

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Síntesis y caracterización de poliuretanos derivados de la glucosa para aplicaciones como recubrimientos sostenibles

MEMORIA

Autor: Mònica Garcia Mestre
Director: Sebastián Muñoz Guerra
Convocatòria: Septiembre 2017



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resumen

En este proyecto se han sintetizado poliuretanos segmentados de 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno empleando como segmento “flexible” un poliéster bicíclico derivado de la glucosa y se ha puesto de manifiesto el efecto crítico de la humedad sobre la composición y el peso molecular de los polímeros que se obtienen.

La caracterización de los compuestos se realizó mediante los siguientes métodos: resonancia magnética nuclear para la determinación de la composición y la microestructura, cromatografía de permeabilidad en gel para la estimación del peso molecular, calorimetría diferencial de barrido con el fin de conocer el comportamiento térmico incluyendo la temperatura de transición vítrea, y análisis termogravimétrico para la evaluación de la estabilidad térmica y determinación de las temperaturas de descomposición.

Los nuevos poliuretanos sintetizados son más sostenibles y presentan estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea y biodegradabilidad superiores a los poliuretanos segmentados derivados de la policaprolactona. Estudios subsiguientes complementarios habrán de ratificar el potencial de estos poliuretanos como posibles alternativas a los poliuretanos convencionales empleados en la actualidad.

Sumario

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| SUMARIO | 3 |
| ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS | 5 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 7 |
| 1.1. Fundamento teórico | 9 |
| 1.1.1. Poliuretanos de dos componentes (no segmentados) | 10 |
| 1.1.2. Poliuretanos segmentados | 10 |
| 1.1.2.1. Reactivos para la producción de poliuretanos segmentados. | 11 |
| 1.1.2.2. Morfología de los poliuretanos termoplásticos segmentados | 13 |
| 1.1.3. Poliuretanos sostenibles a partir de carbohidratos | 14 |
| 1.2. Objetivos del proyecto | 16 |
| 1.3. Alcance del proyecto | 17 |
| 2. MATERIALES Y MÉTODOS | 18 |
| 2.1. Materiales | 18 |
| 2.2. Síntesis del monómero | 18 |
| 2.3. Síntesis del telequérico OH-(GlucSucc) _n -OH | 20 |
| 2.4. Síntesis de poliuretanos | 21 |
| 2.4.1. Síntesis de poliuretanos P(CL-BDHDl) | 21 |
| 2.4.2. Síntesis de poliuretanos P(GlucSucc-BDHDl) | 21 |
| 2.5. Métodos de caracterización | 23 |
| 2.5.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) | 23 |
| 2.5.2. Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC) | 23 |
| 2.5.3. Termogravimetría (TGA) | 23 |
| 2.5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 23 |
| 2.5.5. Estudio de degradación hidrolítica y enzimática | 23 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 25 |
| 3.1. Síntesis y caracterización | 25 |
| 3.1.1. Síntesis del monómero | 25 |
| 3.1.2. Síntesis del telequérico OH-(GlucSucc) _n -OH | 29 |
| 3.1.3. Síntesis de los poliuretanos | 33 |
| 3.1.3.1. Síntesis de poliuretano P(CL-BDHDl) usado como referencia | 33 |
| 3.1.3.2. Síntesis de poliuretanos P(GlucSucc-BDHDl) | 34 |
| 3.2. Evaluación de las propiedades térmicas de los poliuretanos sintetizados | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. Estudio de la degradabilidad de los poliuretanos sintetizados | 39 |
| 4. IMPACTO AMBIENTAL | 43 |
| 5. EVALUACIÓN ECONÓMICA | 44 |
| 5.1. Costes de personal..... | 44 |
| 5.2. Costes de los equipos | 44 |
| 5.3. Costes de los reactivos y del material | 45 |
| 5.4. Coste total del proyecto | 46 |
| 6. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO | 47 |
| CONCLUSIONES | 48 |
| AGRADECIMIENTOS | 49 |
| BIBLIOGRAFÍA | 50 |

Abreviaturas y acrónimos

BD: 1,4-butanodiol

CL: caprolactona

UCR: unidad constitucional repetitiva

\mathcal{D} : dispersidad molecular

DBTO: óxido de dibutilestaño

ΔH_c : entalpía de cristalización

ΔH_m : entalpía de fusión

DMF: *N,N*-dimetil formamida

DMS: succinato de dimetilo

DMSO: dimetil sulfóxido

DSC: calorimetría diferencial de barrido

Glux: diol gludioxol

GPC: cromatografía de permeabilidad en gel

HDI: diisocianato de hexametileno

M_n : peso molecular promedio en número

M_w : peso molecular promedio en peso

OH-(GluxSucc)_n-OH: polisuccinato de gludioxol telequérico dihidroxilado

PCL: policaprolactona

P(GluxSucc-BDHDl): poliuretano segmentado sintetizado a partir de polisuccinato de gludioxol telequérico, 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno

P(PCL-BDHDl): poliuretano segmentado sintetizado a partir de policaprolactona telequérica, 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno

PUR: poliuretano

RMN: resonancia magnética nuclear

SA: Sigma-Aldrich

$^{max}T_d$: temperatura de máxima velocidad de descomposición térmica

$^{\circ}T_d$: temperatura a la cual se pierde el 5% del peso inicial del polímero por calentamiento

T_c : temperatura de cristalización

T_g : temperatura de transición vítrea

T_m : temperatura de fusión

TGA: análisis termogravimétrico

THF: tetrahidrofurano

W_{res} : porcentaje de peso remanente después de calentar a 600 °C

1. Introducción

Después de la Segunda Guerra Mundial, el gran desarrollo de los plásticos ha contribuido en gran medida a que su aplicación y su uso hayan ido creciendo, mejorando así, el nivel de vida de las personas.

En 1937, Otto Bayer sintetizó por primera vez los plásticos de poliuretano, obtenidos por reacción de diisocianato de hexametileno con 1,4-butanodiol [1]. El término *poliuretano* viene dado a una familia de polímeros sintéticos que contienen el grupo uretano en su unidad constitucional repetitiva. En los años 40, se desarrolló, se industrializó y se empezaron a comercializar materias primas para fabricar espumas flexibles y elastómeros de poliuretano.

Actualmente su uso abarca una amplia variedad de aplicaciones, tales como en la industria automovilística, en la industria eléctrica y electrónica, en fibras para la industria textil, en sellantes y recubrimientos, en espumas rígidas para sistemas de aislamiento térmico para refrigeradores, en equipos deportivos, en aplicaciones de ingeniería, en materiales biocompatibles en ingeniería médica, etc [2]. Dicha diversidad de aplicaciones se origina a partir de la composición química de los poliuretanos, seleccionando materias primas y condiciones de procesamiento adecuadas. La Figura 1.1 clasifica la producción de poliuretanos según su aplicación.

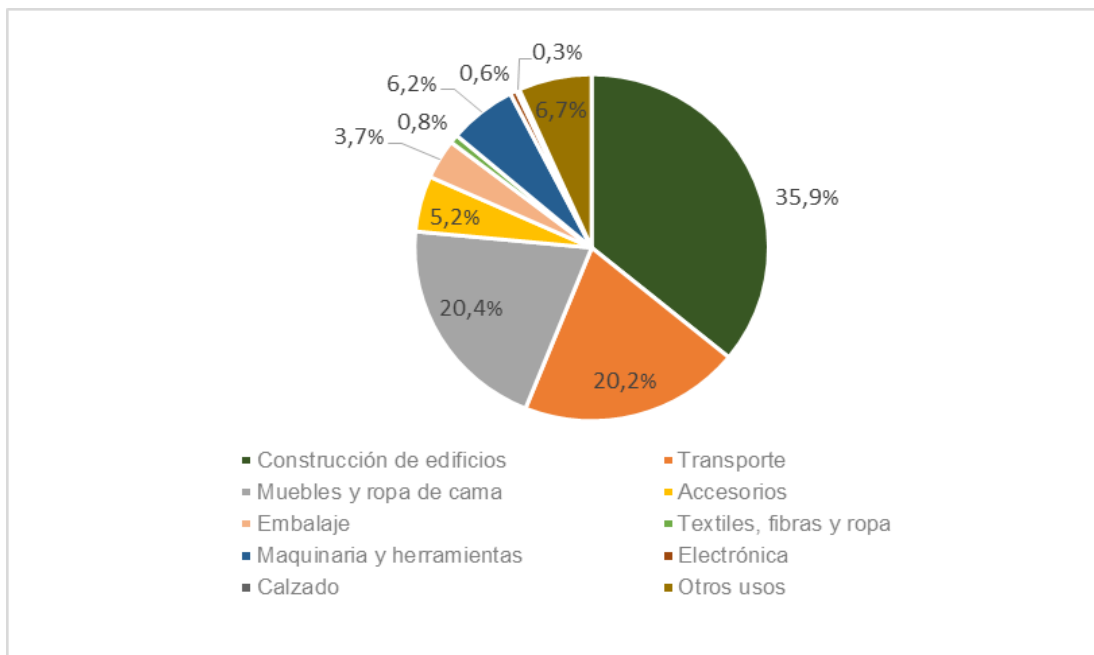


Figura 1.1. Producción de poliuretanos en Estados Unidos según su aplicación. Fuente: The Socio-Economic Impact of Polyurethanes in USA (Febrero 2014), American Chemistry Council.

Los poliuretanos ofrecen generalmente propiedades de rendimiento ventajosas y facilidad de procesamiento, buena resistencia al agua, a las condiciones atmosféricas, a aceites, grasas y a disolventes orgánicos [3]. Todo lo que los hace aplicables en numerosos campos de la tecnología y en la vida cotidiana, citados anteriormente.

La gran mayoría de los poliuretanos producidos hoy en día utilizan recursos petrolíferos como materias primas y no son generalmente biodegradables. Además, no se ha logrado desarrollar un eficiente proceso de reciclaje químico del poliuretano convencional. La estimación de las reservas mundiales de petróleo es de 1642 trillones de barriles. Lo que significa que siguiendo con el mismo consumo actual total, se dispone de 50 años de petróleo [4]. Esto conlleva la subida de precios del crudo que ha generado un debate sobre los beneficios que el aumento del uso de materias primas renovables podría aportar a la producción de plásticos. Por lo tanto, urge la necesidad de desarrollar nuevos materiales poliméricos sintéticos utilizando recursos renovables.

Para desarrollar un poliuretano sostenible, debe llevarse a cabo un diseño de síntesis adecuado considerando los materiales de partida, el proceso de producción, el reciclaje y la gestión de residuos, y el efecto del polímero en el medio ambiente. La producción de poliuretanos reciclables y biodegradables basados en recursos renovables pueden ser la mejor manera de cumplir con todos estos requisitos.

Debido a su abundancia, fácil obtención de la naturaleza y bajo costo, los carbohidratos representan una fuente interesante para la producción de productos basados en recursos renovables. Los carbohidratos son compuestos de carbono que contienen un elevado número de grupos hidroxilo, por lo tanto, son reactivos potenciales en la preparación de poliuretanos. Pueden dividirse en tres categorías:

- a) monosacáridos: glucosa, galactosa, xilosa, fructosa, etc.
- b) oligosacáridos: combinación de dos a diez monosacáridos, tales como sacarosa, lactosa o maltosa.
- c) polisacáridos: cadenas largas de unidades monosacárido, tales como celulosa o almidón.

Los monosacáridos de bajo coste, tales como glucosa, fructosa, galactosa, manosa, etc., (Figura 1.2) son accesibles a escala industrial. A pesar de la alta proporción de estos materiales en la biomasa total disponible, la cantidad utilizada para la síntesis de polímeros es muy reducida.

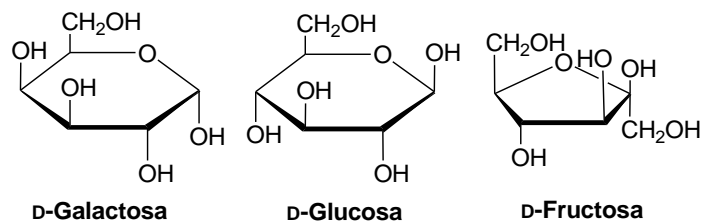


Figura 1.2. Monosacáridos de interés comercial.

1.1 Fundamento teórico

Los poliuretanos se caracterizan por contener en su unidad repetitiva el grupo uretano (Figura 1.3).

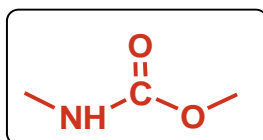


Figura 1.3. Estructura química del grupo uretano.

Estos polímeros se obtienen por reacción de policondensación entre un diol o polirol y un diisocianato. Además, el diol o polirol y el diisocianato pueden reaccionar con extensores de cadena de tipo dioles o polioles y diaminas o aminas de bajo peso molecular. Debido a la alta reactividad del grupo isocianato, paralelamente a la reacción de policondensación entre el diisocianato y el alcohol para formar el poliuretano pueden suceder otras reacciones secundarias (Figura 1.4).

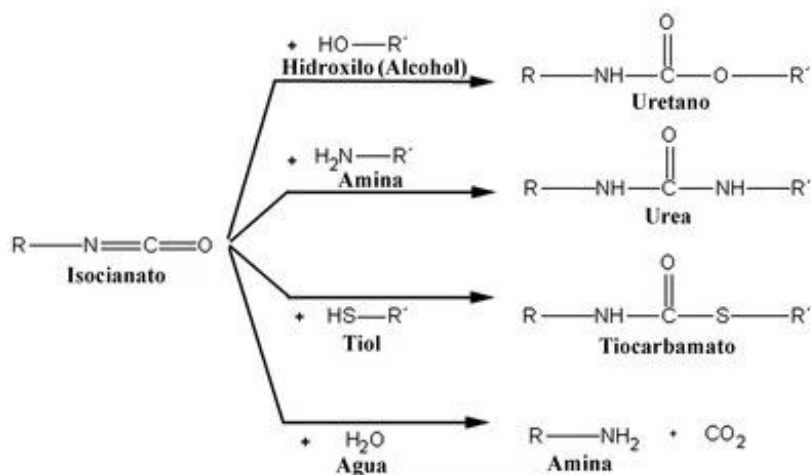


Figura 1.4. Reacciones de adición nucleofílica al grupo isocianato.

En la síntesis de poliuretanos termoplásticos elastómeros es necesario eliminar la humedad del sistema ya que produce aminas que son más reactivas que los alcoholes, por lo que compiten con el diol para formar ureas.

Dependiendo de su estructura primaria, los poliuretanos se pueden clasificar en no segmentados, segmentados, reticulados e iónicos [5]. En este proyecto solo se sintetizarán poliuretanos lineales segmentados.

1.1.1 Poliuretanos de dos componentes (no segmentados)

Los poliuretanos homogéneos (no segmentados) preparados a partir de un diisocianato y un diol corto, normalmente son semicristalinos. Por ejemplo, el 4,6-PUR preparado a partir de 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno muestran habitualmente un alto grado de cristalinidad con puentes de hidrógeno entre los grupos $-NH-$ y $-CO-$, lo que da como resultado dureza y resistencia elevadas y baja solubilidad. En el otro extremo de la familia encontramos los poliuretanos no segmentados elastoméricos que se obtienen por reacción de poliésteres o poliéteres OH-difuncionales de cadena larga no ramificada, con cantidades estequiométricas de diisocianatos (Figura 1.5). Estos poliuretanos contienen sólo alrededor de 4 a 6% de grupos uretano, y como resultado, su dureza y resistencia son comparativamente bajas [5].

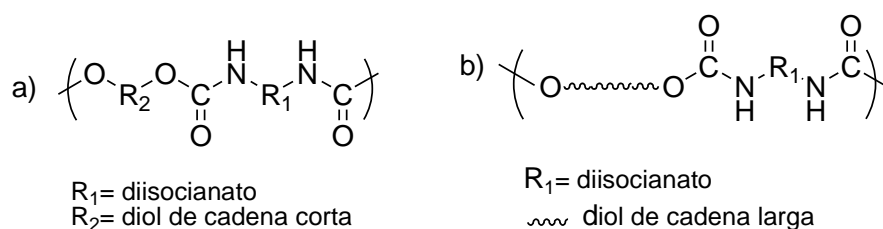


Figura 1.5. Estructura química de poliuretanos homogéneos (no segmentados): a) rígido y b) elastomérico.

1.1.2 Poliuretanos segmentados

Los poliuretanos termoplásticos elastoméricos con estructura segmentada son polímeros de cadena lineal constituidos por un bloque rígido (*“hard segment”*) y un bloque flexible (*“soft segment”*) que se obtienen por reacción de tres componentes:

- a) Diisocianato alifático o aromático
- b) Diol de bajo peso molecular, conocido como extensor de cadena
- c) Macrodiol de tipo poliéster que contiene grupos hidroxilos terminales

El diol de alto peso molecular constituye el segmento flexible del poliuretano, mientras que el diisocianato y el extensor de cadena forman el segmento rígido.

1.1.2.1 Reactivos para la producción de poliuretanos segmentados

a) Diisocianato

Los diisocianatos son compuestos con dos grupos isocianato $-N=C=O$. El diisocianato es uno de los componentes del segmento rígido en el poliuretano segmentado. La estructura química del mismo tiene gran influencia en las propiedades del poliuretano termoplástico final, de tal manera que le proporciona rigidez, elevados puntos de fusión, y cristalinidad [6]. Los diisocianatos no son accesibles del medio natural por lo que tienen que ser sintetizados completamente a partir de productos petroquímicos.

Para la síntesis de poliuretanos termoplásticos se utilizan diisocianatos debido al carácter electrofílico del carbono en el grupo isocianato que permite la adición de compuestos nucleofílicos. Se pueden usar diisocianatos alifáticos o aromáticos, siendo estos últimos los más reactivos y más baratos. Los isocianatos de tipo alifático se usan cuando se requieren productos de propiedades determinadas, como por ejemplo, estabilidad mejorada frente a la luz. Los diisocianatos más relevantes a nivel industrial son: el diisocianato de hexametileno (HDI) y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) (Figura 1.6) [7].

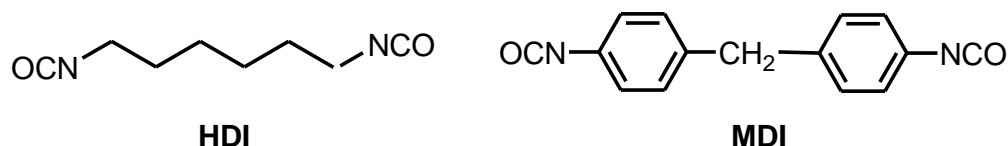


Figura 1.6. Estructura química del diisocianato de hexametileno y del diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

b) Extensor de cadena

El extensor de cadena es un diol de bajo peso molecular, cuya función es alargar las cadenas de prepolímero durante la síntesis del poliuretano.

Los poliuretanos que carecen de estructura segmentada se obtienen por reacción de

diisocianatos con dioles de longitud corta y bajo peso molecular. Adicionalmente, estos dioles se usan como extensores de cadena para prepolímeros en la producción de elastómeros segmentados de poliuretano. Los extensores de cadena más utilizados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos son: el etilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol (Figura 1.7) [5].

La elección del extensor de cadena determina la flexión y resistencia química del polímero.

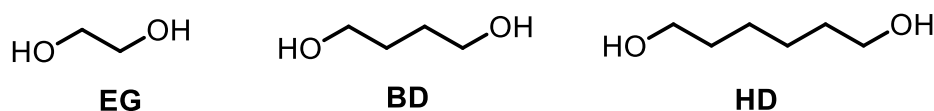


Figura 1.7. Estructuras químicas de dioles típicos usados como extensores de cadena.

c) Macrodiol

Los macrodioles o polioles utilizados en la elaboración de poliuretanos termoplásticos son moléculas de tamaño relativamente grande de peso molecular comprendido entre 500 y 8000 g/mol [8].

Comúnmente en la síntesis de poliuretanos convencionales se utilizan macrodioles de tipo poliéter y de tipo poliéster. Los macrodioles tipo poliéster con grupos hidroxilo terminales, usados en la elaboración de poliuretanos, se obtienen por reacción de policondensación entre dialcoholes y ácidos dicarboxílicos (Figura 1.8). Normalmente son sintetizados a partir de ácido adípico y un exceso de glicol como el etilenglicol, 1,4-butanodiol ó 1,6-hexandiol, entre otros.

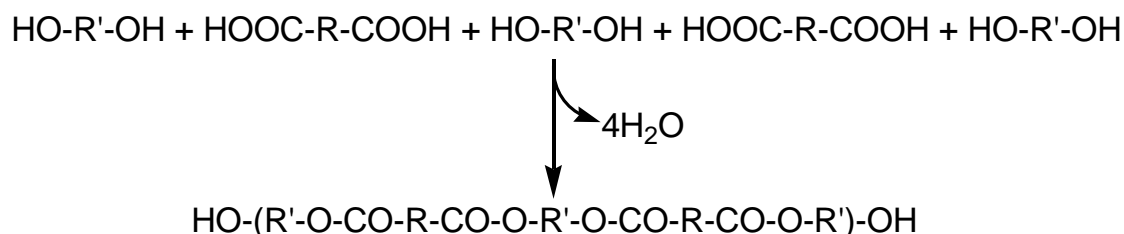


Figura 1.8. Obtención de un macrodiol por reacción de policondensación entre un diol y un ácido dicarboxílico con exceso del primero.

Se pueden utilizar otro tipo de macrodioles con un mayor coste de producción, como la policaprolactona, o los de tipo policarbonatodiol con el fin de obtener poliuretanos con mejores prestaciones.

1.1.2.2 Morfología de los poliuretanos termoplásticos segmentados

Desde el punto de vista de la física de polímeros, los poliuretanos segmentados constituyen una nueva clase de productos elastoméricos que se caracterizan por una constitución heterogénea de la cadena primaria dividida en segmentos flexibles "*soft segment*" y segmentos rígidos "*hard segment*" que da lugar a una estructura terciaria con separación de fases.

La estructura primaria (Figura 1.9) del poliuretano define su naturaleza química, peso molecular y distribución de los segmentos flexibles y rígidos a lo largo de la cadena del polímero, y determina en gran medida tanto la estructura secundaria como la disposición tridimensional de las cadenas en la estructura terciaria [9].

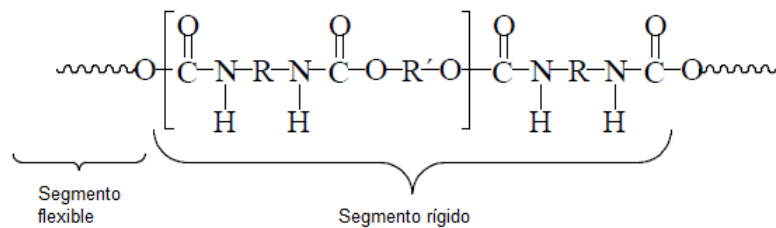


Figura 1.9. Estructura primaria de un poliuretano segmentado.

La estructura secundaria (Figura 1.10) del poliuretano se debe en gran parte a la formación de los puentes de hidrógeno entre cadenas próximas del dominio constituido por el "*hard segment*".

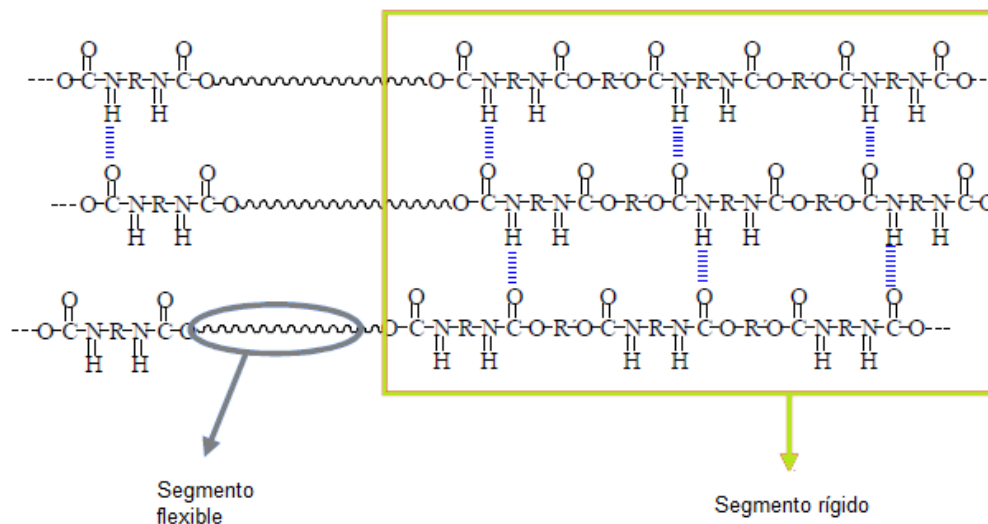


Figura 1.10. Estructura secundaria de un poliuretano segmentado.

Los enlaces de hidrógeno tienen lugar dentro del bloque rígido entre el carbonilo $-C=O$ y el amino $-NH$ de los grupos uretanos pertenecientes a cadenas vecinas. Los “*soft segments*”, que están formados a partir de polidíoles de alto peso molecular, son móviles y están normalmente presentes en conformación más o menos ordenada, mientras que los “*hard segments*”, que se forman a partir del diisocianato y los extensores de cadena, son rígidos y están inmovilizados mediante enlaces de hidrógeno [9].

En la estructura terciaria (Figura 1.11), se contempla como el “*hard segment*” de una cadena tiende a asociarse mediante puentes de hidrógeno con cadenas vecinas de segmento rígido, mientras que el segmento flexible se enmaraña entre sí, dando lugar a una estructura terciaria bifásica, esto significa, una morfología de microdominios de segmento flexible y microdominios de segmento rígido [10].

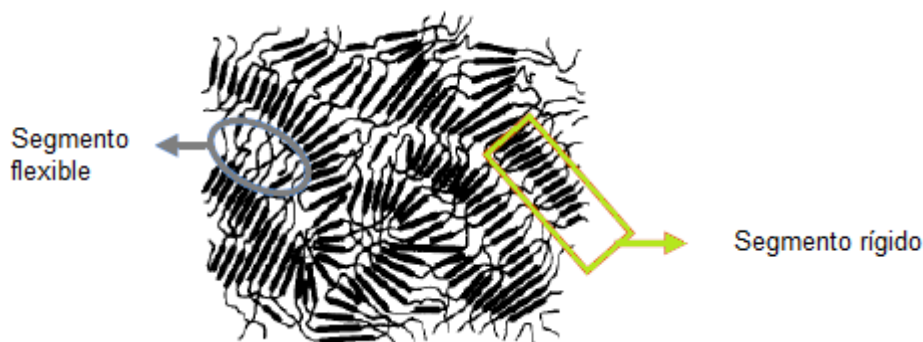


Figura 1.11. Estructura terciaria del poliuretano segmentado.

En la estructura del poliuretano, los segmentos flexibles, le aportan una alta deformabilidad, mientras que los segmentos rígidos le aportan rigidez y un elevado punto de fusión, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción [11]. Estas propiedades son debidas a que después de la deformación mecánica, una porción de los segmentos flexibles quedan enrollados entre sí y desordenados, y los segmentos duros se alinean en la misma dirección de la tensión.

1.1.3 Poliuretanos sostenibles a partir de carbohidratos

Actualmente existe un interés creciente por los productos químicos derivados de recursos renovables como una alternativa a los monómeros basados en petróleo para la producción de polímeros industriales. Específicamente, la utilización de derivados de carbohidratos para la síntesis de polímeros ha atraído mucha atención no sólo por la enorme abundancia

de estos recursos, sino también por el comportamiento degradable y biocompatible que se puede esperar de tales polímeros [12,13]. Además, los carbohidratos se destacan como materias primas muy adecuadas porque son baratas, fácilmente disponibles, y proporcionan gran diversidad funcional. En los últimos años, varios ejemplos notables de polímeros basados en carbohidratos han sido reportados en la literatura [14,15].

Uno de los derivados de hidratos de carbono más prometedores para la síntesis de materiales poliméricos es el diol bicíclico 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol (Figura 1.12), también conocido como isosorbide (Is). Este diol basado en la glucosa es un monómero adecuado para la síntesis de una variedad de policondensados tales como poliésteres, poliamidas y policarbonatos [16]. La reactividad del isosorbide como monómero está algo limitada por la naturaleza secundaria de sus grupos hidroxilo. La influencia del isosorbide en las propiedades físicas de los polímeros es bien conocida, la T_g aumenta y la cristalinidad disminuye con el contenido en unidades de Is [17]. Algunos poliuretanos que contienen isosorbide fueron descritos en los noventa [18,19]. El objetivo principal de estos trabajos fue realizar un estudio comparativo de poliuretanos que contienen isosorbide con sus análogos hechos a partir de 1,4-butanodiol [20].

La utilización de derivados de alditoles constituye una contribución más reciente al desarrollo de poliuretanos sostenibles, la cual ha sido aportada por nuestro grupo de investigación. Marín et al. [5] describieron la síntesis de poliuretanos construidos a partir de diversos derivados del ácido tartárico así como del 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucitol (gludioxol, Glux) (Figura 2.10), y demostraron que los poliuretanos de estos dioles muestran propiedades en ciertos aspectos superiores a los que se preparan a partir de dioles convencionales.

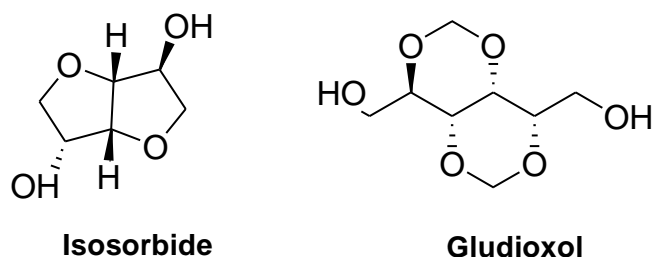


Figura 1.12. Estructuras químicas del isosorbide y gludioxol.

1.2 Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este proyecto es sustituir el macrodiol de origen petroquímico por un macrodiol de origen natural y de elevada rigidez molecular capaz de generar poliuretanos segmentados más sostenibles y con segmentos flexibles de alta T_g .

Para ello se sintetizarán y caracterizarán poliuretanos segmentados a partir de un polisuccinato telequérico dihidroxilado derivado de la glucosa (HO-(GluxSucc) $_n$ -OH), 1,4-butanodiol (BD) y diisocianato de hexametileno (HDI) y se evaluarán sus propiedades. El objetivo final es explorar el potencial de estos nuevos poliuretanos como materiales sostenibles con propiedades excepcionales, en particular cuando se comparan con los poliuretanos segmentados de origen petroquímico.

Las tareas implicadas en la consecución del poliuretano segmentado son (Figura 1.13):

1. Síntesis del diol gudioxol (Glux) a partir de gluconolactona comercial en la cantidad necesaria para llevar a cabo los estudios de los nuevos poliuretanos.
2. Síntesis del poliéster telequérico HO-(GluxSucc) $_n$ -OH a partir de gudioxol y dimetil succinato (DMS).
3. Síntesis de poliuretanos segmentados P(GlucSucc-BDHDl) a partir de HO-(GlucSucc) $_n$ -OH, BD y HDl.
4. Síntesis del poliuretano segmentado P(CL-BDHDl) a partir de policaprolactona telequérica HO-(CL) $_n$ -OH, BD y HDl, para ser utilizado como referencia..

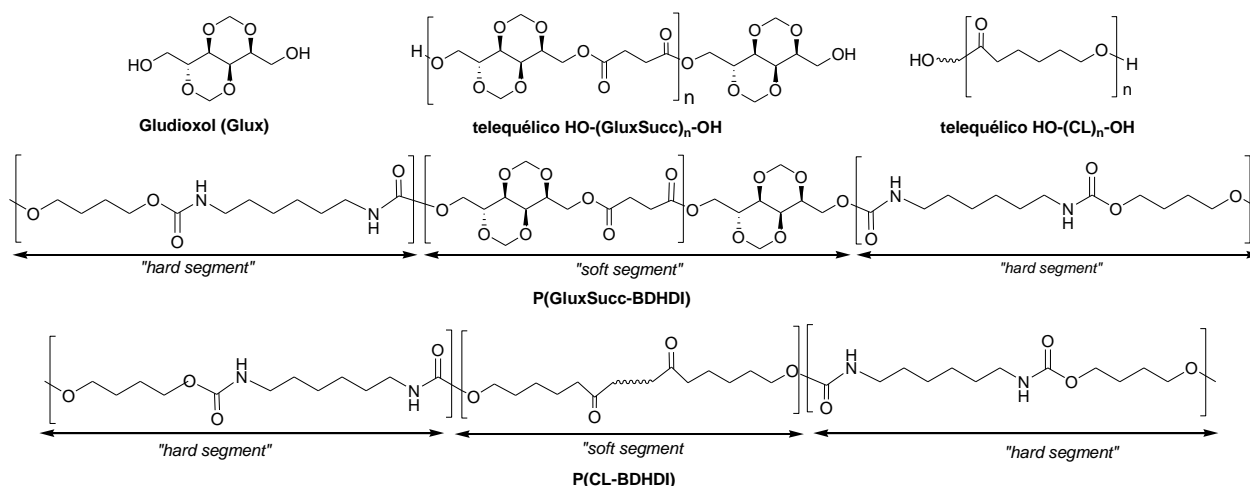


Figura 1.13. Compuestos sintetizados en este proyecto excepto HO-(CL) $_n$ -OH que fue adquirido en Sigma-Aldrich.

Las tareas implicadas en la caracterización y evaluación de propiedades del nuevo poliuretano segmentado son:

1. Caracterización de la constitución química (GPC y RMN). Evaluación de las propiedades térmicas, concretamente la estabilidad térmica por TGA y las transiciones térmicas (fusión-cristalización y transición vítrea) por DSC.
2. Estudio exploratorio de la hidrodegradabilidad.

1.3 Alcance del proyecto

Este trabajo se enmarca dentro de una de las líneas de investigación en curso del Grupo de “Polímeros” de la UPC, la cual tiene como cometido el desarrollo de poliuretanos segmentados con un alto carácter sostenible y nuevas propiedades capaces de conferirles un alto valor añadido. Específicamente está dedicado al estudio de poliuretanos segmentados constituidos por un “*soft segment*” de poliéster sintetizado a partir de un diol bicíclico derivado de la D-glucosa (gludioxol) y del ácido succínico, y un segmento rígido (“*hard segment*”) generado a partir de 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno

El objetivo es sintetizar nuevos poliuretanos segmentados basados en fuentes renovables, con excepción del isocianato, todos los monómeros empleados en estas síntesis tienen o pueden tener origen renovable. Además, se estudia su comportamiento térmico con el fin de evaluar su potencial como materiales alternativos a los poliuretanos convencionales, tales como podrían ser los poliuretanos segmentados derivados de la policaprolactona. Hay que considerar que en estos poliuretanos el segmento flexible (“*soft segment*”) será paradójicamente una estructura rígida debido a la presencia de la estructura bicíclica del gludioxol. Su contribución a la flexibilidad del poliuretano sólo tendrá lugar a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea. Este es un concepto totalmente original en el campo de los poliuretanos segmentados que avala la originalidad de esta investigación.

Los resultados que se alcanzan en este proyecto se complementarán con los que se obtengan en estudios paralelos y subsiguientes con el objeto de llegar a valorar de forma genérica la capacidad de los poliuretanos segmentados derivados de azúcares para poder ser aplicados como elastómeros termoplásticos.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Para la síntesis del monómero gludioxol se utilizaron los siguientes reactivos: HCl 37%, 1,5-D-gluconolactona, paraformaldehído, metanol anhidro, SOCl_2 y LiAlH_4 , como disolventes el THF anhidro, metanol y etanol.

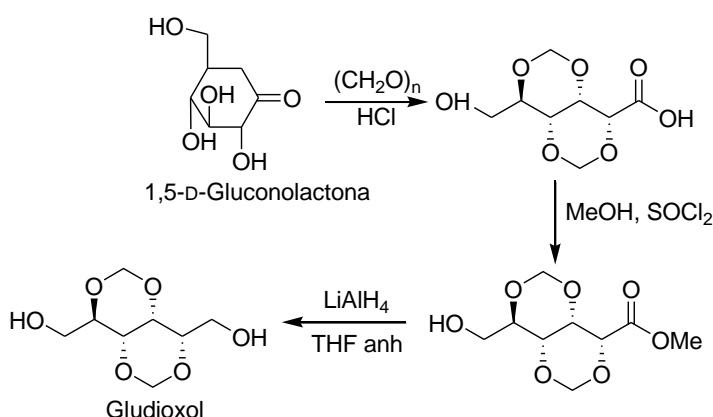
Para la síntesis en masa del homopolímero telequérico se emplearon: gludioxol, succinato de dimetilo, DBTO como catalizador, cloroformo como disolvente y metanol como precipitante.

Para la obtención de poliuretanos (de PCL y Glux) en disolución se han usado los siguientes reactivos: 1,4-butanodiol (BD), telequérico derivado de Glux ó PCL y diisocianato de hexametileno (HDI), como disolvente: *N,N*-dimetilformamida (DMF) y como catalizador: dilaurato de dibutilestaño. Para la precipitación del polímero, se empleó éter etílico.

En la síntesis de poliuretanos, se secaron previamente el BD y la DMF, ya que son higroscópicos.

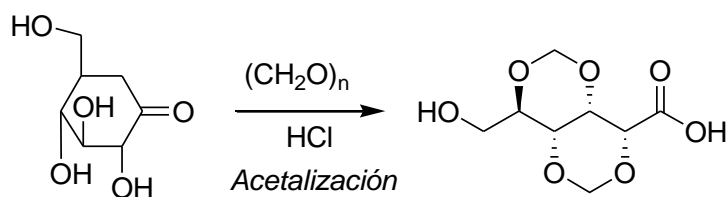
2.2 Síntesis del monómero

El diol cíclico 2,4: 3,5-di-O-metilen-D-glucitol (Glux) se sintetizó a partir de la ruta sintética (Esquema 1) formada por tres reacciones consecutivas: acetalización, esterificación y reducción.



Esquema 1. Ruta de la síntesis del gludioxol a partir de la 1,5-D-gluconolactona.

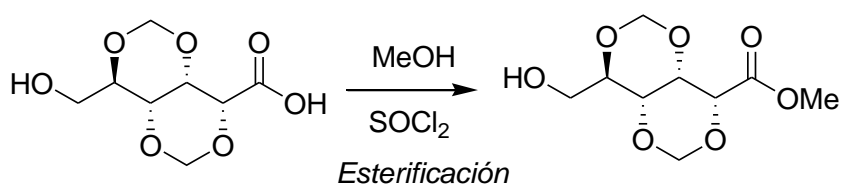
- Síntesis del ácido 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucónico



Esquema 2. Obtención del ácido 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucónico a partir de 1,5-D-gluconolactona.

Se mezcló en un matraz 30 g de 1,5-D-gluconolactona, 30 g de paraformaldehído y 42 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se sometió a agitación magnética y se calentó al reflujo en un baño de silicona a 110 °C durante una hora. Al cabo de una hora, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró al vacío en un kitasato y se lavó con poca agua. Por último, se secó a 40 °C y se pesó el producto [21].

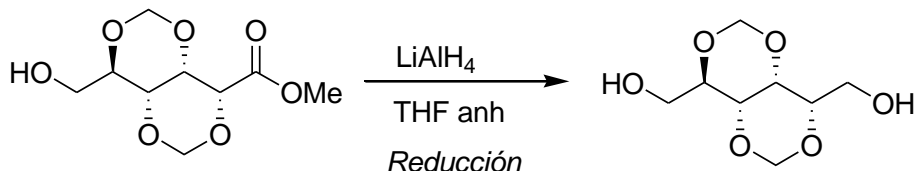
- Síntesis del 2,4:3,5-di-O-metilen-D-gluconato de metilo



Esquema 3. Obtención del 2,4:3,5-di-O-metilen-D-gluconato de metilo a partir de ácido 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucónico.

Primero, se introdujeron en un matraz sometido a agitación magnética 24,5 g de ácido 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucónico y 360 ml de metanol anhidro. Seguidamente, se añadieron gota a gota con un embudo de adición 16 ml de SOCl_2 (0,223 moles). Es una reacción muy exotérmica por lo que se tuvo que añadir hielo alrededor del matraz. Se dejó el conjunto a temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida con un rotavapor. Se añadió metanol y se sometió a agitación magnética durante 10 minutos. Se enfrió a 0-5 °C, se filtró al vacío y se lavó con metanol frío. Se secó y se pesó [22,23].

- Síntesis del 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucitol (gludioxol, Glux)



Esquema 4. Obtención de gludioxol a partir del 2,4:3,5-di-O-metilen-D-gluconato de metilo.

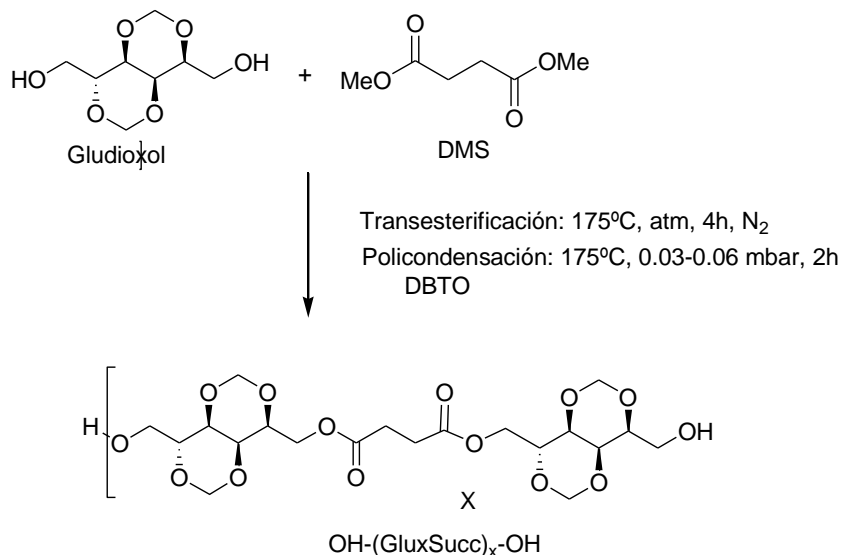
En un matraz de tres bocas, sometido a agitación magnética y a una corriente de N_2 , primero se añadieron 6,8 g de LiAlH_4 (0,18 moles). Después se rodeó el matraz con hielo y se añadió lentamente 250 ml de THF anhidro con un embudo de adición. Por último, se introdujeron 20 g de gluconato (0,085 moles) y el conjunto se calentó al reflujo ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$) durante 26 horas. A continuación, se enfrió a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se añadieron lenta y secuencialmente con un embudo de adición: 25 ml de agua, 25 ml de NaOH (15% p/v) y 75 ml de agua [21]. Se filtró en un kitasato, y se lavó con la mínima cantidad de agua. Se descartó la fase sólida, ya que es donde se encuentran la mayoría de sales de aluminio (Glux es soluble en agua).

Para eliminar las sales de litio, se neutralizó la fase líquida con HCl 37% hasta un pH ácido. Se sometió el conjunto a baja presión en el rota vapor a $40\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la sequedad, se disolvió con metanol, se filtró, y la parte sólida se recristalizó con etanol, se filtraron las sales y se dejó que precipitara el Glux en frío. Finalmente se filtró, se secó y se pesó.

2.3 Síntesis del telequérico OH-(GluxSucc)_n-OH

El homopolíéster telequérico OH-(GluxSucc)_n-OH protegido con grupos hidroxilo se sintetizó por policondensación en estado fundido de succinato de dimetilo con gludioxol usando un exceso de 10% de moles de diol respecto al diéster. La reacción en masa se llevó a cabo en un matraz cilíndrico de tres bocas equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y una salida de destilación al vacío. Los reactivos se agitaron para obtener una mezcla homogénea y después se añadió DBTO (0,6% moles respecto al total de monómeros) empleado como catalizador. La reacción se realizó en dos etapas (Esquema 5): la primera por transesterificación a $175\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h bajo un flujo de nitrógeno seguida de policondensación a la misma temperatura durante 2 h bajo vacío (0,03-0,06

mbar). Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno para evitar la degradación y la masa sólida resultante se disolvió en cloroformo. El telequérico se precipitó con metanol, se recogió por filtración y se secó al vacío.



Esquema 5. Obtención de telequérico OH-(GluxSucc)_n-OH a partir de gludioxol y DMS.

2.4 Síntesis de poliuretanos

2.4.1 Síntesis de poliuretanos P(CL-BDHDl)

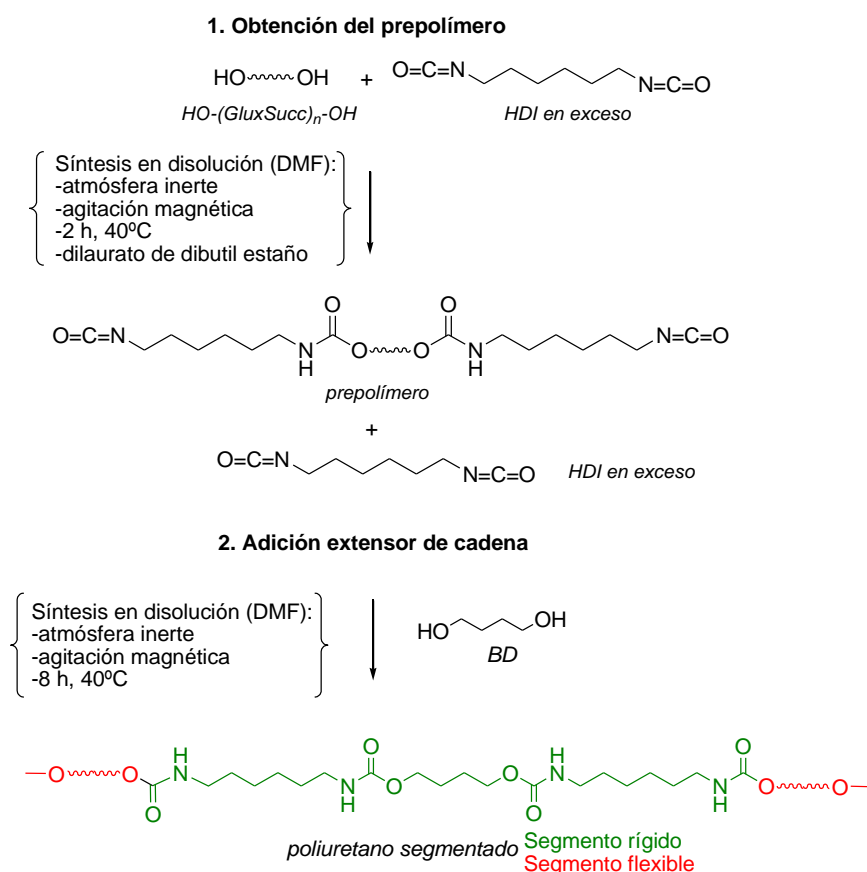
Para la síntesis de poliuretanos segmentados derivados de la CL se cargaron en un matraz de fondo redondo y previamente saturado con gas inerte el telequérico HO-(CL)_n-OH (1 mmol) y el extensor 1,4-butanodiol (5 mmol). Luego se añadieron 40 ml de *N,N*-dimetilformamida (40 ml). La mezcla se agitó a 40 °C hasta homogeneización. Se añadieron 6 mmol de diisocianato, HDI, seguidos de 20 ppm de catalizador de dilaurato de dibutilestano y se continuó la agitación durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción, la cual permaneció transparente durante todo el período de reacción, se vertió gota a gota en éter etílico frío (250 ml) [5] obteniéndose el polímero como un polvo blanco que se secó al vacío.

2.4.2. Síntesis de poliuretanos P(GluxSucc-BDHDl)

Método one-shot: Se cargaron en un matraz de fondo redondo saturado con nitrógeno gas, el telequérico HO-(GluxSucc)_n-OH (1 mmol) y el extensor 1,4-butanodiol (5 mmol), luego se añadió *N,N*-dimetilformamida (40 ml). La mezcla se agitó a 40 °C hasta la

homogeneización. Se añadieron 6,5 mmol de diisocianato seguidos de 20 ppm de catalizador de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Para la precipitación del polímero, la mezcla de reacción se vertió gota a gota en éter etílico frío (250 ml) [5]. El polímero obtenido se recogió como un polvo que se secó al vacío.

Método del prepolímero: En una primera etapa se añadió en un matraz provisto de agitación magnética y una corriente de nitrógeno: el telequérico (1 mmol), la *N,N*-dimetilformamida (40 ml), el diisocianato en exceso (6,5 mmol) y el catalizador. El conjunto se dejó agitando durante 2 h a 40 °C. En esta etapa, el telequérico reacciona con parte del diisocianato para dar lugar a un prepolímero acabado en grupos isocianato terminales y quedando en el medio de reacción el exceso de diisocianato (Esquema 6). En la segunda etapa se añadió el extensor de cadena (5 mmol), BD, y el conjunto se agitó durante 8 h. En esta etapa, el BD reacciona con los grupos isocianato terminales y con el diisocianato en exceso para dar lugar al poliuretano segmentado. Para la precipitación del polímero, la mezcla de reacción se añadió gota a gota en éter etílico frío (250 ml).



Esquema 6. Obtención de P(GlucSucc-BDHD) por el método del prepolímero.

2.5 Métodos de caracterización

2.5.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se registraron en un espectrómetro Bruker AMX-300. Para los espectros de ^1H (128 barridos; 300 MHz) se prepararon las muestras a partir de 10 mg de muestra y para los espectros de ^{13}C (5000 - 20000 barridos; 75.5 MHz) a partir de 40 mg de muestra. Los poliuretanos se disolvieron en DMSO deuterado o en cloroformo deuterado. Los espectros fueron referenciados internamente al tetrametilsilano (TMS).

2.5.2 Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC)

La Cromatografía de Permeabilidad de Gel fue realizada a 35 °C con un equipo Waters provisto de un detector de índice de refracción RID-10A. Las medidas se tomaron pasando 100 μl de disolución de 0,1% (p/v) de polímero en trifluoroacetato de sodio hexafluoroisopropanol, a través de una columna de poli(estirenodivinilbenceno) con una velocidad de flujo de 0,5 ml/min. Para la calibración se utilizaron patrones de poli(metil metacrilato) (PMMA).

2.5.3 Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando una balanza termogravimétrica Star System Mettler-Toledo, bajo un flujo de nitrógeno de 20 ml/min, a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min y en un intervalo de temperatura de 30 a 600 °C. En estos experimentos se utilizaron entre 10-15 mg de muestra.

2.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento térmico de los PUR se examinó por DSC usando un DSC 8000 Perkin Elmer. Los datos de DSC se obtuvieron con cantidades de muestra entre 3 y 5 mg. Las muestras se calentaron y enfriaron a 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 20 ml/min para minimizar las posibles degradaciones oxidativas. Se utilizaron el indio y el zinc como estándares para la calibración de la temperatura y la entalpía, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min a partir de muestras que habían sido previamente calentadas a 200 °C y luego enfriadas bruscamente hasta -70 °C.

2.5.5 Estudio de degradación hidrolítica y enzimática

Para los estudios de degradación hidrolítica y enzimática, se prepararon películas de los poliuretanos seleccionados con un espesor de 0,3 mm. Los poliuretanos fueron prensados

a una temperatura de entre 180 y 210 °C dentro de un molde antiadherente de teflón, para luego enfriarlos bruscamente en una placa refrigerante.

El estudio de degradación se realizó colocando las muestras en viales de vidrio y añadiendo 5 ml de soluciones tamponadas a los pH seleccionados. De esta manera, se ensayaron tres condiciones diferentes en la degradación de cada polímero. Para el estudio de la degradación hidrolítica, se llevaron a cabo experimentos paralelos con muestras sumergidas en tampón de fosfato de sodio a pH=7,4 y T=37 °C y tampón de carbonato de sodio a pH=10 y T=80 °C. Para el estudio de biodegradación, se añadieron enzimas a los viales con medio neutro y T=37 °C. Los viales se taparon y se alojaron en estufas termostatadas a las correspondientes temperaturas. Después del período de tiempo de incubación programado, las muestras se secaron con papel de filtro. La evolución del proceso de degradación se siguió en base a la variación observada en el peso de las muestras.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización

3.1.1 Síntesis del monómero

La síntesis del gludioxol se efectuó siguiendo las recetas del apartado de métodos anterior. Las tablas de resultados que se incluyen corresponden a la realización de la partida óptima de gludioxol obtenida.

Tabla 3.1. Síntesis: primera etapa.

| Reactivo | Cantidad | Peso molecular (g/mol) |
|--------------------------|----------|------------------------|
| 1,5-D-gluconolactona | 30 g | 178,1 |
| paraformaldehído | 30 g | 30,2 |
| HCl 37% | 42 ml | 36,5 |
| Producto obtenido | 24,5 g | 220,2 |

En esta etapa, el principal problema fue que el producto final es muy soluble en agua, lo que supuso lavar con el mínimo volumen de agua para eliminar el ácido clorhídrico y posteriormente con acetona para evaporar el agua. Se debió tener cuidado durante la filtración ya que el ácido es altamente irritante. El ácido glucónico acetalizado es amarillo pálido. El rendimiento fue del 67%, resultado que coincide con los rendimientos obtenidos en anteriores trabajos (70%) [24].

Tabla 3.2. Síntesis: segunda etapa.

| Reactivo | Cantidad | Peso molecular (g/mol) |
|--|----------|------------------------|
| ácido 2,4:3,5-di-O-metilen-D-glucónico | 24,5 g | 220,2 |
| metanol anhidro | 400 ml | 32,04 |
| SOCl ₂ | 18 ml | 118,9 |
| Producto obtenido | 20 g | 234,2 |

En la segunda etapa, se tuvo que secar al máximo el ácido glucónico acetalizado y añadir muy cuidadosa y lentamente el SOCl₂, ya que si había agua el SOCl₂ reaccionaba fácilmente con ella liberando los gases dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno.

El rendimiento obtenido fue del 77%, un rendimiento válido si se compara con los valores obtenidos en trabajos anteriores (80%) [24].

Tabla 3.3. Síntesis: tercera etapa.

| Reactivo | Cantidad | Peso molecular (g/mol) |
|--------------------------|-----------------|------------------------|
| THF anhidro | 250 ml | - |
| LiAlH ₄ | 6,8 g | 37,9 |
| agua destilada | 100 ml | 18,0 |
| NaOH | 25 ml (15% p/v) | 39,9 |
| HCl 37% | 15 ml | 36,5 |
| metanol | 100 ml | 32,0 |
| etanol | 150 ml | 46,1 |
| Producto obtenido | 5,3 g | 206,2 |

En la tercera etapa, la principal preocupación fue poder separar las sales de litio del glucidoxol. Esto se consiguió con eficacia neutralizando la fase líquida (LiOH) con HCl y después recristalizando en etanol a 100 °C ya que las sales LiCl no son solubles. Una vez separadas éstas del glucidoxol, se observó que éste tiene un aspecto harinoso y ligero. El rendimiento de esta etapa fue del 30%, valor inferior si se compara con anteriores trabajos (40%) [24]. Esta diferencia se debe a que los trabajos anteriores no se recristalizaba con etanol, y por lo tanto no se eliminaban totalmente las sales.

A continuación, en las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los espectros de RMN de los compuestos intermedios y final de la síntesis del glucidoxol.

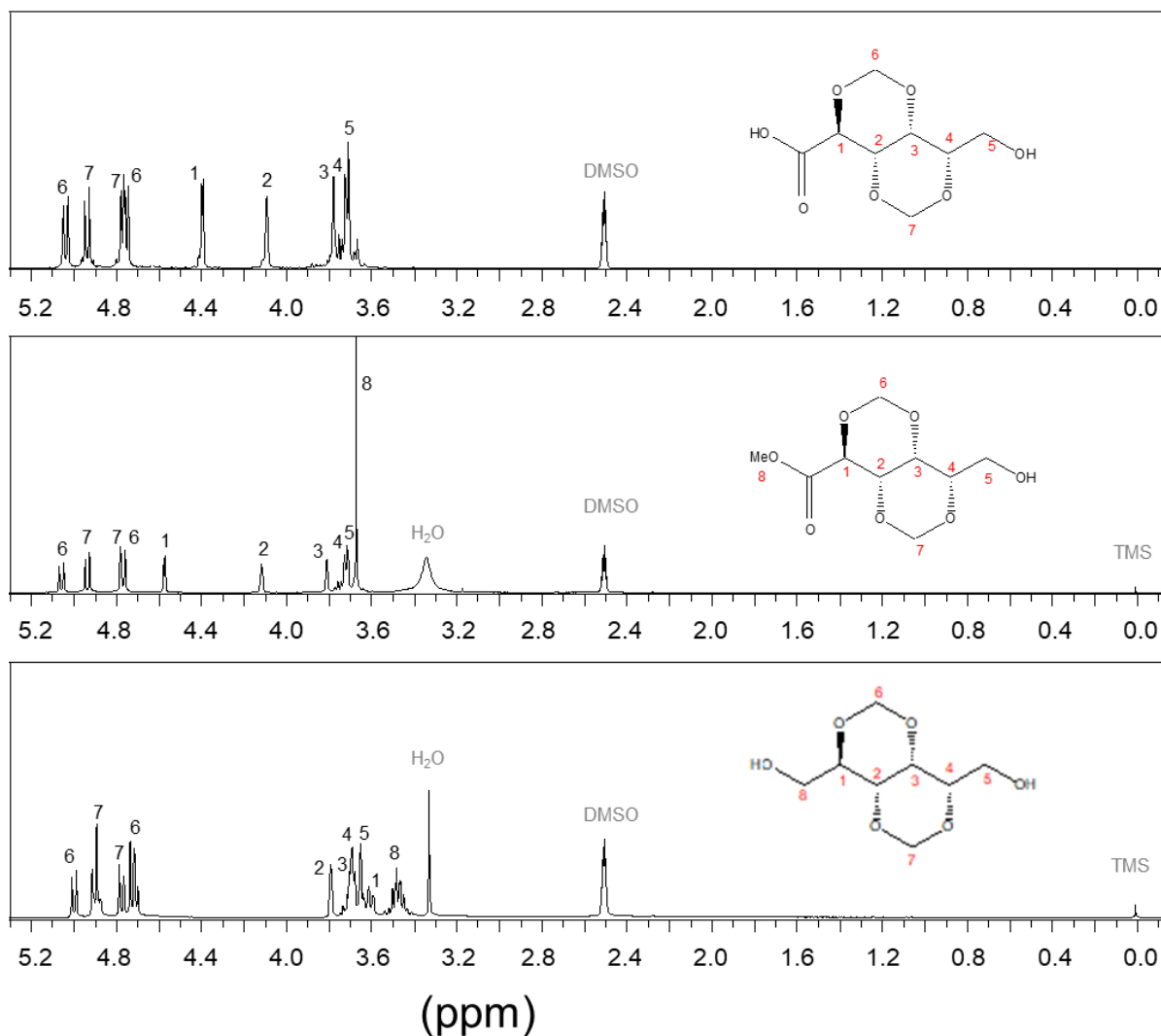


Figura 3.1. Espectros $^1\text{H-RMN}$ de los compuestos intermedios y Glux con indicación de las asignaciones.

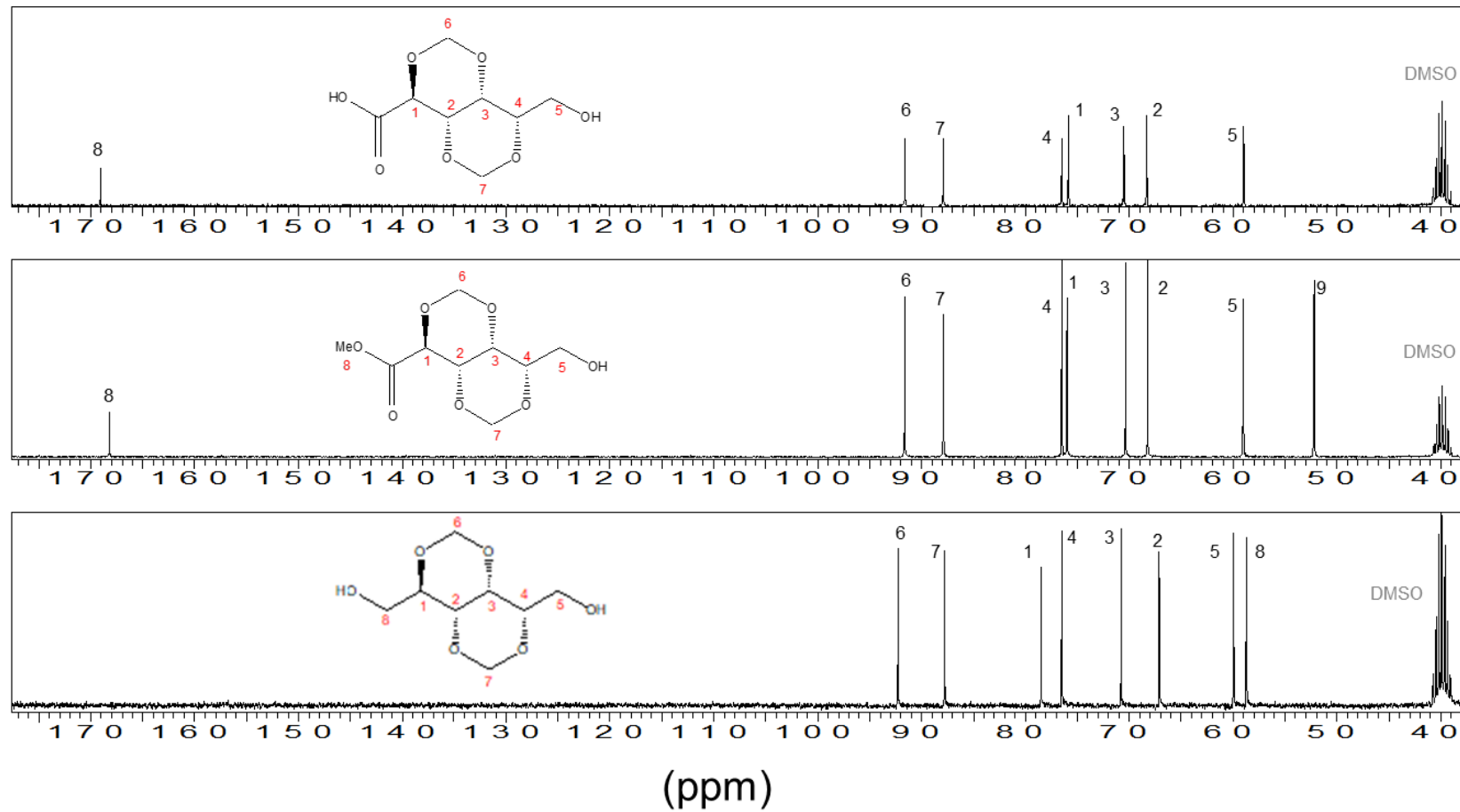


Figura 3.2. Espectros ¹³C-RMN de los compuestos intermedios y Gluc con indicación de las asignaciones.

3.1.2 Síntesis del telequérico OH-(GlucSucc)_n-OH

En esta etapa de síntesis en masa se consiguió la cantidad necesaria de telequérico OH-(GlucSucc)_n-OH para la posterior realización de los P(GlucSucc-BDHDl). Seguidamente se presentan los resultados de RMN, además se muestra un análisis elemental, un análisis termogravimétrico y un MALDI-TOF para verificar la pureza del telequérico dihidroxilado.

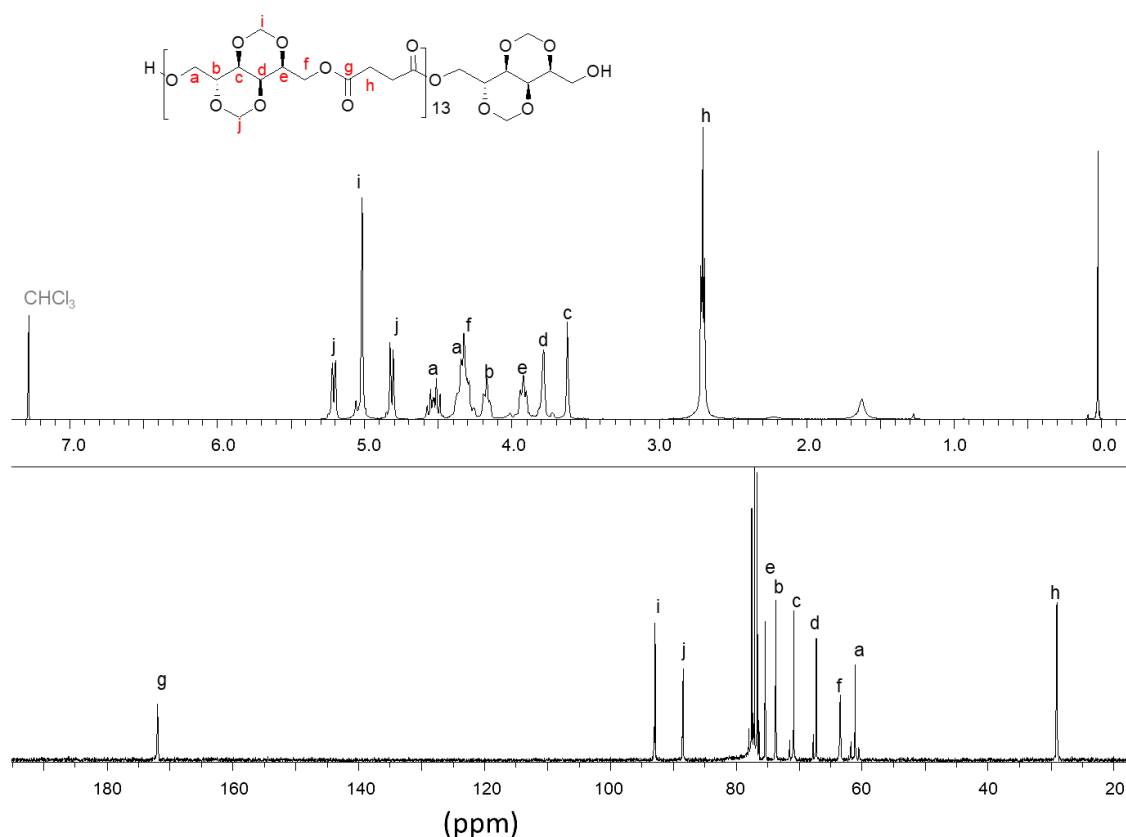


Figura 3.3. ¹H (arriba) y ¹³C (abajo) espectros RMN del telequérico OH-(GlucSucc)_n-OH.

Los pesos moleculares promedios determinados por GPC son $M_r=3500$ y $M_w=8800$. El peso molecular determinado por RMN difiere ($M_r=3900$) ya que el GPC es un método menos exacto debido a que los valores son relativos y deben convertirse en una escala de peso molecular utilizando un patrón de calibración (poliestireno monodisperso) obtenido en condiciones similares a las del polímero que se analiza.

En la Figura 3.4 se muestra el resultado del análisis experimental (48,56% de C y 5,48% de H) y su intervalo de fiabilidad. El gráfico representa el porcentaje teórico de carbono e hidrógeno respecto la relación molar entre agua y la UCR de HO-(GlucSucc)_n-OH. Tal y

como se observa en el gráfico, el valor experimental del análisis equivale a la relación molar de 0,5. Por lo tanto, el porcentaje en masa de agua respecto a la UCR del telequérico es aproximadamente del 3%.

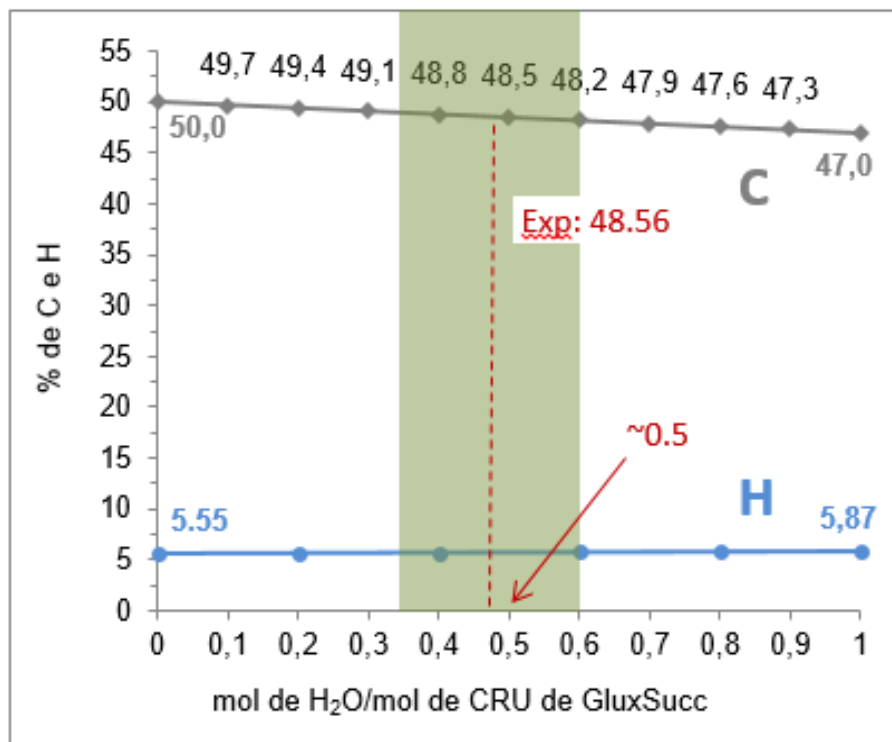


Figura 3.4. Análisis elemental de HO-(GluxSucc)_n-OH. Muestra los contenidos teóricos de % C y % H respecto a la relación molar entre agua y UCR presente en el telequérico.

Mediante TGA se observó que el compuesto HO-(GluxSucc)_n-OH sin ser sometido a un secado exhaustivo contiene alrededor de 2-3% de agua, la cual se llega a eliminar después de calentarlo a 125 °C por algunos minutos (Figura 3.5). Este valor es consistente con el que se deduce a partir de los resultados del análisis elemental.

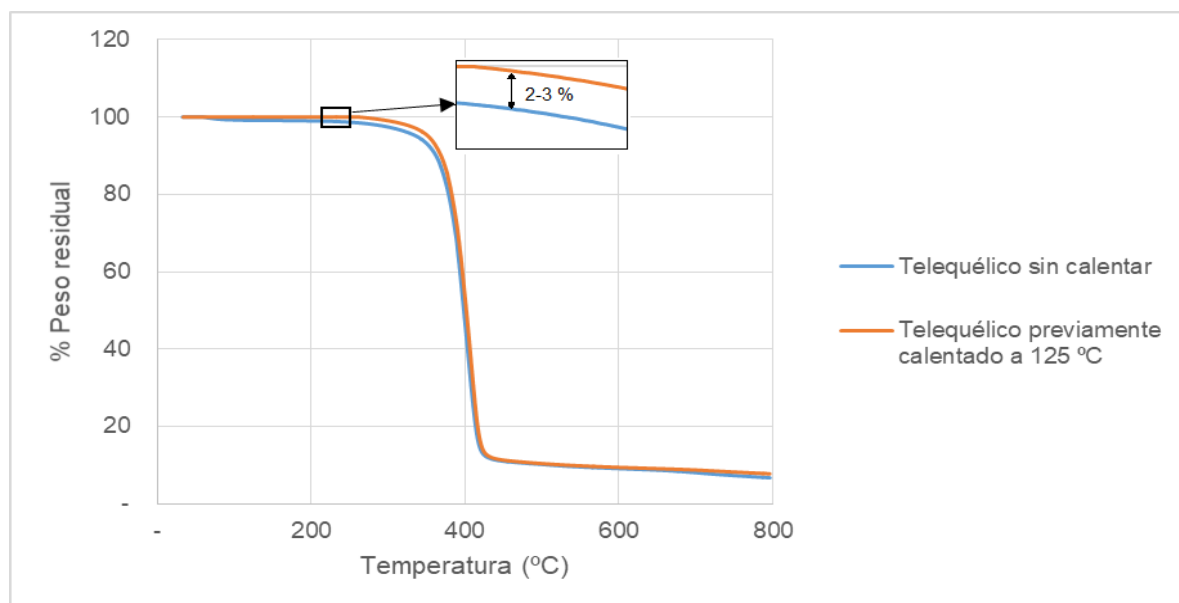


Figura 3.5. Diferencia de pérdida de peso entre el HO-(GluxSucc)_n-OH húmedo y el seco determinada por TGA.

Para verificar la constitución del compuesto dihidroxilado se realizó un MALDI-TOF. Los picos cuantificados representan el peso molecular de H-(GluxSucc)_n-GluxONa, donde *n* corresponde al número de UCR del telequímico. En la Figura 3.6, el pico con valor 517,2 g/mol corresponde a H-(GluxSucc)₁-GluxONa, el pico con valor 805,3 g/mol a H-(GluxSucc)₂-GluxONa, y así sucesivamente.

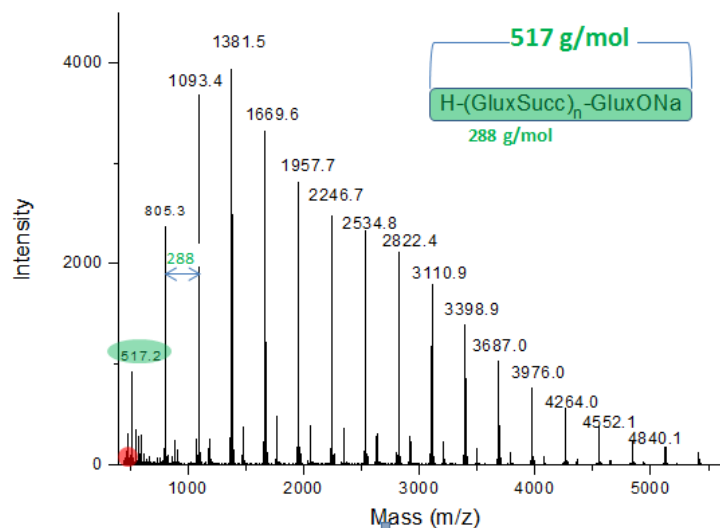


Figura 3.6. MALDI-TOF de OH-(GluxSucc)_n-OH obtenido a partir de Glux purificado. La zona marcada en rojo corresponde a la localización del pico de H-(GluxSucc)₁-GluxOLi, derivado de las sales de litio presentes en el Glux.

En la Figura 3.7, se presenta el espectro del H-(GluxSucc)_n-OH obtenido a partir de Glux sin purificar, observándose el pico a 501,2 g/mol correspondiente al H-(GluxSucc)₁-GluxOLi con una intensidad comparable a la del pico de 517,2 g/mol perteneciente a H-(GluxSucc)₁-GluxONa.

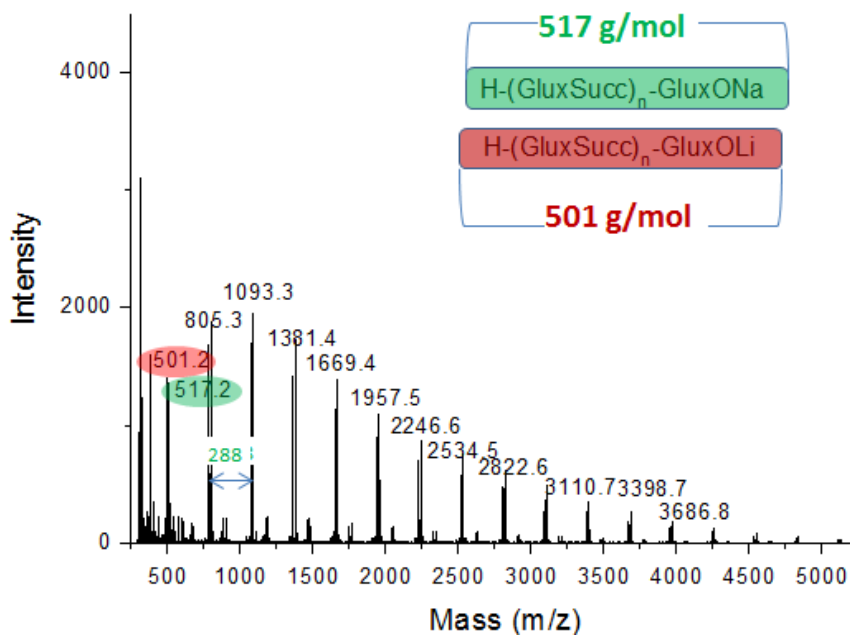


Figura 3.7. MALDI-TOF del compuesto dihidroxilado obtenido a partir de Glux sin purificar.

Las dos figuras mostradas anteriormente ponen de relieve la efectividad del método de purificación del Glux reflejada como diferencia de la intensidad relativa que se observa para el pico perteneciente a la sal de litio entre el telequérico derivado de Glux purificado y el que no está tratado.

3.1.3 Síntesis de los poliuretanos

Los resultados obtenidos en la síntesis de los poliuretanos que se estudian se muestran en la Tabla 3.4. Se incluyen además los resultados de degradación y biodegradación que se comentarán en detalle en el apartado 3.3.

Tabla 3.4. Composición y degradabilidad de los poliuretanos obtenidos en este TFG.

| Compuesto | Composición ^a | | | GPC ^b | | | Degradabilidad ^c | | |
|-------------------------------------|--|--|------------|------------------------------|------------------------------|---------------|-----------------------------|--------------|--------------------|
| | [Tel] ₀ : [BD] ₀ | [Tel] _P : [BD] _P | [Urea] (%) | M_w (g·mol ⁻¹) | M_n (g·mol ⁻¹) | \mathcal{D} | 80 °C pH 10 | 37 °C pH 7,4 | 37 °C (Enz) pH 7,4 |
| P(CL-BDHDl)(1:5) | 1:5 | 1:5 | 10 | 23900 | 9400 | 2,5 | 69,9 | 99,3 | 95,4 |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) ¹ | 1:5 | 1:3 | 25 | 15700 | 5400 | 2,8 | 27,4 | 99,3 | 93,9 |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:1) ² | 1:5 | 1:1 | 20 | 21500 | 7400 | 2,8 | n.d. | n.d. | n.d. |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:1) ¹ | 1:5 | 1:1 | 22 | 10900 | 4200 | 2,6 | n.d. | n.d. | n.d. |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:5) ² | 1:5 | 1:5 | 15 | 53500 | 25000 | 2,1 | n.d. | n.d. | n.d. |
| PCL ^d | - | - | - | - | 3000 | - | n.d. | 99,4 | 40,3 |
| HO-GluxSucc-OH | - | - | - | 8800 | 3500 | 2,5 | n.d. | n.d. | n.d. |
| P(BDHDl) ^e | - | - | - | 30000 | 13600 | 2,2 | 97,8 | n.d. | n.d. |

^aComposición en diol telequérico (Tel) y 1,4-butanodiol (BD) de la alimentación (0) y del polímero (P) que se genera expresada como relación molar. 1: método "one shot"; 2: método del "prepolímero". El contenido en grupos urea se expresa como % del total de grupos funcionales (uretano+urea) presentes en el polímero.

^bPeso molecular promedio en número (M_n) y en peso (M_w) y dispersidad (\mathcal{D}) determinados por GPC empleando PS monodisperso como patrón.

^cPeso remanente (%) de polímero después de 10 días de incubación en las condiciones indicadas. (Enz): con lipasa añadida.

^dPeso molecular suministrado por la compañía Sigma-Aldrich y datos de degradación tomados de J.C Morales Huerta *et al.* J. Polym. Sci, Chem. Ed. (2017, submitted).

^eDatos tomados de la referencia [5].

n.d.: no determinado.

3.1.3.1 Síntesis de poliuretano P(CL-BDHDl) usado como referencia

Los resultados de los poliuretanos sintetizados derivados de PCL telequérico se incluyen en la Tabla 3.4. El peso molecular calculado mediante la integración de los picos del espectro de RMN (Figura 3.8), que resultó ser $M_r=9730$. La composición de moles del diol telequérico de CL respecto del diol BD en el polímero final es la misma que en la alimentación, lo cual significa que todo el BD reacciona con el telequérico. El porcentaje de grupos urea respecto a los grupos funcionales presentes en el poliuretano es aceptable (por debajo del 15%).

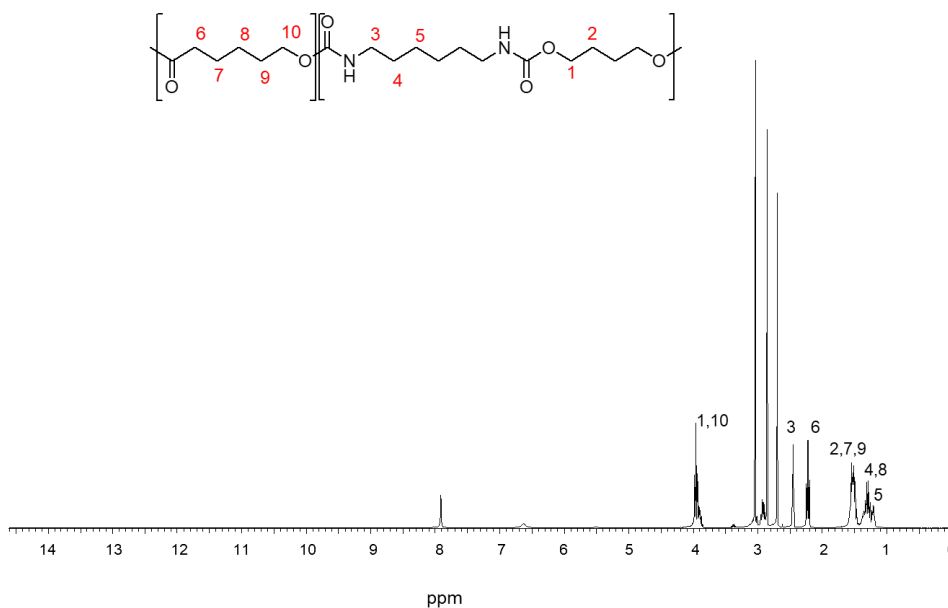


Figura 3.8. Espectro ¹H-RMN de P(CL-BDHDl) (1:5).

3.1.3.2 Síntesis de poliuretanos P(GluxSucc-BDHDl)

Para la síntesis de los polímeros derivados de gludioxol, se emplearon los dos métodos descritos anteriormente. Los resultados de composición (moles de telequérico/moles de BD) y porcentaje de urea determinados por RMN y de peso molecular determinado por GPC se exponen en la Tabla 3.4. Como se puede observar en esta tabla, los poliuretanos sintetizados presentan un peso molecular insuficiente (inferior a 8000 g/mol cuando el valor aceptable es en general por encima de ~20000), el porcentaje de urea es elevado, y la composición (1:3 o 1:1) no corresponde con la composición de la alimentación (1:5). De todas formas, se decidió continuar el estudio del polímero P(GluxSucc-BDHDl)(1:3), para evaluar sus propiedades térmicas y su degradabilidad.

Los motivos de los resultados insatisfactorios obtenidos en estas experiencias se deben al agua que contiene el telequérico de gludioxol (visto en el apartado 3.1.2), además del agua que en cantidades pequeñas se encuentra en el reactor, en los reactivos y en los disolventes. El agua total presente reacciona con el diisocianato, formando grupos aminas, y éstas a su vez reaccionan con el diisocianato dando lugar a los grupos urea, los cuales se aprecian en la señal que aparece a 5,7 ppm del espectro ¹H-RMN. Los grupos poliuretanos se consumen en estas reacciones secundarias indeseables y ello hace que el BD no entre

en el polímero en la relación prevista. En la Figura 3.9 se reproducen los espectros ^1H -RMN de la serie de poliuretanos sintetizados; las señales que aparecen a 1,5 ppm proceden del BD que ha reaccionado con el diisocianato.

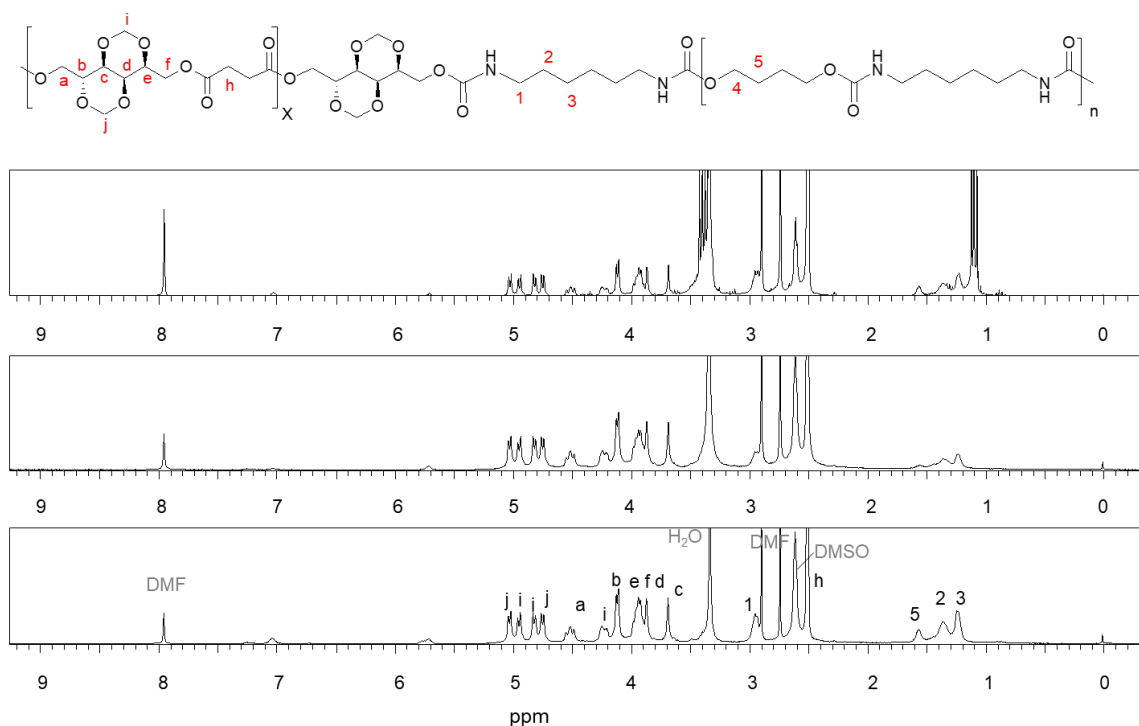


Figura 3.9. Espectros ^1H -RMN de P(GluxSucc-BDHDl)(1:3), P(GluxSucc-BDHDl)(1:1)¹ y P(GluxSucc-BDHDl)(1:1)² (de abajo a arriba).

Para incrementar el tamaño del “*hard segment*” del poliuretano, aumentando así el contenido en BD, y minimizar la formación de grupos urea, se aplicaron condiciones más severas de sequedad dentro de las posibilidades que se tienen en el laboratorio. Así pues, se secó el telequérico HO-(GluxSucc)_n-OH dentro de un matraz de tres bocas saturado con nitrógeno y calentando a 120 °C durante dos horas. Se hizo descender la temperatura a 40 °C, se taponaron las bocas con *septums* y se añadió mediante jeringuilla DMF anhidra hasta homogeneización, HDI, BD y catalizador. El conjunto se dejó agitando durante 24 h. La mezcla de reacción se vertió gota a gota en éter etílico frío y el polímero obtenido se secó al vacío. En la Figura 3.10 se muestra el espectro resultante. En la Tabla 3.4 se pueden comparar las características del polímero obtenido en estas condiciones con las de los que se obtienen de forma usual. En este caso la composición es prácticamente la prevista, el peso molecular M_n llega a ser de 25000 y el contenido en urea se ha reducido sensiblemente.

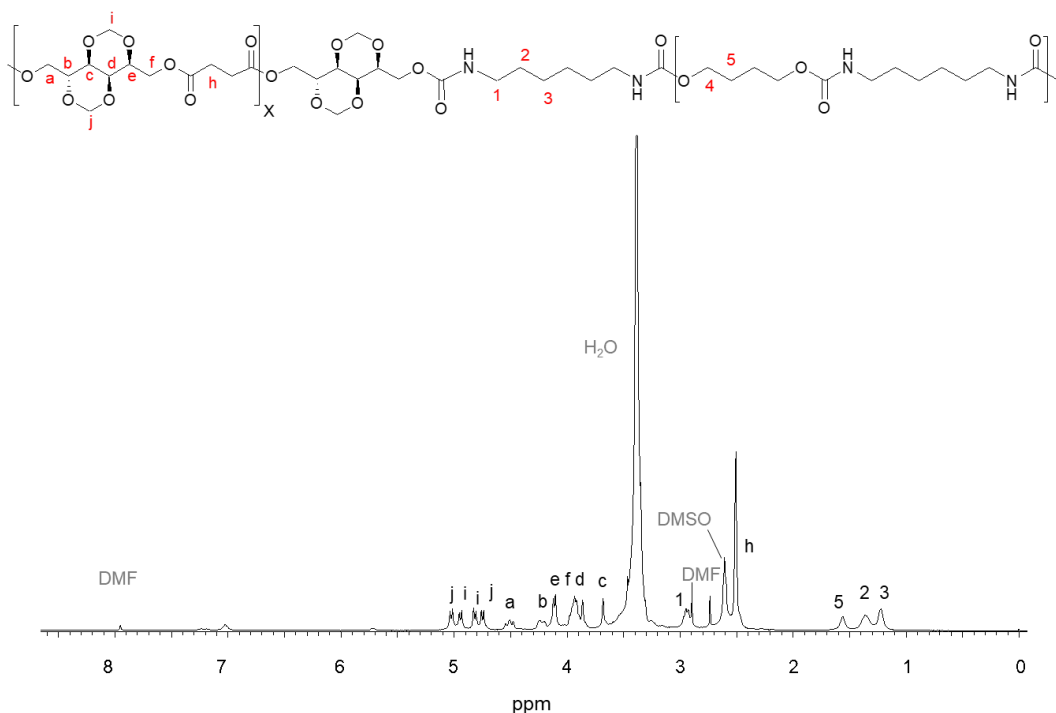


Figura 3.10. Espectro ¹H-RMN de P(GluxSucc-BDHDl)(1:5).

3.2 Evaluación de las propiedades térmicas de los poliuretanos sintetizados

La Tabla 3.5 muestra un resumen de las propiedades térmicas evaluadas mediante las técnicas de DSC y TGA de los poliuretanos derivados de CL y Glux.

Tabla 3.5. Propiedades térmicas de los poliuretanos obtenidos en este TFG.

| Compuesto | TGA ^a | | | DSC ^b | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|---|--|---|
| | ^o T _d (°C) | ^{max} T _d (°C) | W _{res} (%) | T _g (°C) | ¹ T _m /ΔH _m (°C/J·g ⁻¹) | T _c /ΔH _c (°C/J·g ⁻¹) | ² T _m /ΔH _m (°C/J·g ⁻¹) |
| P(CL-BDHDl)(1:5) | 268 | 306 , 333 | 1 | -54 | 31(14) 168(9) | 1(20) 147(16) | 35(7) 165(3) |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) | 302 | 350 , 450 | 3 | 90 | n.o. n.o. | n.o. n.o. | n.o. n.o. |
| P(GluxSucc-BDHDl)(1:5) | 300 | 354 , 410 | 0 | 78 | n.o. 141(8) | n.o. n.o. | n.o. n.o. |
| HO-(CL) _n -OH ^c | 356 | 380 , 392 | 0 | -63 | 53(85) | 33(72) | 50(72) |
| HO-(GluxSucc) _n -OH | 352 | 408 | 10 | 94 | n.o. | n.o. | n.o. |
| P(BDHDl) ^d | 300 | 371 | 1 | 15 | 184(77) | 157(76) | - |

^a ^oT_d y ^{max}T_d: Temperaturas de descomposición al inicio (pérdida de 5% de peso) y de máxima velocidad de descomposición, respectivamente (etapa predominante en negritas). W_{res}: % de peso remanente después de calentar a 600 °C.

^b T_g: temperatura de transición vítrea medida en el calentamiento a 20 °C·min⁻¹ de una muestra enfriada rápidamente a partir del fundido. T_m/ΔH_m y T_c/ΔH_c: Temperaturas de fusión y cristalización y sus respectivas entalpías asociadas. 1 y 2 se refieren a primer y segundo calentamiento. Fila superior: segmento flexible, Fila inferior: segmento rígido. n.o.: no observado.

^cTelequérico comercial de policaprolactona con hidroxilos terminales.

^dDatos tomados de la referencia [5].

Para evaluar la estabilidad térmica de los poliuretanos, se realizaron los análisis de TGA en un intervalo de 30 °C a 600 °C. En la Figura 3.11 se exponen las curvas tanto de pérdida de peso respecto a la temperatura como sus derivadas. Los parámetros extraídos de estas curvas se presentan en la Tabla 3.5, e indican que los poliuretanos P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) y (1:5) son estables hasta temperaturas próximas a los 300 °C y descomponen alrededor de 350 °C. Se observa que las temperaturas a las cuales se produce una descomposición del 5% (0T_d) de los poliuretanos segmentados de Glux se encuentran en el rango de temperaturas marcado por las 0T_d del segmento (BDHDl) y que en todo caso son superiores en ~30 °C a la del poliuretano con segmento de policaprolactona. Igualmente las $^{max}T_d$ de los poliuretanos de Glux son superiores en alrededor 50 °C. Se concluye por tanto que la sustitución del telequérico de CL por el del GluxSucc conlleva un aumento muy significativo de la estabilidad térmica de los poliuretanos segmentados.

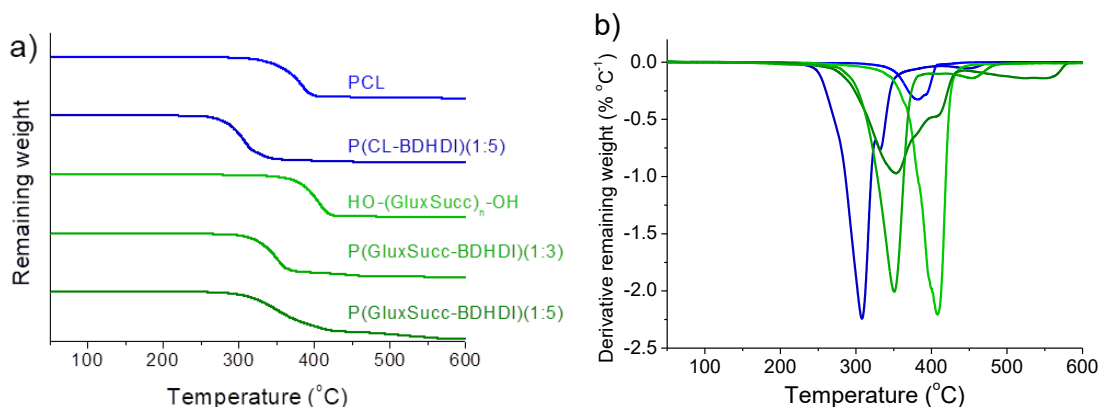


Figura 3.11. Análisis termogravimétrico de los poliuretanos y precursores. a) Curvas de pérdida de peso frente a temperatura obtenidas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en el intervalo 25-600 °C. b) Funciones derivadas de las curvas representadas en a) mostrando los picos a los que ocurren las descomposiciones a máxima velocidad.

Tal y como se muestra en la Figura 3.12, el análisis de DSC pone en evidencia que el telequérico de Glux es amorfo, lo cual es razonable teniendo en cuenta la voluminosidad y falta de simetría de la estructura bicíclica del Glux. Por el contrario el telequérico de PCL es muy cristalino y presenta un pico de fusión bien definido a 53 °C. En lógica consecuencia, en los poliuretanos segmentados P(GluxSucc-BDHDl) (1:3) y (1:5) el “*soft segment*” es amorfo a diferencia de lo que ocurre en los poliuretanos P(CL-BDHDl), en los cuales el bloque de policaprolactona cristaliza inevitablemente y funde a temperaturas entre 30 y 40

°C. Por otra parte el “*hard segment*” cristaliza en ambos tipos de poliuretanos con composición 1:5 aunque con mayor extensión en los que tienen PCL como “*soft segment*”. La ausencia de cristalinidad en el P(GluxSucc-BDHDl) (1:3) puede explicarse teniendo en cuenta la pequeña longitud de los segmentos de BDHDl en este poliuretano.

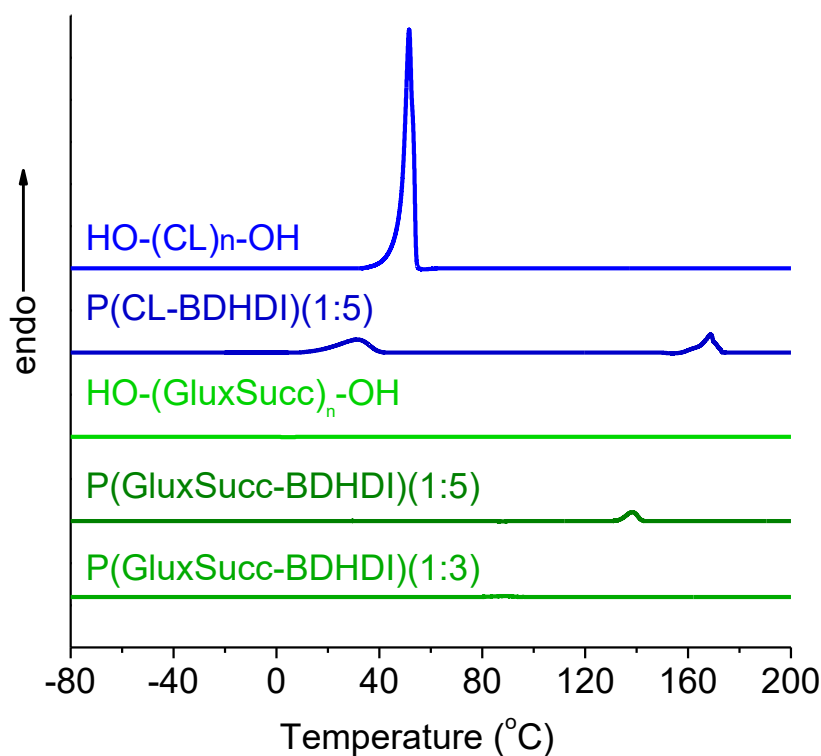


Figura 3.12. Termogramas de DSC registrados a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min mostrando las T_m para los compuestos que se indican cuando estos son capaces de cristalizar.

La determinación de las T_g se llevó a cabo también por DSC y las curvas registradas mediante esta técnica en condiciones apropiadas para una óptima visualización de este tipo de transiciones, se muestran en la Figura 3.13. En los poliuretanos P(GluxSucc-BDHDl) (1:3) y (1:5), la T_g aumenta considerablemente respecto a la del “*hard segment*” porque la T_g del telequérico es muy elevada. Este efecto es más acentuado cuanto mayor es la proporción de telequérico en el poliuretano (90 °C en el P(GluxSucc-BDHDl) (1:3) frente a 78 °C en el P(GluxSucc-BDHDl) (1:5). En cambio, la T_g del poliuretano P(CL-BDHDl) (1:5) aumenta por la presencia del segmento duro ya que la T_g de la PCL es muy baja.

La conclusión interesante que se extrae de estos resultados es que la inserción del telequérico (GluxSucc)_n en un poliuretano segmentado crea un sistema con una temperatura de transición vítrea que se sitúa a valores comparables a las T_m de los poliuretanos que contienen segmentos cristalinos de poliésteres flexibles, como es el caso de la PCL. Es de esperar por tanto que el comportamiento de estos poliuretanos sea también de elastómero termoplástico pero con los dominios amorfos de (GluxSucc)_n inmóviles a temperaturas por debajo de la T_g ejerciendo en estos casos la función de entrecruzamientos físicos adicionales a los que ejercen los microcristales del “hard segment”.

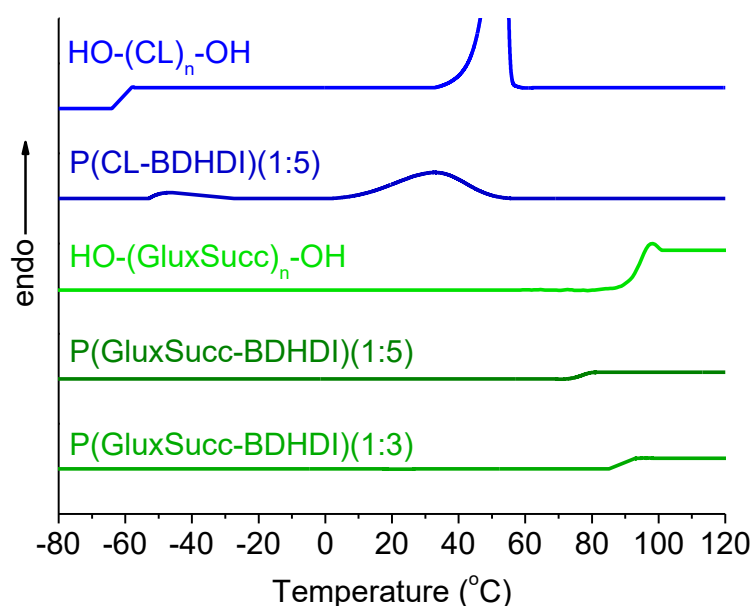


Figura 3.13. Termogramas de DSC registrados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min mostrando las T_g para los compuestos que se indican. Los picos exotérmicos observados para HO-(CL)_n-OH y P(CL-BDHDl)(1:5) son debidos a la fusión del bloque de PCL cuya cristalización no ha podido ser reprimida en el enfriamiento rápido de las muestras.

3.3 Estudio de la degradabilidad de los poliuretanos sintetizados

El estudio comparativo de la degradabilidad de los poliuretanos sintetizados derivados de Glux y CL se llevó a cabo incubando una película de cada polímero en tres condiciones diferentes, a 37 °C y pH 7,4 en presencia y en ausencia de enzimas lipasas, y a 80 °C y pH 10. El seguimiento de la pérdida de masa de las películas con el tiempo de incubación se muestra en la Figura 3.14, y los valores de estas pérdidas se comparan en la Tabla 3.6.

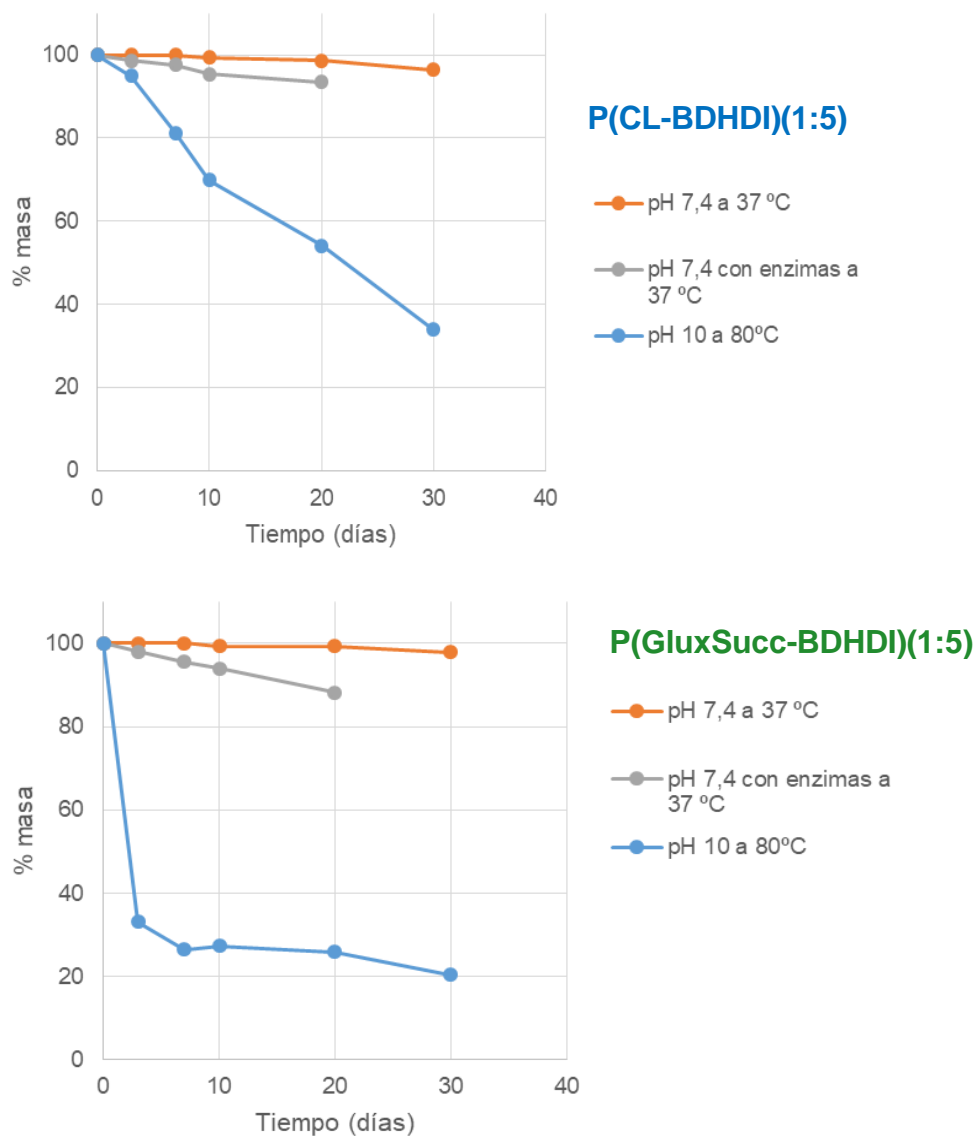


Figura 3.14. Masa residual de los poliuretanos P(CL-BDHDl)(1:5) y P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) en función del tiempo de incubación en las diferentes condiciones indicadas.

Tabla 3.6. Valores del peso residual (%) de los poliuretanos derivados de Glux y CL a diferentes tiempos de incubación en las condiciones que se indican.

| Días | 80 °C, pH 10 | | 37 °C, pH 7,4 | | 37 °C pH 7,4 (enzima) | |
|------|--------------|---------|---------------|---------|-----------------------|---------|
| | PUR(Glux) | PUR(CL) | PUR(Glux) | PUR(CL) | PUR(Glux) | PUR(CL) |
| 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 33,1 | 94,9 | 100 | 100 | 97,9 | 98,6 |
| 7 | 26,5 | 81,2 | 100 | 100 | 95,5 | 97,6 |
| 10 | 27,4 | 69,9 | 99,3 | 99,3 | 93,9 | 95,4 |
| 20 | 25,9 | 54,1 | 99,2 | 98,6 | 88,1 | 93,5 |
| 30 | 20,4 | 33,9 | 97,8 | 96,5 | - | - |

PUR(Glux): P(GluxSucc-BDHDl)(1:3)
 PUR(CL): P(CL-BDHDl)(1:5)

A 37 °C y pH 7,4 se observa que tanto el poliuretano derivado de Glux como el derivado de CL sufren una pérdida de masa aparente no superior al 5% una vez transcurrido un mes. Se puede concluir por tanto que ambos poliuretanos son prácticamente inertes cuando se encuentran en condiciones fisiológicas.

A 37 °C y pH 7,4 pero en presencia de enzimas, se encuentra que la pérdida de masa aparente de los dos polímeros es claramente superior que cuando la incubación se realiza en ausencia de enzimas. Tal y como se puede precisar en la Tabla 3.6, el efecto de la enzima es más pronunciado en el caso del poliuretano que contiene Glux. A los 20 días de incubación se observa que la masa residual del P(CL-BDHDl)(1:5) es alrededor del 94% mientras que P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) sólo ha dejado el 88%.

En condiciones más agresivas, 80 °C y pH 10, el poliuretano derivado de Glux se hidroliza rápidamente en los primeros días hasta alcanzar una masa residual de alrededor un 20%, la cual permanece prácticamente constante hasta los 30 días de incubación (Figura 3.14). El poliuretano derivado de CL sufre una pérdida de masa aparente más progresiva hasta quedar un 34% de peso residual a los 30 días de incubación. Es de esperar que la cantidad de peso residual sea mayor en el caso del poliuretano de PCL ya que contiene una relación mayor de "hard segment" a "soft segment" que el poliuretano de Glux con el que se compara (1:5 frente a 1:3).

Se asume que la degradación ocurre por hidrólisis de los grupos éster contenidos en el "soft segment" ya que es ampliamente conocido que los grupos uretanos son mucho más resistentes a la acción del agua. Los resultados obtenidos permiten efectuar las siguientes deducciones comparativas:

- a) Los grupos éster de succinato de Glux son más hidrolizables químicamente que los de caprolactonato. Esta deducción es coherente con el comportamiento de la PCL, la cual se caracteriza por presentar una fuerte resistencia a la hidrólisis química.
- b) Los segmentos de (SuccGlux)_n son más susceptibles a la acción enzimática que los de (CL)_n. Este resultado es relativamente inesperado y al mismo tiempo de gran interés ya que la PCL se distingue por ser fácilmente hidrolizable en presencia de lipasas.

En la Tabla 3.4 se muestra una comparación de la degradación que ocurre en P(CL-BDHDl)(1:5) y P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) a los 10 días de incubación en las mismas condiciones para uno y otro polímero. Los valores encontrados no son más que una selección apropiada de los que se muestran en la Tabla 3.6 que tiene como fin mostrar de forma clara y precisa que P(GluxSucc-BDHDl)(1:3) es más degradable que P(CL-BDHDl)(1:5), lo cual constituye la conclusión general de estos estudios. No obstante esta conclusión es preliminar dada la diferencia composicional y de tamaño entre los polímeros

que se comparan. En cualquier caso lo que se puede enunciar de manera definitiva es que la inserción de las unidades Glux en el poliuretano lo hace muy degradable hidrolíticamente y también significativamente biodegradable.

4. Impacto ambiental

En el estudio de impacto ambiental se han tenido en cuenta los experimentos hechos durante toda la síntesis de monómeros, prepolímeros, polímeros y los ensayos para caracterizarlos. En este estudio se ha considerado la gestión de las emisiones de gas a la atmósfera y de los residuos líquidos y sólidos, así como el consumo energético que ha supuesto la realización experimental del proyecto.

Las emisiones de gases a la atmósfera se producen a través de las campanas extractoras y la mayoría de las emisiones son debidas a las corrientes de nitrógeno aplicadas para evitar la degradación de los compuestos químicos durante su manipulación. En proporciones menores, se encuentran también disolventes que volatilizan tales como etanol, metanol, THF, DMF, etc.

Los residuos provienen mayoritariamente de los disolventes (metanol, etanol, éter, etc.) y de los reactivos que no hayan reaccionado en su totalidad (paraformaldehído, impurezas, sales, etc.) durante los procesos de síntesis. Estos residuos se separan en recipientes distinguiéndose entre clorados, no clorados y ácidos. Posteriormente estos residuos serán recogidos y debidamente tratados por una empresa externa especializada en la eliminación de los mismos.

Los residuos derivados de la utilización de los materiales de laboratorio empleados en un solo uso (pipetas, viales, etc.), así como los envases de productos químicos vacíos y sus embalajes, son recogidos y almacenados en unos contenedores de reciclaje, clasificados en plástico, papel y cartón, y vidrio.

El gasto energético total del proyecto implica el consumo de recursos no renovables. Éste ha sido calculado a partir de la potencia y el tiempo de uso de cada aparato o dispositivo usado durante el proyecto. Los grandes equipos de análisis y caracterización (RMN, TGA, etc.) consumen alrededor del 30% del total. Una estimación aproximada de este consumo para los distintos aparatos se da en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Estimación aproximada del consumo energético del proyecto.

| Aparato | Potencia (W) | Tiempo de uso (h) | Consumo (kW·h) |
|----------------------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Placas agitadoras y calefactoras | 1500 | 250 | 375,0 |
| Rotavapor (+baño calefactor) | 60 (+1700) | 8 | 14,1 |
| Campana extractora | 2500 | 100 | 250,0 |
| Grandes equipos (30 %) | | | 191,7 |
| TOTAL | | | 830,8 |

5. Evaluación económica

Como en todo proyecto basado en la investigación y la experimentación, el presupuesto incluye costes de material de laboratorio fungible y reactivos, amortización de grandes equipos y de personal. A continuación se realiza un desglose y un estudio orientativo de los diferentes gastos derivados de la realización de este trabajo.

5.1 Costes de personal

El coste de personal necesario para llevar a cabo este proyecto, en este caso, incluye la remuneración correspondiente a los tiempos de dedicación del personal implicado, tanto de formación como de apoyo técnico. En la Tabla 5.1 se muestran la duración y los costes de personal implicados en el proyecto.

Tabla 5.1. Desglose de costes de personal.

| Descripción | Cantidad (h) | Precio unitario (€/h) | Precio (€) |
|---------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| Alumno de ingeniería | 600 | 10 | 6000 |
| Personal Técnico de Apoyo | 150 | 15 | 5250 |
| TOTAL | | | 11250 |

5.2 Costes de los equipos

Los costes derivados del uso de los aparatos son aquellos que corresponden proporcionalmente a su utilización en este proyecto. Se tiene en cuenta el coste de adquisición inicial, el coste de mantenimiento y el coste de amortización de cada equipo.

Tabla 5.2. Desglose de los costes derivados de los diferentes equipos usados durante el transcurso del proyecto.

| Aparato | Coste inicial (€) | Vida útil (años) | Coste de amort. (€) | Coste de mto. anual (€) | Coste de mto. (€) | Coste total (€) |
|-------------------|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|
| Espectrómetro RMN | 300000 | 25 | 1090,9 | 8000,0 | 727,3 | 1818,2 |
| Equipo de DSC | 45000 | 20 | 187,5 | 2000,0 | 166,7 | 354,2 |
| Equipo de TGA | 30000 | 20 | 125,0 | 2500,0 | 208,3 | 333,3 |
| Equipo de GPC | 30000 | 15 | 166,7 | 3500,0 | 291,7 | 458,3 |
| TOTAL | | | | | | 2964,0 |

5.3 Costes de los reactivos y del material

En este apartado de costes, se tienen en cuenta reactivos y disolventes, catalizadores y líquidos de limpieza usados durante la experimentación. Los cálculos del precio de cada producto se realizan a partir del precio por unidad de envase, así como el porcentaje de producto usado por cada envase. Además, se añade un 20% adicional correspondiente al coste de material de laboratorio necesario para realizar la experimentación: material de vidrio, estufas calefactoras, bombas de vacío, agitadores, etc. En la siguiente tabla se aprecian los costes detalladamente.

Tabla 5.3. Desglose de productos químicos Sigma-Aldrich usados.

| Producto | Precio de envase (€) | Cantidad (%) | Precio (€) |
|----------------------|----------------------|--------------|---------------|
| 1,5-D-gluconolactona | 109,50 | 12 | 13,14 |
| Paraformaldehído | 36,90 | 12 | 4,43 |
| HCl 37% | 47,90 | 22 | 10,54 |
| Metanol anhidro | 57,70 | 25 | 14,43 |
| SOCl ₂ | 72,10 | 7 | 5,05 |
| THF anhidro | 150,50 | 50 | 75,25 |
| LiAlH ₄ | 112,50 | 17 | 19,13 |
| Agua destilada | 2,12 | 50 | 1,06 |
| NaOH | 39,30 | 1 | 0,39 |
| Etanol | 53,00 | 15 | 7,95 |
| DBTO | 30,70 | 0,1 | 0,03 |
| DMS | 56,00 | 0,6 | 0,34 |
| BD | 44,00 | 2 | 0,88 |
| DMF | 42,10 | 8 | 3,37 |
| HDI | 21,30 | 2 | 0,43 |
| Éter dietílico | 36,70 | 0,5 | 0,18 |
| Acetona | 65,28 | 30 | 19,58 |
| Otros gastos (20%) | | | 35,23 |
| TOTAL | | | 211,40 |

5.4 Coste total del proyecto

Como coste global del proyecto se debe valorar, a parte de todos los costes mencionados anteriormente, los costes generales (“*overhead costs*”) derivados del uso de las instalaciones de la UPC, que incluyen tanto el espacio utilizado como los recursos que se consumen en éste: electricidad, agua, etc. (estimado en un 15% del total del proyecto).

Tabla 5.4. Coste total del proyecto.

| Concepto | Coste (€) |
|------------------------|------------------|
| Coste del personal | 11250,0 |
| Coste de los productos | 211,4 |
| Coste de los equipos | 2964,0 |
| Subtotal | 14425,4 |
| Overheads (15%) | 2163,8 |
| TOTAL | 16589,2 |

La realización del proyecto conlleva el coste total de **16589,2 €**.

6. Planificación del proyecto

En este apartado se expone la planificación temporal en semanas de las distintas fases que se han llevado a cabo en este proyecto.

| Fase | Duración temporal (semanas) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|---|---|---|-------|---|---|---|-------|----|----|----|------|----|----|----|-------|----|----|----|-------|----|----|----|--------|----|----|----|---|---|--|--|
| | Febrero | | | | Marzo | | | | Abril | | | | Mayo | | | | Junio | | | | Julio | | | | Agosto | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | | | | |
| Recogida bibliográfica | | ■ | ■ | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Experimentación | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | | | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | ■ | | |
| Seminario | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | |
| Caracterización de muestras | | | | | | ■ | | ■ | | | ■ | | ■ | | | | | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Análisis de los resultados | | | | | ■ | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Redacción de memoria | | | | | | | ■ | | ■ | ■ | | | | | ■ | | | | | | ■ | ■ | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | | |

Figura 6.1. Cronograma del TFG.

Conclusiones

1. Se ha llevado a cabo la síntesis del monómero Gludioxol (Glux) con modificaciones en el método de purificación que permiten obtener el compuesto exento de sales de litio.
2. Se ha realizado la síntesis del telequérico $\text{HO}-(\text{GluxSucc})_n\text{-OH}$ por policondensación no estequiométrica del Glux y el succinato de dimetilo y se ha determinado su contenido en Li y H_2O .
3. Se ha llevado a cabo la síntesis de poliuretanos segmentados $\text{P}(\text{GluxSucc-BDHDI})(1:3)$ y $(1:5)$ a partir del telequérico $\text{HO}-(\text{GluxSucc})_n\text{-OH}$, 1,4-butanodiol y diisocianato de hexametileno. Se ha evaluado la influencia negativa de la humedad en la composición y el peso molecular del polímero que se obtiene.
4. Los poliuretanos $\text{P}(\text{GluxSucc-BDHDI})(1:3)$ y $(1:5)$ presentan una excelente estabilidad térmica; son estables hasta temperaturas próximas a los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y descomponen a alrededor de $350\text{ }^\circ\text{C}$.
5. Los poliuretanos $\text{P}(\text{GluxSucc-BDHDI})(1:3)$ y $(1:5)$ presentan altas T_g con valores que aumentan con la proporción de telequérico que contienen.
6. La cristalinidad de los poliuretanos $\text{P}(\text{GluxSucc-BDHDI})(1:3)$ y $(1:5)$ depende de la composición. En ambos casos el segmento flexible es amorfo mientras que el segmento rígido sólo llega a cristalizar en el poliuretano de mayor contenido en BD.
7. El poliuretano $\text{P}(\text{GluxSucc-BDHDI})(1:3)$ presenta elevada hidrodegradabilidad y una considerable biodegradabilidad.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer al Dr. Sebastián Muñoz Guerra, por guiarme durante todo el TFG, por su constante apoyo y por hacerlo todo más llevadero. Agradecerle su dedicación y su aportación de conocimientos.

A Elena por asesorarme en el laboratorio y por no desesperarse al lidiar con mi torpeza.

A todos mis compañeros de laboratorio por resolver mis dudas y por ayudarme siempre que lo necesitaba. Por provocarme sonrisas y por alentarme en los momentos más duros.

Al Dr. Antxon Martínez de Ilarduya por siempre estar dispuesto a ayudarme y por su gran paciencia al explicarme.

A mis padres, por su constante apoyo, ánimo y cariño.

A Carla y Rai, por estar siempre y por creer en mí, incluso cuando ni yo misma lo hacía.

Os muestro mi gratitud por el apoyo, los consejos y la fuerza recibidos durante todo este periodo. No caben en palabras todos los conocimientos y todas las experiencias vividas. Muchísimas gracias de corazón por hacerme aprender cada día algo nuevo. Nunca olvidaré esta etapa y os estaré eternamente agradecida.

Bibliografía

- [1] American Chemistry Council. Introduction to polyurethanes: History [Recurso electrónico]. < <https://polyurethane.americanchemistry.com/History/> > **2017**. [Consulta: 5 de mayo 2017].
- [2] American Chemistry Council. Introduction to polyurethanes: Applications [Recurso electrónico]. <<https://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-polyurethanes/>> **2017**. [Consulta: 1 de junio 2017].
- [3] Thomson, T. Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications, CRC Press, Boca Raton **2005**.
- [4] World Factbook CIA. Estimate of the annual consumption of plastic [Recurso electrónico]. < <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/xx.html> > **2016**. [Consulta: septiembre 2016].
- [5] Marín Bernabé, R. Carbohydrate-based polyurethanes and polyamides: synthesis, characterization and stereocomplex formation. Tesis doctoral Universidad de Cataluña, **2009**.
- [6] Oertel, G. Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties, 2ª ed.; Hanser: Munich, **1993**, 7.
- [7] Martín Martínez, J.M.; Orgilés Barceló, A.C. Poliuretanos, Inescop, Tesis doctoral Universidad de Alicante, **1994**.
- [8] Arán Aís, F. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, **1994**.
- [9] Felix de Castro, P. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos basados en policarbonato dioles. Relación estructura/propiedades. Tesis doctoral, Universidad de Valencia. **2012**.
- [10] Bonart, R.; Morbitzer, L.; Hentze, G. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers. II. Butanediol as chain extender. *J. Macromol. Sci., Physics*. **1969**, B3(2), 337.
- [11] Hepburn, C. Trends in polyurethane elastomer technology. *Iran. J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 1, 84-110.

- [12] Thiem, J.; Bachmann, F. Carbohydrate-derived polyamides. *Trend. Polym. Sci.* **1994**, 2, 425.
- [13] Okada, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87.
- [14] García-Martín, M.G.; Pérez, R.R.; Hernández, E.B.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J.A. Synthesis and Characterization of Linear Polyamides Derived from L Arabinitol and Xylitol. *Macromolecules* **2004**, 37, 5550.
- [15] Yamanaka, C.; Hashimoto, K. Synthesis of new hydrolyzable polyurethanes from L-gulonic acid-derived diols and diisocyanates. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 4158.
- [16] Yokoe, M.; Aoi, K.; Okada, M. Biodegradable polymers based on renewable resources. IX. Synthesis and degradation behavior of polycarbonates based on 1,4 : 3,6-dianhydrohexitols and tartaric acid derivatives with pendant functional groups. *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 3909.
- [17] Kricheldorf, H.R. 'Sugar diols' as building blocks of polycondensates *J.Macromol. Sc., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, C37, 599.
- [18] Gomurashvili, Z.; Kricheldorf, H.R.; Katsarava, R. Amino acid based bioanalogous polymers. Synthesis and study of new poly(ester amide)s composed of hydrophobic alpha-amino acids and dianhydrohexitols. *J.Macromol. Sc., Pure Appl. Chem.* **2000** A37(3), 215.
- [19] Cognet-Georjon, E.; Mechin, F.; Pascault, J.P. New polyurethanes based on diphenylmethane diisocyanate and 1,4/3,6-dianhydrosorbitol .1. Model kinetic-studies and characterization of the hard segment. *Makromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3733.
- [20] Marín, R; Alla, A; de Ilarduya, AM; Muñoz Guerra, S. Carbohydrate-Based Polyurethanes: A comparative study of polymers made from isosorbide and 1,4-butanediol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 986.
- [21] Marín, R.; Muñoz-Guerra, S. Carbohydrate-based poly(ester-urethane)s: a comparative study regarding cyclic alditols extenders and polymerization procedures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 3723.
- [22] Hosangadi, B.D.; Dave, R.H. An efficient general method for esterification of aromatic carboxylic acids. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6375.
- [23] Higa, T.; Krubsack, A.J. Oxidations by thionyl chloride. VI. Mechanism of the reaction

with cinnamic acids. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 21.

[24] Sánchez Clavería, L. Síntesis y caracterización de copolicarbonatos de Bisfenol A y Gludioxol. Trabajo de Final de Máster UPC. **2013**