

Caracterización estructural de poliuretanos segmentados elastoméricos bajo deformación uniaxial

Borja Fernández-d'Arlas, María A. Corcuera y Arantxa Eceiza

Resumen: La estructura segmentada de los poliuretanos (PU) elastoméricos es atractiva para el diseño de materiales super-tenaces, capaces de absorber grandes cantidades de energía mecánica. La comprensión de la influencia de la arquitectura macromolecular de los segmentos en la morfología y propiedades de los sistemas orientados es imprescindible para entender su papel en las propiedades mecánicas resultantes. En este trabajo se presentan distintas metodologías empleadas en la caracterización estructural de distintos PUs segmentados con distinta arquitectura molecular y se discute la información obtenida con cada técnica en función de la naturaleza de los bloques constituyentes.

Palabras clave: Poliuretanos segmentados, caracterización estructural, orientación macromolecular, relación estructura-propiedades, biomimesis de la seda de araña.

Abstract: The segmented structure of polyurethane elastomers (PU) is an interesting feature to design super-tough energy absorbing materials. Understanding the role of segment architecture on the morphology of oriented PU specimens is important to understand the reinforcing mechanism within the material. In this work we present different methodologies employed in the structural characterization of segmented polyurethanes with different macromolecular architecture. It is discussed the type of information obtained with each technique as function of the nature of the different PUs constituent blocks.

Keywords: Segmented polyurethanes, structural characterization, macromolecular orientation, structure-properties relationship, spider silk biomimicry.

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos (PU) segmentados presentan características morfológicas y estructurales que los hacen atractivos para el desarrollo de materiales super-tenaces, capaces de absorber grandes cantidades de energía mecánica de manera análoga a las sedas.^[1,2] La excepcional combinación de resistencia (1-2 GPa) y deformabilidad (20-30%) intrínsecas de las sedas, las dotan de una enorme tenacidad (150-300 MJ·m⁻³),^[3,4] que determina su gran capacidad de absorber energía mecánica. Las excepcionales propiedades de las sedas se atribuyen a la estructura macromolecular de las cadenas polipeptídicas de las fibroínas, que se componen de segmentos rígidos cristalinos, de tipo lámina-β, ricos en alanina (tipo AGAAAAA), alternados con segmentos amorfos formados por unidades ricas en glicina

(tipo GGYGGLG) que forman estructuras menos ordenadas.^[5,6] Los segmentos cristalinos imparten resistencia a la fibra y capacidad de transferencia de carga a través de enlaces de hidrógeno entre grupos amida (N-H y C=O), mientras que los amorfos proporcionan elasticidad.^[7]

Con el fin de lograr materiales con propiedades comparables, algunos grupos han emprendido en la síntesis de la seda a partir de la bioingeniería molecular en cabras^[8] o bacterias.^[9] Sin embargo, nuestro grupo persigue la “biomimesis” de la seda a partir del diseño de nuevos PUs que desarrollen una capacidad de auto-ensamblado y propiedades mecánicas análogas.^[2,10]

La versatilidad de diseño de los PU permite desarrollar materiales con muy distinta relación estructura-propiedades.^[1,2,11,12] La comprensión de la influencia de la naturaleza y de la arquitectura de los segmentos en la morfología y propiedades de los PUs orientados es fundamental para entender su papel en las propiedades mecánicas resultantes.^[1,2]

La caracterización estructural completa de polímeros abarca rangos comprendidos entre la escala macroscópica, donde se manifiestan propiedades estructurales a través de su transparencia u opacidad, hasta la escala macromolecular (Figura 1) donde la asociación intermolecular de las macromoléculas genera distintas morfologías y grados de cristalinidad, pasando por la escala microscópica donde se manifiesta la morfología mesoscópica del autoensamblado (esferulítica, globular, dendrítica, etc.) y la nanoestructura donde se advierte el grado de separación de fases y morfología de las mismas.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización morfológica de distintos PUs sintetizados con distinta estructura macromolecular, y la comprensión de la influencia de la misma en los procesos de deformación. La evolución morfológica se ha estudiado mediante dis-



B. Fernández-d'Arlas



M. A. Corcuera



A. Eceiza

Grupo “Materiales+Tecnologías” (GMT)
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20018, Donostia-San Sebastián, España
C-e: borja.fernandezdarlas@ehu.es
marian.corcuera@ehu.es
arantxa.eceiza@ehu.es

Recibido: 05/03/2015. Aceptado: 23/03/2015.

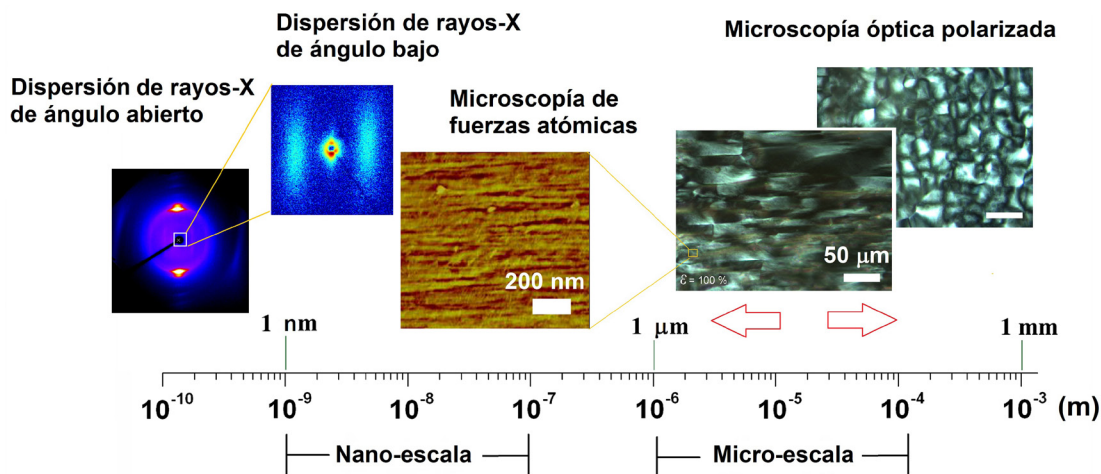
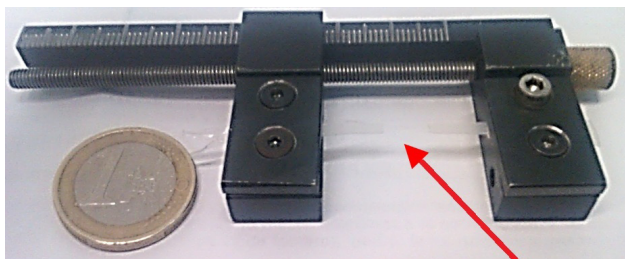


Figura 1. Algunas técnicas de caracterización estructural de polímeros bajo deformación uniaxial empleadas para la determinación de la morfología en distintas escalas. En la imagen se presenta los resultados de análisis obtenidos mediante distintas técnicas para un PU sintetizado con elevado porcentaje de un poliéster altamente cristalino

tintas técnicas para lo cual se ha diseñado un sencillo dispositivo de deformación uniaxial de películas delgadas y su caracterización *in-situ* mediante distintas técnicas (Figura 2). Se discuten metodologías de caracterización morfológica en diferentes escala tales como Microscopía óptica polarizada (MOP), Microscopía de fuerzas atómicas (AFM), Espectroscopía infrarroja (IR) de transformada de Fourier, Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis de birrefringencia láser (ABL) o Dispersión de rayos-X (DRX).



Muestras

Figura 2. Dispositivo empleado para la deformación y caracterización *in-situ* de los PUs mediante distintas técnicas instrumentales de análisis

MICROSCOPÍA ÓPTICA POLARIZADA

Mediante MOP es posible determinar si un material es semicristalino debido al fenómeno de birrefringencia, en el que los cristales poliméricos son capaces de dispersar la luz variando el plano de polarización impuesto por el primer polarizador. Es por ello que esta técnica resulta de interés en la caracterización estructural de polímeros que tengan cierta cristalinidad y estructuras cristalinas del orden micrométrico, tales como esferulitas.

En la Figura 3 se muestran las micrográficas de dos PUs sintetizados con un polioli cristalino y distinta proporción de segmentos amorfos semiflexibles formados por 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) y N-metil-dietanol

amina (MDEA). Los segmentos uretánicos, HDI-MDEA, son amorfos, con temperatura de transición vítrea subambiente ($T_{vit} = -20 \text{ }^\circ\text{C}$) y semiflexible, con un módulo elástico muy inferior al que presentan los segmentos uretánicos convencionales.^[2] Estas propiedades se atribuyen al elevado volumen libre generado por los grupos metilo en los segmentos con MDEA. El polioli es un poliéster derivado del ácido sebácico polimerizado con butanodiol (BD), y altamente cristalino con una temperatura de fusión en torno a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.^[1,13]

En la Figura 3a se muestra la estructura química de los copolímeros de PU estudiados. En la Figura 3b se muestra un esquema y la morfología observada mediante MOP de transmisión de un PU con baja proporción de segmento semiflexible y amorfo. En la Figura 3c se muestra el esquema de la microestructura y la morfología observada de un PU con una proporción de 40 % en masa de segmento semiflexible. Se aprecia que el PU con 12 % en masa de segmento semiflexible presenta gran número de esferulitas muy pequeñas, de tamaño inferior a 1 mm. La deformación de este material provoca un aumento de la transparencia, apreciada macroscópicamente,^[13] y como puede observarse el material deformado presenta iridiscencia típica de materiales altamente orientados, observada bajo luz polarizada, debida a la fragmentación y orientación parcial de las lamelas y a la orientación macromolecular. El mayor tamaño de esferulitas en el PU con 40 % en masa de segmento semiflexible se explica por el distanciamiento de los núcleos de cristalización, lo cual permite un mayor crecimiento esferulítico. A pesar del mayor tamaño de las esferulitas, este PU presenta menor entalpía de fusión ($59 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) que el PU con 12 % en masa de segmento semiflexible ($79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). En el PU con 40 % en masa de segmento semiflexible deformado, se sigue observando la estructura esferulítica del material. Conviene mencionar que pese a que el PU con 40 % en masa de segmento amorfo presenta menor cristalinidad, debido a su mayor densidad en donores (N-H) y aceptores (C=O) de puentes de hidrógeno, este PU tiene mayor densidad de puentes de hidrógeno, por lo cual el material orientado presenta una mayor

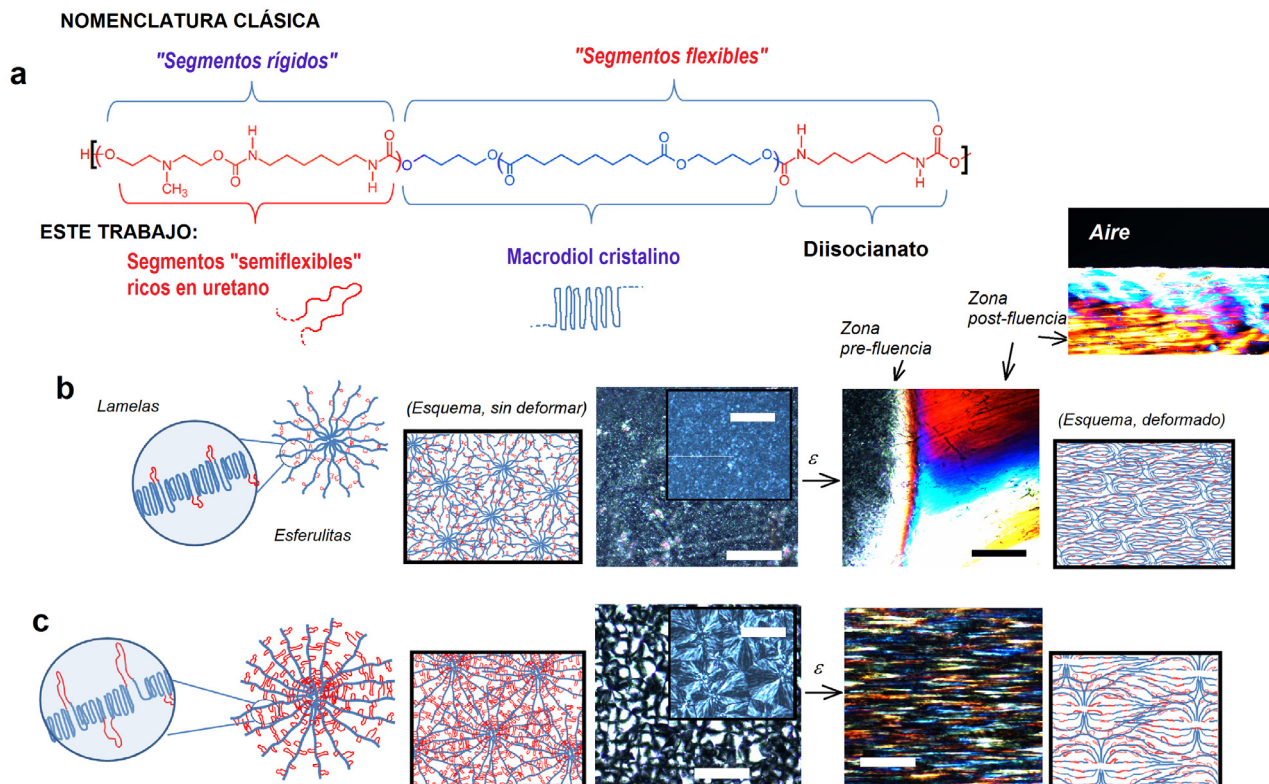


Figura 3. Estudio mediante MOP de transmisión de dos PUs con distinta relación de poliál cristalino. *a)* Estructura general de los PUs indicando los constituyentes de cada bloque y nomenclatura en relación con los PU tradicionales. *b)* Modelo de asociación y estructura de un PU sin deformar y deformado, con 12 % en masa de "segmento semiflexible" observada en el microscopio. Se muestra además una imagen de otra región del borde del mismo material donde se aprecia la birrefringencia e iridiscencia del material deformado en contraste con el aire. *c)* Modelo de asociación y estructura de un PU sin deformar y deformado, con 40 % en masa de "segmento semiflexible" observada en el microscopio. Las escalas de las imágenes corresponde a 50 μm . La escala en los insertos es de 20 μm

tensión de fluencia y resiliencia que el PU con 12 % en masa de segmentos semiflexibles.^[13] Esto demuestra que la cristalinidad no es el único factor determinante de las propiedades mecánicas, ya que algunos materiales altamente cristalinos pueden presentar baja cohesividad (por ejemplo los cristales de los segmentos de este poliéster, con bajas T_{fus}), mientras que ciertos materiales más amorfos pueden presentar alta cohesividad debida al alto grado de asociación intermolecular.

En contraposición a los PU mostrados en las Figuras 3a-c, en la Figura 4 se muestra un PU formado por segmentos amorfos, en estado vítreo y flexible. Este PU no presenta cristalinidad y por lo tanto la birrefringencia es prácticamente inexistente y la diferenciación entre dominios cristalinos y amorfos es inapreciable. Bajo deformación no se aprecia ningún tipo de morfología debido a la ausencia de cristalinidad inducida por deformación y tampoco se observan estructuras fibrilares ni iridiscencia.

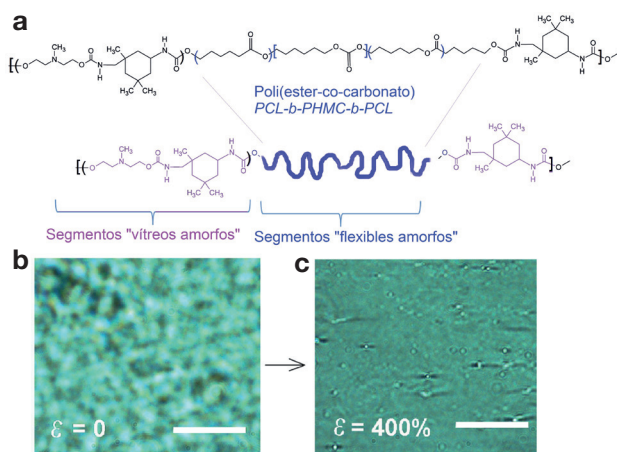


Figura 4. Poliuretano amorfo observado mediante MOP. *a)* Estructura química del PU estudiado. Micrografía del PU *b)* sin deformar y *c)* deformado. La escala es de 40 μm

MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) puede utilizarse en el estudio de variaciones morfológicas inducidas por la deformación y comprendidas en un amplio rango de escala, desde la microescala hasta la nanoescala.

Deformación esferulítica

Mediante barridos de alto rango (de hasta 100 μm) pueden observarse cambios morfológicos que tienen lugar en la microescala, como la evolución con la deformación de la estructura esferulítica. La Figura 5 muestra imágenes topográficas de 40 μm x 40 μm de un PU semicristalino con segmentos uretánicos formados por 4,4'-difeníl

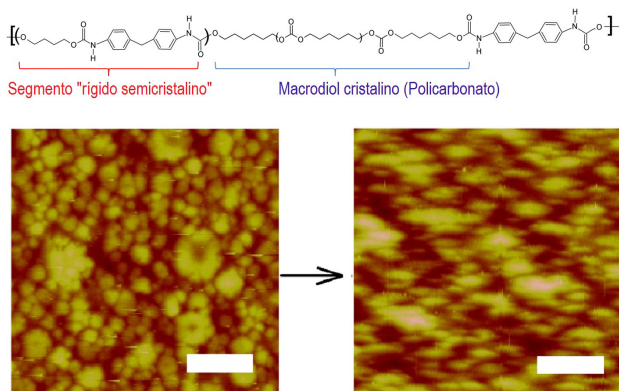


Figura 5. Evolución de la estructura esferulítica de un PU con segmentos uretánicos y polioliol altamente cristalino, deformado hasta 400%. La escala corresponde a 10 μm

metano diisocianato (MDI) y butanodiol (BD), de moderada cristalinidad, y segmentos correspondientes a un polioliol de alto grado de cristalinidad. Se observa que las esferulitas se achatan en dirección perpendicular al esfuerzo y se alargan en dirección paralela al esfuerzo. Este fenómeno se debe tanto a la fuerza de compresión de Poisson, transversal a la deformación, como a la tensión ejercida por las cadenas macromoleculares que interconectan las esferulitas y transmiten la tensión a través del material.

La combinación de esta técnica con otras, tales como la difracción de rayos X, puede ofrecer información del proceso de deformación, en el que la variación morfológica se da desde el nivel esferulítico hasta el macromolecular.

Influencia de la estructura del segmento uretánico en la cristalización del polioliol inducida por deformación

La microscopía de fuerzas atómicas se ha utilizado para el estudio comparativo de la evolución morfológica de dos PU sintetizados con el mismo polioliol cristalino y con el mismo extendedor de cadena (MDEA) pero con distinto diisocianato como parte de los segmentos uretánicos (Figura 6). El polioliol empleado es un poliéster altamente cristalino basado en ácido sebácico polimerizado con butanodiol, mostrado en la Figura 3a. Los segmentos uretánicos están formados por MDEA y diisocianato de isoforona (IPDI), que forman bloques vítreos amorfos ($T_{\text{vit}} > T_{\text{amb}}$) de IPDI-MDEA, o 1,6 hexametilen diisocianato (HDI) y MDEA que forman segmentos semiflexibles ($T_{\text{vit}} < T_{\text{amb}}$). En la Figura 6 se muestran imágenes de la morfología de los dos PU deformados hasta 600%. Se aprecia que el PU con segmentos IPDI-MDEA, amorfos y vítreos, no presenta una apreciable estructura lamelar-fibrilar en comparación con el PU con segmentos semiflexibles HDI-MDEA. Las unidades de IPDI-MDEA, con una alta barrera conformacional, como se esquematiza en la Figura 6 mediante modelos moleculares, no favorece la orientación lamelar en dirección de la carga.^[1] Evidencias de esta hipótesis también han sido obtenidas mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, como se comentará más adelante. En estudios llevados a cabo a distintas deformaciones, se ha observado que las lame-

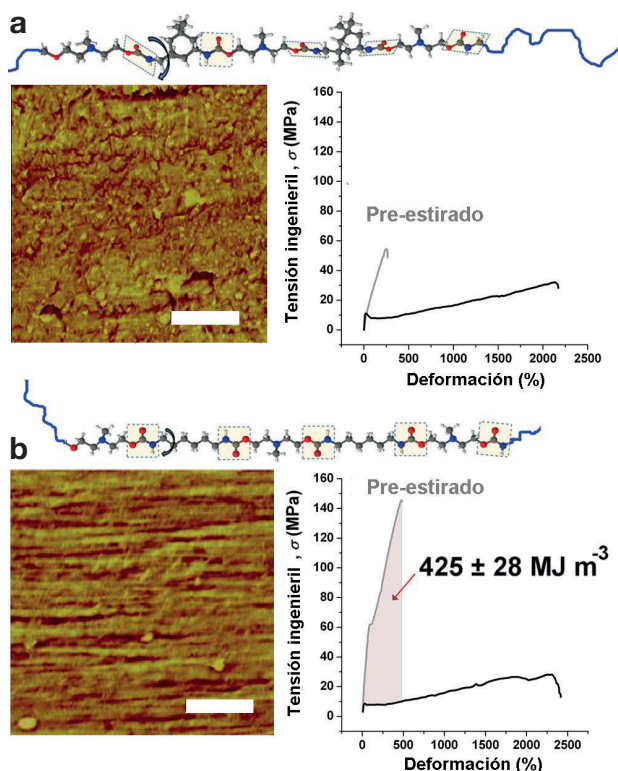


Figura 6. Morfología de PUs deformados a 600%. Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas (escalas de 200 nm), esquemas de las estructuras químicas los segmentos uretánicos y curvas de tensión-deformación antes y tras el pre-estirado de PUs con segmentos uretánicos de a) IPDI-MDEA y b) HDI-MDEA

las fibrilares de la Figura 6b disminuyen de diámetro al aumentar la deformación. Esta observación sugiere que las cadenas que constituyen las lamelas se disocian para orientarse en la dirección de la carga. La alta orientación lamelar y macromolecular, y la cristalización inducida por deformación del polioliol y de las unidades HDI-MDEA, son responsables de las diferencias en las propiedades mecánicas de los PU pre-estirados.^[1] El PU con HDI-MDEA evoluciona a un material de mayor módulo elástico (98 MPa) que el IPDI-MDEA (45 MPa), y mucho más resistente (147 frente a 45 MPa). Este hecho se atribuye a la mayor cohesividad y capacidad de transferencia de carga de las lamelas y cadenas orientadas del PU con HDI, lo cual da lugar a una tenacidad elevada de $425 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$.^[1]

Orientación de segmentos uretánicos rígidos

Los PU segmentados cuyos segmentos uretánicos son rígidos, con $T_{\text{amb}} < T_{\text{vit}} < T_{\text{fus}}$ y bien separados en fases respecto al polioliol o fase flexible, pueden caracterizarse mediante microscopía de fuerzas atómicas, ya que muestran una distinta respuesta mecánica a la punta oscilante y voladizo del microscopio. Debido a que su dimensión oscila entre 10-100 nm, pueden distinguirse en imágenes de fases de bajo rango (normalmente con barridos inferiores a $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), en las que se pueden distinguir los dominios uretánicos rígidos de la fase flexible.^[14,15,16]

La Figura 7 muestra las imágenes de fase de un PU con segmentos altamente cristalinos formados por HDI y BD, HDI-BD, y el polioli de alta cristalinidad, mostrado en la Figura 5. Mediante el análisis morfológico llevado a cabo *in-situ*, puede observarse que mientras las lamelas del material sin orientar se encuentran dispuestas al azar, cuando el material es sometido a una alta deformación, las lamelas se orientan preferentemente en dirección de la carga. Este resultado, en combinación con datos de difracción de ángulo abierto (WAXS),^[17] sugiere que las lamelas o dominios de este PU son de naturaleza *fibrilar*, es decir forman lamelas cuyas macromoléculas están orientadas paralelamente con el eje de las mismas, en contraposición a las lamelas o dominios *lamelares*, cuyas macromoléculas se orientan perpendicularmente al eje de la lamela.^[18] En la Figura 7 se ha incluido una representación esquemática del concepto de dominio fibrilar o lamelar. El estirado de materiales con dominios fibrilares conduce a una orientación más eficiente, ya que el torque macromolecular coincide con el torque proporcionado por el medio continuo.

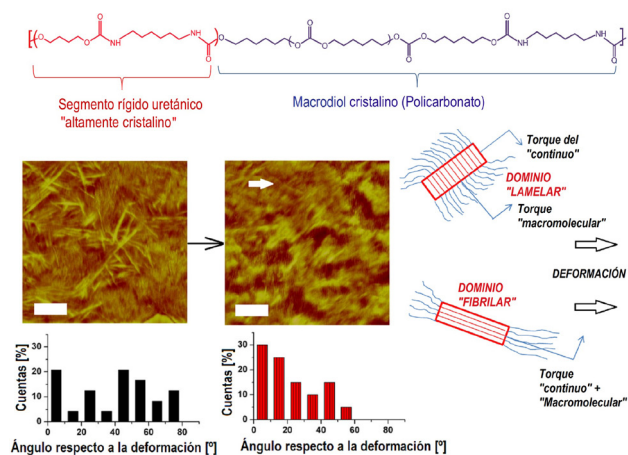


Figura 7. Estructura química del PU cristalino considerado en el estudio de la evolución de la nanoestructura. A la izquierda imagen de fases del material sin deformar y a la derecha imagen de fases del PU deformado. La escala corresponde a 200 nm. Debajo de cada imagen se muestra la distribución estadística de la orientación de los dominios respecto a la dirección de estirado. A la derecha de la figura se muestra un esquema de las dos posibilidades principales de formación de lamelas, "lamelares" (arriba) o "fibrilares" (abajo)

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La evolución morfológica inducida por la deformación provoca variaciones en el entorno químico de algunos grupos funcionales de las macromoléculas, y puede detectarse como desplazamiento de picos en la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Estas variaciones pueden deberse a distintas razones, tales como variación del grado de asociación por puentes de hidrógeno,^[19] variación de cristalinidad o a la variación del estado de tensión de un enlace sometido a un esfuerzo mecánico,^[20] entre otros.

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos mediante IR, del estudio *in-situ* de la morfología de dos PU con distintos segmentos uretánicos sometidos a distintos grados de deformación. En las Figuras 8a,b se muestran las estructuras de los segmentos uretánicos de estos

PU. En la Figura 8c se muestra la región del espectro de IR correspondiente a la vibración de tensión N-H, presente en el grupo uretano del segmento cuya estructura se muestra en la Figura 8a, al ser sometido a distintos grados de deformación. En la Figura 8d se muestra la misma región del espectro para el PU con la estructura uretánica mostrada en la Figura 8b y sometido a distintas deformaciones. La variación del espectro es más acusada para el PU con la estructura de la Figura 8a. Esta observación puede relacionarse con la mayor barrera conformacional de los segmentos mostrados en la Figura 8b, que disminuyen la probabilidad de cambios conformacionales que provoquen variaciones en el entorno químico de los grupos N-H (Figura 8e).

Otra diferencia observada entre los dos PU estudiados es la variación de la frecuencia de absorción de la banda multimodal flexión N-H + tensión N-C, y la banda C-H. Las Figuras 8f,g muestran la evolución de las frecuencias como consecuencia de los cambios conformacionales y morfológicos con la deformación, vinculados con los distintos grupos funcionales de las unidades uretánicas.^[11]

Otra posibilidad que ofrece la técnica IR aplicada al estudio de la estructura durante la deformación es la posibilidad de asignar funciones de orientación a grupos funcionales independientes, mediante el análisis dicroico de su absorción, y comprender los mecanismos de orientación y grado de participación de cada grupo funcional en la evolución morfológica.^[21,22]

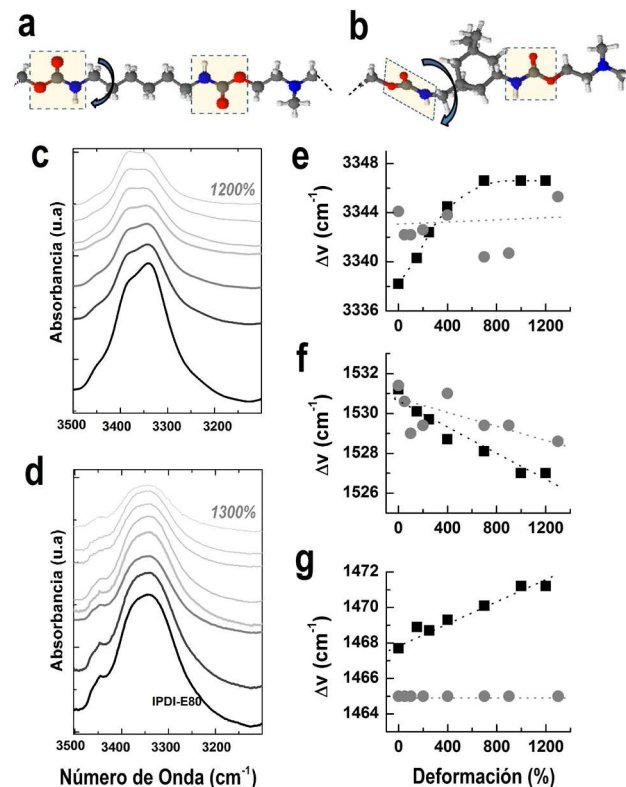


Figura 8. Evolución estructural de dos PU mediante IR. Estructura química de los segmentos ricos en uretano, a) PU con HDI y b) PU con IPDI. Región IR de tensión de N-H de c) PU con HDI y d) PU con IPDI. Variación de la frecuencia de absorción para los PU con HDI (cuadros) e IPDI (círculos) en las regiones de e) vibración N-H asociada, f) flexión N-H + tensión N-C y g) flexión C-H

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite estudiar la evolución morfológica asociada a la deformación irreversible (plástica) de ciertos polímeros como algunos PUs, sometidos a una deformación mecánica. Mediante el análisis de las variaciones en las transiciones térmicas como la vítrea, T_{vit} , o de fusión de estructuras cristalinas, T_{fus} , se obtiene información complementaria sobre los procesos asociados a la evolución morfológica durante la deformación de materiales poliméricos. La evolución de los termogramas con la deformación, depende tanto de la naturaleza de los bloques constituyentes, como de las distintas interacciones intermoleculares entre los bloques y macromoléculas constituyentes. Además de la estructura química de los bloques, la proporción de los mismos, condiciona la morfología inicial, lo cual se ve reflejado en el tipo de termograma y su evolución con la deformación. Este análisis mediante DSC se suele llevar a cabo con pequeñas muestras representativas sometidas a distintas deformaciones.

La Figura 9 muestra la evolución de los termogramas de cuatro PUs constituidos por bloques macromoleculares diferentes, sometidos a distintos grados de deformación uniaxial desde 0 hasta 700%. Los PUs estudiados presentan distinto grado de cristalinidad y asociación por puentes de hidrógeno. En la Figura 9a se muestra la evolución del termograma con la deformación de un PU formado por segmentos semicristalinos MDI-BD como fase uretánica y bloques de poliéster-*co*-policarbonato flexibles, cuya estructura se muestra en la Figura 4. La deformación no conduce a cambios morfológicos irreversibles notables, a excepción de un ligero aumento en la endoterma de fusión asociada con los cristales más imperfectos de MDI-BD, capaces de re-orientarse y re-ordenarse con la deformación. Los bloques del poliéster-*co*-policarbonato no sufren cristalización inducida por deformación, y tienden a recuperar su conformación de mayor volumen libre, debido a la movilidad de la fase flexible con una $T_{vit} < T_{amb}$. El PU analizado en la Figura 9b está compuesto por el mismo bloque uretánico que el caracterizado en la Figura 9a, y un bloque cristalino ($T_{fus} > T_{amb}$) de policarbonato (como el mostrado en las Figuras 5 y 7) responsable de la cristalización inducida por deformación, como se observa en el aumento de la endoterma en torno a 50 °C. De la misma manera, en el PU considerado en la Figura 9c, compuesto por bloques cristalinos de policarbonato y bloques uretánicos de HDI-BD altamente cristalinos, se observa un aumento de la endoterma correspondiente a la cristalización de los bloques de policarbonato con la deformación. La Figura 9d muestra la evolución de los termogramas de un poliuretano no convencional, con alta densidad de grupos uretano, compuesto por segmentos rígidos cristalinos basados en HDI-BD (como los mostrados en la Figura 7) y segmentos semiflexibles basados en HDI-MDEA (mostrados en las Figuras 3 y 6). Los segmentos semiflexibles HDI-MDEA tienen una alta densidad de uretano. Las unidades donoras (N-H) yceptoras (C=O) de puentes de hidrógeno se encuentran alrededor de 8 enlaces de distancia para este PU, mientras que en el

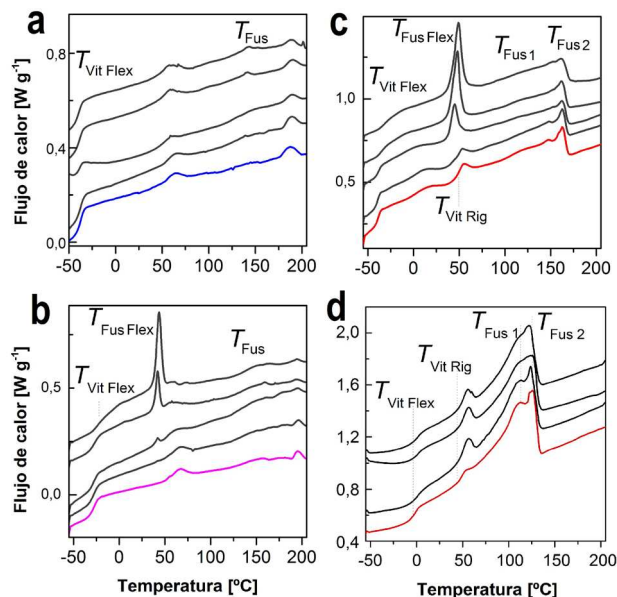


Figura 9. Evolución de los termogramas obtenidos mediante DSC de distintos PUs sometidos a deformaciones comprendidas en el rango de 0-700%. a) $-(\text{MDI-BD})_2\text{-MDI-(Poliéster-}co\text{-policarbonato)}_n-$, b) $-(\text{MDI-BD})_2\text{-MDI-(policarbonato)}_n-$, c) $-(\text{HDI-BD})_2\text{-HDI-(Policarbonato)}_n-$ y d) $-(\text{HDI-BD})_2\text{-(HDI-MDEA)}_n$. La deformación en cada gráfico aumenta de abajo hacia arriba

PU con bloques de policarbonato la distancia llega a ser del orden de ~ 140 enlaces (n° enlaces entre extremos de la unidad repetitiva \times masa molecular polioliol/masa unidad repetitiva). La elevada tendencia a la asociación por puentes de hidrógeno puede ser responsable parcial de la alta temperatura de transición vítrea de este PU, en comparación con el estudiado en la Figura 9c. Este PU, por ello, presenta una alta cohesividad, como se refleja en su alta energía de fusión ($60,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), en comparación con el PU considerado en la Figura 9c ($31,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), con menor densidad de grupos uretano. La deformación induce un pequeño cambio morfológico, reflejado en la transición de ~ 50 °C, relacionada con los segmentos amorfos de HDI, que probablemente, desarrollan un exceso entálpico con la deformación. Los cambios en este PU no son tan intensos como los de los PUs de las Figuras 9b y 9c. Esto puede atribuirse al mayor grado de inter-asociación por puentes de hidrógeno del PU de partida,^[2,10] que dificulta un proceso de cristalización inducida por deformación.

TRANSPARENCIA LÁSER

El estudio de la intensidad transmitida de una fuente láser monocromática, a través de una película de polímero sometido a una deformación, puede ayudar a comprender el grado de orientación macromolecular alcanzado para un material determinado. Comparando la intensidad de la luz transmitida por la muestra situada entre dos polarizadores paralelos, $\langle I_p \rangle$, con la intensidad transmitida cuando los polarizadores están cruzados, $\langle I_c \rangle$, es posible estimar el grado de anisotropía inducida en el proceso de deformación. En la Figura 10a se muestra un esquema del montaje de medida. En las Figuras 10b,c se recogen los resultados del análisis de transparencia láser (polarizadores

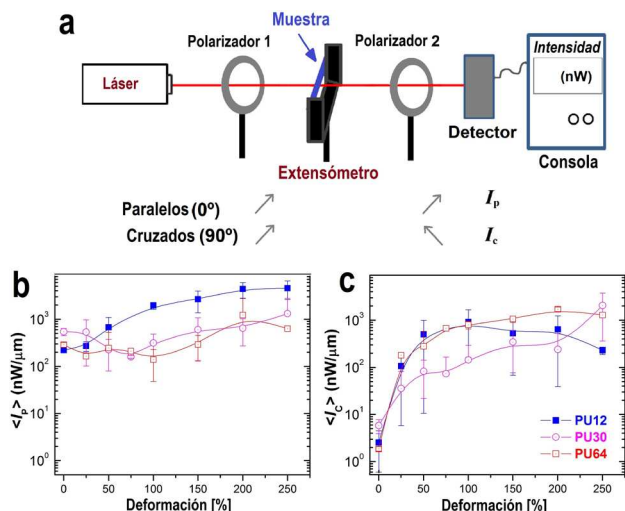


Figura 10. Evolución de la intensidad láser transmitida en función de la deformación de tres PUs con diferente contenido de unidades HDI-MDEA; PU12, PU30 y PU64 con 12, 30 y 64 % en masa, respectivamente. a) Esquema del montaje empleado en el estudio. Evolución de la intensidad de la luz láser transmitida con la deformación con polarizadores dispuestos b) paralelamente y c) cruzados

paralelos, Figura 10b; y polarizadores cruzados, Figura 10c) para tres PUs con distinta proporción de segmentos semiflexibles HDI-MDEA, como fase uretánica, y el polioli cristalino mostrado en la Figura 3. En todos los casos se observa un aumento de la transparencia tras la fluencia (25-35% de deformación). Este aumento puede estar relacionado con la fragmentación de dominios lamelares en unidades más pequeñas incapaces de dispersar la luz tan intensamente. El aumento de la transparencia e iridiscencia observado en la muestra con menor proporción de HDI-MDEA ya ha sido comentado en la Figura 3b. El incremento de la transparencia láser con la deformación es mucho más acusado cuando la muestra se analiza bajo polarizadores cruzados, donde el aumento de intensidad transmitida con la deformación es del orden de dos órdenes de magnitud superior. Este aumento puede atribuirse a la evolución de la morfología hacia una estructura lamelar y macromolecular de tipo “gradilla” semejante a la mostrada en la Figura 6b, donde tanto las lamelas como las macromoléculas orientadas son capaces de dispersar la luz en planos distintos al de polarización de la luz, aumentando considerablemente la intensidad de luz detectada por el fotómetro. Estos resultados sugieren que mientras la transparencia está gobernada por el tamaño de las entidades dispersoras de luz, y aumenta ligeramente con la deformación, la birrefringencia provocada por la anisotropía tiene una fuerte dependencia de la deformación.

DISPERSIÓN DE RAYOS-X

Desde las pioneras investigaciones de Bonart^[23] varios autores han estudiado diferentes sistemas de PU mediante dispersión de Rayos-X de bajo ángulo (SAXS) y alto ángulo (WAXS). Bonart comparó mediante dispersión de

Rayos-X la morfología de dos PUs basados en MDI sintetizados con etilendiamina (ED) o hidracina, como extendedores de cadena. Observó diferencias en el espaciado interplanar, $\langle d \rangle$, asociándolo a distancias entre dominios rígidos. También observó patrones bidimensionales de dispersión anisotrópicos tras el estiramiento, lo cual se atribuye a la orientación macromolecular en dirección de la deformación. Más recientemente Yeh y col.^[18] han estudiado la morfología de un poli(uretano)urea, basado en MDI y ED, mediante SAXS y WAXS de radiación sincrotrón, concluyendo que los dominios rígidos MDI-ED, forman lamelas largas (o *dominios lamelares* según los esquemas de la Figura 7) con el eje de la lamela perpendicular a la orientación macromolecular. Estos autores también destacan que los sistemas formados con segmentos rígidos con mayor grado de polimerización, podrían formar dominios rígidos fibrilares con lamelas dispuestas paralelamente a la orientación macromolecular.

Walezko y col.,^[24] utilizando WAXS y SAXS, han estudiado la evolución morfológica de distintos PUs con segmentos rígidos basados en HDI-BD. La Figura 11 muestra esquematizado un ejemplo de un experimento de dispersión de rayos-X de un PU con polioli cristalino,^[13] en el que la deformación vertical desarrolla preferentemente dispersión ecuatorial en ángulos altos y meridional en ángulos bajos. Esta relación de patrones es común en polímeros semicristalinos orientados, tales como el polietileno,^[25,26] fibras de polipropileno,^[27] poliésteres,^[28] poli(fluoruro de vinilideno),^[29] copolímeros de poliamida-tetrametilen éter,^[30] poliuretanos^[13] y poliureas^[18] con fases cristalizables, o incluso biopolímeros como las sedas.^[31,32] La terminología de dispersión “ecuatorial” o “meridional” toma como referencia casos en los que la deformación es vertical. Por ello, en algunos montajes experimentales en los que la deformación es horizontal, se sigue empleando el término “dispersión ecuatorial” cuando la dispersión se acumula en el eje vertical. De esta manera dispersión ecuatorial o meridional son aquellas que se concentran en ángulos de 90° o 0°, respectivamente, respecto a la dirección de deformación. En el ejemplo esquematizado en la Figura 11, se observa que el PU considerado (de estructura similar a la mostrada en la Figura 3a), desarrolla a altas deformaciones dispersión predominantemente ecuatorial en ángulos altos y meridional en ángulos bajos. La dispersión ecuatorial en ángulos altos se relaciona con la orientación macromolecular en la dirección de la cizalla, mientras que la dispersión meridional a ángulos bajos se atribuye a la dispersión generada por los dominios cristalinos de las lamelas orientadas y fracturadas, tal y como se esquematiza en el círculo aclaratorio de la Figura 11. Aunque en la Figura 11 se muestra la situación generalizada (dispersión ecuatorial a ángulos altos y meridional en ángulos bajos), no es la única posible. De hecho en la misma Figura 11 se puede apreciar que también existe dispersión meridional en ángulos azimutales bajos. Este tipo de dispersión se puede relacionar con la generada por las *lamelas largas* o *dominios lamelares* (indicadas con “c” y “d”), que se encuentran orientadas por el torque proporcionado por la cizalla del medio continuo o fase flexible. Especialmen-

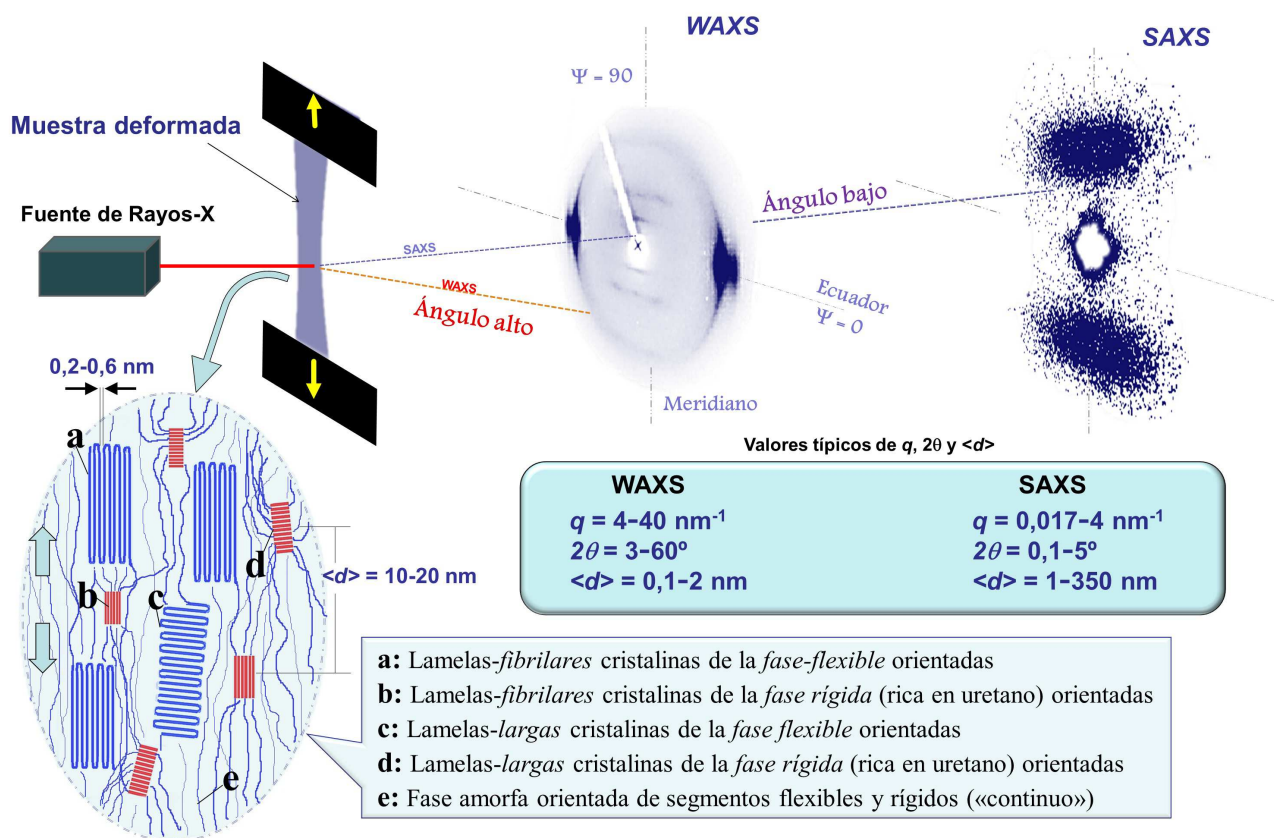


Figura 11. Esquema representativo de un ensayo de dispersión de rayos-X y detección de la dispersión a ángulos altos y bajos. Se indican las posibles morfologías de las entidades dispersoras más usuales encontrados en sistemas poliméricos tales como los PUs semicristalinos, así como el rango de estudio de las técnicas de análisis de ángulo alto (WAXS) y ángulo bajo (SAXS)

te a bajas deformaciones, también existen casos en los que el patrón de difracción a ángulos bajos puede no ser meridional, como en los casos de formación de lamelas fracturadas dispuestas escalonadamente o inclinadas respecto a la dirección de deformación, las cuales generalmente generan dispersión concentrada en cuatro puntos a ángulos inferiores a 90° .^[18]

En la Figura 12 se muestra la evolución con la deformación del patrón de difracción obtenido en la línea de difracción no cristalina (BL11-NCD) del Síncrotrón ALBA. La serie de difractogramas corresponde a la dispersión a ángulos bajos (SAXS) de un PU con alta densidad de puentes de hidrógeno, con una estructura $[\text{HDI-BD}]_1\text{-(HDI-MDEA)}_3$, deformado por encima de su punto de fluencia ($\sim 50\%$). Se aprecia claramente la evolución de patrón desde un anillo (disposición isotrópica de las lamelas), hasta un patrón de 4 puntos típico de lamelas fracturadas y dispuestas escalonadamente. A partir de la fluencia, en el rango de deformaciones estudiado, disminuye la intensidad en la dirección de la deformación como consecuencia de la orientación de la población de lamelas, y cuya orientación proporciona este tipo de dispersión en el caso isotrópico (no deformado). La Figura 12 también muestra la curva tensión-deformación del PU considerado, y a ambos lados una sección del patrón de difracción a ángulos abiertos de la muestra sin deformar

(izquierda) y deformado (derecha). Se observa que tras la deformación hasta el 100% la intensidad de la dispersión se hace más notorio en regiones meridionales (perpendiculares a la deformación, en este caso horizontal). Esto indica una orientación macromolecular parcial en la dirección de cizalla.

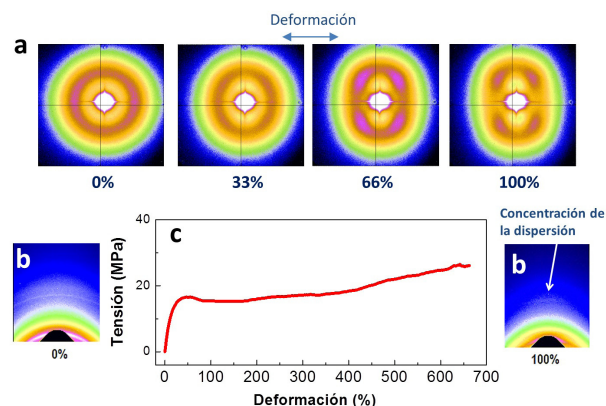


Figura 12. Evolución del patrón de difracción de rayos X con la deformación de un PU con alta densidad de puentes de hidrógeno. *a)* Patrón de difracción de bajo ángulo hasta deformaciones superiores al 100%. *b)* Patrón de difracción de ángulo alto del poliuretano sin deformar y deformado hasta 100%. *c)* Curva tensión-deformación del poliuretano considerado. (La deformación es horizontal)

CONCLUSIONES

La evolución de la morfología con la deformación de polímeros semicristalinos como algunos poliuretanos, puede ser monitorizada mediante distintas técnicas experimentales. Cada técnica ofrece información morfológica en un rango de escala dimensional, por lo que el empleo combinado de varias técnicas complementa la información obtenida ampliando la perspectiva de los procesos macromoleculares y supramoleculares que intervienen en los procesos de deformación. La naturaleza de los bloques macromoleculares que forman los polímeros, determina notablemente la evolución de los parámetros asociados a la morfología observados en cada técnica experimental. Esto puede ser debido a la diferencia entre las morfologías de partida o a las diferencias de los procesos de deformación como consecuencia de la distinta estructura química de los constituyentes macromoleculares.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13 y al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (MAT2013-4376R) por su financiación. También agradecen a la unidad SGIker "Macroconducta-Mesoestructura Nanotecnología" de la UPV/EHU por su apoyo técnico, así como a la doctora Raquel Fernández por su ayuda con los experimentos de transparencia láser y al personal de la Línea de Difracción No Cristalina (BL11-NCD) del Sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Fernández-d'Arlas, J. Ramos, A. Saralegi, M. Corcuera, I. Mondragon, A. Eceiza. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3436-3443.
- [2] B. Fernández-d'Arlas, I. González, A. Eceiza. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **2015**, *35*, 39-48.
- [3] J. Pérez-Rigueiro, M. Elices, J. Antón, G. Guinea. *Anales de Mecánica de la Fractura* **2003**, *20*, 421-425.
- [4] T. Blackledge, C. Hayashi. *Journal of Experimental Biology* **2006**, *209*, 3131-3140.
- [5] A. Simmons, C. Michael, L. Jelinski. *Science* **1996**, *271*, 84-87.
- [6] M. Elices, G. Guinea, G. Plaza, C. Karatzas, C. Riekkel, F. Agulló-Rueda, R. Daza, J. Pérez-Rigueiro. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1166-1176.
- [7] S. Keten, Z. Xu, B. Ihle, M. J. Buehler. *Nature Mat.* **2010**, *9*, 359-367.
- [8] A. Lazaris, S. Arcidiacono, Y. Huang, J. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E. Welsh, J. Soares, C. Karatzas. *Science* **2002**, *447*, 472-476.
- [9] T. Scheibel. *Microb Cell Fact.* **2004**, *3*, 14-24.
- [10] B. Fernández-d'Arlas, A. Eceiza. *Diseño de nuevos poliuretanos inspirados por la estructura macromolecular de la seda de araña*. Congreso internacional de metalurgia y materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA, Santa Fe, Argentina (21-14 Octubre, 2014).
- [11] S. Gogolewsky. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, *267*, 757-785.
- [12] A. Eceiza, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, C. Marieta, M. Corcuera, and I. Mondragon. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 3051-3059.
- [13] B. Fernández-d'Arlas, R. Fernández, J. Runt, A. Eceiza. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *132*, 41281-10.
- [14] J. T. Garret, C. A. Siedlecki, J. Runt. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7066-7070.
- [15] E. M. Christenson, J. M. Anderson, A. Hiltner, E. Baer. *Polymer* **2005**, *46*, 11744-11754.
- [16] P. Schön, K. Bagdi, K. Molnár, P. Markus, B. Pukánszky, G. J. Vancso. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 692-698.
- [17] B. Fernández-d'Arlas, M. Corcuera, J. Runt, A. Eceiza. *Polym. Inter.* **2014**, *63*, 1278-1287.
- [18] F. Yeh, B. Hsiao, B. Sauer, S. Michel, H. Siesler. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1940-1954.
- [19] V. Melning, M. Apostu, V. Tura, C. Ciobanu. *J. Membr. Sci.* **2005**, *267*, 58-67.
- [20] P. Papadopoulos, J. Sölter, F. Kremer. *Eur. Phys. J. E* **2007**, *24*, 193-199.
- [21] S. Lin, K. Hwang, S. Tsay, S. Cooper. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 128-140.
- [22] F. Carrasquero. *Rev. Iber. Polím.* **2003**, *4*, 48-64.
- [23] R. Bonart. *J. Macromol. Sci. B Physics* **1968**, *2*, 115-138.
- [24] R. Walezko, L. Korley, P. Pate, E. Thomas, P. Hammond. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2041-2053.
- [25] A. Romo-Uribe, A. Manzur A, R. Olayo. *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 1351-1359.
- [26] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, H. Enderle, D. Lilge, S. Roth, R. Gehrke, Z. Wu, Z. Li, Y. Men. *Polymer* **2009**, *50*, 4101-4111.
- [27] J. Lipp, M. Shuster, G. Feldman, Y. Cohen. *Macromolecules* **2008**, *41*, 136-140.
- [28] H. Koener, J. Kelley, R. Vaia. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4709-4716.
- [29] H. Guo, Y. Zhang, F. Xue, Z. Cai, Y. Shang, J. Li, Y. Chen, Z. Wu, S. Jiang. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 1597-1606.
- [30] T. Kamal, S. Park, M. Choi, Y. Chan, W. Chuang, U. Jeng. *Polymer* **2012**, *53*, 3360-3367.
- [31] Z. Yang, D. Grubb, L. Jelinski. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8254-8261.
- [32] C. Riekkel, F. Vollrath. *Inter. J. Biol. Macromol.* **2001**, *29*, 203-210.