



Efecto de la morfología en la degradación hidrolítica de Películas de poliuretano-urea segmentados

Effect of morphology on the hydrolytic degradation of segmented polyurethane-urea films

May-Hernández Luis Humberto

Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, Campeche (ITESCAM)

Departamento de Ingeniería en Materiales

Correo: lmay@itescam.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0003-1904-5316>

Reyes-Márquez Ricardo

Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, Campeche (ITESCAM)

Departamento de Ingeniería en Materiales

Correo: rreyes@itescam.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0003-3081-8180>

Lira-Maas José Dolores

Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, Campeche (ITESCAM)

Departamento de Ingeniería en Materiales

Correo: jdlima@itescam.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0002-2154-7078>

Resumen

La estabilidad hidrolítica de una serie de polímeros de Poliuretano-urea segmentado (PUUs) fue estudiada bajo degradación in vitro en buffer de fosfato salino (PBS) con pH de 7.4 y 37 °C durante 20 semanas. La degradación y las propiedades mecánicas de los productos finales fueron controladas por el contenido de segmentos rígidos y el tratamiento cercano a la temperatura de fusión del glicol utilizado. La asociación de los segmentos rígidos se incrementó usando diisocianato y dioles lineales. Las interacciones moleculares promovieron diversas respuestas viscoelásticas, que a su vez, fueron influenciadas por el envejecimiento térmico promovido en las cercanías del glicol. Los estudios de degradación se realizaron en películas delgadas obtenidas por evaporación lenta del solvente. Los PUUs fueron caracterizados mediante técnicas de espectroscopia de IR, calorimetría, análisis dinámico-mecánico y difracción de rayos X.

Descriptores: Poliuretano-urea, separación de fase, segmentos rígidos, degradación hidrolítica, microdominios.

Abstract

The hydrolytic stability of a series of segmented polyurethane-urea polymers (PUUs) was studied under in vitro degradation in phosphate buffer saline (PBS) at pH 7.4 and 37 °C for 20 weeks. Degradation and the mechanical properties of the final products were monitored by the content of rigid segments and the treatment near the melting temperature of the glycol used. The association of the hard segments was increased using diisocyanate and linear diols, which causes various viscoelastic responses when it is influenced by heat aging near the glycol used. Degradation studies were performed on thin films obtained by slow evaporation of solvent. The PUUs were characterized by techniques of infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis and X-ray diffraction.

Keyword: Poly(urethane-urea), Phase separation, hard segments, soft segments, hydrolytic degradation, microdomains.

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos, en la mayoría de los casos, son copolímeros de bloque compuestos por Segmentos Suaves (SS) y Segmentos Rígidos (SR). Los SR son bloques formados por la reacción de un disocianato con una diamina o diol de bajo peso molecular, mientras que los SS son bloques de un polioli de alto peso molecular (Figura 1). Saunders *et al.* (1963) y May *et al.* (2011) corroboraron que la inmiscibilidad entre SS-SR induce la separación de microfases (dominios), que es un factor que influye en gran medida en las propiedades de estos copolímeros multibloque

La presencia de reacciones uretano, urea, biurete y alofanatos son de naturaleza covalente y razonablemente fuertes, cuyas estabilidades dependen de los componentes y las condiciones utilizadas (Tschan *et al.*, 2012; Kardomenos y Kresta, 1981; Wen *et al.*, 2000). Estos segmentos causan una separación de fases como resultado de su polaridad, característica que los hace útiles en diversas aplicaciones (Jeong *et al.*, 2000; Ahmad *et al.*, 2004). Donde los dominios de SR actúan como entrecruzamientos físicos debido a los fuertes enlaces intermoleculares entre los grupos urea (Figura 2). Mientras tanto, sus transiciones térmicas juegan un papel importante en la flexibilidad de sus redes, y sus efectos pueden ser utilizados por conveniencia (MacKay *et al.*, 1996; Zhang *et al.*, 2004; Holden *et al.*, 2004; Santerre *et al.*, 2005; Calvo *et al.*, 2015).

Diversos resultados han indicado que la microestructura y las propiedades de poliuretano-urea segmentado (PUUs) dependen en gran medida del contenido de segmentos rígidos, modificando el comportamiento elastomérico a concentraciones por debajo de 23% de SR (Martin *et al.*, 1996; Chen y Wu, 2007). La presencia de microdominios de SR promueven una variedad de comportamientos viscoelásticos (Kalahaji *et al.*, 2017), y la dispersión de estos promueven valores máximos de elasticidad (May *et al.*, 2011). Por la presencia de las interacciones intermoleculares de los SR (Figura 2) se puede modificar la cristalinidad de los bloques de SS (Coleman *et al.*, 1987).

Los segmentos suaves son flexibles, elastoméricos y sus dominios poseen una baja temperatura de reblandecimiento. El efecto del peso molecular de copolímeros de bloques basados en PEG y PCL han atraído la atención como materiales biomédicos, por ser no tóxicos y usados en productos para el cuerpo humano (Harris, 1985). Diversos estudios han analizado estos copolímeros, variando la longitud de los bloques y estableciendo el efecto sobre la cristalización, planteando condiciones de cristalización, gelación y fusión (Martini *et al.*, 1994; An *et al.*, 2001; Bogdanov *et al.*, 1998; Gan *et al.*, 1996; Perret y Skoulios, 1972 a y b).

En el presente trabajo se analizó una serie de PUUs con diferentes porcentajes de SR que fueron tratados en solución tamponada de fosfato salino a 37 °C durante un período de 140 días. Se analizó el efecto sinérgico de las condiciones de degradación, y el contenido de seg-

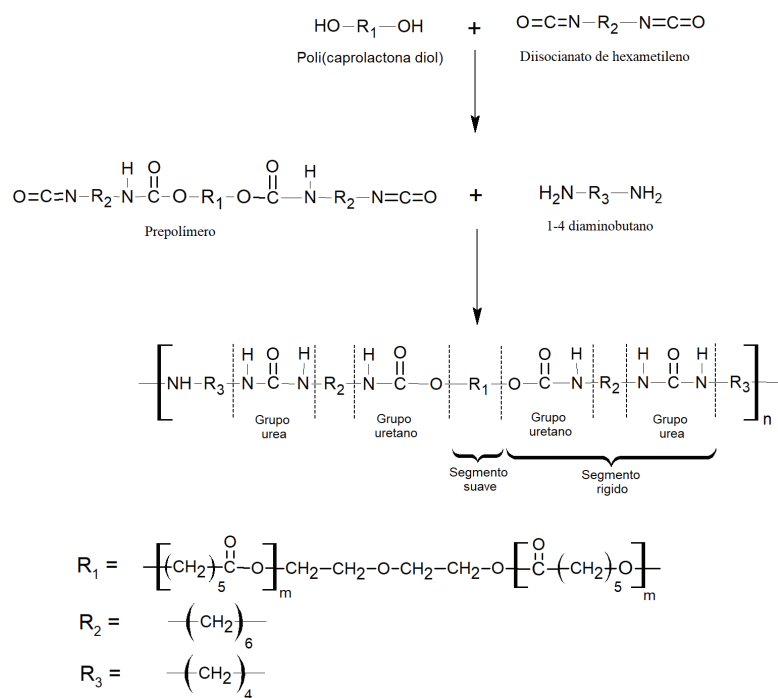


Figura 1. Esquema de la síntesis para obtener Poli(uretano urea) segmentados, mediante la técnica de prepolimero (Guan *et al.*, 2004; May *et al.*, 2011)

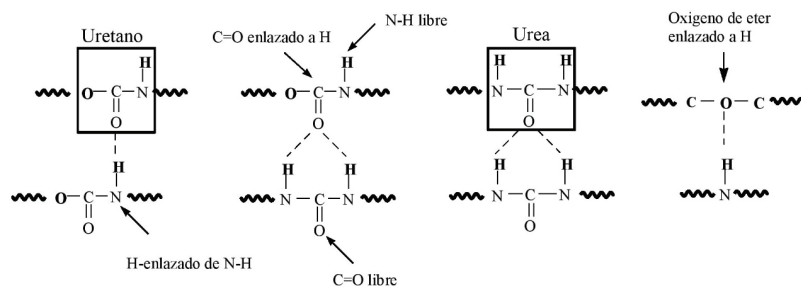


Figura 2. Esquema de posibles interacciones intermoleculares entre segmentos rígidos y suaves

mentos rígidos en muestras de poliuretano-urea. El efecto del tratamiento térmico en muestras con alta dispersión de microdominios promueve un reacomodo segmental que modifica las propiedades viscoelásticas de las poliuretano-ureas segmentadas, así como el proceso de cristalización de los SS.

DESAROLLO

Los polímeros se obtuvieron a partir del *Diisocianato de hexametileno* (HMDI), *Octoato de estaño* (SO), *Dimetilformamida anhidra* (DMF), *Dimetilsulfoxido* (DMSO) y *dioxano*, de Sigma-Aldrich. El *1-4 diaminobutano* (BDA) y *alcohol isopropílico* (IPA), fueron adquiridos de Fluka. Todos los reactivos se utilizaron como se recibieron.

La *Policaprolactona diol* (Mn=2000) adquirido de la empresa Sigma-Aldrich se secó a vacío a 55 °C por 24 horas para eliminar la humedad.

OBTENCIÓN DE POLI(URETANO UREA) SEGMENTADOS (PUUs)

Los Poliuretano-urea segmentados y la Poliurea se obtuvieron por medio de metodologías previamente establecidas (May *et al.*, 2011). La fracción (% en peso) de segmento duro fue calculada a partir de la relación en peso de diisocianato y la butanodiamina, respecto a todos los reactivos (incluyendo diisocianato, butanodiamina y el poli-ol).

Los PUUs se sintetizaron por polimerización de dos etapas (método de prepolímero) bajo una atmósfera inerte de nitrógeno de alta pureza. Se maneja inicialmente un ligero exceso de HMDI en varias relaciones molares de HMDI/PCLDIOL >1 (1.2:1, 1.6:1, 2:1 y 2.4:1) y la reacción se mantuvo por 90 min hasta obtener el prepolímero (PCL con terminación diisocianato). La solución se enfrió a temperatura ambiente, para iniciar la etapa de extensión de la cadena, que se llevó a cabo agregando lentamente la BDA, hasta una relación estequiométrica de HMDI:PCLDIOL:BDA =1 (ejemplo, 1.2:1:0.2).

Se mantuvo en todo momento una agitación vigorosa, y la reacción se completó incrementando la temperatura a 75 °C, manteniendo la misma por 180 min.

La solución se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en metanol/agua destilada fría; el polímero obtenido se lavó en IPA a temperatura ambiente por 3 días para eliminar monómero residual. Las muestras se secaron a 50 °C por 24 h bajo presión reducida. Se sintetizaron PUUs con contenidos de SR de 14% (PUU14), 19%(PUU19), 23% (PUU23) y 27% (PUU27).

En la serie de PUUs, las cadenas de PCL diol son Segmentos Suaves (SS) unidos a Segmentos Rígidos (SR) de urea (BDA-HMDI) a través de grupos uretano (Figura 1).

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

Los PUUs fueron disueltos a 10% w/v en DMF a 100 °C durante 24h para posteriormente verterlos en placas de teflón. Posteriormente la disolución se calentó a vacío a 50 °C por 48 h, obteniendo películas de PUUs de aproximadamente 300 micras de espesor. De estas se cortaron muestras rectangulares de 5 mm x 10 mm.

Las películas de PUUs se obtuvieron por evaporación rápida de DMF, donde este es un solvente considerado como polar, lo que promovería una mejor dispersión de los microdominios rígidos al reducir las interacciones intermoleculares de baja energía.

ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN

Los estudios de degradación se realizaron con tampón de fosfato salino (PBS, pH=7.4), con muestras rectangulares de PUUs, las cuales se pesaron con una variación de 0.05 mg. Estas fueron sometidas a degradación inducida por la solución de PBS a 37 °C durante 20 semanas en viales de 150 ml, donde esta solución se cambió cada semana para evitar cambios en el pH. Las muestras fueron secadas en un horno a 25 °C a vacío y resguardadas en desecador por 24 h antes de cada prueba. Cada muestra se pesó para determinar la pérdida de peso a los 28, 56, 84, 112 y 140 días.

Los PUUs con contenido de 14 al 27% de SR se diseñaron para ser susceptibles a la degradación oxidativa, tanto hidrolítica como enzimática, dada la presencia de

compuestos susceptibles a estos procesos (Guan *et al.*, 2004), y considerando sus bajos pesos moleculares (3×10^4 dalton).

La lenta degradación de los grupos éster y su baja proporción en la PCL diol, aunado a la existencia de regularidades en sus cadenas, facilitaría el empaquetamiento y la formación de zonas cristalinas. Lo cual promovería su carácter hidrófobo, impidiendo el acceso de agua a los grupos susceptibles de hidrólisis.

Es probable que al incrementar el contenido de SR se modifiquen los procesos de cristalización de los SS, lo cual podría ser un mecanismo para controlar la velocidad de degradación y otras propiedades físicas y químicas de los PUUs.

CARACTERIZACIÓN

La técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) se empleó para determinar los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares de los PUUs sintetizados, usando un GPC modelo HP-ADDON y un detector de índice de refracción (RID A). Como fase móvil se utilizó el THF a una velocidad de flujo de 1 ml / ml, y estándares de poliestireno. Los polímeros se disolvieron a 1.5% w/v en el disolvente portador de GPC (Tetrahidrofurano) por 48 horas a 90 °C, de los cuales se inyectaron 20 microlitros.

Las propiedades térmicas se determinaron con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) 823 Metler Toledo y por termogravimetría con un TGA-7 de Perkin-Elmer. La velocidad de calentamiento y enfria-

miento en el DSC fue de 10 °C/min en ambiente de nitrógeno como gas de purga. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en muestras de PUUs (blanco y tratadas) de aproximadamente 8 mg, y analizadas en el intervalo 50-600 °C en una atmósfera de nitrógeno a razón de 10 °C/min.

Los espectros de IR se registraron con un Termo Nicolet FTIR en modo ATR entre 600 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 8 cm^{-1} , usando muestras blanco obtenidas a partir de soluciones de 10% en peso en DMF y comparadas con las tratadas en PBS. Las muestras se mantuvieron a 25 °C en un horno a vacío durante 24 h.

Las propiedades mecánicas-dinámicas se midieron con un Analizador Dinámico Mecánico (DMA) Perkin-Elmer DM7 a una frecuencia de 1 Hz. La dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento y la tangente de pérdida se midió en el intervalo de temperatura entre -100 y 100 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Todas las muestras para esta prueba tuvieron dimensiones aproximadas de 10x5x0.3 mm.

La morfología de los andamios se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6360 LV. Las muestras se observaron en la zona de fractura (corte criogénico) con recubrimiento de oro (30 mA, 15s).

RESULTADOS

Los espectros de FTIR de las muestras analizadas a diferentes días de tratamiento en buffer salino, presentaron absorbancias características de enlaces de hidrógeno en-

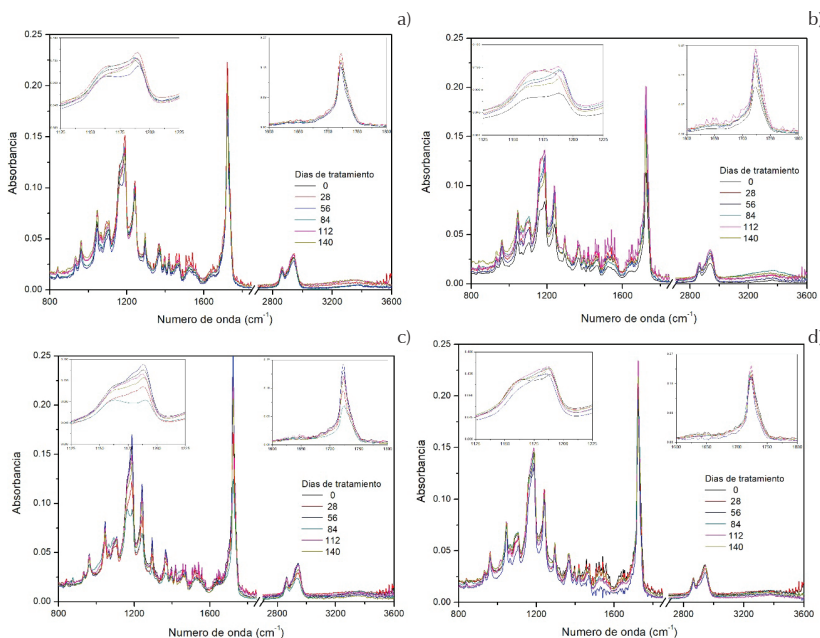


Figura 3. FTIR de muestras de PUUs degradadas en buffer salino: a) PUU14, b) PUU19, c) PUU23 y d) PUU27

tre grupos NH y carbonilos (Figura 3). Las muestras PUU14 y PUU19 presentan mayor intensidad de la banda a 1722 cm^{-1} que pertenece a las vibraciones de estiramiento simétrico de carbonilos de uretano libre, que se asocian a la separación de fases. La absorbancia a 1634 cm^{-1} se asocia a los grupos urea enlazados a hidrógenos. Las vibraciones del estiramiento de -NH no enlazados ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$) y enlazadas ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) que se mantienen sin cambios, por lo que los enlaces de uretano situadas en la interfaz de SS-SR y las interacciones con hidrógeno libre, indicarían una capacidad para cristalizar y promover la separación de fases. Todos los enlaces de estiramiento C-H se ubican en 2945 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} . La estabilidad hidrolítica de los enlaces éter a 1100 cm^{-1} se mantiene en todas las muestras. El aumento de las intensidades de los enlaces éster C=O a 1160 cm^{-1} , además de asociaciones CN (deformación simétrica) y NH (estiramiento) de uretano 1248 cm^{-1} , serían indicativos de interacciones de largo alcance que indican la formación de agregados de SR, cuyo contenido se incrementa. Las bandas asignadas de C-O-C (estiramiento) en 1150 cm^{-1} que pertenecen a unidades $\text{-OCH}_2\text{CH}_2$ y O-C=O (estiramiento) a 1240 cm^{-1} presentan ligeras variaciones. La naturaleza de la reacción debería promover la formación de grupos alofanatos y enlaces N-H amplificados entre $3298\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

No se observaron reducciones significativas en la pérdida de peso (1 % p/p) de las muestras de PUUs por 140 días. Esta ligera degradación debió desarrollarse lentamente en los micro dominios rígidos formados por los grupos urea y uretano, de modo que los SS tenían que ser más susceptibles a la degradación hidrolítica. Lo cual no se vio reflejado en los resultados de FTIR.

La Figura 4 presenta los termogramas de las muestras analizadas, cuyos picos endotérmicos son característicos de la cristalización de la SS (PCL diol, $T_m \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_g \sim -60\text{ }^\circ\text{C}$). La temperatura utilizada ($37\text{ }^\circ\text{C}$) estaría incrementando la estabilidad térmica de las estructuras cristalinas presentes, y promoviendo procesos secun-

darios de cristalización o reordenamiento segmentario (engrosamiento laminar) en todas las muestras, que influirían al final en el comportamiento mecánico o viscoelástico.

Las muestras PUU14 y PUU19, presentan un incremento en la cristalinidad respecto a las muestras PUU23 y PUU27 (Figura 4). Es evidente que el tratamiento en PBS a $37\text{ }^\circ\text{C}$, promueve la estabilidad térmica de las estructuras cristalinas, que es común en procesos de recocidos. Mayor contenido de SR promueven la formación de entrecruzamiento físicos y a su vez, la formación de microdominios que limitan la flexibilidad segmental para la cristalización de los poliuretanos.

Las Figuras 5 y 6 muestran la dependencia de módulo de almacenamiento (parte real del módulo elástico complejo) (E') y la $\tan \delta$ respecto a la temperatura, comparando las muestras originales (0 días) respecto a las tratadas en varios momentos de tratamiento en PBS. La muestra PUU14 mantiene la temperatura de flujo hulooso, y la PUU19 aumenta el módulo de almacenamiento en la meseta huloosa, el comportamiento viscoelástico es dependiente de los SS, ya que presentan temperatura de flujo a los $60\text{ }^\circ\text{C}$. En la muestra PUU19 se observa el efecto de microdominios de SR (enlaces de uretano-uretano) antes de iniciar el tratamiento en PBS a $37\text{ }^\circ\text{C}$, los cuales al disociarse repercuten en la temperatura de flujo del polímero. El efecto de los microdominios de SR es más visible a partir de la muestra PUU23, modificando la temperatura de la meseta huloosa, e incrementando la temperatura de flujo $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$. El efecto de los microdominios de SR dispersados (durante la disolución en DMF) actúan como refuerzos segmentales, que se reordenan con el tratamiento a $37\text{ }^\circ\text{C}$ y promueven la separación de fases. Sin embargo, en la muestra PUU27, el aumento del contenido de segmentos rígidos modifica la movilidad segmentaria y conduce a la inclusión o acercamiento de los dominios rígido hacia los agregados formando fases continuas, lo cual incrementaría el módulo elástico, ya que el conjunto estaría actuando

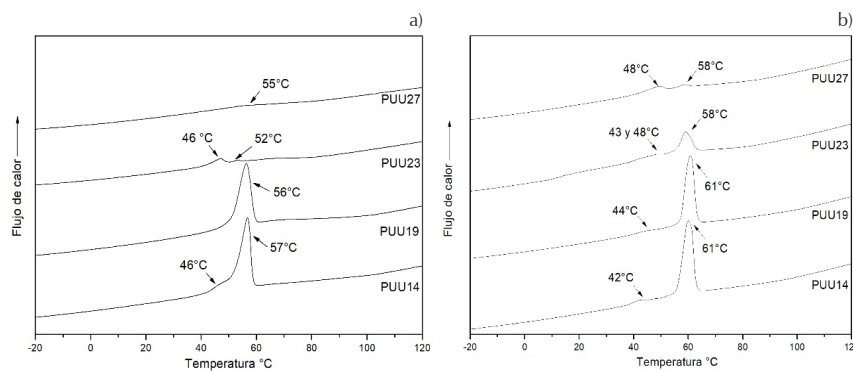


Figura 4. Termogramas de fusión de muestras de PUUs con diferentes porcentajes de SR: a) tratamiento de 0 días y b) de 140 días en PBS

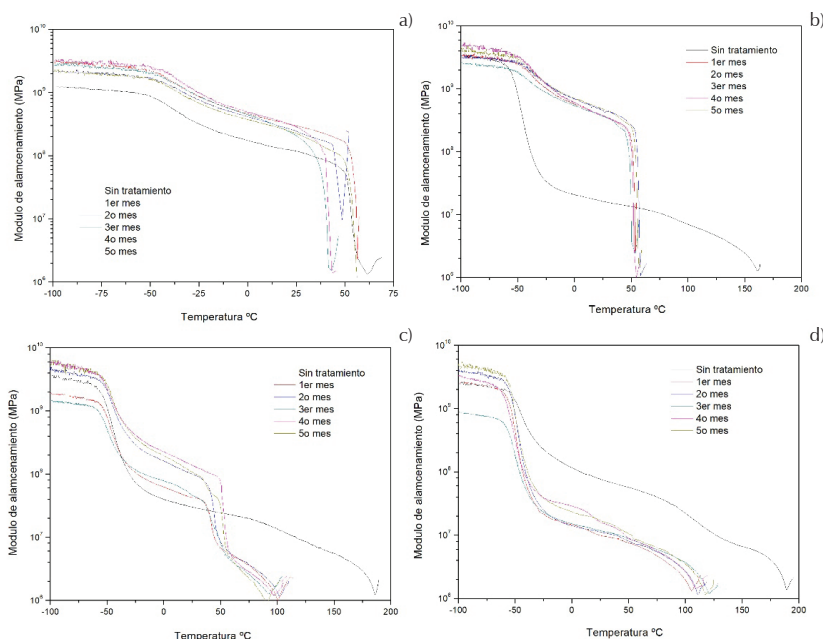


Figura 5. Graficas de DMA de PUUs con diferentes porcentajes de SR en función del tiempo de degradación en buffer BPS pH=7: a) PUU14, b) PUU19, c) PUU23 y d) PUU27

como cargas de refuerzo en la fase cristalina existente, lo que aumentaría la rigidez del material y por lo tanto una reducción en la longitud de la meseta hulsosa.

La Figura 6 presenta una relajación α asociada a la Tg de los SS, que aparece $\sim -35^\circ\text{C}$, posteriores tratamientos desplazan esta transición a -40°C a diferentes porcentajes de SR. Inicialmente, se logra la dispersión de microdominios por rupturas de entrecruzamientos físicos, lograda durante la disolución al obtener las películas, lo que promovió una reducción de la cristalización de los SS conforme se incrementaban los contenidos de SR. Esto se observa en la muestra PUU14, con una reducida disipación de energía mecánica, contrario a la muestra PUU19 que alcanza la más alta disipación. Conforme se incrementa el contenido de SR, la dispersión de microdominios es más difícil, promoviendo la separación de fases, cristalizando heterogéneamente los SS y formando más microdominios los SR; que posteriormente impiden los movimientos rotacionales y traslacionales de los SS amorfos (May *et al.*, 2011).

Los resultados cristalográficos de las muestras de referencia (sin tratamiento) y PUUs tratadas por 4 meses se muestran en la Figura 7. Estudios de copolímeros tribloque Policaprolactona (PCL) y Polietilenglicol (PEG) con diferentes pesos moleculares, presentaron diferentes estructuras cristalinas variando la relación de PCL-PEG-PCL (Bogdanov *et al.*, 1998; An *et al.*, 2001); donde la PCL presentaba picos cristalinos a 21.7 y 24 2θ , y el PEG presentaba picos a 19.8, 23.8 y 27.1 2θ . La PCL diol utilizada en este trabajo, presentó picos a 21.3, 21.9 y 23.5 2θ y una cristalinidad relativa aproximada de 61%. Solo se observa la presencia de estructuras cristalinas de los segmentos de PCL, tanto en la muestra de control (PCL-diol) como en los poliuretanos obtenidos. Al aumentar el contenido de segmentos rígidos se reduce la cristalinidad de los SS y aumenta así la fase amorfa en los difractogramas a partir de la muestra PUU23. No se observa evidencia de formación de estructuras ordenadas de fase rígida.

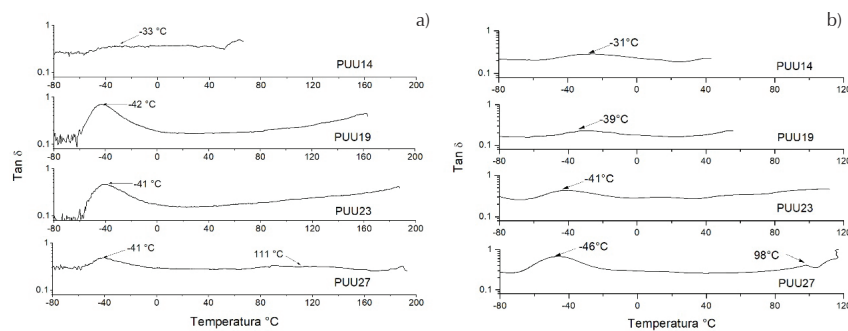


Figura 6. Curvas de Tan δ para las muestras de PUUs con diferentes porcentajes de SR: a) muestras sin tratamiento y b) muestras tratadas en PBS por 4 meses

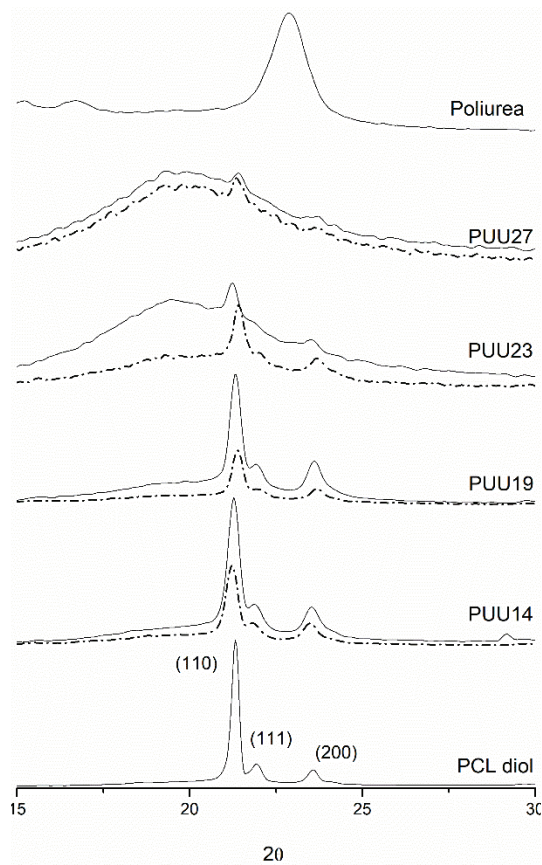


Figura 7. Difractogramas de PCL diol, poliurea y poliuretanoúreas. PUU14, PUU19, PUU23 y PUU27: tratamiento 0 días (líneas gruesas) y 4 meses (líneas punteadas)

El difractograma de la muestra de poliurea presenta una serie de picos cuyas intensidades no se pueden encontrar en las muestras de PUUs, los cuales están asociados a agregados ordenados de SR. Productos de las fuertes interacciones intermoleculares entre segmentos rígidos del producto de reacción HMDI-BDA (Choi *et al.*, 2012).

La similitud entre los difractogramas de PCL diol con los PUUs, indica básicamente un predominio de procesos de cristalización de los SS. Los largos bloques de los SS promueven una separación de fases que incrementa la flexibilidad segmental de SS y una predisposición a la cristalización. También se observa que la muestra PUU27 tiene una mayor cantidad de fase amorfa de SS, esto corrobora la reducción Tan δ en la prueba DMA.

CONCLUSIONES

Mediante las pruebas realizadas se determinó que el incremento en el contenido de dominios rígidos impone mayores restricciones a la movilidad de los segmentos blandos, donde la respuesta mecánica dinámica es la que se ve influenciada. El comportamiento viscoelástico

co fue dependiente de la presencia de reticulaciones físicas, que fueron disociadas con el tratamiento térmico a 37 °C en buffer salino, cuya temperatura fue cercana a la transición de los SS.

La muestra PUU23 ofreció una variedad de comportamientos, los cuales se investigan en trabajos posteriores para su aprovechamiento en la formulación de andamios porosos, sin que pierda la microestructura ni se vea afectada por tratamientos de esterilización.

Los reactivos utilizados son biocompatibles y bioreabsorbibles, y la técnica de síntesis se demostró en trabajos anteriores sin presencia de monómeros residuales, lo cual permite asegurar que estos PUUs se pueden utilizar en aplicaciones de medicina regenerativa en el tejido principalmente en el ámbito de la restauración de tendón o ligamento.

REFERENCIAS

Ahmad, S., Haque, M.M., Ashraf, S.M. (2004). Urethane modified boron filled polyesteramide: a novel anti-microbial polymer from a sustainable resource. *European Polymer Journal*, 40(9), 2097-2104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.013>

- An, J.H., Kim, H.S., Chung, D.J., Lee, D.S. (2001). Thermal behaviour of poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) tri-block copolymers. *Journal of Materials Science*, 36, 715-722.
- Bogdanov, B., Vidts, A., Van Den Buicke, A., Verbeeck, R., Schacht, E. (1998). Synthesis and thermal properties of poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) copolymers. *Polymer*, 39 (8), 1631-1636. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00444-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00444-8)
- Calvo, T., Santamaria, A., Saralegi, A., Martin, L. Valea A., Corcuera, M.A Eceiza, A. (2015). Thermally-responsive biopolyurethanes from a biobased diisocyanate. *European Polymer Journal*, 70, 173-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.022>
- Chen, E.C. y Wu, T.M. (2007). Isothermal crystallization Kinetics and thermal behavior of poly (caprolactone)/multi walled carbon nanotube composites. *Polymer degradation and Stability*, 92(6), 1009-1015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.019>
- Choi, T., Fragiadakis, D., Roland, C.M., Runt, J. (2012). Microstructure and Segmental Dynamics of Polyurea under Uniaxial Deformation. *Macromolecules*, 45 (8), 3581-3589.
- Coleman, M.M., Sobkowiak, M., Pehlert, G.J., Painter, P.C. (1987). Infrared temperature studies of a simple polyurea. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198(1), 117-136. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980110>
- Gan, Z., Jiang, B., Zhang, J. (1996), Poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) diblock copolymer. I. Isothermal crystallization and melting behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 961-967. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960207\)59:6%3C961::AID-APP8%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960207)59:6%3C961::AID-APP8%3E3.0.CO;2-N)
- Guan, J., Sacks, M. S., Beckman, E.J., Wagner, W.R. (2004). Biodegradable poly(ether ester urethane)urea elastomers based on poly(ether ester) triblock copolymers and putrescine: synthesis, characterization and cytocompatibility. *Biomaterials*, 25 (1), 85-96.
- Harris, J.M. (1985). Laboratory synthesis of polyethylene glycol derivatives. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 25(3), 325-373. <https://doi.org/10.1080/07366578508081960>
- Holden, G., Kricheldorf, H.R., Quirk, R.P. (2004). *Thermoplastic elastomers*. Hanser, Munich, 45-78.
- Jeong, H., Zou, D.C., Tsutsui, T., Ha, C.S. (2000). Short-term degradation behaviors of light emitting diodes made of polyurethane derivative with large permanent dipoles on the side chain. *Thin Solid Films*, 363(2), 279-281.
- Kalajahi A.E., Rezaei, M., Abbasi, F., Mir, G., Sadeghi, M. (2017). The effect of chain extender type on the physical, mechanical, and shape memory properties of poly(ϵ -caprolactone)-based polyurethane-ureas. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 56, 1977-1985 <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1298797>
- Kordomenos, P.I. y Kresta, J.E. (1981). Thermal stability of isocyanate-based polymers. 1. Kinetics of the thermal dissociation of urethane, oxazolidone, and isocyanurate groups. *Macromolecules*. 14 (5), 1434-1437
- Mackay, T.G., Wheatley D.J., Bernacca G.M., Fisher A.C., Hindle C.S. (1996). New polyurethane heart valve prosthesis: design, manufacture and evaluation. *Biomaterials*, 17(19), 1857-1863. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)00242-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)00242-1)
- Martini, L., Attwood, D., Collett, J.H., Nicholas, C.V., Tanodekaew, S., Deng, N.J., Heatley, F., Booth, C. (1994), Micellisation and gelation of triblock copolymer of ethylene oxide and ϵ -caprolactone, CLnEmCLn, in aqueous solution. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 90, 1961-1966.
- Martin, D.J., Meijs, G.F., Renwick, G.M., McCarthy, S.J., Gunatillake, P.A. (1996). The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(9), 1377-1386. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961128\)62:9%3C1377::AID-APP7%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961128)62:9%3C1377::AID-APP7%3E3.0.CO;2-E)
- May-Hernández, L.H., Hernández-Sánchez, F., Gomez, J.L., Sabater, R.S. (2011). Segmented poly(urethane-urea) elastomers based on polycaprolactone: Structure and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2093-2104. <https://doi.org/10.1002/app.32929>
- Perret, R. y Skoulios, A. (1972), Étude de la cristallisation des copolymères triséquencés poly- ϵ -caprolactone/polyoxyéthylène. I. Copolymères dont les séquences ont des longueurs très inégales. *Die Makromolekulare Chemie*, 162, 147-162.
- Perret, R. y Skoulios, A. (1972). Étude de la cristallisation des copolymères triséquencés poly- ϵ -caprolactone/polyoxyéthylène/poly- ϵ -caprolactone. II. Copolymères dont les séquences ont des longueurs voisines. *Die Makromolekulare Chemie*, 162, 163-177.
- Sánchez, M.S., Papon, E., Villenave, J. (2000). Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(10): 1590-1595. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000606\)76:10%3C1590::AID-APP14%3E3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000606)76:10%3C1590::AID-APP14%3E3.0.CO;2-2)
- Santerre, J.P., Woodhouse, K., Laroche, G., Labow, R.S. (2005). Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials*, 26 (35), 7457-7470. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.079>
- Saunders, J.H. y Frisch, K.C. (1963). *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Nueva York: Wiley Interscience, pp. 106-121
- Tschan, M.J., Brule, E., Haquette, P., Thomas, C.M. (2012). Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources. *Polymer Chemistry*, 3(4), 836-851.
- Versteegen, R.M., Kleppinger, R., Sijbesma, R.P., Meijer, E.W. (2006). Properties and Morphology of Segmented Copoly(ether urea)s with Uniform Hard Segments. *Macromolecules*, 39(3), 772-783.
- Wen, T.C., Luo, S.S., Yang, C.H. (2000). Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes. *Polymer*, 41(18), 6755-6764.
- Zhang, Z., Wang, Z., Liu, S., Kodama, M. (2004). Pore size, tissue ingrowth, and endothelialization of small-diameter microporous polyurethane vascular prostheses. *Biomaterials*, 25(1), 2004:177-187.