Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

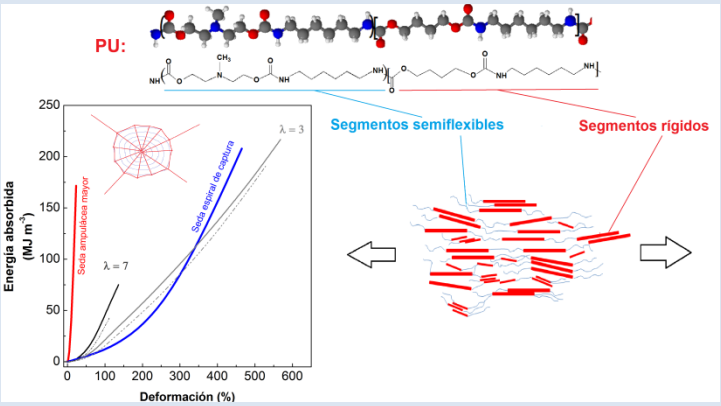
www.rlmm.org

HACIA LA MÍMESIS DE LA SEDA DE ARAÑA A PARTIR DE POLIURETANOS CON SEGMENTOS CORTOS DE UNIDADES RÍGIDAS Y SEMIFLEXIBLES

Borja Fernández-d'Arlas[*], *Iker González*, *Arantxa Eceiza*[#]

Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20016, Donostia-San Sebastián, España.

*e-mail: [*]bortx_bidegain@hotmail.com; borja.fernandezdarlas@ehu.es; [#]arantxa.eceiza@ehu.es



RESUMEN

La capacidad de absorber energía mecánica por un material viene determinada por el concepto de tenacidad. Materiales con alta tenacidad, tales como la seda de araña, pueden ser empleados en numerosas aplicaciones que van desde la ingeniería civil a la biomedicina, además de seguridad vial o defensa. Los poliuretanos elastoméricos son materiales de gran versatilidad en cuanto a composición y propiedades, resultando atractivos para tratar de mimetizar la seda de araña de manera sintética, debido a ciertas similitudes en cuanto a propiedades y morfología. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de una nueva familia de poliuretanos segmentados, formados por segmentos cortos, tanto de cadenas semiflexibles como de cadenas rígidas o cristalinas. El uso de segmentos cortos semiflexibles, es la innovación principal de este trabajo, ya que usualmente los poliuretanos elastoméricos se preparan con dioles de masas moleculares entre 2000-4000 g mol^{-1}. La introducción de segmentos semiflexibles de baja masa molecular pretende dotar a estos materiales de una mayor capacidad de asociación intermolecular por puente de hidrógeno, manteniendo las propiedades elastoméricas. Los materiales han sido caracterizados mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía de fuerzas atómicas (AFM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ensayos mecánicos de tracción.

Palabras Claves: Poliuretano, seda, propiedades mecánicas

TOWARDS SPIDER SILK MIMICRY USING POLYURETHANES WITH SHORT SEGMENTS OF RIGID AND SEMIFLEXIBLE UNITS

ABSTRACT

The capacity to absorb mechanical energy is determined through the concept of toughness. Materials with high toughness such as spider silk, could be used in numerous fields like civil engineering, biomedicine, vial-security or defense. Elastomeric polyurethanes are attractive to try to mimic spider silk through a synthetic pathway due to the materials similitudes in terms of properties and morphology. This work presents results on the synthesis and characterization of a new family of segmented polyurethanes formed by short units of semiflexible and stiff or crystalline segments. The use of semiflexible short units is the principal innovation of this work, since usually the semiflexible segments are composed of diols of molecular weights in the range 2000-4000 g mol^{-1}. The introduction of short length semiflexible segments aims to endow the material a higher capacity of interchain hydrogen bonding at the same time it retains the elastomeric behavior. The materials were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing.

Keywords: Polyurethanes, silk, mechanical properties

Recibido: 18-09-2013 ; **Revisado:** 29-10-2014

Aceptado: 16-01-2014 ; **Publicado:** 19-02-2014

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; **35** (1): 39-48

1. INTRODUCCIÓN

Las sedas, y en particular algunas sedas de araña, son un paradigma dentro de los materiales tenaces [1,2]. Esto se debe a que combinan alta rigidez (3-7 GPa), elevada extensibilidad (20-30%) y resistencia mecánica (1.1-1.5 GPa) [3,4], comparable a la de algunos aceros [5]. Los valores de tenacidad de diversas sedas de araña están comprendidos en el rango 100-300 $MJ \cdot m^{-3}$ [6], muy superiores a los de materiales como el acero (6 $MJ \cdot m^{-3}$), la fibra de carbono (25 $MJ \cdot m^{-3}$), el Kevlar 49 (50 $MJ \cdot m^{-3}$) o el Nailon 6,6 (80 $MJ \cdot m^{-3}$) [7]. Estas propiedades han motivado numerosos estudios con el fin de establecer la relación estructura-propiedades subyacente a tales valores de tenacidad [8-10]. Estos materiales de elevada tenacidad podrían ser empleados en diversas aplicaciones, tales como cables para la sustentación de diversas infraestructuras, suturas biomédicas, sustitutivos de tendones o cartílagos o incluso como constituyentes de elementos de protección vial, protección personal o militar. Muchos autores afirman que las excepcionales propiedades de las sedas resultan de la estructura molecular de las cadenas polipeptídicas de las fibroinas de la seda, que se componen de segmentos rígidos cristalinos ricos en alanina, alternadas con segmentos amorfos formados por unidades ricas en glicina [11,12]. A su vez, las fibroinas tienen un alto grado de orientación molecular que favorece la distribución de la carga aplicada en esa dirección.

Los poliuretanos (PU) elastoméricos segmentados, al igual que las sedas, también están formados por cadenas poliméricas de unidades rígidas o cristalinas alternadas con unidades flexibles [13]. Se consideran una familia de materiales sintéticos de elevada tenacidad [14], pero a diferencia de las sedas, esta es debida a la elevada extensibilidad en muchos casos superior al 500%, combinada con una rigidez moderada (1-50 MPa) y resistencias en el rango de 5-50 MPa. Recientemente, mediante orientación molecular, se han obtenido valores de rigidez de 100-500 MPa, y resistencias reales y extensibilidades de en torno a 800 MPa y 400%, respectivamente. Esta combinación de rigidez, resistencia y extensibilidad resulta en una tenacidad del orden de 400 $MJ \cdot m^{-3}$ [14]. Esta elevada tenacidad está suscitando el interés de estos materiales para absorción de energía mecánica en infraestructuras o protección civil o personal. Actualmente existen algunos proyectos de investigación que analizan el comportamiento de películas de distintos elastómeros [15], inclusive películas de PU, sometidas a altas frecuencias de solicitación mecánica para su empleo como agentes de protección de equipos de defensa o infraestructuras, de forma que disminuyan la penetrabilidad balística y dispersión de fragmentos [16,17].

En trabajos anteriores [14] se ha visto que los segmentos formados por unidades de 1,6-diisocianato de hexametileno y N-metil dietanolamina presentan carácter semiflexible, temperatura de transición vítrea sub-ambiente (~ -20 ºC) y elevada temperatura de fusión (> 200 ºC), y capacidad de experimentar elevada asociación molecular, muy interesante para el desarrollo de nuevos elastómeros. En este trabajo se ha sintetizado y caracterizado una nueva familia de PU elastoméricos constituidos por segmentos semiflexibles de baja masa molecular con el fin de aumentar la densidad de asociaciones por puentes de hidrógeno con respecto a otros sistemas con dioles de alta masa molecular. Se ha estudiado la influencia de la relación segmento semiflexible/segmento rígido en la morfología y propiedades mecánicas. Asimismo, los poliuretanos que han mostrado conducta plástica, han sido sometidos a diferentes deformaciones con el fin de desarrollar una estructura molecular orientada análoga a la de la seda de araña, y se ha analizado su conducta mecánica en función de la composición y deformación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El diisocianato empleado en la síntesis de los poliuretanos ha sido el 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI, Bayer). Se ha elegido este diisocianato debido a que los segmentos rígidos que forma, en comparación con otros diisocianatos como el diisocianato de difenilmetano (MDI), presentan elevada capacidad de cristalizar [18]. Como extensores de cadena, se han empleado 1,4-butanodiol (BD, Sigma-Aldrich) en segmentos rígidos o cristalinos, y N-metil dietanolamina (MDEA, Sigma-Aldrich) en segmentos semiflexibles. Tanto el BD como el MDEA han sido secados a 80 ºC a vacío durante 90 min.

©2015 Universidad Simón Bolívar

2.2 Síntesis de los poliuretanos

La síntesis de los poliuretanos, variando la proporción entre segmentos rígidos y semiflexibles, se llevó a cabo en un reactor de fondo redondo provisto de agitación mecánica y en atmósfera inerte de nitrógeno gas. En primer lugar, una vez pesados tanto el HDI como el BD en el reactor, éste se sumergió en un baño de hielo. En estas condiciones, el BD cristaliza (T_m = 18-19 ºC). A continuación, se añadió el MDEA, momento en el que comienza la reacción entre el HDI y el MDEA. La exotermicidad de la reacción provoca un aumento de temperatura y la fusión de los cristales de BD, tras lo cual el reactor se retiró del baño de hielo. La temperatura en el reactor aumento alcanzando 90 ºC en los sistemas con mayor proporción de BD. La reacción se prolongó durante 40 minutos y la mezcla viscosa obtenida se depositó en un molde recubierto de poli(tetrafluoretileno) de 2 mm de espesor y se prensó a 100 ºC y ~100 bar durante 10 h. Variando la estequiometría, se obtuvieron poliuretanos con distinta proporción de segmentos (HDI-MDEA) y (HDI-BD). La síntesis de segmentos puros se llevó a cabo de manera similar, obteniéndose una masa sólida que fue sometida a un envejecimiento térmico a 100 ºC durante 10 h, análogo al prensado. Para la caracterización morfológica, térmica y mecánica de los materiales preparados, se prepararon películas delgadas (~100 μm) mediante compresión a 180 ºC y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. En la Figura 1 se muestra la estructura química de los bloques (HDI-MDEA) y (HDI-BD) y un esquema de la microestructura de sintetizados. Los poliuretanos se han nombrado en función de la relación molar entre segmentos (HDI-MDEA) y (HDI-BD). Por ejemplo, el poliuretano con 1 mol de (HDI-MDEA) por cada 3 moles de (HDI-BD) ha sido nombrado $PU_{[1/3]}$ o simplemente [1/3]. Los PU con segmentos puros de (HDI-MDEA) o (HDI-BD) se designan como $PU_{[HDI\text{-}MDEA]}$ o $PU_{[HDI\text{-}BD]}$, respectivamente.

2.3 Caracterización de los poliuretanos

2.3.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los PUs se caracterizaron mediante FTIR utilizando un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR, *Golden Gate*), promediando un total de 20 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en el rango del infrarrojo medio desde 4000 a 400 cm^{-1}.

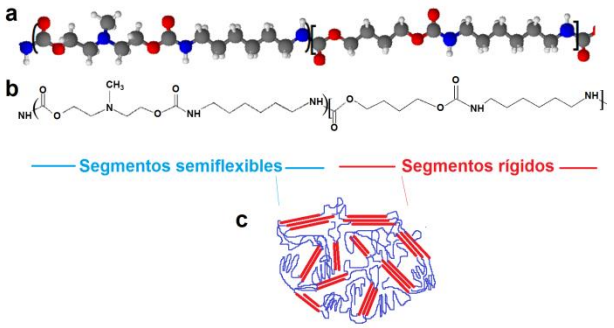


Figura 1. Estructura general de los poliuretanos sintetizados. a) Esquema de la estructura de bolas de los poliuretanos preparados. b) Estructura química de cada uno de los segmentos de los poliuretanos sintetizados. c) Microestructura de los poliuretanos compuesta de dominios rígidos (rojo) y dominios flexibles (azul).

2.3.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La morfología de los poliuretanos ha sido analizada mediante microscopía de fuerzas atómicas (Nanoscope IIIa) en modo de no-contacto en atmosfera de aire y temperatura ambiente. La preparación de las muestras se ha realizado depositando una pequeña cantidad de la película delgada sobre un porta de vidrio y sometiéndola a un tratamiento térmico a 180 ºC durante 10 min con posterior enfriamiento lento en una estufa.

2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las películas delgadas han sido caracterizadas térmicamente. Para ello, se han llevado a cabo barridos dinámicos de temperatura utilizando un calorímetro Mettler Toledo 822^e en nitrógeno gas como atmósfera inerte. Los barridos de calentamiento se han realizado a una velocidad de 20 ºC·min^{-1}, mientras que los barridos de enfriamiento se han realizado a 5 ºC·min^{-1}.

2.3.4 Ensayos mecánicos

Las muestras empleadas para ensayos mecánicos se han preparado troquelando probetas rectangulares de ~2.5 mm de anchura a partir de las películas delgadas obtenidas mediante compresión. La distancia entre mordazas fue en todos los casos de 8 ± 0.5 mm. Se ensayaron un mínimo de tres probetas por muestra estudiada en modo tracción en un equipo de tracción MTS-*Insight*. La velocidad de cruceta utilizada fue de 100 mm min^{-1}. Las muestras han sido pre-estiradas a diferentes relaciones de pre-estirado, λ, siendo $\lambda = L/L_o$, donde L y L_o son las elongaciones final e inicial, respectivamente. El espesor y la anchura de las muestras pre-estiradas

fueron determinados previamente a la realización de cada ensayo. La tensión verdadera, $\sigma_{verd.}$ se ha calculado considerando que el volumen de la muestra entre las mordazas es constante, y se puede expresar en función de la tensión nominal, σ, mediante $\sigma_{verd} = \sigma(1+\varepsilon)$, donde $\varepsilon = \lambda - 1$ [19]. La energía absorbida por los materiales durante su deformación se ha calculado integrando las curvas tensión-deformación.

3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

Los PUs sintetizados han sido caracterizados mediante FTIR. La ausencia de la banda de vibración característica del grupo –N=C=O a 2270 cm^{-1}, indicó que la reacción se completó satisfactoriamente. Esta técnica se ha empleado también en el estudio de la microestructura de los PU sintetizados [18, 20-22]. Como se observa en la Figura 2, todos los PUs presentan bandas de absorción similares aunque con algunas pequeñas variaciones. En lo que respecta a la banda de vibración del grupo carbonilo (C=O) de uretano en la región de 1650-1750 cm^{-1}, con máximo de absorción a 1680 cm^{-1}, el aumento de la proporción del segmento (HDI-MDEA) favorece la presencia de un hombro (I) a mayores números de onda. La Figura 2b, muestra una ampliación de la región de carbonilo y su deconvolución en cuatro bandas correspondientes a los carbonilos: (I) carbonilo libre (1710-1720 cm^{-1}), (II) carbonilo en fase amorfa asociados por puentes de hidrogeno (~1705 cm^{-1}), (III) carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas (~1680 cm^{-1}), tales como las láminas-β formadas por asociaciones entre cadenas anti-paralelas y (IV) carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas altamente empaquetadas (~1655 cm^{-1}), tales como las láminas-β formadas por cadenas paralelas. Como se observa en la Figura 2b, la intensidad de la banda (I) aumenta al aumentar la proporción de MDEA. La Figura 3 muestra la relación de áreas de las bandas (I), (III) y (IV) respecto al área total de la banda de carbonilo, frente a la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA) en el poliuretano, $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$. Como se puede observar, al aumentar $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$, la relación de áreas correspondientes a las bandas (III) y (IV) disminuye. Esto puede atribuirse a una disminución de estructuras altamente empaquetadas mediante enlaces por puente de hidrógeno. A su vez la relación de áreas correspondiente a la banda (I) aumenta al aumentar $X_{(HDI\text{-}MDEA)}$, indicando que el MDEA favorece la existencia de carbonilos libres. Este fenómeno puede deberse al mayor carácter amorfo de los segmentos semiflexibles, con menor capacidad que los segmentos (HDI-BD) de asociarse por puentes de hidrógeno [23]. Esta característica puede deberse al volumen libre generado por el grupo metilo unido al nitrógeno de las unidades de MDEA que impide la asociación entre cadenas. Esta observación estructural puede estar relacionada con el carácter semiflexible de las unidades (HDI-MDEA) observado en trabajos anteriores [14] y en el presente estudio.

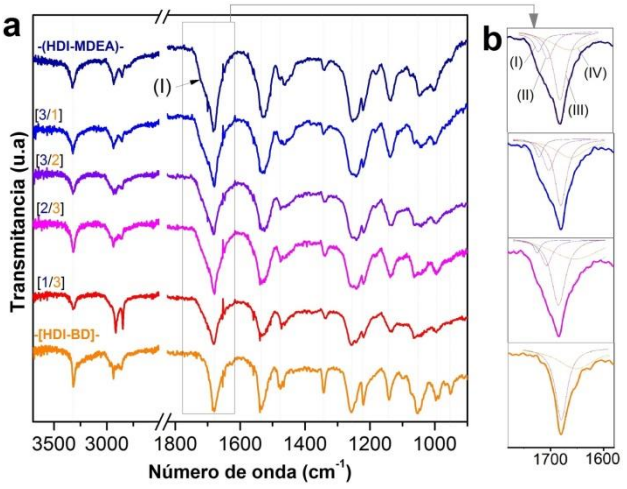


Figura 2. a) Espectros FTIR de los poliuretanos estudiados indicando el hombro de la banda de carbonilo (I). b) Región de carbonilo ampliada mostrando la deconvolución de algunos PUs.

La Figura 4 muestra los barridos en temperatura de los PUs sintetizados. El segmento puro (HDI-MDEA) presenta en el barrido de enfriamiento, a elevada temperatura, un pico de cristalización, Figura 4b, que se asocia con los picos de observados fusión a elevadas temperaturas en los barridos de calentamiento, Figura 4a y c. Las elevadas temperaturas de fusión y cristalización observadas, se atribuyen a la existencia de un número par de enlaces entre los grupos participantes en los enlaces de hidrógeno (N-H y C=O), característica que favorece la alta estabilidad térmica de los cristales formados, tal y como han observado Fernández y colaboradores [24]. Este hecho, y el impedimento estérico de los grupos metilo enlazados al nitrógeno del MDEA puede contribuir a estabilizar las estructuras formadas. La Tabla 1 muestra las temperaturas de las transiciones y entalpías de fusión de los poliuretanos y segmentos puros

©2015 Universidad Simón Bolívar

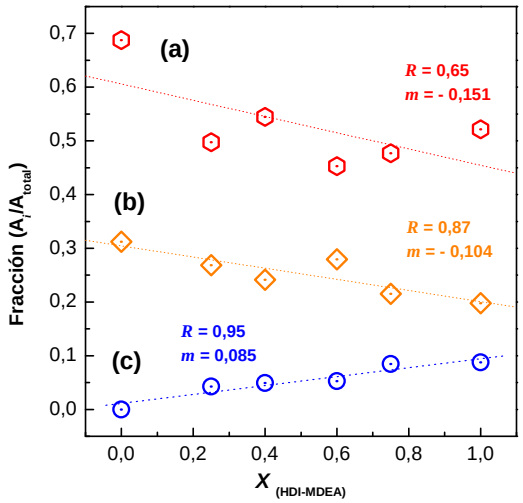


Figura 3. Evolución de la relación de áreas de los carbonilos (I), (III) y (IV) respecto al área total, con la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA). a) Fracción de carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas (banda III), b) fracción de carbonilos asociados por puentes de hidrógeno en fases cristalinas altamente empaquetadas (banda IV) y c) fracción de carbonilos libres (banda I). Las líneas de puntos corresponden a los ajustes de regresión lineal, indicándose los valores del coeficiente de regresión, *R* y de pendiente *m*, correspondientes.

sintetizados. Al aumentar la fracción de segmentos (HDI-MDEA), la temperatura del pico de fusión, $T_{f.,rig}$ disminuye. La intercalación de unidades semiflexibles de (HDI-MDEA) entre unidades y segmentos cristalinos de (HDI-BD) impide la segmentación, contribuyendo a la formación de estructuras cristalinas con lamelas de menor tamaño y de menor temperatura de fusión, $T_{f\ rig}$. El pico de fusión se ensancha y aparecen hombros a menores temperaturas, atribuidos a las distintas estructuras lamelares inducidas por la presencia de unidades de (HDI-MDEA). Además, al aumentar la fracción de segmentos (HDI-MDEA), la entalpía de fusión disminuye. Respecto a las temperaturas de cristalización, Figura 4b y Tabla 1, se observan tanto las del segmento semiflexible como rígido, $T_{c,flex}$ y $T_{c,rig}$, las cuales se ven afectadas por la presencia del otro segmento. Por otra parte, la endoterma observada a 50 ºC en el segmento puro (HDI-MDEA), Figura 4a, se atribuye a la fusión de segmentos cristalinos de lamelas imperfectas. En lo que respecta a las temperaturas de transición vítrea de los segmentos semiflexibles y rígidos, $T_{g,flex}$ y $T_{g,rig}$, Figura 4a, éstas aumentan al aumentar el contenido del segmento (HDI-BD), posiblemente debido a la mayor cristalinidad y menor volumen libre de sus unidades. En el segundo barrido se observa que los poliuretanos $PU_{[HDI\text{-}MDEA]}$, $PU_{[3/1]}$, $PU_{[3/2]}$ y $PU_{[2/3]}$ presentan endotermas de fusión por encima de 200 ºC asociadas a las estructuras cristalinas de las unidades HDI-MDEA. Los PUs con mayor proporción de (HDI-BD) presentan endotermas asociadas con unidades HDI-BD entre 125-160 ºC.

Tabla 1. Características térmicas de los poliuretanos estudiadas en función de su composición.

Poliuretano	$*X_{flex}$	$T_{g,\ flex}$ (ºC)	$T_{g,\ rig}$ (ºC)	$T_{f,\ rig}$ (ºC)	ΔH_f ($J \cdot g^{-1}$)	$T_{c,\ rig}$ (ºC)	$T_{c,\ fles}$ (ºC)
-(HDI-MDEA)-	1	-14	-	60	55,8	-	223
$PU_{[3/1]}$	0,75	-8	46	108	56,8	-	208
$PU_{[3/2]}$	0,6	-2	49	125	70,3	-	194
$PU_{[2/3]}$	0,4	-1	49	147	89,6	107	166
$PU_{[1/3]}$	0,25	8	50	164	94,5	120	-
-(HDI-BD)-	0	-	51	180	104,1	113	-

***X_{flex}:** Fracción molar de segmentos (HDI-MDEA)

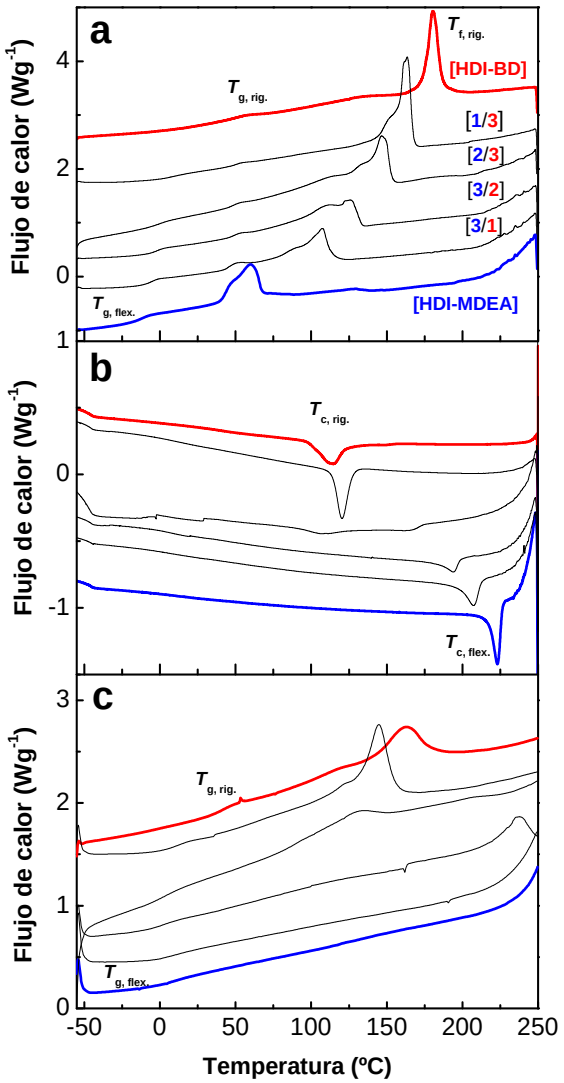


Figura 4. Calorimetría diferencial de barrido de los poliuretanos estudiados. a) 1er Barrido de calentamiento, b) barrido de enfriamiento y c) 2do barrido de calentamiento.

Por otra parte, dada la proximidad de la temperatura de fusión del segmento semiflexible con la temperatura de degradación típica de poliuretanos, se ha analizado la pérdida de masa obtenida tras el tratamiento térmico en el calorímetro con temperaturas de hasta 250 ºC. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5, donde se puede observar que la fracción de poliuretano degradado es proporcional a la cantidad de MDEA del poliuretano, por lo que los barridos de enfriamiento y calentamiento posteriores al primer barrido de calentamiento, aunque resultan útiles para establecer diferencias y tendencias, hay que analizarlos con precaución.

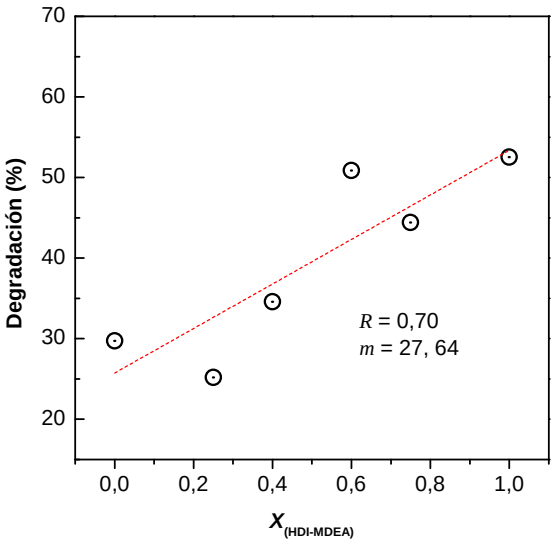


Figura 5. Fracción de poliuretano degradado en función de la fracción molar de segmentos (HDI-MDEA). La línea de puntos corresponde al ajuste de regresión lineal, indicándose el valor del coeficiente de regresión, R y pendiente m correspondiente.

La morfología se caracterizó mediante microscopía de fuerzas atómicas. En la Figura 6 se muestran imágenes de 30 µm x 30 µm y de 5 µm x 5 µm de $PU_{[1/3]}$,$PU_{[3/2]}$ y $PU_{[3/1]}$. En las imágenes 6a-e, se observa que los PUs presentan una morfología que evoluciona de globular o esferulítica con el aumento de la proporción de unidades (HDI-MDEA). Como se puede observar en las imágenes 6b-f, el aumento de la proporción de unidades de (HDI-MDEA) se manifiesta en la formación de estructuras menos globulares, más fibrilares y más pequeñas, que a su vez favorecen la organización esferulítica. El tamaño de los glóbulos o de las unidades cristalinas fibrilares, puede relacionarse con el mayor o menor espesor lamelar que a su vez se manifiesta en una mayor o menor temperatura de fusión, respectivamente.

En la Figura 7a se muestran las curvas representativas de tensión-deformación de los materiales sintetizados. Los valores de módulo elástico, E, tensión de fluencia, σ_f, deformación de fluencia, ε_f, resiliencia, R, resistencia, σ_{max}, deformación máxima, ε_{max}, y tenacidad, T, se recogen en la Tabla 2. Como se puede observar, el aumento de la proporción de segmentos (HDI-BD) se manifiesta en un mayor módulo elástico, mayor tensión de fluencia, mayor resistencia, menor deformación de fluencia, y en general menor

©2015 Universidad Simón Bolívar

extenibilidad. Esta tendencia pone de manifiesto el carácter elastomérico o cauchoso de los segmentos (HDI-MDEA), contribuyendo a que los poliuretanos presenten valores de resistencia o deformabilidad similares a los poliuretanos elastoméricos preparados con dioles de masa molecular comprendida entre 2000-4000 g.mol^{-1}, pero valores de módulo elástico muy superiores, incluso con alto contenido de segmentos (HDI-MDEA). La mayoría de PUs elastoméricos convencionales muestran valores de {E, σ_f, ε_f} comprendidos entre {5-50 Pa, 2-10 MPa, 50-100%}, respectivamente [23, 25]. Los PUs con mayor contenido de (HDI-MDEA) sintetizados en este trabajo presentan elevada resiliencia, ya que combinan altos módulos elásticos y tensiones de fluencia con elevadas deformaciones de fluencia. La elevada resiliencia se asocia a la cohesión promovida por la asociación intermolecular mediante puentes de hidrógeno. Esta característica resulta interesante para desarrollar materiales elásticos pero resistentes, análogos a las sedas. No obstante, sedas como la de araña, presentan una estructura anisotrópica debido a la orientación molecular de sus cadenas polipeptídicas, que proporciona una mayor rigidez y resistencia [12, 26].

Tabla 2. Resumen de propiedades mecánicas de los materiales analizados.

Poliuretano	*E (MPa)*	σ_f *(MPa)*	ε_f *(%)*	*R (MJ·m^{-3})*	σ_{max} *(MPa)*	ε_{max} *(%)*	*T (MJ·m^{-3})*
$PU_{[3/1]}$	94 ± 12	17 ± 1	55 ± 9	7 ± 1	28 ± 5	762 ± 171	150 ± 49
$PU_{[3/2]}$	139 ± 8	23 ± 1	72 ± 6	12 ± 1	33 ± 5	684 ± 175	175 ± 62
$PU_{[2/3]}$	262 ± 35	32 ± 4	28 ± 17	2 ± 2	33 ± 4	28 ± 17	7 ± 6
$PU_{[1/3]}$	421 ± 43	45 ± 8	19 ± 6	5 ± 2	57 ± 4	49 ± 10	25 ± 8

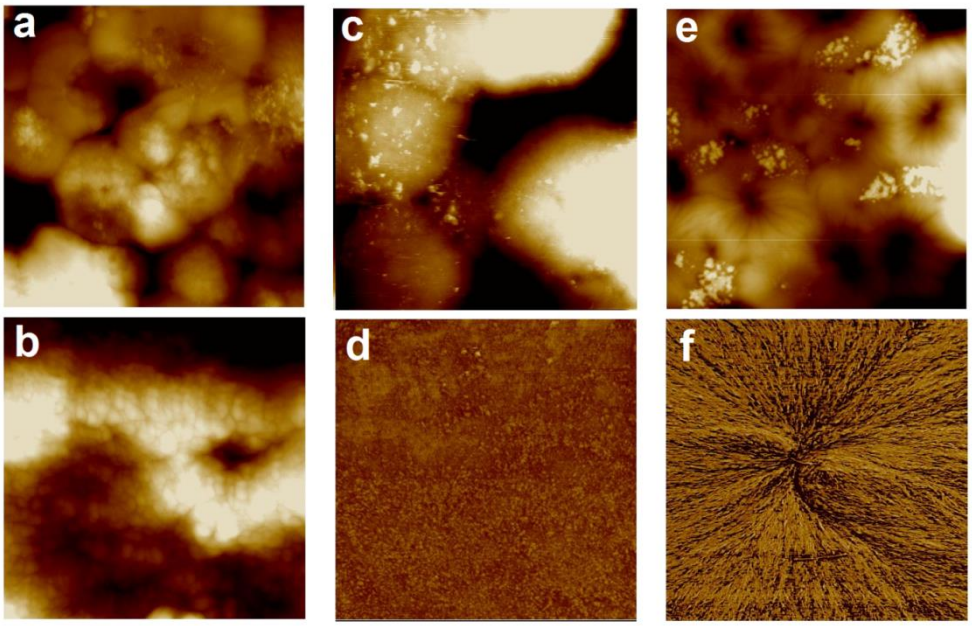


Figura 6. Caracterización morfológica mediante AFM. a) y b) $PU_{[1/3]}$. c) y d) $PU_{[3/2]}$. e) y f) $PU_{[3/1]}$. Las imágenes superiores son imágenes de alturas de 30 μm. Las imágenes inferiores son de 5 μm (la imagen (b) es una imagen de alturas mientras que las imágenes (d) y (f) son imágenes de fase).

©2015 Universidad Simón Bolívar

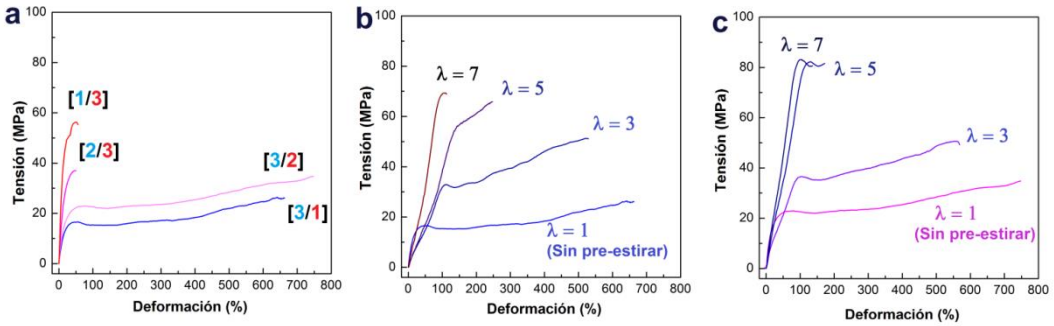


Figura 7. Curvas tensión-deformación de los poliuretanos estudiados. a) Curvas de tensión-deformación de las películas originales. b) Curvas de tensión-deformación del poliuretano $PU_{[3/1]}$ sin pre-estirar y pre-estirado a λ = 3, 5 y 7. c) Curvas de tensión-deformación del poliuretano $PU_{[3/2]}$ sin pre-estirar y pre-estirado a λ = 3, 5 y 7.

Con el fin de orientar las cadenas moleculares y favorecer una estructura similar a la de la seda de araña, los PUs que han mostrado comportamiento plástico han sido pre-estirados a distintas relaciones de pre-estirado, λ. Estos poliuretanos pre-estirados han sido ensayados mecánicamente para estudiar el efecto de la orientación molecular en la dirección de carga. En las Figuras 7b y c se presentan las curvas representativas de los poliuretanos $PU_{[3/1]}$ y $PU_{[3/2]}$ pre-estirados hasta distintos valores de λ. Como se puede observar, el módulo elástico de las muestras pre-estiradas disminuye. Este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad en algunos sistemas de PU [14], y se atribuye a la destrucción de las estructuras formadas durante el enfriamiento lento o de pseudo-equilibrio. No obstante, como se aprecia en los valores recogidos en la Tabla 3, el módulo elástico de las muestras pre-estiradas aumenta al aumentar λ. Con el pre-estirado, también aumentan la resistencia y deformación de fluencia, teniendo por lo tanto un impacto enorme en el aumento de la resiliencia. Se observa además, que el comportamiento plástico pierde relevancia con el pre-estirado, para ambas composiciones estudiadas, y que en consecuencia la tenacidad disminuye a valores elevados de λ. El poliuretano $PU_{[3/2]}$ presenta valores de módulo, tensión de fluencia y resistencia mayores que el $PU_{[3/1]}$, y se atribuye al mayor carácter cristalino de las unidades (HDI-BD), que favorecen la asociación intermolecular y la transferencia de carga entre las cadenas poliméricas.

Por último, se ha comparado el comportamiento mecánico de estos materiales con el de las sedas ampulácea mayor (AM) y espiral de captura (EC) de la araña *Argiope argentata* [27]. En la Figura 8a se representa la tensión real de estas sedas junto con la tensión real de $PU_{[3/2]}$ pre-estirado a λ = 7. Como se puede observar, estos materiales están aún lejos de asemejarse a la seda ampulácea mayor en cuanto a rigidez y resistencia, pero sí que presentan propiedades comparables o incluso superiores a la seda espiral de captura en cuanto a rigidez y resiliencia. En la Figura 8b se representa la energía absorbida frente a la deformación de los $PU_{[3/1]}$ y $PU_{[3/2]}$, pre-estirados a λ = 3 y λ = 7, y la de las sedas AM y EC. Mientras que la seda AM absorbe mucha energía a bajas deformaciones, la seda EC lo hace en un rango mayor de deformación. Los PU pre-estirados a λ = 3, absorben mayor energía que la seda EC a deformaciones comprendidas entre 50 y 300 %, aproximadamente, y energías totales (tenacidad) similares. Los materiales pre-estirados a λ = 7, absorben más energía que la seda EC, a deformaciones hasta el 100 %. La diferencia en las propiedades del $PU_{[3/2]}$ con la seda AM, puede deberse a la diferencia en el grado de orientación molecular (alcanzado con el pre-estirado) y a la diferente capacidad de asociación intermolecular. Cabe mencionar, que la seda de araña AM está formada principalmente por aminoácidos tales como glicina o alanina, con una elevada densidad de grupos amida, potenciales de asociación intermolecular, y una segmentación regular, aspecto estructural a considerar en futuros trabajos de bio-mímesis. Además, la seda de araña presenta masas moleculares elevadas, 300 KDa [28, 29] o incluso 700 KDa [29], determinante en sus propiedades mecánicas.

©2015 Universidad Simón Bolívar

Tabla 3. Resumen de propiedades mecánicas de los materiales analizados tras el tratamiento de pre-estirado.

Poliuretano	*E (MPa)*	σ_f *(MPa)*	ε_f *(%)*	*R* ($MJ \cdot m^{-3}$)	σ_{max} *(MPa)*	ε_{max} *(%)*	*T* ($MJ \cdot m^{-3}$)
$PU_{[3/1]}$	94 ± 12	17 ± 1	55 ± 9	7 ± 1	28 ± 5	762 ± 171	150 ± 49
$\lambda = 3$	55 ± 32	40 ± 12	98 ± 35	19 ± 3	53 ± 6	350 ± 248	121 ± 79
$\lambda = 5$	31 ± 8	48 ± 6	157 ± 18	34 ± 2	61 ± 4	315 ± 60	120 ± 19
$\lambda = 7$	59 ± 7	69 ± 9	107 ± 13	29 ± 6	72 ± 9	142 ± 33	61 ± 21
$PU_{[3/2]}$	139 ± 8	23 ± 1	72 ± 6	12 ± 1	33 ± 5	684 ± 175	175 ± 62
$\lambda = 3$	59 ± 15	41 ± 8	113 ± 12	27 ± 5	57 ± 8	597 ± 133	252 ± 37
$\lambda = 5$	73 ± 7	82 ± 8	133 ± 10	60 ± 8	84 ± 6	181 ± 60	111 ± 26
$\lambda = 7$	103 ± 9	83 ± 5	109 ± 7	50 ± 6	84 ± 6	153 ± 35	100 ± 20

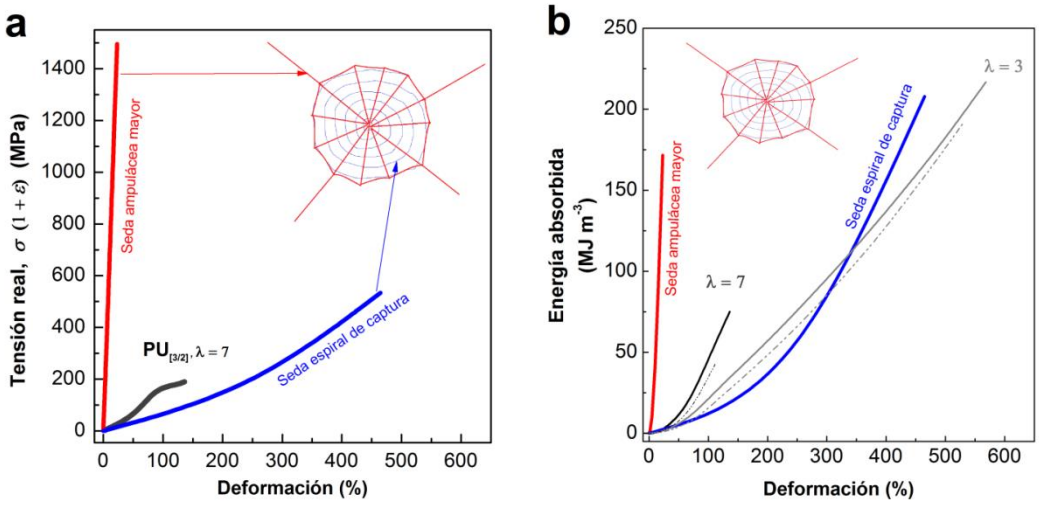


Figura 8. a) Curva representativa de tensión real-deformación del poliuretano $PU_{[3/2]}$ pre-estirado a λ = 7 (gris), comparada con las curvas representativas de las sedas Ampulácea mayor (rojo) y espiral de captura (azul), de la araña *Argiope argentata*. b) Energía almacenada durante la deformación de los poliuretanos $PU_{[3/1]}$ (curvas discontinuas) y $PU_{[3/2]}$ (curvas sólidas) pre-estirados a λ = 3 (gris) y λ = 7 (negro) junto con la energía almacenada de la seda Ampulácea mayor (rojo) y espiral de captura (azul), de la araña *Argiope argentata*.

4. CONCLUSIONES

Se ha sintetizado una nueva familia de poliuretanos formada a partir de segmentos rígidos y cristalinos de unidades (HDI-BD) y unidades semiflexibles de (HDI-MDEA). El aumento de la proporción de unidades (HDI-MDEA) se manifiesta en una reducción de la cristalinidad, impuesta por la intercalación de segmentos cristalinos con segmentos semiflexibles, que reducen la capacidad de asociación por puentes de hidrógeno entre segmentos rígidos (HDI-BD). Los segmentos (HDI-BD) aportan rigidez y resistencia mecánica, mientras que las unidades de (HDI-MDEA) aportan ductilidad. El pre-estirado leve de los materiales se manifiesta en una reducción del módulo y un aumento notable de la resiliencia. No obstante, al aumentar la relación de pre-estirado, el módulo elástico y la resistencia a fluencia aumentan. Por otra parte, los poliuretanos que contienen mayor proporción de (HDI-BD), presentan mayor rigidez y resistencia tras el pre-estirado. Estos poliuretanos resultan interesantes para el diseño de materiales con rigidez, resiliencia, resistencia y tenacidad a

©2015 Universidad Simón Bolívar

medida, e incluso materiales con propiedades análogas a algunas sedas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la ayuda posdoctoral "Beca de Especialización de Doctores" y al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13. También agradecen a la unidad SGIker "Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología" de la UPV/EHU.

6. REFERENCIAS

[1]. Vollrath F. Invest. Cien. 1992; 188: 52-59.

[2]. Calafat ME. Las arañas y sus telas un paradigma multidisciplinar. Entrada en la Real Academia de Doctores de España, Discurso de ingreso, Madrid (España), 2009.

[3]. Denny M. J. Exp. Biol. 1976; 65: 483-506.

[4]. Pérez-Rigueiro J, Elices M, Antón J, Guinea GV. Anal. Mecan. Fract. 2003; 20: 421-425.

[5]. Monsalve A, Guzmán A, Cabello D, Artigas A, Barra F, Houbaeri Y, Colás R, Schulz B. Rev, LatinAm. Metal. Mat. 2013; 33: 254-264.

[6]. Blackledge TA, Hayashi CY. J. Exp. Biol. 2006; 209: 3131-3140.

[7]. Gosline JM, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN. J. Exp. Biol. 1999; 202: 3295-3303.

[8]. Gosline JM, Demont ME, Denny MW. Endeavour 1986; 10: 37-43.

[9]. Aparicio GM, Bonilla-Hurtad VA, Vargas RA. Rev. Colomb. Fis. 2010; 42: 176-180.

[10]. Guinea GV, Elices M, Pérez-Rigueiro J, Plaza GR. J. Exp. Biol. 2005; 208: 25-30.

[11]. Simmons AH, Michael CA, Jelinski LW. Science 1996; 271: 84-87.

[12]. Elices M, Guinea GV, Plaza GR, Karatzas C, Riekel C, Agulló-Rueda F, Daza R, Pérez-Rigueiro J. Macromolecules 2011; 44: 1166-1176.

[13]. Cooper SL, Tobolsky AV. J. Appl. Polym. Sci. 1966; 10: 1837-1844.

[14]. Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralegi A, Corcuera M, Mondragon I, Eceiza A. Macromolecules 2012; 45: 3436-3443.

[15]. Ramírez AF, Muñoz LE. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; 34: 39-44.

[16]. Fragiadakis D, Gamache R, Bogoslovov RB, Roland CM. Polymer 2010; 51: 178-184.

[17]. Roland CM, Fragiadakis D, Gamache RM, Casalini R. Philos. Magaz. 2013; 93: 468-477.

[18]. Fernández-d´Arlas B, Rueda L, de la Caba K, Mondragon I, Eceiza A. Polym. Eng. Sci. 2008; 48: 519-529.

[19]. Nuñez C, Roca A, Jorba, J. Comportamiento mecánico de los materiales. Vol.2 Ensayos mecánicos no destructivos. Barcelona (España): Ediciones de la Universitat de Barcelona, 2004, p. 25.

[20]. Lin SB, Hwang KS, Tsay SY, Cooper SL. Coll. Polym. Sci. 1985; 263: 128-140.

[21]. Yilgör E, Yilgör I, Yurtsever E. Polymer 2002; 43: 6551-6559.

[22]. Valdés BS, Guerra M, Mieres G, Alba L, Brown A, Rangel-Vázquez A, Sosa M, de la Hoz Y. Rev. Ibero. Polim. 2008; 9: 377-388.

[23]. Fernández-d'Arlas B, Rueda L, Fernández R, Khan U, Coleman JN, Mondragon I, Eceiza A. Soft Materi. 2011; 9: 79-93.

[24]. Fernández CE, Bermúdez M, Muñoz-Guerra S, León S, Versteegen RM, Meijer EW. Macromolecules 2010; 43: 4161-4171.

[25]. Lee DK, Tsai HB. J. App.Polym. Sci. 2000; 75: 167–174.

[26]. Elice M, Plaza GR, Pérez-Rigueiro J, Guinea GV. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2011; 5: 658-669.

[27]. Blackledge TA, Hayashi CY. J. Exp. Biol. 2006; 209: 2452-2461.

[28]. Xu M, Lewis RV. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1990; 18: 7120-7124.

[29]. Jackson C, O'Brien JP. Macromolecules 1995; 28: 5975–5977

©2015 Universidad Simón Bolívar