Susanna Sartori, Alfonsina Rechichi, Chiara Tonda-Turo, Giovanni Vozzi, Federico Vozzi, Mario D'Acunto, Claudia Salvadori, Francesca Dini, Giovanni Barsotti, Fabio Carlucci, Silvia Burchielli, Silvia Nicolino, Chiara Audisio, Isabelle Perroteau, Paolo Giusti, Gianluca Ciardelli, "Poly(ester urethane) Guides for Peripheral Nerve Regeneration", *Macromolecular*, **2011**, 11, 245-256
- [40] Monika Bil, Joanna Ryszkowska, Piotr Wozniak, Krzysztof Kurzydłowski, Małgorzata Lewandowska-Szumieł, "Optimization of the structure of polyurethanes for bone tissue engineering applications", *Acta Biomaterialia*, **2010**, 6, 2501-2510
- [41] Xiao-Dong Chen, Nan-Qiao Zhou, Hai Zhang "Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thioltoluenediamine", *J. Biomedical Science and Engineering*, **2009**, 2, 245-253

[42] Khalid Mahmood Zia, Mohammad Zuber, Mehdi Barikani, Ijaz Ahmad Bhatti Munir Ahmad Sheikh, "Structural Characteristics of UV-Irradiated Polyurethane Elastomers Extended with  $\alpha,\omega$ -Alkane Diols", *Wiley InterScience*, **2009**, 113, 2843-2850

[43] Khalid Mahmood Zia, Mehdi Barikani, Ijaz Ahmad Bhatti, Mohammad Zuber, Haq Nawaz Bhatti "Synthesis and Thermomechanical Characterization of Polyurethane Elastomers Extended with  $\alpha,\omega$ -Alkane Diols" *Wiley InterScience*, **2008**, 109, 1840–1849

[44] Khalid Mahmood Zia, Mehdi Barikani, Mohammad Zuber, Ijaz Ahmad Bhatti, and Haq Nawaz Bhatti, "Morphological Studies of Polyurethane Elastomers Extended with  $\alpha,\omega$  Alkane Diols" *Iranian Polymer Journal*, **2008**, 17 (1), 61-72

[45] Stelian Vlad, Stefan Oprea "Chain Extender and Diisocyanate Amount Effects on the Thermal, Mechanical and Wettability Properties of Some Polyurethane Elastomers." *e-Polymers*, **2008**, 027

[46] Gianluca Ciardelli, Valeria Chiono, "Materials for Peripheral Nerve Regeneration" *Macromolecular Bioscience*, **2006**, 6, 13–26

[47] Hideho Tanaka, Fumio Adachi, Masaru Kunimura, Kohichiro Kurachi "Poly(ester-urethane)s Synthesized Using Polyoxalate Diols" *Polymer Engineering & Science*, **2005**, 45, 163-173

[48] Robert H. Lambeth, III, MyVan H. Baranoski, Alice M. Savage, Brian F. Morgan, Frederick L. Beyer, Brent A. Mantooth, and Nicole E. Zander, "Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Containing Trisaminocyclopropenium Carbocations", *ACS Macro Lett.* **2018**, 7, 846–851

[49] <http://wild.life.nctu.edu.tw> consultada el 7 de octubre del 2018 en la url:  
[http://wild.life.nctu.edu.tw/~jsyu/compchem/g09/g09ur/k\\_scrf.htm?fbclid=IwAR3hAXdlRgS8wfyPUhECNpKkCkmzoigMR1UZd9Y1qEwqbvOYHpUADRV1tv8](http://wild.life.nctu.edu.tw/~jsyu/compchem/g09/g09ur/k_scrf.htm?fbclid=IwAR3hAXdlRgS8wfyPUhECNpKkCkmzoigMR1UZd9Y1qEwqbvOYHpUADRV1tv8)

[50] LaShanda T. James Korley, Brian D. Pate, Edwin L. Thomas, Paula T. Hammond “Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes”, *Polymer*, 47, **2006**, 3073–3082

[51] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox D. J.; Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[52] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M. J. *Chem. Phys.* 1996, 105, 9982-9985.

[53] Ernzerhof M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029-5036.

[54] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 6158-6170.

[55] Paier, J. *J. Catal. Lett.* 2016, 146, 861-885.

- [56] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284-298.
- [57] Check, C. E.; Faust, T. O.; Bailey, J. M.; Wright, B. J.; Gilbert, T. M.; Sunderlin, L. S. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 8111-8116.
- [58] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 6378-6396.
- [59] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.