

## Descubren el autoensamblaje cristalino más complejo jamás visto en polímeros: Científicos crean agregados semi-cristalinos esféricos (esferulitas) con cinco estructuras cristalinas diferentes

La prestigiosa revista *Nature Communications* publica los resultados de esta colaboración científica internacional, co-liderada por el Profesor de Investigación Ikerbasque Alejandro J. Müller (Polymat, UPV/EHU) y el Prof. Nikos Hadjichristidis (KAUST) y con la participación de la Universidad de Zaragoza.

Este trabajo resuelve cómo un quintopolímero de pentabloque se organiza de forma jerárquica, cristalizando en una secuencia estricta.

Se trata de un avance fundamental que abre la puerta al diseño de materiales multifuncionales para aplicaciones biomédicas y de alta tecnología.

---

Un equipo de investigación internacional, co-liderado por el Profesor de Investigación Ikerbasque Alejandro J. Müller (Polymat, UPV/EHU) y el Prof. Nikos Hadjichristidis (KAUST) y con la contribución de un investigador de la Universidad de Zaragoza (Prof. Víctor Sebastián Cabeza), ha logrado resolver el comportamiento de cristalización y la estructura de un material orgánico sin precedentes: un **quintopolímero de pentabloques**. El estudio, publicado en la prestigiosa revista *Nature Communications*, demuestra que este polímero, compuesto por cinco bloques diferentes unidos covalentemente, es capaz de autoensamblarse en **esferulitas pentacristalinas** altamente ordenadas.

### **La Estructura Récord: Cinco en Uno**

Hasta la fecha, solo se había logrado sintetizar y cristalizar con éxito polímeros de bloque con hasta cuatro bloques cristalizables. Este nuevo material rompe ese récord al integrar cinco bloques potencialmente cristalizables y **biocompatibles**: Polietileno-PE, Poli(óxido de etileno)-PEO, Poli-caprolactona-PCL), Polilactida-PLLA) y Poliglicolida-PGA.

La clave del éxito sintético (realizado en KAUST), fue combinar técnicas avanzadas como la polihomologación, la polimerización por apertura de anillo (ROP) y una estrategia de cambio de catalizadores de orgánico a metal, utilizando co-disolventes específicos para prevenir la precipitación.

### **¿Cuál ha sido el gran descubrimiento?**

Mediante la aplicación de un protocolo térmico consistente a través de múltiples técnicas complementarias:

\***DSC** (Calorimetría Diferencial de Barrido), UPV/EHU.

\***FTIR** (Espectroscopía Infraroja de Transformadas de Fourier), Sincrotrón ALBA.

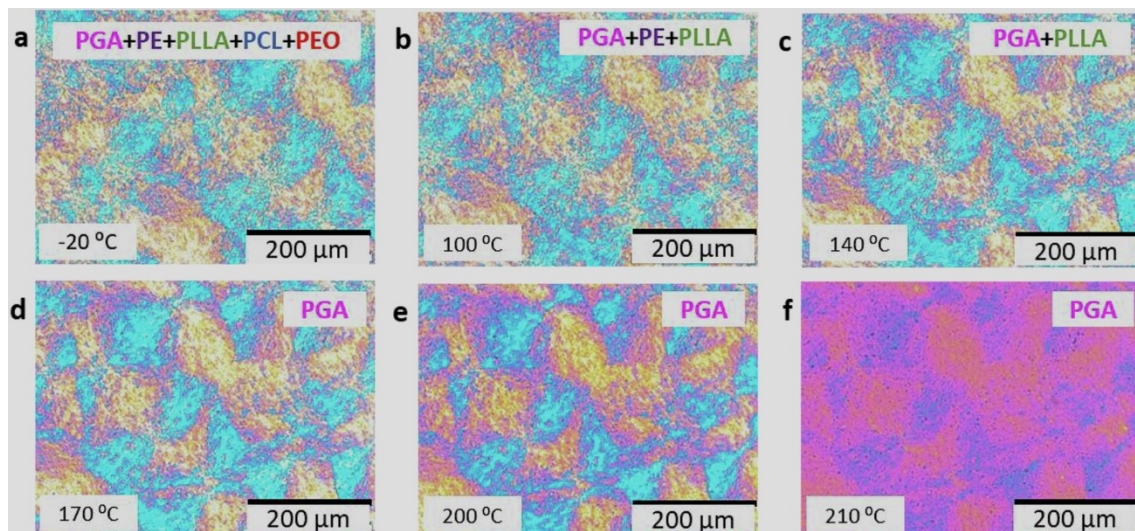
\***WAXS/SAXS** en (Difracción de rayos X a grandes y pequeños ángulos), Sincrotrón ALBA.

\***PLOM** (Microscopía óptica de Luz Polarizada), UPV/EHU.

\***TEM** (Microscopía Electrónica de Trasmisión), Universidad de Zaragoza.

el equipo ha desvelado los secretos de este autoensamblaje:

1. **Secuencia de Cristalización Estricta:** Al enfriarse desde la fase fundida, los bloques no cristalizan al mismo tiempo. Siguen una **secuencia cronológica bien definida y jerárquica: PGA > PLLA > PE > PCL > PEO**. El PGA cristaliza primero, actuando como un molde o plantilla para el resto de los bloques.
2. **Esferulitas con Cinco Estructuras Cristalinas:** El resultado final son las **esferulitas pentacristalinas positivas** nunca desarrolladas hasta la fecha. Dentro de estas estructuras esféricas, cinco láminas cristalinas (lamelas) diferentes coexisten de manera organizada, todas unidas por cadenas poliméricas covalentes y separadas por zonas interlaminares amorfas.
3. **Observación Detallada:** La observación mediante microscopía óptica de luz polarizada (PLOM) reveló la clásica "cruz de Malta" con signo positivo, confirmando que las cadenas poliméricas se orientan preferentemente a lo largo del radio de la esferulita.



**Imagen obtenida de la publicación:** Las micrografías PLOM muestran cómo una misma esferulita polimérica cambia su estructura interna al calentarse progresivamente desde  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cada temperatura se funden los cristales de los distintos bloques semicristalinos, identificados mediante medidas sincronizadas de difracción de rayos X en sincrotrón (WAXS). A  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observan esferulitas pentacristalinas, formadas por cinco tipos de cristales lamelares que generan el característico patrón de cruz de Malta.

*¿Por qué es tan importante este avance?*

Este estudio sienta las bases para el **diseño racional de materiales avanzados** al demostrar un control sin precedentes sobre la nanoestructura polimérica.

- **Multifuncionalidad:** La integración de cinco bloques con diferentes propiedades cristalinas, mecánicas y de degradación en una sola molécula permite crear materiales con propiedades altamente personalizadas y **multifuncionales**.
- **Aplicaciones Biomédicas:** Al incorporar tres componentes biodegradables (PCL, PLLA, PGA) y cinco biocompatibles, este material es altamente prometedor para el desarrollo de andamios para **ingeniería de tejidos**, dispositivos biodegradables y sistemas avanzados de **liberación controlada de fármacos**, donde cada bloque podría degradarse a una velocidad distinta.

### *Colaboración internacional*

Este trabajo es fruto de una gran colaboración que une la capacidad sintética y analítica de varios grupos de investigación:

- El grupo del Dr. **Nikos Hadjichristidis** (KAUST), responsable de la síntesis pionera del quintopolímero y en el que también han contribuido los investigadores **Pengfei Zhang** y **Viko Ladelta**
- El grupo del **Profesor de Investigación Ikerbasque Alejandro J. Müller** (Polymat, UPV/EHU, Ikerbasque), experto en cristalización de polímeros, ha sido responsable de la supervisión de la caracterización espectroscópica, de rayos-X y calorimétrica realizada por los investigadores **Eider Matxinandarena** y **Ricardo A. Pérez-Camargo**.
- El Catedrático en Ingeniería Química de la **Universidad de Zaragoza**, investigador en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, y científico de referencia en el Laboratorio de microscopías Avanzadas, **Víctor Sebastián Cabeza**, responsable de la caracterización por microscopía TEM del material.

Hay que destacar que los **Profesores Müller y Sebastián** colaboran actualmente en el marco de un **proyecto europeo Poctefa (AcroBioPlast)** sobre el desarrollo de nuevos biopolímeros para su aplicación

en dispositivos biomédicos y que este avance sin precedentes en el autoensamblaje polimérico lleva la ciencia de materiales a un nuevo nivel de complejidad y funcionalidad controlada.

***Referencia a la publicación:***

Matxinandiarena, E.; Pérez-Camargo, R. A.; Sebastián, V.; Zhang, P.; Ladelta, V.; Hadjichristidis, N.; Müller, A. J. *Nature Communications*, **2025**, *16*, 9873, 1-5 (November). “Can five chemically different lamellar crystals self-assemble in a single spherulite?”. DOI: 10.1038/s41467-025-64845-6.