

Diseño de nuevos poliuretanos inspirados por la estructura macromolecular de la seda de araña

Design of new polyurethanes inspired by the macromolecular architecture of spider silk

Borja Fernández-d'Arilas Bidegain¹, Arantxa Eceiza Mendiguren¹

¹ Grupo "Materiales+Tecnologías", Dep. Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20018, Donostia-San Sebastián, España
correo-e: borja.fernandezdarlas@ehu.es, arantxa.eceiza@ehu.es

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis en masa y caracterización de copolímeros de poliuretano (PU) formados a partir de 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) y N-metil dietanolamina (MDEA) y 1,4-butanodiol (BD) como glicoles de las fases flexibles y rígidas, respectivamente. Se compara las propiedades mecánicas y morfológicas de este tipo de PU con las de un PU convencional formado con un policarbonato de peso molecular intermedio. Los materiales se han caracterizado mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier y mecánicamente mediante tracción uniaxial. Se ha observado que las unidades de MDEA que, pese a tener la capacidad de asociarse por puentes de hidrógeno, presentan características elástoméricas similares a las de glicoles de mayor peso molecular y separación entre unidades donoras-aceptoras de enlaces de hidrógeno. El comportamiento de esta nueva serie de PU con alta densidad de puentes de hidrógeno puede resultar interesante en el desarrollo de materiales resilientes y tenaces tales como las sedas.

Palabras clave: Materiales super-tenaces, Mímesis de la seda, Poliuretanos elastoméricos, Arquitectura de bloques, Puentes de hidrógeno.

ABSTRACT

This work presents results on the synthesis and characterization of a novel bio-inspired polyurethane (PU) elastomer with high density of hydrogen bonding. The PU were formed by the condensation of 1,6 hexamethylen-diisocyanate with N-methyl diethanolamine (MDEA) and 1,4-butanediol (BD) as components of the elastic and rigid phases, respectively. The mechanical performance and morphology of this PU are compared with those of a common PU elastomer formed with a medium molecular weight polycarbonate. The materials have been tested by means of Fourier-transformed infrared spectroscopy, differential calorimetry and by uniaxial tensile testing. It has been observed that units composed of MDEA segments present elastomeric behavior despite being highly hydrogen bonded with denser packaging between donor and acceptor of hydrogen bridges than in the case of an intermediate molecular weight polyol. The properties exhibited by these new type of PUs with high density of hydrogen bonding can be considered interesting for the development of resilient and tough materials such as silks.

Keywords: Super-tough materials, Spider silk mimicry, Polyurethane elastomers, Block architecture, Hydrogen bonding.

1. INTRODUCCIÓN

La seda de araña es un material polimérico cuyas propiedades mecánicas han sido estudiadas en las últimas décadas debido a su gran capacidad de absorber energía mecánica [1-5]. Las excepcionales propiedades de

las sedas son consecuencia de la estructura macromolecular de las cadenas polipeptídicas de las fibroínas de la seda, que se componen de segmentos rígidos cristalinos ricos en alanina (tipo AGAAAAA) que imparten resistencia a la fibra, alternados con segmentos amorfos formados por unidades ricas en glicina (tipo GGYGGLG) que proporcionan elasticidad (Fig. 1a) [6,7].

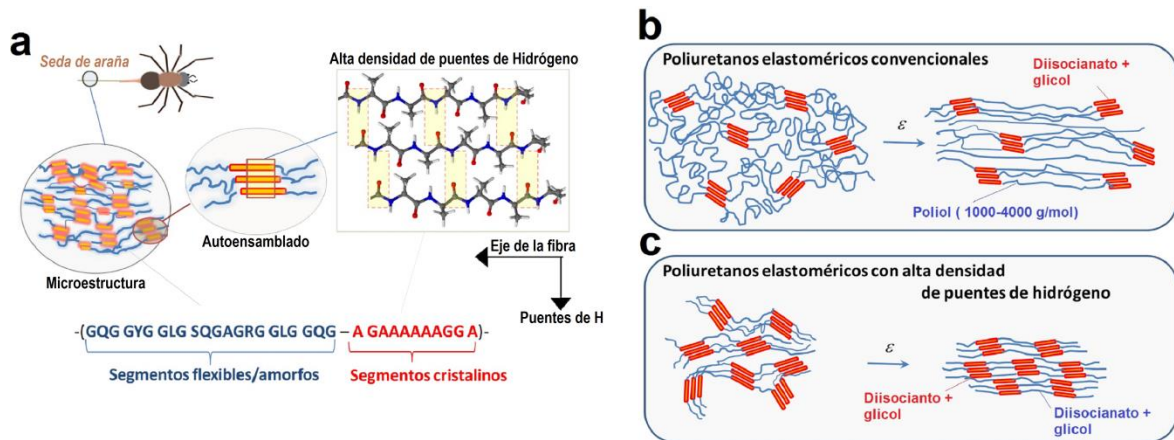


Figura 1: (a) Estructura molecular de la seda de araña, compuesta de dominios rígidos ricos en alanina y dominios amorfos ricos en glicina. (b) Microestructura de un PU elastomérico común cuya fase flexible es un diol de masa molecular intermedia. (c) Poliuretanos con alta densidad de puentes de hidrógeno cuya fase flexible es un glicol de baja masa molecular.

La estructura segmentada de poliuretanos (PU) (Fig. 1b,c) y poliureas elastoméricas es una cualidad interesante para el desarrollo de materiales super-tenaces, capaces de absorber grandes cantidades de energía mecánica [8-11], de manera análoga a algunos biopolímeros como las sedas de araña [7-9]. La comprensión de la influencia de la naturaleza y de la arquitectura de los segmentos en la morfología y propiedades de los especímenes orientados es importante para entender su papel en las propiedades mecánicas resultantes [7]. Así por ejemplo mientras los PU formados por diisocianatos voluminosos como el 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI) o por el isoforon diisocianato (IPDI) proporcionan baja cristalinidad en las unidades asociables por puentes de hidrógeno, segmentos formados por 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) forman polímeros con unidades cristalinas altamente asociadas por puentes de hidrógeno, que evolucionan en materiales más rígidos y resistentes tras su orientación macromolecular [12]. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de los puentes de hidrógeno en las propiedades mecánicas finales por lo que en el objetivo de biomimetizar la tenacidad de la seda de araña ($150-300 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [13] se debería desarrollar materiales con una alta densidad de puentes de hidrógeno pero que a su vez posean cierta elasticidad que proporcione tenacidad al material final, en contraposición a materiales como el Kevlar ($50 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) o el Nailon ($80 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [14].

Mientras algunos grupos persiguen la síntesis de la seda a partir de la bioingeniería molecular en cabras [15] o bacterias [16], nuestro grupo busca la "bio-mímesis" de la seda a partir de poliuretanos que desarrollen una capacidad de auto-ensamblado y propiedades mecánicas análogas. En este trabajo se comparan las propiedades mecánicas y morfológicas de un PU con estructura convencional, formado por un macrodiol de masa molecular intermedia, con la de un PU con segmentos flexibles formados por N-metil dietanolamina (MDEA), que además de flexibilidad presentan alta capacidad de asociación por puentes de hidrógeno [9]. Los materiales han sido caracterizados mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ensayos de deformación uniaxial. Además, la técnica DSC ha sido empleada para estudiar la evolución morfológica con la deformación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de poliuretanos

El PU con formulación convencional ($\text{PU}_{\text{macrodiol}}$) ha sido sintetizado en dos etapas en un reactor de cinco bocas. Primeramente se ha hecho reaccionar el policarbonato ($2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Ravecarb 106, Ravenna Italia)

con el 1,6-hexametilen diisocianato (HDI, Bayer, Leverkusen, Alemania) a 95 °C durante 5 h. Posteriormente se ha adicionado el 1,4-butanodiol (BD, Sigma-Aldrich, Madrid, España) como extensor de cadena, se ha agitado vigorosamente durante 5 min y la polimerización se ha completado en una prensa a 100 °C durante 10 h y a 50 bar. El PU tiene una estructura tipo $-(\text{HDI-BD})_2\text{-HDI-(Policarbonato)}-$. Para la síntesis de PU con alta densidad de puentes de hidrógeno ($\text{PU}_{\text{glicol}}$), tanto el HDI como el BD han sido pesados en el reactor, sumergido en un baño de hielo (Figura 2). En estas condiciones, el BD cristaliza ($T_{\text{Fus}} = 18\text{-}19\text{ °C}$). A continuación, se ha añadido el MDEA, momento en el que comienza la reacción entre el HDI y el MDEA.

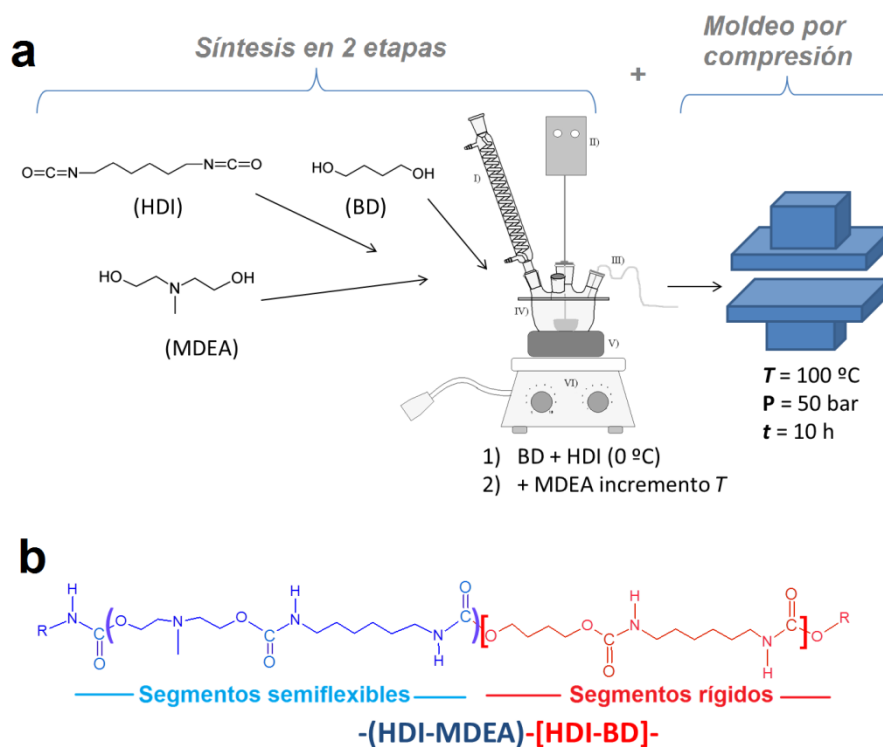


Figura 2: Síntesis y morfología del PU con alta densidad de puentes de Hidrógeno. (a) Esquema de la síntesis del PUs con alta densidad de puentes de Hidrógeno. (b) Estructura macromolecular del PU con alta densidad de puentes de Hidrógeno.

La temperatura en el reactor aumentó debido a la exotermicidad de la reacción entre el MDEA y el HDI. 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 °C y ~100 bar durante 10 h. El PU tiene una estructura tipo $-(\text{HDI-BD})_2\text{-(HDI-MDEA)}_3-$. Ambos PUs han sido sintetizados con un ratio $\text{NCO/OH} = 1$. Para la caracterización morfológica, térmica y mecánica de los materiales preparados, se prepararon películas delgadas (~100 μm) mediante compresión a 180 °C y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

2.2. Caracterización

Los PUs se han caracterizado mediante FTIR empleando un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR) y analizando la región carbonilo ($1610\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) del espectro resultante de un promedio de 20 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} empleando un espectrofotómetro Nicolet-Nexus.

Las películas delgadas (~ 5 mg) han sido caracterizadas térmicamente mediante DSC. Para ello, se han llevado a cabo barridos dinámicos de temperatura utilizando un calorímetro Mettler Toledo 822e en nitrógeno gas como atmósfera inerte. Los barridos de calentamiento se han realizado a una velocidad de $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La masa molecular de los PUs ha sido determinada empleando patrones monodispersos de poliesti-

reno como referencia, mediante cromatografía de exclusión por tamaños. Para el PU_{glicol} se ha empleado una disolución de dimetilformamida (DMF) y LiBr como eluyente, debido a que la alta densidad de puentes de hidrógeno impide su solubilización en tetrahidrofurano (THF). Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 1.

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 $8 \pm 0,5$ mm. Se han ensayado 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 $\lambda = L/L_0$, donde L y L₀ 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, σ_{verd} , se ha estimado considerando que el volumen de la muestra entre las mordazas es constante, y se puede expresar función de la tensión nominal, σ , mediante $\sigma_{\text{verd}} = \sigma (1 + \varepsilon)$, donde $\varepsilon = \lambda - 1$ [17]. La energía absorbida por los materiales durante su deformación se ha calculado integrando las curvas tensión-deformación.

Tabla 1: Masa molecular de los PUs obtenida mediante cromatografía de exclusión por tamaños.

PU	Patrones	Diluyente	M_p	M_n	M_p/M_n
-[HDI-BD] ₂ -HDI-(Policarbonato)-	PS	THF	68160	43000	1,6
-[HDI-BD] ₂ -(HDI-MDEA) ₃ -	PS	DMF + 0,5 % masa LiBr	30560	10170	3,0

M_p : Masa molecular promedio em peso; M_n : Masa molecular promedio en número.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis morfológico mediante infrarrojo

El análisis de la región carbonilo (C = O) en el espectro infrarrojo de ambos PU estudiados (Fig. 3) revela que el PU_{glicol} presenta mayor proporción de carbonilos asociados por puentes de hidrógeno (C = O:::H-N<), bandas cuyos picos absorben típicamente por debajo de 1700 cm^{-1} para los grupos carbonilo altamente empaquetados, mientras que presenta ausencia casi total de carbonilos no asociados por puentes de hidrógenos contrariamente al sistema PU_{macrodiol} que presentan dos grandes picos por encima de 1700 cm^{-1} , atribuibles carbonilos libres y asociados en fases amorfas del grupo funcional carbonato del macrodiol. La presencia de dos picos por encima de 1715 cm^{-1} sugiere que parte de los carbonilos del policarbonato del PU_{macrodiol} están asociados con los hidrógenos de los grupos uretano, dando lugar a una mezcla parcial de fases [18] y disminuyendo la densidad de puentes de hidrógeno por no existir grupos donores de hidrógeno en posición α del grupo carbonilo del carbonato.

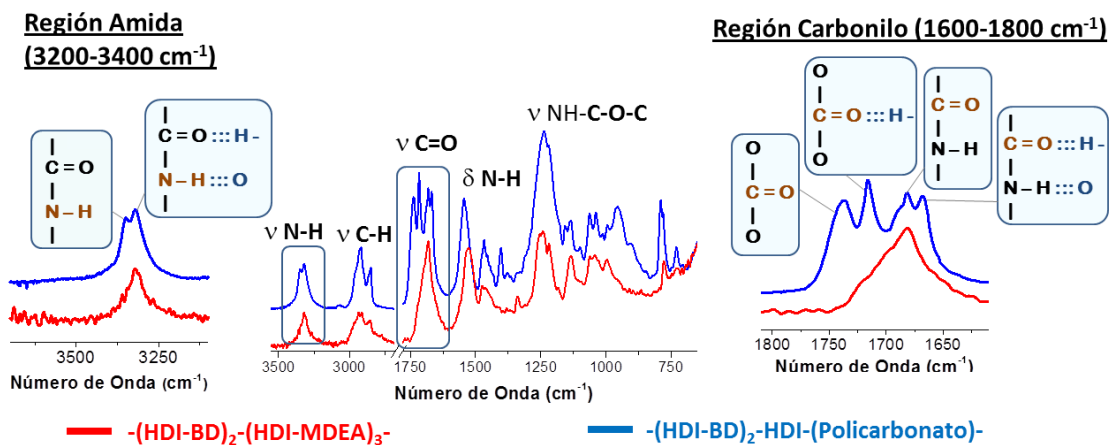


Figura 3: Espectros infrarrojo de PU con segmento flexible común formado por un macrodiol, policarbonato de 2000 g/mol, (azul) vs. PU con segmento flexible con alta densidad de puentes de H, formados por HDI-MDEA (rojo).

3.2. Análisis morfológico mediante calorimetría diferencial

Los termogramas de las muestras sin deformar presentan diferencias notables (Fig. 4). Como puede observarse el PU_{macrodiol} presenta una temperatura de transición vítrea, $T_{Vit.}$, asociada a la fase flexible del policarbonato en torno a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el PU_{glicol} presenta una $T_{Vit.}$ vinculada a los segmentos flexibles de MDEA-HDI en torno a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta diferencia se debe parcialmente al gran volumen estérico de los grupos metilos enlazados al nitrógeno, en el MDEA, proporcionando una mayor energía de rotación de las cadenas sobre su eje principal, pero también a una mayor densidad de puentes de hidrogeno entre los carbonilos de los grupos uretano (-NH-CO-O-) situados a menos de 8 enlaces de distancia, mientras que en el -[(HDI-BD)₂-HDI-(Policarbonato)]- llega a ser del orden de ~ 140 enlaces (n° enlaces entre extremos de la unidad repetitiva x peso molecular macrodiol/peso unidad repetitiva).

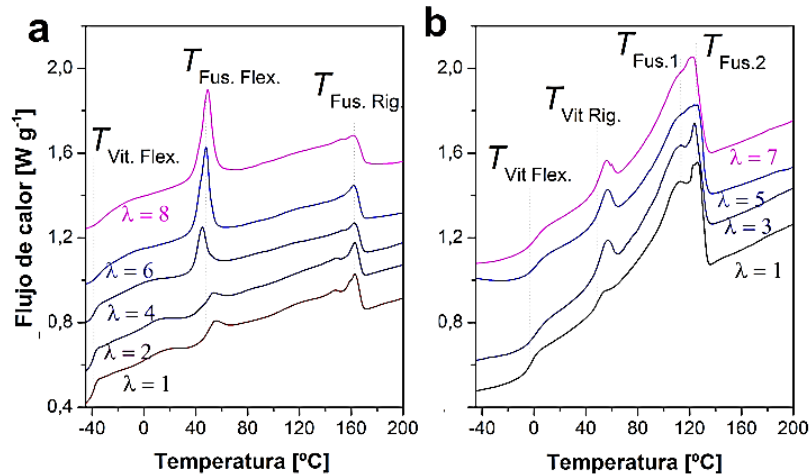


Figura 4: Termogramas de calorimetría diferencial de barrido de muestras de (a) PU_{macrodiol} y de (b) PU_{glicol} sometidas a distintos rangos de deformación uniaxial.

Otra diferencia es la mayor energía requerida para la fusión del PU_{glicol}. La integración del área entre 40 y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ proporciona un valor de calor endotérmico de $31,0\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para el PU_{macrodiol} y de $60,1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para el PU_{glicol}. Esta diferencia puede atribuirse a la mayor energía cohesiva de los cristales del PU_{glicol} debidos a la mayor asociación inter-uretano y a que a su vez también se encuentran embebidos en una matriz de segmentos HDI-MDEA que también se encuentra asociada por puentes de hidrógeno con ellos mismos y con las unidades de HDI-BD. En la Figura 4 también se muestran los termogramas de las muestras deformadas a distintas deformaciones. Se aprecia que el PU_{macrodiol} desarrolla una notable cristalización inducida por deformación de la fase asociada al policarbonato incrementando el área de la endoterma de en torno a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este sistema también se aprecia un ligero aumento de la $T_{Vit.}$ asociada a la fase flexible con la deformación probablemente como consecuencia de una rigidificación inducida por la deformación a consecuencia de una mezcla parcial de fa-ses y una pérdida de volumen libre del sistema. En el PU_{glicol} se aprecia en menor medida un aumento de la endoterma observada a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociada a la cristalización parcial de unidades de HDI adyacentes a los segmentos de MDEA flexibles.

3.3. Propiedades mecánicas

Puede observarse en la Fig. 5a que el PU_{glicol} presenta un mayor módulo elástico, E ($139 \pm 8\text{ MPa}$), una mayor tensión de fluencia, σ_f ($23 \pm 1\text{ MPa}$) y una mayor resistencia, σ_{max} ($33 \pm 5\text{ MPa}$) que el PU_{macrodiol} ($E = 18 \pm 3$; $\sigma_f = 5 \pm 1$; $\sigma_{max} = 33 \pm 1$). El mayor módulo puede estar relacionado con una mayor energía cohesiva de las estructuras inter-asociadas por puentes de hidrógeno. Los valores de E y de σ_f del sistema PU_{glicol} son incluso altos en comparación con otros PU con alto contenido en segmento rígido, con mayor grado de polimerización de unidades HDI-BD [19]. Esta combinación de rigidez y deformabilidad en régimen elástico le dota al PU_{glicol} de una resiliencia de $12 \pm 1\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, en torno a tres veces más que al PU_{macrodiol} que presenta una resiliencia de $4 \pm 1\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

La misma situación se da para los ensayos de relajación de tensiones (Fig. 5b) donde el PU_{glicol} mantiene valores de tensión superior durante la relajación de muestras deformadas hasta 200%, durante un periodo de al menos diez minutos. Los perfiles de *Tensión vs. t* en los que la tensión se mantiene elevada durante un largo periodo de tiempo sugiere que, en comparación con otros materiales en los que no se mantiene, la estructura está más cohesionada, bien mediante fases cristalinas o fuertes enlaces intermoleculares tales como puentes de hidrógeno [12]. El perfil de relajación del PU_{glicol} nos indica nuevamente su estructura altamente enlazada por puentes de hidrógeno, en comparación con el PU_{macrodiol}.

Con el objeto de orientar las cadenas macromoleculares y de esta manera realizar una comparativa de las propiedades de estos materiales con las de la seda de araña, cuyas cadenas polipeptídicas se encuentran orientadas en el eje de la fibra [20], los materiales se han sido sometidos a distintos grados de deformación, se han relajado durante diez minutos y se han vuelto a ensayar como si se tratasen de nuevos especímenes. Mientras que la evolución morfológica, desde el punto de vista de transiciones térmicas asociadas a la microestructura, ya ha sido comentada anteriormente (Fig. 4), las curvas representativas de las propiedades mecánicas de los materiales pre-estirados a distintos rangos se presentan en la Fig. 5c. Para ambos materiales se observa que tanto el módulo elástico como la tensión de fluencia se incrementan a la vez que se disminuye la deformación a rotura. Este fenómeno es común en muchos termoplásticos orientados [8].

Comparando el PU_{glicol} con el PU_{macrodiol} (Fig. 5c) se puede apreciarse que hasta regímenes de pre-deformación de $\lambda = 5$ el PU_{glicol} presenta, paralelamente a las propiedades del material de partida, un mayor módulo elástico y una mayor tensión de fluencia que el PU_{macrodiol}. Sin embargo para deformaciones mayores ($\lambda = 7$) se aprecia que el PU_{macrodiol} presenta mayor rigidificación que el PU_{glicol} y que éste no sufre mucho incremento de estos valores respecto a pre-deformaciones inferiores. Este fenómeno puede estar relacionado con la mayor plasticidad de los dominios del macrodiol respecto a los de HDI-MDEA, que favorecen su deformación y su cristalización inducida por la deformación, como se ha descrito para los resultados de calorimetría diferencial de barrido (Fig. 4). Los dominios de HDI-MDEA se encuentran en un entorno más interconectado por puentes de hidrógeno presentando una limitada capacidad de re-arreglo y reorientación macromolecular en dirección de la carga. Es por ello que los autores proponen nuevas vías de procesado como, hilado mediante coagulación o a partir del fundido para lograr que materiales como el PU_{glicol} puedan presentar un alto grado de orientación molecular, a la vez de un alto grado de asociación por puentes de hidrógeno, tal y como lo hace la seda de araña.

En la Fig. 5d se representan los datos de tensión verdadera frente a la deformación para los materiales deformados hasta $\lambda = 5$, y se comparan con las curvas de tensión-deformación de las sedas ampulácea mayor y espiral de captura de la araña *Argiope argentata* [21]. La seda ampulácea mayor es la segregada por esta araña para la fabricación de los vientos y del marco principal de la tela de araña, mientras que la espiral de captura es segregada por otra glándula para la fabricación de la superficie de captura, que en comparación con la seda ampulácea mayor, rica en alanina, presenta mayor proporción de unidades de prolina y glicina, que le dota de un carácter amorfo y elástico [22].

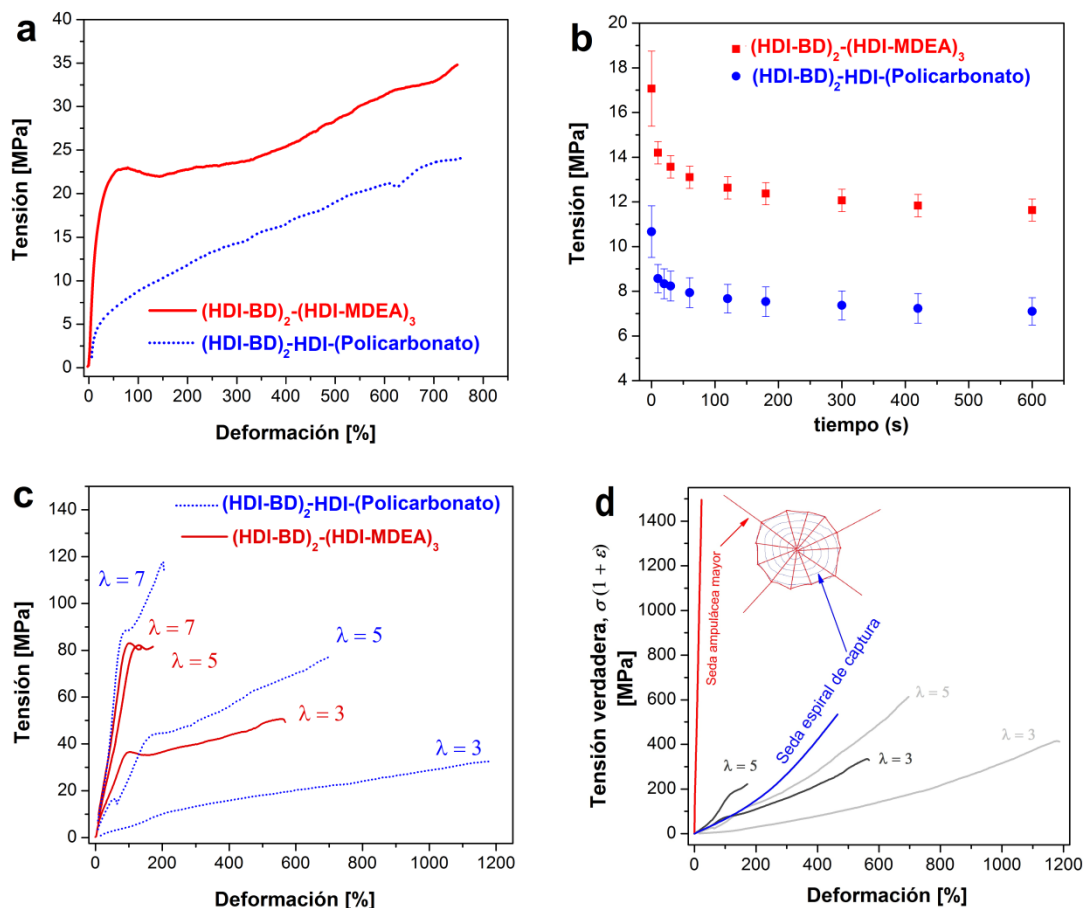


Figura 5: Propiedades mecánicas de los materiales estudiados. (a) Curvas representativas de tensión-deformación del PU_{macrodíol} y de PU_{glicol}. (b) Ensayo de relajación de tensiones para ambos PUs. (c) Curvas representativas de tensión-deformación de los PUs pre-estirados a distintos rangos de deformación. (d) Curvas representativas de tensión verdadera-deformación del PU_{macrodíol} y de PU_{glicol} junto con las curvas de las seda ampulácea mayor y espiral de captura de la araña *Argiope argentata*.

Como puede observarse comparando las curvas de los PUs con las de las sedas el PU_{glicol} pre-estirado tanto hasta $\lambda = 3$ como hasta $\lambda = 5$ presenta una rigidez y resiliencia mayor que la seda espiral de captura mientras que las propiedades son aún lejanas la seda ampulácea mayor. Como se ha argumentado más arriba esto puede estar debido al bajo grado de orientación molecular conseguido mediante el proceso de pre-deformación llevado a cabo en este trabajo y no a una deficiencia de asociación de puentes de hidrógeno. Materiales como el polietileno altamente pre-estirado proporcionan altos módulos elásticos y altas resistencias con la ausencia de puentes de hidrogeno por lo que es de esperar que si conferimos una alta orientación a nuestros PU_{glicol}, obtendríamos materiales que pudiesen rivalizar tanto con la seda ampulácea mayor como con el Kevlar o el polietileno altamente orientado. Es por ello que el siguiente paso sería desarrollar procesos de procesado que permitiesen la preparación de fibras de PU_{glicol} con un alto grado de orientación macromolecular.

4. CONCLUSIONES

Se han comparado la morfología y las propiedades mecánicas de dos PUs sintetizados en el Grupo “Materiales+Tecnologías”. La evolución morfológica con la deformación ha sido estudiada mediante DSC. El PU con mayor densidad de puentes de hidrógeno en su fase flexible presenta mayor rigidez y resiliencia que el poliuretano preparado con un macrodiol convencional como fase flexible. La mayor densidad de puentes de hidrógeno condiciona la solubilización en algunos disolventes como el THF y asimismo limita orientación macromolecular mediante el pre-estirado. No obstante, la combinación de flexibilidad y asociación por puentes de hidrógeno puede contemplarse como interesante para tratar de biomimetizar materiales como la seda de araña una vez se desarrollen procesos de orientación molecular efectivos tales como el hilado por coagulación o procesado a partir del fundido.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la beca “Ayuda a la especialización de doctores” de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), a los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU, SGIker por su apoyo técnico y al Gobierno Vasco (Grupos Consolidados, IT-776-13), así como al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España por su financiación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] VOLLRATH, F., “Telas y sedas de araña”, *Investigación y Ciencia*, n. 188, pp. 52-59, May. 1992.
- [2] DENNY, M., “The physical properties of spider's silk and their role in the design of orb-webs”, *Journal of Experimental Biology*, n. 65, pp. 483-506, Oct. 1976.
- [3] PÉREZ-RIGUEIRO, J., ELICES, M., ANTÓN, J., GUINEA, G., “Resistencia mecánica de la seda de araña argiope lobata obtenida mediante hilado forzoso” *Anales de Mecánica de la Fractura*, n.20, pp. 421-425.
- [4] GUINEA, G., ELICES, M., PÉREZ-RIGUEIRO, J., PLAZA, G., “Stretching of supercontracted fibers: a link between spinning and the variability of spider silk” *Journal of Experimental Biology*, n. 208, pp. 25-30, Oct. 2004.
- [5] ALENCASTRE-MIRANDA, J., VERA-MECHÁN, J., “Propiedades dinámicas de la tela de araña orbicular” *8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*, Cusco, Perú, 23-25 Oct. 2007
- [6] SIMMONS, A., MICHAEL, C., JELINSKI, L., “Molecular Orientation and Two-Component Nature of the Crystalline Fraction of Spider Dragline Silk”, *Science*, n. 271, pp. 84-87, Ene. 1996.
- [7] ELICES, M., GUINEA, G., PLAZA, G., KARATZAS, C., RIEKEL, C., AGULLÓ-RUEDA, F., DAZA, R., PÉREZ-RIGUEIRO, J., “Bioinspired Fibers Follow the Track of Natural Spider Silk” *Macromolecules*, n. 44, vol. 5, pp. 1166-1176, Feb. 2011.
- [8] FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B., RAMOS, J., SARALEGI, A., et al., “Molecular Engineering of Elastic and Strong Supertough Polyurethanes”, *Macromolecules*, n. 45, vol. 8, pp. 3436-3443, Abr. 2012.
- [9] FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B., GONZÁLEZ, I., ECEIZA, A. “Hacia la mimesis de la seda de araña a partir de poliuretanos con segmentos cortos de unidades rígidas y semiflexibles”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, n. 35, vol. 1, pp. 2244-7113, 2015.
- [10] FRAGIADAKIS, D., GAMACHE, R., BOGOSLOV, R. B., ROLAND, C. M. “Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry”, *Polymer*, n. 51, vol. 1, pp. 178-184, Ene. 2010.
- [11] STRAWHECKER, K. E., HSIEH, A. J., CHANTAWANSRI, T. L., et al., “Influence of microstructure on micro/nano-mechanical measurements of select model transparent poly(urethane urea) elastomers”, *Polymer*, n. 54, vol. 2, pp. 901-908, Ene. 2013.
- [12] FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B., CORCUERA, M., RUNT, J., et al., “Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers”, *Polymer International*, n. 63, vol. 7, pp. 1278-1287, Ene. 2014.
- [13] BLACKLEDGE, T., HAYASHI, C., “Unraveling the mechanical properties of composite silk threads spun by cribellate orb-weaving spiders”, *Journal of Experimental Biology*, n. 209, pp. 3131-3140, Ago. 2006.
- [14] GOSLINE, J., GUERETTE, P., ORTLEPP, C., et al., “The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function”, *Journal of Experimental Biology*, n. 202, pp. 3295-3303, Nov. 1999.
- [15] LAZARIS, A., ARCIDIACONO, S., HUANG, Y., et al., “Spider Silk Fibers Spun from Soluble Recombinant Silk Produced in Mammalian Cells” *Science*, n.5554, vol. 295, pp. 472-476, Ene. 2002.
- [16] SCHEIBEL, T. “Spider silks: recombinant synthesis, assembly, spinning, and engineering of synthetic proteins” *Microb Cell Fact.*, vol. 3, pp.14–24, Nov. 2004.
- [17] NUÑEZ, C., ROCA, A., JORBA, J., *Comportamiento mecánico de los materiales*. Vol.2. Barcelona, España. Ed. Universitat de Barcelona, 2004.
- [18] FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B., RUEDA, L., de la CABA, K., et al., “Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI” *Polymer Engineering and Science*, n. 3, vol. 48, pp. 519-529, Marz. 2008.
- [19] RUEDA-LARRAZ, L., FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B., TERCJAK, A., et al., “Synthesis and microstructure–mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL–PTHF–PCL block copolymer as soft segment” *European Polymer Journal*, n. 7, vol. 45, pp. 2096-2109, Jul. 2009.
- [20] PLAZA, G., PÉREZ-RIGUEIRO, G., RIEKEL, J., et al., “Relationship between microstructure and me-

chanical properties in spider silk fibers: identification of two regimes in the microstructural changes”, *Soft Matter*, n. 22, vol. 8, pp. 6015-6026, Feb. 2012.

[21] BLACKLEDGE, T., HAYASHI, C., “Silken toolkits: biomechanics of silk fibers spun by the orb web spider *Argiope argentata* (Fabricius 1775)”, *Journal of Experimental Biology*, n. 209, pp. 2452-2461, Abr. 2006.

[22] GOSLINE, J., DENNY, M., DEMONT, M., “Spider silk as rubber”, *Nature*, v. 309, pp. 551-552, Jun. 1984.