

Obtención de soportes macroporosos de poliuretano-urea

¹Luis M. Hernández, ²Roser S. Serra, ²Jose G. Ribelles, ¹Hugo C. Escalante, ¹Fernando H. Sánchez.

¹ Centro de investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43 #130, Chuburna de Hidalgo, C.P. 97000, Mérida, Yucatán, México.

² Universidad Politécnica de Valencia, Centro de Biomateriales, Camino de Vera s/n, C.P. 46071, Valencia, España

e-mail: Luis_26@cicy.mx

1. Resumen

Los Poliuretanos segmentados son conocidos por presentar separación de fases, por efecto de la inmiscibilidad de segmentos suaves (SS) y rígidos (SR). Se sintetizaron Poliuretano-urea segmentados (PUUs) por el método del prepolímero, a partir de diisocianatos alifáticos, y poliéster. Se obtuvieron materiales variando el contenido de SR, que llegaron a actuar como rellenos o entrecruzamientos físicos. Mediante calorimetría, se observó que el incremento en contenidos de SR, provoca una disminución en la cristalización de SS y la presencia de amplios picos endotérmicos atribuidos a reajustes segmentales de los SS. La morfología de superficie mediante AFM mediante el modo de contacto intermitente, muestra una clara separación de fases, que para los contenidos relativamente altos de SR no se observa inversión de fase.

2. Introducción.

Los poliuretanos segmentados (PUs) son una clase importante de polímeros, que actualmente son utilizados en el área de biomateriales por sus excelentes propiedades mecánicas y de biocompatibilidad [1]. Por la naturaleza incompatible de los segmentos rígidos y suaves, ocurre una separación de fase [2, 3]. Actualmente el análisis de microfases se ha investigado en una variedad de copolímeros en bloque, incluyendo Poliuretanos y Poliuretanos-urea [4-10].

Actualmente los diisocianatos alifáticos, como Lisina metil éster diisocianato (LDI) o 1,4-diisocianatobutano (BDI), reducen el riesgo de toxicidad en sus productos de degradación. Los poliuretanos de cadena extendida con Diaminas (Poliuretano-ureas o Poliureas) son de particular interés en aplicaciones biomédicas. Es conocido que tales copolímeros de fase usualmente separada presentan el dominio rígido con alta T_g y el dominio suave de baja T_g [11-14].

3. Parte experimental.

Hexamethyldisocyanate (HMDI) de Aldrich, Butanediamina (BDA) de Fluka, Stanous Octoate (SO) de Aldrich, Dimetilformamida Anhidra de Aldrich (anhidra) y Alcohol Isopropilico (IPA) de Fluka, fueron utilizados tal como fueron recibidos. La Policaprolactona Diol de Aldrich, fue mantenida a vacío a 55 °C por 24 hr antes de cada prueba.

Los poliuretanos urea fueron obtenidos por el método del prepolímero, con flujo constante de nitrógeno. Se manejaron 4 razones HMDI/PCL para el prepolímero, posteriormente se completaba la estequiometría NCO/OH, agregando la BDA como extensor de cadena. La disolución fue precipitada en agua destilada y los polímeros obtenidos lavados en isopropanol a temperatura ambiente por 3 días, para remover monómero sin reaccionar. Finalmente fue secado a vacío a 45 °C por 24 horas.

El análisis dinámico mecánico fue con un DMS210 Seiko con frecuencia de 1 Hz en el modo de tensión. Intervalo de temperaturas de -100 hasta 100 °C con velocidad de 2 °C/min. Las pruebas partieron con las muestras obtenidas por disolución. El estudio dieléctrico fue con un DRS Alfa-S, con un Criosistema Cuatro de Novocontrol GmbH. Se analizaron muestras de 2 cm² con espesor aprox a 1 mm. Intervalo de temperaturas de -140 hasta 80°C en incrementos de temperatura de 5 °C (error $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$). La medición de frecuencia fue en el intervalo de 0.1 Hz hasta 10 Mhz.

4. Resultados y discusión.

Los resultados de DMTA de las muestras de poliuretano-urea (Figura 1) muestran un comportamiento característico de materiales afectados por la presencia de rellenos [15]. A porcentajes menores de SR, las propiedades son regidas por la fase suave (PCL), la cual se encuentra en una mayor proporción. El incremento de SR a un 20 %, provoca una disminución del módulo de almacenamiento que desplaza a menores temperaturas la Tg; pero dichas energías de almacenamiento incrementan cuando aumenta el contenido de SR. Respecto al desplazamiento

de las Tg a bajas temperaturas confirman la hipótesis que los SR actúan como rellenos, los cuales provocarán interacciones de tipo partícula-polímero [15].

Los resultados de permitividad dieléctrica en las muestras de PUU (Figura 2) con diferentes porcentajes de SR, presentan un comportamiento similar a los obtenidos en las pruebas dinámico-mecánicas: cambio notable de los PUUs a partir del 20 % de SR. Además se observa la presencia de 2 relajaciones promovidas por los SS (PCL) y una relajación que se adjudica técnicamente a la fase rígida. En el análisis preliminar de resultados se estableció que la relajación α soft y la γ soft están asociadas a la relajación principal y movimientos de grupos laterales de la PCL, respectivamente. Al comparar la curva de la PCL pura y la curva de la muestra con el 13 % SR, se observa una similitud en las relajaciones α soft y γ soft, así como la falla del material a los 40 °C.

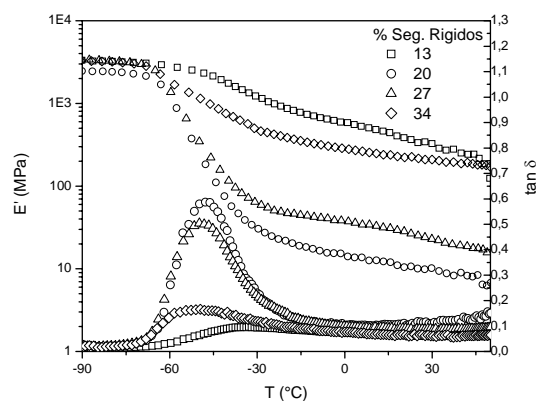


Figura 1 Curvas de DMTA, de Poliuretanos-urea segmentados.

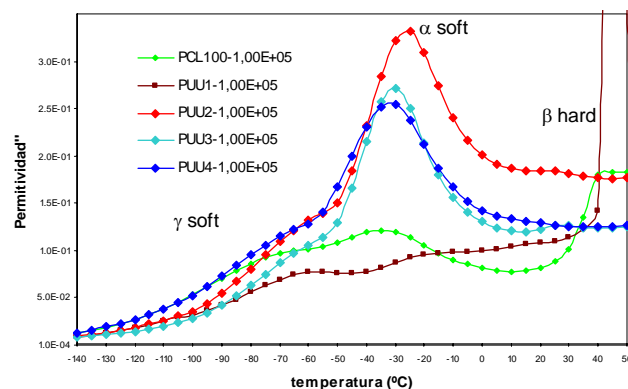


Figura 2. Curvas de permitividad dielectrica de Poliuretano-urea analizadas a una frecuencia de 1×10^5 Hz: PUU1 (14.2 % SR), PUU2 (23.5 % SR), PUU3 (32.5% SR), PUU4 (42.7 % SR), Policaprolactona como referencia (PCL)

5. Conclusiones.

- ❖ La microfase aun es dominada por la presencia de la fase suave, que para bajos porcentajes de SR, se logró una menor interacción entre los segmentos. No se observó inversión de fase.
- ❖ El incremento de SR en los PUUs, modifican la morfología de la microestructura. Apareciendo aglomerados de tamaño cercanos a 50 nm, que llegan a actuar como rellenos físicos.
- ❖ El comportamiento mecánico de las muestras con 14.2 y 42.7 en % de SR, tienden a ser similares. Se observó la formación de fases continuas que permitieron la cristalización de la fase suave aumentando la rigidez de la muestra.

6. Referencias.

- [1]. Van Bogart, *et all.* *J. Polym Sci. Polym. Phys. Ed.* 1983, **21**, 65.
- [2]. Cooper, S. L.; Toboisky, A. V.; *J. Appl. Poly Sci* 1966, 10, 1837.
- [3]. Vilensky, V. A.; Lipatos, Y.S. *Polymer* 1994, 14, 3069.
- [4]. O'Sickey MJ, Lawrey BD, Wilkes GL. *J Appl Polym Sci* 2002; 84:229.
- [5]. Magonov, S. N. *et all. Surface Analysis with STM and AFM*; VCH: Weinheim, Germany, 1996.
- [6]. Pawley, J. B. *Ultramicroscopy* 1984, 13:387
- [7]. McLean RS, Sauer BB, *Macromolecules* 1997, 30:8314.
- [8]. Garret JT, Siedlecki AA, Runt J, *Macromolecules* 2001, 34:7066
- [9]. Elizabeth MC, James MA, Anne H, Eric B, *Polymer* 2005, 46:11744
- [10]. Sudipto D, Iskender Y, Emel Y, *Polymer* 2007, 48:290
- [11]. Wilkes GL, Abouzahr S. *Macromolecules* 1981;14:458.
- [12]. Wang CB, Cooper SL. *Macromolecules* 1983;16:775.
- [13]. Sakurai S, Okamoto Y, Sakaue H, Nakamura T, Banda L, Nomura S. *J Polym Sci Polym Phys* 2000;38:1716.
- [14]. O'Sickey MJ, Lawrey BD, Wilkes GL. *J Appl Polym Sci* 2002; 84:229.

- [15]. Lawrence E. Nielsen, Robert F. Landel. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2a. Ed. Edit. Dekker. Ch. 7, pags. 425-439. 1994.