

Degradación In-vitro de Mezclas de Poliuretano Termoplástico y Almidón Modificado

Manuel F. Valero

Programa de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana

Resumen: La estructura química del almidón de yuca se modificó mediante una reacción de acilación. El almidón de yuca modificado se mezcló con un prepolímero de uretano obtenido a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación (MCO) y diisocianato de isoforona (IPDI) con el fin de preparar mezclas de almidón-poliuretano termoplástico. Los poliuretanos fueron expuestos a degradación in-vitro durante un período de 365 días y se evaluó la pérdida de masa y el cambio de las propiedades mecánicas y térmicas. El objetivo de este estudio fue examinar el efecto de la incorporación de almidón modificado por acilación en el poliuretano sobre las propiedades mecánicas, térmicas y la velocidad de degradación.

Palabras Clave: Almidón modificado, degradación in-vitro, relación estructura-propiedades.

In-vitro Degradation of Thermoplastic Polyurethane and Starch Modified

Abstract: The chemical structure of the cassava starch was modified by acylation. Cassava starch modified was mixed with urethane prepolymer based on castor oil modified by transesterification (MCO) and isophorone diisocyanate (IPDI) in order to prepare starch-blended thermoplastic polyurethanes. Polyurethanes were exposed to in-vitro degradation then monitored for changes in mass and mechanical and thermal properties over a period of 365 days. The effect of starch modified content on the thermal and physical properties of the resulting materials was detailed investigated by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and measurements of mechanical properties. The aim of this study was to examine the effect of introducing starch modified into the polyurethane on the properties and in-vitro degradation.

Keywords: Starch modified, in-vitro degradation, structure-property relation.

Introducción

En los últimos años, la síntesis de poliuretanos ha recibido considerable atención desde el punto de vista académico e industrial por la variedad de usos y aplicaciones de estos materiales en distintos campos. Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de ricino como materia prima para la obtención de elastómeros de poliuretano, debido a su composición, estructura química y funcionalidad. Las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológicas de estos materiales dependen del contenido de segmentos duros y suaves, la estructura química de cada segmento y la historia térmica del material^[1,2].

Los polímeros biodegradables se están volviendo cada vez más importantes para varias aplicaciones biomédicas, pero de los polímeros disponibles comercialmente hay pocos que tengan propiedades elastoméricas. Los poliuretanos son una familia de polímeros ampliamente usados en medicina, pero principalmente como materiales bioestables, y en muy pocos casos como materiales biodegradables. Los poliuretanos obtenidos a partir de polioliol-poliéster se degradan por hongos más fácilmente que los poliuretanos obtenidos a partir de polioliol-poliéter. Los poliéter-poliuretano son resistentes a la degradación microbiana debido a que esta depende principalmente de la estructura química de los componentes en el poliuretano. Con el fin de aumentar la biodegradabilidad de los

elastómeros de poliuretano se han incorporado enlaces hidrolizables en la estructura del poliuretano. Yeganeh y colaboradores obtuvieron biomateriales para uso en ingeniería de tejidos a partir de mezclas de PEG-poliéter y policaprolactona^[3]. Los grupos uretano proporcionan resistencia al material debido a los enlaces tipo puentes de hidrógeno del grupo uretano, pero estos grupos son mucho menos susceptibles a la degradación hidrolítica. En contraste los segmentos blandos son más susceptibles debido a la presencia de enlaces éster. Se han realizado modificaciones en la estructura de los segmentos de los poliuretanos para mejorar la degradación. Se ha evaluado la incorporación de componentes naturales a la matriz de poliuretano tales como colágeno, elastina entre otros para la obtención de biomateriales. Estas investigaciones se han centrado principalmente en la comprensión de los efectos de los cambios estructurales en las propiedades físicas, sin embargo, el efecto sobre la degradación in-vitro de los poliuretanos ha sido poco investigado^[4-8].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la modificación química del almidón de yuca por acilación sobre las propiedades y la velocidad de degradación in-vitro de mezclas de poliuretanos termoplásticos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación y almidón de yuca modificado por acilación. Los poliuretanos fueron expuestos a degradación in-vitro durante un período de 365 días

y se identificaron los cambios en las propiedades de térmicas y mecánicas. Se estudió el efecto de la cantidad de almidón original (S) y el almidón modificado por acilación (SM) en el poliuretano sobre las propiedades térmicas y mecánicas y la velocidad de biodegradación del poliuretano. El interés de esta investigación se encuentra en poder mezclar el almidón de yuca con aceite de ricino modificado por transesterificación para crear un material biodegradable con buenas propiedades mecánicas.

Parte Experimental

Materiales

El aceite de ricino (CO) de grado comercial se adquirió en el mercado local (Bucaramanga, Colombia). El aceite se deshidrató a 105 °C en atmósfera de nitrógeno y se caracterizó por el índice de hidroxilo (160 mg KOH/g), valor de ácido (2 mg KOH/g) y composición (cerca del 90% corresponde al triglicérido del ácido ricinoleico). El diisocianato de isoforona (IPDI) se adquirió de E-Merk. El almidón de yuca se obtuvo de DISA SA (Cali, Colombia). El almidón de yuca se secó en vacío sobre a 90 °C durante 24 h.

Transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol: un reactor equipado con agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno se cargó con 400 g de aceite de ricino y pentaeritritol en una proporción previamente establecida, junto con un catalizador de óxido de plomo (PbO) del 0,05% con base en el peso de aceite. La reacción se llevó a cabo a 200 °C durante 2,5 horas. El polioli resultante se secó a 80 °C bajo vacío durante 24 h.

Modificación química del almidón de yuca por acilación: En un balón-reactor se cargaron 2,5 g de un almidón; luego se adicionaron 20 ml de piridina y la

mezcla se calentó a 90 °C durante 2 h para pre-activar el almidón, en atmósfera de nitrógeno. Después de la preactivación durante 2 h, la temperatura se disminuyó a 65 °C y se añadieron 8,2 ml de anhídrido propiónico, y la reacción se continuó durante otras 22 h. El contenido del matraz de reacción se coaguló mediante la adición de 100 ml de isopropanol. Por último, la muestra se secó en un horno a 70 °C durante 24 h. El grado de sustitución (grupo hidroxilo convertidos en grupos propionato) en el almidón modificado se determinó cuantitativamente mediante valoración. El almidón modificado se caracterizó por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo Bruker IFS 48, con el fin de determinar los cambios en la estructura (Figura 1).

Síntesis de la mezcla poliuretano-almidón: la reacción se llevó a cabo en un matraz de cinco bocas de 500 mL de fondo redondo equipado con agitador, sensor de temperatura y entrada de nitrógeno. Se adicionó una cantidad de aceite de ricino modificado (MCO) libre de humedad y una cantidad correspondiente de IPDI se añadió gradualmente (NCO/OH=1) (Figura 2). El almidón (original y modificado) se añadió poco a poco y se mezcló durante 15 min. La mezcla se aplicó en un molde (3 mm de espesor) y se curó a temperatura ambiente durante 4 h. Después de curar, el material se dejó en un horno a 90 °C durante 8 h. Se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja a las muestras con el fin de verificar que la reacción sea completa (analizando los grupos isocianato y los grupos hidroxilo del poliuretano). Se realizaron mediciones del ángulo de contacto con un aparato de Kruss G23. Una gota de agua se depositó sobre la superficie de los materiales y se registró la forma de la gota. Se utilizó una cámara de vídeo CCD y el software de análisis de imágenes para determinar el cambio del ángulo de contacto. Los resultados son los valores medios de los ensayos que se realizaron por cuadruplicado.

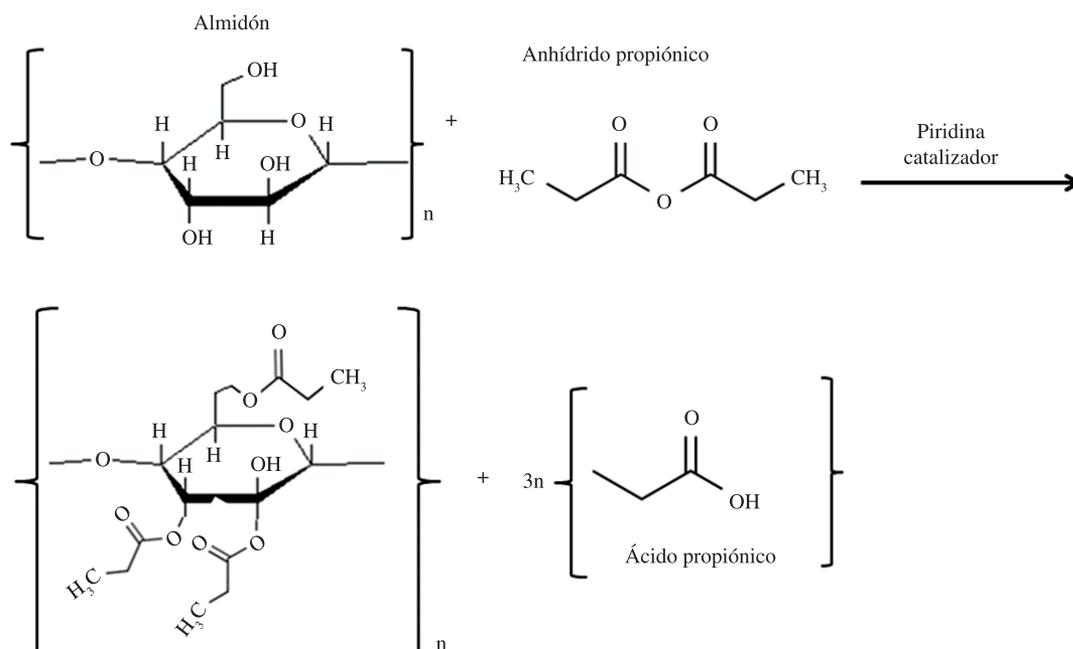


Figura 1. Esquema de preparación del almidón modificado por acilación (SM).

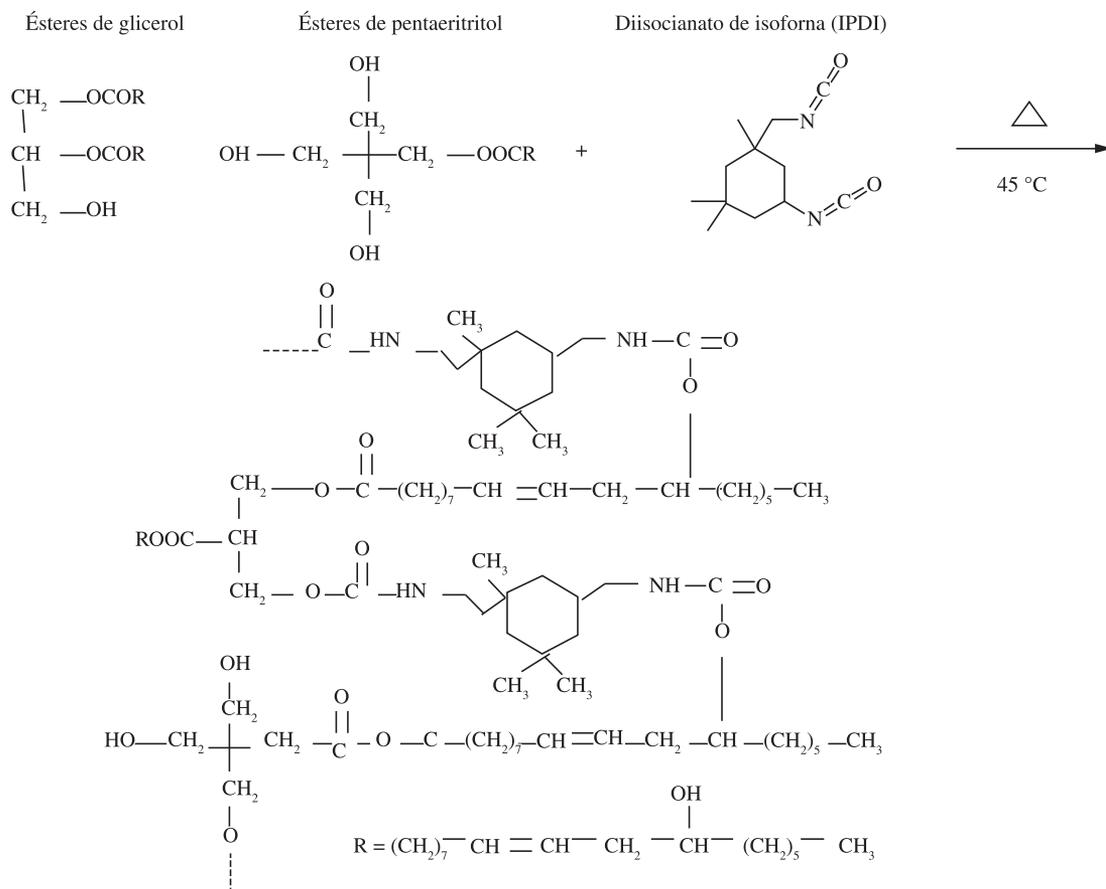


Figura 2. Esquema de preparación de la red de poliuretano a partir del aceite de ricino modificado por transesterificación.

Caracterización

Degradación in-vitro

Pérdida de masa: La degradación in-vitro se llevó a cabo en viales de vidrio de 65 ml que contenían una solución de 0,1 M de fosfato (PBS) de pH 7,4 a 37 °C en un incubadora con agitación (50 rpm) (ASTM F 1635). Los muestreos se realizaron a tiempos de 24 h, 90 d, d 180 y 365 d. Después de retirar las muestras éstas fueron puestas en una incubadora durante 7 días para eliminar el disolvente; posteriormente las muestras permanecieron en un desecador con entrada de nitrógeno hasta obtener un peso constante de la muestra. La pérdida de masa se obtuvo mediante la siguiente ecuación ^[9]:

$$\text{pérdida de masa}(\%) = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

donde m_0 es el peso del polímero pre-degradado y m_t es el peso del material después de la degradación, en donde t indica el número de días que permaneció el polímero en la solución de PBS.

Ensayos de absorción de agua: A partir de mediciones de la cantidad de agua que absorbe cada polímero se determinó el carácter hidrofílico del poliuretano. La prueba de absorción de agua se llevó a cabo por triplicado

y las muestras fueron expuestas en una solución de PBS 0,1 M pH 7,4 durante 24 horas a 37 °C. Las muestras se secaron y luego se determinó el porcentaje de absorción de agua por la siguiente ecuación (ASTM D 570-98)^[10].

$$\text{porcentaje de absorción de agua}(\%) = \frac{(m_w - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

donde m_w es el peso del material hinchado (húmedo) y m_0 es el peso del material seco.

Ensayos mecánicos: Las propiedades de tensión-deformación se determinaron utilizando una máquina de tensión universal Instron de acuerdo con la norma ASTM D-527. La dureza se determinó utilizando un durómetro (SAH) con base en la norma ASTM-785. Los ensayos térmicos dinamo-mecánicos (DMTA) de los poliuretanos seleccionados se llevaron a cabo en un Rheometrics DMTA V. Se determinó el factor de pérdida ($\tan\delta$). La temperatura correspondiente al máximo de la posición del pico $\tan\delta$ se tomó como la temperatura de transición vítrea (T_g). El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para evaluar el comportamiento térmico de los elastómeros de poliuretano obtenidos. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments SDT 2960, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno y en el intervalo de temperatura de 0-800 °C.

Resultados y Discusión

Propiedades de los poliuretanos

Los valores del índice de hidroxilo de los polioles (P0-CO y P1-CO) en función de la concentración de pentaeritritol utilizado en la transesterificación del aceite de ricino se presentan en la Tabla 1. Las condiciones más favorables para la modificación del almidón de yuca por acilación con anhídrido propiónico fueron: temperatura de pre-activación de 95 °C, tiempo de pre-activación de 2 h y la temperatura de acilación de 65 °C. Bajo estas condiciones se logró un 38 por ciento de sustitución de grupos hidroxilo por grupos propionato^[11]. Los poliuretanos se nombran con base en el siguiente código: polioli-porcentaje de almidón (S: almidón original y SM: almidón modificado), por ejemplo, PU-(P0-CO)-10SM denota un poliuretano (PU) preparado a partir del polioli P0-CO y que contiene 10% de almidón modificado (SM). A partir de la comparación de los espectros FTIR del almidón original y del almidón modificado se observa que el pico correspondiente a la longitud de onda entre 3400 y 3600 cm⁻¹ desapareció y que aparece un pico a una longitud de onda de 1740 cm⁻¹, lo que sugiere que los grupos hidroxilo se transformaron en grupos propionato después de la reacción de acilación (Figura 3).

Las mediciones del ángulo de contacto con agua se realizaron con el fin de estudiar la capacidad relativa de los materiales de interactuar con el agua de la superficie, lo que nos da una idea de su polaridad relativa. En la Figura 4 se observa el efecto del contenido de almidón en los valores del ángulo de contacto de las mezclas de almidón / PU a temperatura ambiente. Es notable que los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación tienen mayores ángulos de contacto que los poliuretanos obtenidos a

partir del aceite de ricino original, indicando una menor polaridad de estos materiales. Cuando el PU se mezcla con el almidón (original y modificado), el valor del ángulo de contacto de las mezclas disminuye significativamente de 84 a aproximadamente 63. Este comportamiento indica las características hidrofílicas de la superficie del almidón. Además, el ángulo de contacto de las mezclas de almidón modificado/poliuretano es más grande que el ángulo de contacto de de la mezclas almidón original/poliuretano. Este comportamiento sugiere que existe una fuerte interacción tipo enlaces de hidrógeno entre el PU y el almidón modificado. Esto indica que al modificar el almidón por acilación y mezclarlo con el poliuretano se mejora el carácter hidrófobo de la mezcla resultante.

Las propiedades mecánicas y térmicas para las tres series de poliuretanos con relación NCO/OH=1 se resumen en la Tabla 1. Los poliuretanos que contienen almidón modificado (SM) muestran mayor resistencia a la tracción y dureza y una menor elongación de ruptura que los poliuretanos que contienen almidón original (S) para las diferentes composiciones de almidón dentro de cada serie. Este resultado se debe a que existe una mayor compatibilidad entre los gránulos de almidón modificado y la matriz de poliuretano debido a la presencia de los grupos de propionato, en comparación con los grupos hidroxilo del almidón original. Este comportamiento se debe a las interacciones tipo puentes de hidrógeno entre los grupos propionato y los segmentos del poliuretano. El efecto de refuerzo (filler) de los gránulos de almidón es mayor para el almidón modificado que con almidón original, ya que los enlaces de hidrógeno adicionales del almidón modificado producen un efecto de reticulación en la red de poliuretano. Para las series 1, 2 y 3, la resistencia a la tracción y la dureza aumentan y la elongación de ruptura disminuye con el aumento del valor de hidroxilo del polioli, debido a un aumento correspondiente en

Tabla 1. Relación general de las propiedades de los poliuretanos de las series 1, 2 and 3.

	índice de hidroxilo (mg KOH/g muestra)	TS (MPa)	ε (%)	SAH	T _g (°C)
Serie 1 (CO)					
PU-CO		0.754	224	48	313
PU-CO-5%S		3.175	220	64	324
PU-CO-10%S	CO	3.050	190	70	324
PU-CO-5%SM	160.0	3.232	100	75	327
PU-CO-10%SM		3.300	58	84	328
Serie 2 (P0)					
PU-(P0-CO)		4.573	230	52	317
PU-(P0-CO)-5%S		6.000	140	79	329
PU-(P0-CO)-10%S	P0-CO	5.865	105	82	330
PU-(P0-CO)-5%SM	191.2	7800	89	84	333
PU-(P0-CO)-10%SM		7625	51	86	333
Serie 3 (P1)					
PU-(P1-CO)		5.428	220	60	321
PU-(P1-CO)-5%S		9.910	128	89	335
PU-(P1-CO)-10%S	P1-CO	9.673	93	91	336
PU-(P1-CO)-5%SM	236.3	11892	77	93	339
PU-(P1-CO)-10%SM		11608	44	95	339

TS: tensión de ruptura (Mpa). ε: elongación de ruptura (%). SAH: dureza shore A. T_g: temperatura de transición vítrea (°C).

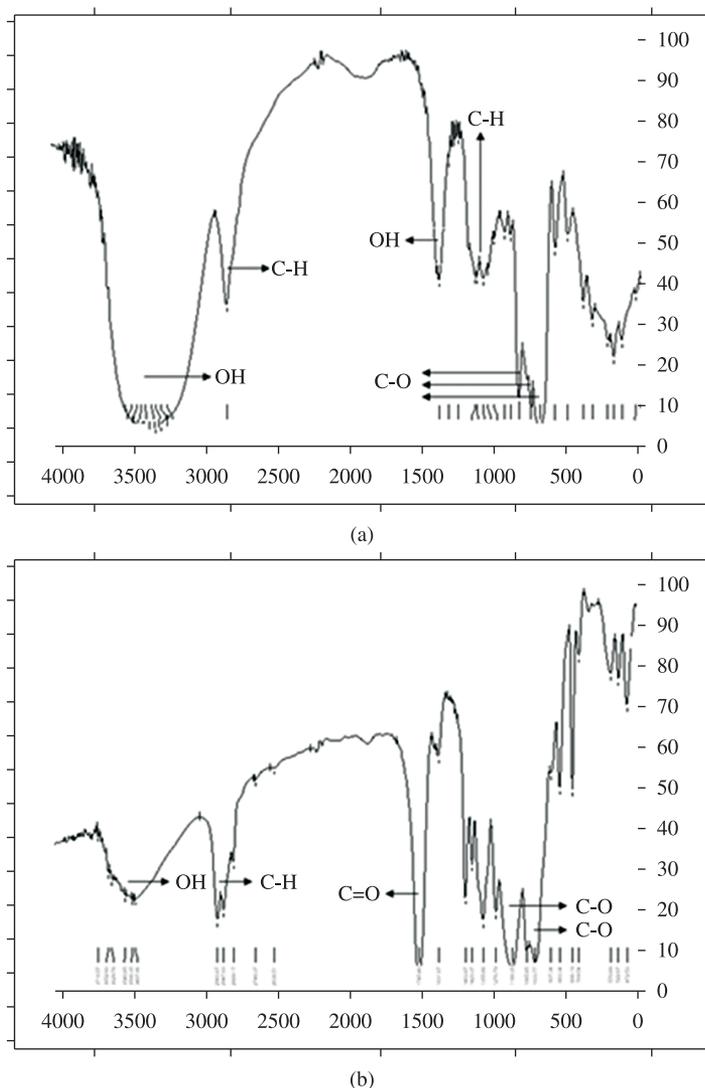


Figura 3. Espectros FTIR del almidón original (S) y el almidón modificado (SM).

la densidad de entrecruzamiento en el PU. El PU con 10SM% mostró la mayor resistencia a la tracción y dureza y la menor elongación de ruptura.

Las transiciones térmicas de los PU determinadas por DMTA se resumen en la Tabla 1. La T_g de los poliuretanos aumentó con el aumento del contenido de almidón (original y modificado) en todas las series. La T_g varió dentro de un intervalo de temperatura muy estrecho en cada serie, y los P1-CO PU mostraron la mayor T_g . La $\tan\delta$ de los poliuretanos con almidón modificado se desplazó a valores más bajos, lo que indica una menor separación de fases en comparación con los PU obtenidos a partir del almidón original, debido al desarrollo de una estructura más organizada (Figura 5). Este comportamiento se debe a la menor distancia entre los grupos de propionato y los grupos uretano de este polímero. Esto indica que interacciones tipo enlace de hidrógeno se presentan en este tipo de mezclas, lo que genera una mayor compatibilidad entre el almidón modificado y PU. La presencia de los gránulos de almidón modificado produce un aumento en

la reticulación física del poliuretano lo que genera una disminución en los dominios de fase (la densidad de reticulación física se incrementa a medida que se aumenta contenido de almidón modificado en la red)^[12]. El aumento de la densidad de reticulación aumenta la T_g debido a que aumentan las restricciones sobre los movimientos de las cadenas. Las partículas de almidón normales tienen baja adhesión con la matriz de poliuretano, en contraste las partículas de almidón modificados tienen mejor adhesión con la matriz de poliuretano, lo que indica una buena adhesión interfacial (mayor grado de interacción entre el poliuretano y los gránulos de almidón modificados tanto por la interacción dipolo-dipolo y la formación de enlaces de hidrógeno). La compatibilidad entre las dos fases (gránulos de poliuretano y almidón) en la mezcla depende del contenido de las partículas de almidón. La acetilación del almidón reduce el pico de $\tan\delta$ debido a la menor movilidad de las cadenas, como resultado de la formación de enlaces intermoleculares (mayor densidad de entrecruzamiento). Esto es una indicación de que

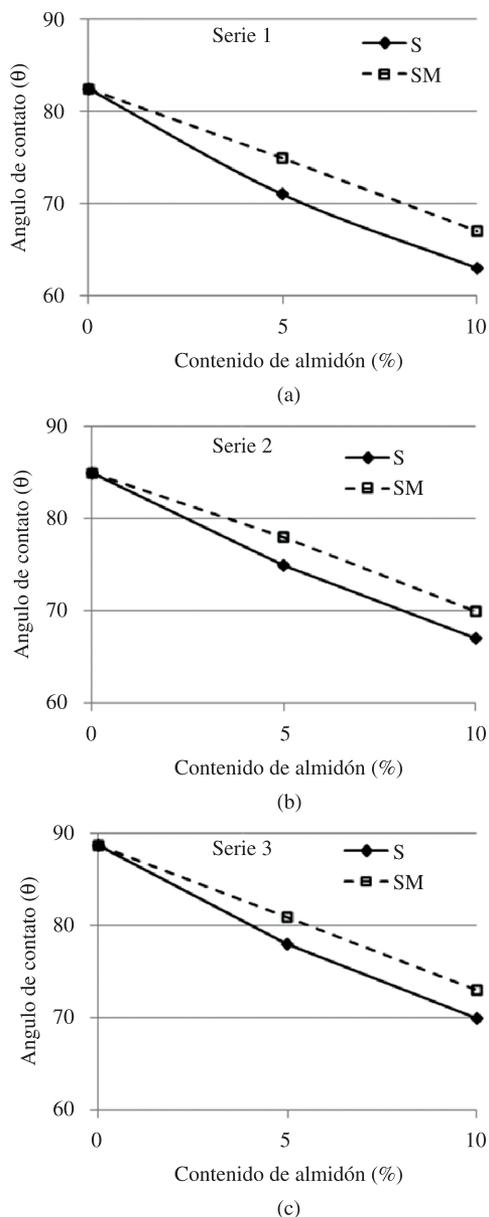


Figura 4. Dependencia del ángulo de contacto de las mezclas de poliuretano y almidón (original y modificado) en función del contenido de almidón.

se produce una interacción sinérgica entre el almidón modificado (SM) y el PU, lo que conduce a una mayor miscibilidad entre el PU y el SM.

La estabilidad térmica de los elastómeros se estudió mediante análisis TGA. Se determinaron dos etapas de degradación. La primera etapa de degradación ocurre aproximadamente a 270 °C y se atribuye a la disociación de grupos uretano y alifáticos. La segunda etapa de degradación ocurre aproximadamente a 380 °C y se relaciona con la degradación de los grupos aromáticos y laterales de la cadena principal del polímero. La pérdida de peso correspondiente a la temperatura de inicio (Tonset), temperatura de 10% (T10%) y 50% (T50%) se dan en la Tabla 2. El cambio en la cantidad de almidón

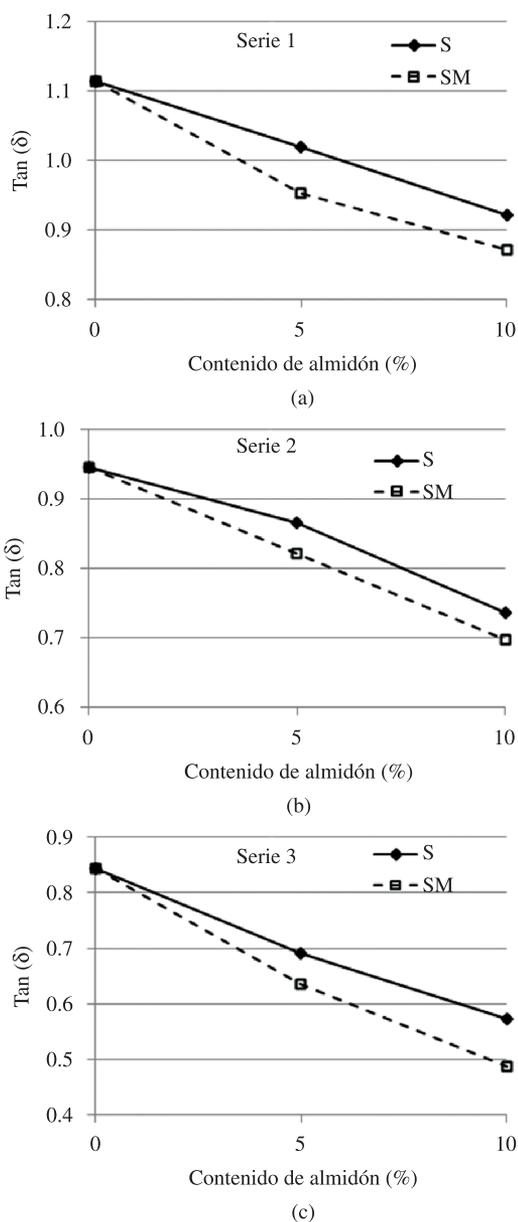


Figura 5. $\tan \delta$ vs contenido de almidón (%) (Original (S) y modificado por acilación (SM)) a. serie 1, b. serie 2 y c. serie 3.

(original y modificado) no tuvo un efecto significativo sobre la Tonset, T10% y T50%. La similitud de la pérdida de peso para las temperaturas T10% y T50% es una consecuencia de las concentraciones casi similares de enlaces uretano en dichas formulaciones. Los gránulos de almidón (original y modificado) actúan como relleno reforzante en las mezclas de poliuretano/almidón.

La absorción de agua de los PU se investigó y los resultados se muestran en la Figura 6. La absorción de agua para todas las series varió entre el 20% y el 1%. Los PU con almidón original absorben más agua que los PU que contienen almidón modificado por acilación. Esto confirma la fuerte adhesión entre el poliuretano y los gránulos de almidón modificado. La absorción de agua

Tabla 2. Resumen de los datos obtenidos del análisis termogravimétrico para las diferentes mezclas de poliuretano y almidón (original y modificado).

	T _{onset} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Temperatura final de degradación (°C)
Series 1 (CO)				
PU-CO	250	305	380	468
PU-CO-5%S	251	290	383	470
PU-CO-10%S	252	285	386	474
PU-CO-5%SM	255	294	388	472
PU-CO-10%SM	257	291	392	475
Series 2 (P0)				
PU-(P0-CO)	253	306	386	480
PU-(P0-CO)-5%S	255	293	390	482
PU-(P0-CO)-10%S	258	296	394	482
PU-(P0-CO)-5%SM	260	300	395	484
PU-(P0-CO)-10%SM	263	302	398	485
Series 3 (P1)				
PU-(P1-CO)	255	308	392	483
PU-(P1-CO)-5%S	258	301	395	485
PU-(P1-CO)-10%S	262	303	399	486
PU-(P1-CO)-5%SM	264	306	400	488
PU-(P1-CO)-10%SM	267	307	402	489

disminuyó con el aumento del contenido de almidón. El aumento del carácter hidrófobo del almidón modificado se refleja en la tendencia de disminuir el porcentaje de absorción de agua de las mezclas poliuretano/almidón modificado debido a que los enlaces puentes de hidrógeno son más fuertes entre el poliuretano y el almidón modificado. Los resultados coinciden con los obtenidos de $\tan\delta$. Al aumentar el contenido de almidón original y almidón modificado, disminuye el volumen libre y la estructura del polímero se hace más rígida y densa y disminuye la capacidad de absorción de agua. Al incorporar almidón modificado al poliuretano disminuye la capacidad de hinchamiento en comparación con el poliuretano que contiene almidón original debido a que aumenta la reticulación física de la red de poliuretano (enlaces tipo puentes de hidrógeno).

Degradación In-vitro – cambio en las propiedades físicas del polímero

Debido a la naturaleza entrecruzada de los poliuretanos, no fue posible disolver los polímeros en ningún disolvente por lo que la cromatografía de exclusión por tamaño y la espectroscopia de RMN-H no se pudieron aplicar para la medición del peso molecular y la composición de los polímeros. Debido a esta limitación en este trabajo, la degradación fue seguida por la determinación de la pérdida de peso.

Los resultados del porcentaje de pérdida de masa para diferentes puntos en el tiempo durante el proceso de degradación se muestran en la Figura 7. La velocidad inicial de degradación es elevada debido a la lixiviación de los oligómeros solubles en agua (polímeros de peso molecular más bajo que se hidrolizan) presentes en la matriz polimérica. Luego, la velocidad de degradación disminuye significativamente. Inicialmente la degradación ocurre en la superficie, ya que esta está

en contacto con el medio de degradación. Después el medio de degradación se difunde hacia el interior de la matriz de PU (proceso de hinchamiento). El mecanismo de degradación sugiere que los enlaces éster se rompen primero ya que son más sensibles que los enlaces de uretano. La velocidad de degradación disminuye debido a que ocurre la degradación de los enlaces uretano a una tasa más lenta^[13].

En todas las series después de 365 d de incubación, la pérdida de masa en los PU disminuye al aumentar el contenido de almidón. A partir de lo anterior se determina que existe una relación directa entre la pérdida de masa y el porcentaje de absorción de agua: una mayor absorción de agua conduce a una mayor pérdida de masa. La tasa de degradación de los poliuretanos corresponde a la capacidad de absorción de agua; una velocidad de degradación más rápida se encuentra en los polímeros más absorbentes. Es evidente que al disminuir el carácter hidrofílico de la superficie del almidón (almidón modificado por acilación) resulta en una disminución de la velocidad de degradación. Las moléculas de agua no pueden penetrar en la red de polímero y llegar a los grupos éster hidrolíticamente sensibles del aceite de ricino. Como resultado de la modificación, la compatibilidad entre el poliuretano y los gránulos de almidón modificado aumenta a expensas de una disminución en la velocidad de degradación^[14]. El retraso de la biodegradación podría atribuirse al hecho de que la hidrólisis de los enlaces químicos en las moléculas de almidón es un prerrequisito para la biodegradación. Por lo tanto, al disminuir el carácter hidrofílico del almidón disminuye la degradación enzimática.

Los PU de la serie 3 (P1-CO) tienen una pérdida de masa considerablemente menor los PU de la serie 2 (P0-CO); los PU de la serie 2 tienen una pérdida de masa considerablemente menor que los PU de la serie 1 (CO).

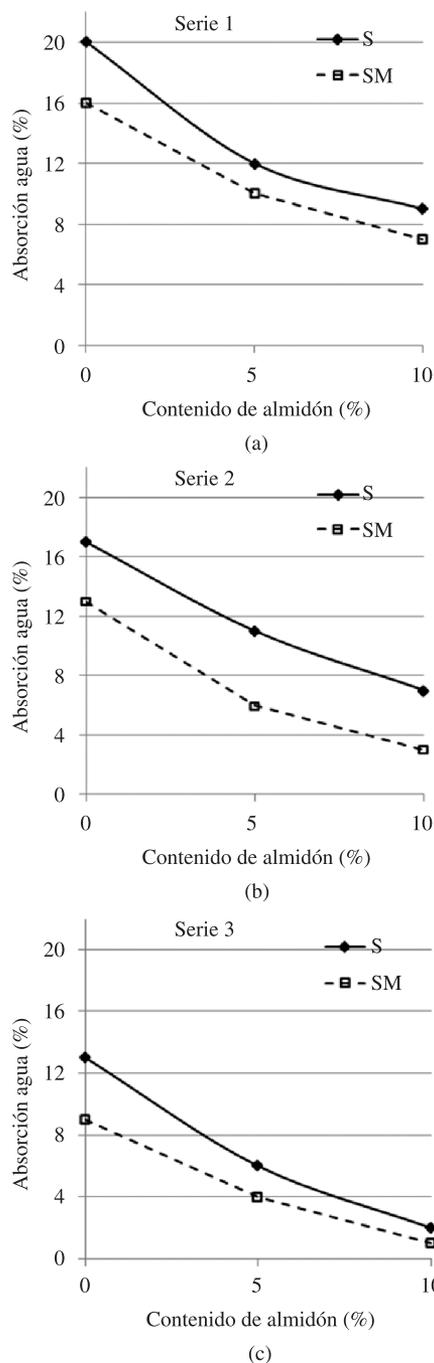


Figura 6. Absorción de agua (porcentaje de aumento en masa del poliuretano después de 24 h) a. serie 1, b. serie 2 y c. serie 3.

La velocidad de degradación de la serie 3 es menor debido a la densidad de entrecruzamiento superior. Un aumento de la densidad de entrecruzamiento hace más difícil el proceso de difusión del disolvente hacia el interior de la matriz, generando una disminución de la velocidad de degradación.

Las propiedades térmicas y la resistencia a la tracción de las muestras de poliuretanos antes y después de la degradación en PBS se midieron. Las propiedades mecánicas y térmicas de los pre-degradados PU se

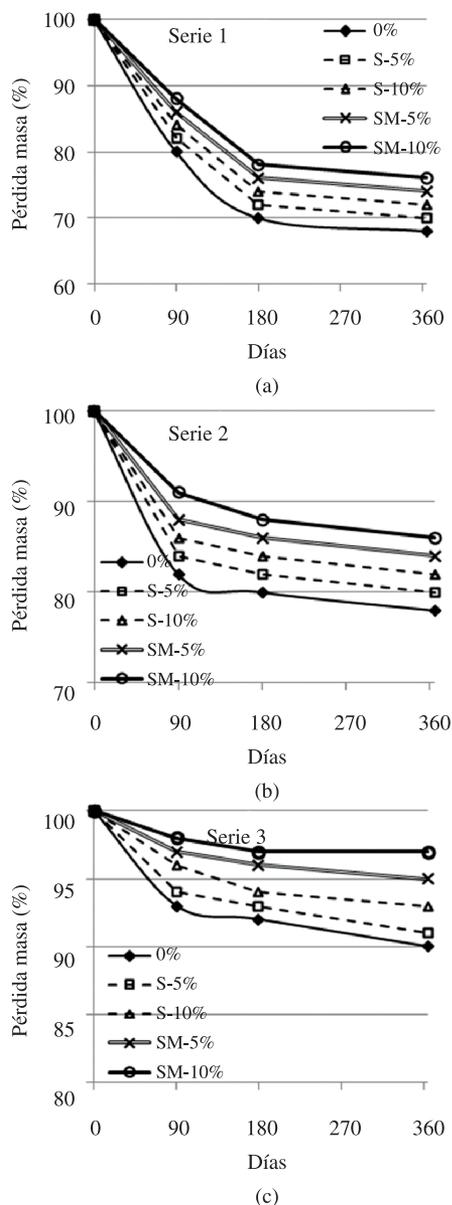


Figura 7. Porcentaje de pérdida la masa de las muestras sometidas a degradación in-vitro durante 365d. a. serie 1, b. serie 2 y c. serie 3.

presentan en la Tabla 3. De la Tabla 3 es evidente que con al aumentar el tiempo de degradación, tanto la resistencia a la tracción, la dureza y la elongación de ruptura disminuyen. Durante el proceso de degradación ocurre el rompimiento de los enlaces éster. Posteriormente ocurre la disolución de algunos segmentos de las redes y por lo tanto habrá un aumento del volumen libre de las mezclas, lo que conduce a una mayor área de superficie para el acceso de agua, lo que acelera la degradación.

Los PU de la Serie 3 no mostraron una diferencia significativa en los valores de resistencia a la tracción y la elongación de ruptura con respecto al tiempo de degradación, resultado que coincide con los bajos valores de pérdida de masa observados para los materiales de esta

Tabla 3. Cambio en las propiedades mecánicas y térmicas de los poliuretanos de las series 1-3 con respecto al proceso de degradación in-vitro (S: almidón original y SM: almidón modificado).

Días	PU-CO-5%S				PU-(P0-CO)-5%S				PU-(P1-CO)-5%S			
	TS	ε	SAH	T _g	TS	ε	SAH	T _g	TS	ε	SAH	T _g
0	3.175	220	64	324	6.000	140	79	329	9.910	128	89	335
90	1.345	123	58	323	4.343	78	71	328	6.345	72	81	333
180	1.098	84	56	323	3.518	64	69	327	5.734	60	79	333
365	0.785	56	53	322	2.675	58	66	326	4.087	51	77	332
Días	PU-CO-5%SM				PU-(P0-CO)-5%SM				PU-(P1-CO)-5%SM			
	E	ε	SAH	T _g	E	ε	SAH	T _g	E	ε	SAH	T _g
0	3.232	100	75	327	7.800	89	84	333	11.892	77	93	339
90	1.987	81	68	326	6.294	79	77	332	8.651	63	85	338
180	1.674	73	65	325	5.572	74	75	332	7.497	54	82	338
365	1.436	65	63	324	4.476	65	73	330	6.158	45	80	337

TS: tensión de ruptura (Mpa). ε: elongación de ruptura (%). SAH: dureza shore A. T_g: temperatura de transición vítrea (°C).

serie, indicando que la cantidad de cadenas largas que se descomponen en cadenas cortas disminuye. De la Tabla 3 se observa que con el progreso de la degradación, la dureza (SAH) de los poliuretanos también disminuye. La erosión de la superficie por el disolvente es responsable de ello.

Se observa que para los materiales evaluados el pico de tanδ asociado con la temperatura de transición vítrea se desplaza a una temperatura menor al aumentar el tiempo de degradación de la muestra. Este fenómeno se atribuye al incremento de la movilidad de los segmentos de la cadena de polímero como resultado del proceso de degradación (mayor grado de libertad). Al degradarse los gránulos del almidón de la matriz de poliuretano disminuye la cantidad de enlaces tipo puentes de hidrógeno entre el almidón y el poliuretano, lo que conduce a un incremento en la absorción de agua lo que promueve la degradación del material. En el caso del almidón modificado las interacciones moleculares son mayores y más difíciles de romper por lo tanto el proceso de degradación es más lento.

Conclusiones

En comparación con las mezclas de poliuretano y almidón original, las mezclas de almidón modificado y el poliuretano muestran propiedades físicas mejoradas. La buena miscibilidad que se produce entre el SM y el PU es debida a la interacción tipo enlaces de hidrógeno entre los grupos de uretano de PU y los grupos de propionato de almidón modificado. El grado de biodegradación se evaluó midiendo la pérdida de peso después de la exposición en una solución PBS. Se determinó que la degradación hidrolítica es el mecanismo más importante de degradación en estos materiales. La pérdida de peso aumenta significativamente en los primeros 90 días y se encontró que la pendiente de la curva de pérdida de peso en función del tiempo disminuye para tiempos de degradación más largos. Se determinó al incorporar almidón modificado por acilación las propiedades mecánicas y térmicas mejoran pero la tasa de degradación disminuye debido a que existe una mayor compatibilidad entre el almidón modificado y el poliuretano. La fuerte interacción debido a la formación de enlaces físicos entre el PU y el almidón modificado por acilación es una

barrera para la degradación hidrolítica. Debido a que las moléculas de cadena larga se han dividido en moléculas más cortas, las propiedades mecánicas de los poliuretanos disminuyen después de la exposición a la degradación.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado financieramente por el departamento de Investigación de la Universidad de La Sabana, Colombia.

References

- Gunatillake, P.; Mayadunne, R. & Adhikari, R. - *Biotech. Annu. Rev.*, **12**, p.1387 (2006).
- Pan, J.; Li, G.; Chen, Z.; Chen, X.; Zhu, W. & Xu, K. - *Biomaterials*, **30**, p.2975 (2009). PMID:19230967. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.02.005>
- Yeganeh, H.; Jamshidi, H. & Jamshidi, S. - *Polym. Int.*, **56**, p.41 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2107>
- Santayanon, R. & Wootthikanokkhan, J. - *Carbohydr. Polym.*, **51**, p.17 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00109-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00109-1)
- Barikani, M. & Mohammadi, M. - *Carbohydr. Polym.*, **68**, p.773 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.017>
- Desai, S.; Thakore, I. M.; Sarawade, B. D. & Devi, S. - *Polym. Eng. Sci.*, **40**, p.1200 (2000). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11247>
- Ha, S. K. & Broecker, H. C. - *Macromolecules. Matter. Eng.*, **288**, p.569 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200350005>
- Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A. & Cheng, Z. - *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**, p.383 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-009-1361-z>
- Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Higuera, L. E.; Arias, S.M.; González, C. S. & Ruiz, L. - *Quím. Nova*, **33**, p.850 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000400016>
- Guan, J.; Sacks, M. S.; Beckman, E. J. & Wagner, W. R. - *Biomaterials*, **25**, p.85 (2004). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00476-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00476-9)
- Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I. & Gunatillake, P. A. - *Biomaterials*, **28**, p.5407 (2007) PMID:17915310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.08.035>

12. Yeganeh, H. & Hojati-Talemi, P. - Polym. Degrad. Stab., **92**, p.480 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.10.011>
13. Zhang, Y.; Xia, Z.; Huang, H. & Chen, H. - Polym. Test., **28**, p.264 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.12.011>
14. Kendaganna, B. K. & Siddaramaiah, S. - J. Appl. Polym. Sci., **90**, p.2945 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.12920>

Enviado: 17/09/12

Reenviado: 06/11/12

Aceptado: 11/12/12