

POLIURETANOS DEGRADABLES A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA.

Degradables polyurethanes from castor oil.

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla una revisión bibliográfica sobre estudios en polímeros de fuentes renovables, obtención, degradación y algunas de sus aplicaciones, en especial sobre poliuretanos a partir de aceite de higuera, dando cuenta de sus avances y tendencias.

PALABRAS CLAVES: Aceite de Higuera, Degradación de polímeros, Fuentes Renovables, Nuevos Materiales, Poliuretanos.

ABSTRACT

This paper present a complete review of the most relevant studies up to date on polymers from renewable resources, their synthesis, degradation and applications. Special focus on Polyurethanes from castor oil will be presented, taking special attention on their improvements and tendencies.

KEYWORDS: *Castor oil, New Materials, Polymer degradation, Polyurethanes, Renewable resource.*

ANGÉLICA M. GIL PILONIETA

Ingeniero Mecánico.
Profesor Auxiliar
Universidad Pontificia Bolivariana
angelica.pilonieta@upb.edu.co

FRANKLIN JARAMILLO I.

Ingeniero Químico, Ph. D.
Profesor Auxiliar
Universidad de Antioquia
franklinj@udea.edu.co

LUÍS JAVIER CRUZ RIAÑO

Ingeniero Mecánico, Ph.D.
Profesor Titular
Universidad Pontificia Bolivariana
luis.cruz@upb.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El sector de los plásticos es uno de los que se ha visto afectado por la crisis mundial petrolera debido a que empiezan a escasear los hidrocarburos de aquí derivados y con ellos las materias primas de las que se obtienen los polímeros tradicionales. Según la ASPO (Association for the Study of Peak Oil) para el año 2050 la producción de petróleo se reducirá en un 50%. Esta es una de las razones por las cuales los nuevos polímeros deberán desarrollarse con materias primas de fuentes renovables, además de apuntar hacia materiales degradables que contribuyan a disminuir el impacto ambiental hoy generado debido a la descontrolada acumulación de plásticos. Por tal motivo, se han realizado planteamientos frente al futuro de la materia prima y de sus fuentes para continuar con la producción masiva de polímeros, para lo cual se han desarrollado alternativas con fuentes renovables como la plastificación de almidón [1] y su uso como aditivo para poliolefinas con el fin de promover la biodegradación [2]. También se ha impulsado el uso de polímeros biodegradables, sin embargo el alto costo que ellos representan conlleva a la investigación continua en estos temas. Recientemente, en términos de materia prima, se ha incursionado en otras opciones como la incorporación de los aceites vegetales [3], ejemplos de ello son el de palma y de higuera. La producción de polímeros a partir de fuentes alternativas renovables como el aceite de higuera contribuye a la solución de algunas de las preocupaciones originadas por la crisis mundial petrolera y se suma a las áreas que buscan la disminución en el impacto al medio ambiente como son el uso de fuentes alternativas y la producción limpia.

Aceites naturales como el de higuera se presentan como fuentes alternativas en la obtención de poliuretanos [4]. El principal componente del aceite de higuera (*Ricinus Communis*) es el ácido ricinoleico, en un 89% aproximadamente, este ácido orgánico natural se puede modificar para obtener polioles biodegradables [5] que a través de reacciones de polimerización por condensación con diisocianatos también modificados, daría lugar a poliuretanos de alta degradabilidad. Los poliuretanos (PU) representan una familia de polímeros muy versátil, se encuentran desde termoplásticos hasta termofijos, con una gran variedad de aplicaciones, sin embargo es aún motivo de estudio su capacidad de degradabilidad y, es también una preocupación los componentes residuales de su degradación.

Por esto se realizará, especialmente, una revisión bibliográfica relacionada con la síntesis de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera como materia prima principal renovable, contribuyendo de esta forma a la preparación que debe darse frente a los problemas de escasez de materia prima fósil y a la obtención de materiales tecnológicamente útiles pero de alta degradabilidad frente a condiciones que en un estudio posterior serán determinadas, temas que desde el punto de vista científico están en investigación y apuntan a la generación de conocimiento tanto en los mecanismos de polimerización como en los de degradación del material. La obtención de un material polimérico principalmente a partir de materia prima biodegradable y de aceite de higuera cultivada en Colombia, generaría un conocimiento transferible al desarrollo tecnológico

industrial, lo que sin duda apoyaría al sector agro-industrial beneficiando directamente a la población colombiana, desde la que participa en el cultivo de la higuera hasta los productores de plásticos. Este PU desarrollado deberá ser potencialmente degradable debido a su composición y naturaleza, lo que contribuye al tema de la disminución de la contaminación ambiental por desechos plásticos, que en la actualidad perpetúan en los rellenos sanitarios.

2. POLIURETANOS

Los poliuretanos (PU) fueron descubiertos por Otto Bayer, el 13 de noviembre de 1937 en Alemania. Los PU empezaron en su orden con espumas rígidas, adhesivos y tintas. Luego, en la década de los 40, en Alemania e Inglaterra, aparecieron los elastómeros, en 1950 aparecen las espumas flexibles, en los 60 se empezaron a usar dos (2) agentes clorofluorocarbonados de expansión física para espuma de aislamiento térmico, en 1970 se hacían espumas semiflexibles revestidas con un material termoplástico las cuales se empezaron a utilizar en colchones y automóviles, y en los 80, por el crecimiento comercial, aparece el Moldeo por Inyección bajo Reacción (RIM). Otras aplicaciones son los revestimientos, fibras, impermeabilizantes, encapsulamiento eléctrico, pegantes, etc. En la década de los 90, los PU se sumaron a la preocupación por el medio ambiente donde el primer tema en discusión fue el uso de espumantes fluorocarbonados que afectan la capa de ozono.

Según estadísticas, para el año 2001, la distribución del consumo de PU en América Latina era un 57% para colchones, 12% en aislamiento térmico, 10% para aplicaciones en automóviles, 10% en revestimientos y adhesivos, 7% para elastómeros y el 4% para la construcción. Como puede visualizarse, las espumas son aún las más usadas reportando más de un 70% (Figura 1).



Figura 1. Espumas de poliuretano

Los PU se producen por condensación y por poliadición de un isocianato di o polifuncional con un polioliol y otros reactivos como catalizadores, extensores de cadena, surfactantes, cargas, pigmentos, entre los más importantes. Los isocianatos pueden ser aromáticos o

alifáticos, y pueden estar modificados o bloqueados. Son compuestos hidroxilados que varían en funcionalidad, en peso y naturaleza molecular. Entre los más usados están el tolueno-diisocianato (TDI) y el metileno-difenil-isocianato (MDI), hay otros como el hexametileno diisocianato (HDI), el isoforona diisocianato (IPDI), el Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI), el Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI), el fenileno diisocianato (PDI), entre otros. Los polioles pueden ser tipo poliéter, poliéster o tener estructura hidrocarbonada como el poli (oxipropileno o etileno) glicol, el poli (oxitetrametileno) glicol, el polibutadieno líquido hidroxilado y derivados del aceite de higuera el cual es un triglicérido derivado del ácido ricinoléico (12-hidroxiloléico) aproximadamente al 90%, el resto es ácido oléico y linoléico. [6]

En los grupos isocianatos se observa una estructura electrónica de resonancia, siendo la densidad de electrones menor en el carbono, intermedia en el nitrógeno y mayor en el oxígeno. Un centro nucleofílico ataca al carbono electrofílico adicionando el nitrógeno. Grupos aceptores de electrones ligados al NCO aumentan la reactividad por lo que los aromáticos son más reactivos que los alifáticos, aunque también influye el impedimento estérico. El isocianato y el polioliol al mezclarse ocasionan una serie de reacciones químicas que conducen a la producción química de grupos uretanos, alofanatos, ureas, entre otros, con un total de unas 17 reacciones químicas simultáneas, lo cual es un criterio para la selección del catalizador quien es el que puede direccionar dichas reacciones.

La naturaleza química de cada uno de los 2 reactivos debe ser escogida según las propiedades finales deseadas. Esta flexibilidad da la posibilidad de la obtención de productos poliméricos con diferentes propiedades físicas y químicas que ocupan finalmente una posición importante en el mercado mundial de los polímeros. [7]

3. DEGRADACIÓN

Un polímero se dice que es degradable, según la American Society for Testing & Materials - ASTM, cuando su estructura química sufre cambios que resultan en una pérdida de algunas propiedades que pueden variar según la prueba que se le aplique y el tiempo en el cual se evalúa. Se han estandarizado ensayos de degradación, los cuales se describen en normas europeas, japonesas y norteamericanas como ASTM D6002, D5209, D5338 y en la G154.

Hay tres componentes esenciales para que se produzca una degradación: un sustrato o materia orgánica a ser degradado, un agente que efectúe la degradación y un ambiente específico de humedad, temperatura y un contenido de oxígeno o de sales. Entre los agentes de degradación se encuentran la luz para la fotodegradación; los microorganismos, como hongos y bacterias, para la

biodegradación, y otros como el calor, los compuestos químicos, para la degradación térmica y química respectivamente. Son varios los factores que intervienen en la degradación de un material polimérico, entre los cuales se encuentran: su estructura, distribución y peso molecular, la cristalinidad, la conformación, el impedimento estérico, los tratamientos térmicos que se le hayan aplicado, el proceso de obtención, entre otros.

La fotodegradación provoca modificaciones estructurales en el sustrato debidas a reacciones fotoquímicas que rompen enlaces tipo C-C, C-O, C-H (fotólisis) e incorporación de grupos carbonilos en la cadena. En la biodegradación se generan fragmentos de menor peso molecular como oligómeros hasta que la cadena carbonada se convierte en CO₂ y agua por el metabolismo enzimático en los sustratos. Estos cambios dados por la degradación se pueden observar a simple vista en el cambio de color, en la formación de grietas y zonas pegajosas, endurecimiento, y por medio de técnicas avanzadas de caracterización como SEM, FTIR, GPC, entre otros. [9,10]

4. ESTADO DEL ARTE

4.1 Materias primas renovables

Los nuevos polímeros están desarrollándose con materias primas de fuentes renovables, éstas reciben en la actualidad el nombre de biomonomeros [11]. Dentro de las materias primas usadas se destacan: proteínas, aminoácidos, carbohidratos, ácidos grasos, alcoholes, entre otros.

Los poliésteres naturales tales como el *Suberin*, poliéster entrecruzado que se encuentra en las paredes celulares, al depolimerizar genera alcoholes alifáticos, ácidos grasos y ácidos aromáticos los cuales son materia prima para el desarrollo de nuevos polímeros [12].

El almidón, es un polímero natural extraído de leguminosas y tubérculos como la yuca, ha sido plastificado con glicerina obteniéndose un material con propiedades mecánicas aceptables (6,31 N/mm² de esfuerzo máximo y un 40,16 % en deformación) las cuales continúan siendo investigadas con el fin de ser mejoradas [1]. También ha sido usado como matriz mezclada con policaprolactona y como aditivo para poliolefinas con el fin de promover la biodegradación [2].

Recientemente se han obtenido polímeros a partir de aceites vegetales [3] como el de soya [13,14], aceite de girasol [15], palma y de higuera. Investigadores de Malasia usaron aceite de palma como plastificante para polietileno, el cual cambia sus propiedades termomecánicas analizadas por las técnicas de DSC y DMA [16]. Dentro de este grupo de aceites en nuestro país se destacan los de palma y de higuera. En Bogotá,

la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Los Andes, han usado aceite de palma para la obtención de diferentes poliésteres para la síntesis de sus polímeros, los que aún no presentan las propiedades deseadas [17, 18]. Comparativamente, y como materia prima para el desarrollo de polímeros, el aceite de higuera presenta algunas ventajas sobre el aceite de palma, por ejemplo el nivel de producción del aceite de higuera es aproximadamente de 5 meses mientras el de palma es de 8 años, las toneladas de aceite por hectárea por año son de 4 para el aceite de higuera y 1 para el de palma. Lo más importante en el contexto de materia prima es la diferencia del contenido de ácidos grasos, donde el aceite de palma presenta aproximadamente un 38% de ácido oléico, el cual no posee grupos hidroxilos en su estructura que puedan ser sitios reactivos para la obtención de los PU, mientras que el aceite de higuera contiene un 89% de ácido ricinoléico, el cual posee un hidroxilo en el carbono 12, fundamental en la obtención de poliuretanos [19]

El aceite de higuera se obtiene de la planta *Ricinus Communis* más conocida como higuera (figura 2), una oleaginosa que tiene gran capacidad de adaptación y que se puede cultivar prácticamente en todas las regiones tropicales y subtropicales, aunque es típica de regiones semiáridas.



Figura 2. Planta de Higuera, *Ricinus Communis*.

En el primer congreso internacional de higuera, Vásquez, L. A. et al, mostró que las zonas reportadas con el mayor número de cultivos de higuera son los departamentos de Antioquia, Santander, Meta y Tolima [20]. En nuestro país se han iniciado por iniciativa del Ministerio de Agricultura y CORPOICA, diversos proyectos que fomentan el cultivo y utilización de los derivados de la higuera, principalmente para la obtención de biodiesel [21]. Entre otras de las aplicaciones del aceite de higuera se encuentran la

obtención de lubricantes, dispersante, humectante, y recientemente se ha usado como materia prima en la obtención de resinas y monómeros para la obtención de poliuretanos. [22]

Inclusive, están en este grupo de materias primas los nuevos isocianatos obtenidos de aminoácidos tal como lo muestran algunos investigadores alemanes. [23]

4.2 Obtención de polímeros de fuentes renovables

Se han reportado trabajos relacionados con la síntesis de poliuretanos o mezclas de polímeros a partir de aceite de higuera, el cual puede estar modificado o mezclado con polioles que pueden ser o no biodegradables. A continuación se resumen algunos de los más relevantes.

Tighzert, L. et al prepararon mezclas de almidón termoplástico modificado con poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera; estas presentaron buena miscibilidad, hasta 15% de poliuretano debido a las interacciones de los grupos uretano del PU y de los hidroxilos del almidón. La adición de poliuretano aumentó las propiedades mecánicas de la matriz hasta en 100%. [24]

Zhang, L. y colaboradores también realizaron un estudio de miscibilidad evaluando las propiedades de mezcla de acetato de celulosa y poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera, según se muestra, las fuertes interacciones intermoleculares en la interfase permitieron que se formara una fase dispersa de PU en la fase continua de acetato de celulosa [25]. A pesar de que las mezclas se espera sean biodegradables, los autores no reportan ningún estudio relacionado con su degradabilidad.

Recientemente, Yeganeh, H. et al obtuvieron poliuretanos a partir de aceite de higuera. En este trabajo se obtuvo un prepolímero usando aceite de higuera. Se demostró la posibilidad de control sobre la capacidad de degradabilidad y de las propiedades mecánicas en función de la relación de polietilenglicol (PEG) y de aceite de higuera [4].

La síntesis de elastómeros de PU utilizando polioles derivados de aceite de higuera, polipropilenglicol (PPG) y TDI, al emplear 1,4-butanodiol como extendedor de cadena, según su contenido las propiedades mecánicas se vieron directamente afectadas [26].

Las técnicas de polimerización en dispersiones coloidales también han sido tema de estudio, muestra de ello es el trabajo de Thames, S.F. donde obtuvieron películas de uretanos, proveniente de aceite higuera, acopladas a diferentes acrilatos [27].

Se han desarrollado estudios sobre síntesis de poliuretanos a partir de polioles biodegradables como

PEG, PCL, entre otros [28, 29] con diferentes diisocianatos aromáticos o alifáticos como MDI, TDI, LDI, HMDI, entre otros. [4, 5, 13, 15, 26] y sobre la caracterización mecánica y termoquímica del poliuretano sintetizado entre poliesteramida biodegradable, PEG, ácido aminocaproico y TDI [30].

4.3 Aplicaciones

Algunos de estos polímeros se han usado como recubrimientos y han sido sintetizados a partir de castor oil y resina de eucalipto usando MDI como diisocianato con una relación estequiométrica de 1:1 y DBTDL como catalizador, los cuales se exponen a diferentes condiciones ambientales [31].

También se realizaron estudios sobre el desarrollo de un film de celulosa con poliuretano basado en aceite de higuera resistente al agua para recubrimientos, biodegradable en 80 días [32]

Los poliuretanos a partir de aceite de higuera se han empleado como matrices de materiales compuestos reforzados por ejemplo con grafito para obtener electrodos [33-34], también con fibras naturales para aumentar la resistencia a la fractura [35], entre otras aplicaciones.

4.4 Degradación de poliuretanos

Con respecto a la degradación de poliuretanos se ha reportado información sobre mecanismos de deterioro y biodegradación con hongos y bacterias entre las que se encuentra la *Pseudomonas Fluorescens* [36,37]. Además, se han reportado parámetros cinéticos de la degradación térmica de poliuretanos sintetizado con MDI, aceite de castor y EGDM con IPDI, BPO [11, 38]. Se ha reportado la degradación de PU en agua de mar en función del entrecruzamiento [39], y también hay algunos análisis de este mismo efecto en la estabilidad del PU a base de aceite de castor [40]. En la literatura se han reportado estudios sobre la fotodegradación de PU [41] y sobre su degradación química. [42-44]. En términos de degradación de poliuretanos biocompatibles se han reportado investigaciones para implantes de tejido [45], algunos de estos materiales obtenidos a partir de isocianatos como HDI [46] y otros de BDI y LDI [47]

5. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a esta búsqueda de información es evidente que la mayoría de los trabajos están enfocados al uso de materias primas renovables para la obtención de polímeros y al estudio de sus aplicaciones según las propiedades mecánicas y térmicas alcanzadas. No se encontraron trabajos que combinen la obtención de poliuretanos a partir de fuentes renovables y que además presenten un estudio sistemático de las propiedades

mecánicas, térmicas y de degradabilidad en función de su estructura. Considerando el impacto ambiental y social que tiene el uso de materias primas nacionales renovables, y por las razones mencionadas anteriormente, se considera que este tema hay que darle continuidad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Ruíz. "Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca," *Ingeniería y Ciencia*, vol. 2 (4), pp. 5-28, Sept. 2006.
- [2] X. Ramis, et al. "Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability," *Polymer degradation and stability*, vol. 86, pp. 483-491, 2004.
- [3] V. Sharma, et al. "Addition polymers from natural oils – A review," *Progress in Polymer Science*, vol. 31, pp. 983-1008, 2006.
- [4] H. Yeganeh, et al. "Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 480-489, 2007.
- [5] S. J. Moravek, et al. "Marine-degradable thermoplastic polyurethanes," *School of polymers and high performance materials, the University of Southern Mississippi*. Comunicado de los autores.
- [6] W. Dias V. *Química e Tecnologia dos poliuretanos*. Available: <http://www.poliuretanos.com.br>
- [7] G. ODIAN, *Principles of Polymerization*. Fourth Edition, A John Wiley & Sons, inc., 2004, p. 812.
- [8] K. Tianyi, et al. "Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 11, pp. 7-14, 2003.
- [9] M. Kutz (Ed). *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2005.
- [10] M. Malincónico, "Biodegradable and Biocompatible Polymers," Ph. D. del ICTP-CNR. Pozzuoli, Italia, dissertation, Universidad de Los Andes, Bogotá, Julio de 2007.
- [11] D. Das, et al. "Polymers from renewable resources: XXII: Studies on synthesis and thermal properties of interpenetrating polymer networks derived from castor oil-isophorone diisocyanate-cardanyl methacrylate/poly (cardanyl methacrylate)," *Thermochimica Acta*, vol. 297, pp. 101-107, 1997.
- [12] A. Gandini, et al. "Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials," *Progress in Polymers Science*, vol. 31, pp. 878-892, 2006.
- [13] S. Ahmad, et al. "Urethane modified boron filled polyesteramide: a novel anti-microbial polymer from a sustainable resource," *European Polymer Journal* vol. 40, pp. 2097-2104, 2004.
- [14] S. Husic, et al. "Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 19-25, 2005.
- [15] G. Gündüz, "Water-borne and air-drying oil-based resins," *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, pp. 259-269, 2004.
- [16] T. G. Chua, "Thermal and dynamic mechanical analysis of polyethylene modified with crude palm oil," *Materials & Design*, to be published.
- [17] L. A. Boyacá. Ph. D. Universidad Nacional sede Bogotá. Julio 3 al 7 de 2007.
- [18] J. R. Gómez. Universidad de Los Andes, Bogota. Julio 3 al 17 de 2007.
- [19] PROQUIMCOL. Ingeniero Luís Fernando Gaviria Vélez. Abril 19 de 2007
- [20] L. A. Vásquez, et al. "Observaciones preliminares en la caracterización y zonificación del cultivo de higuierilla en Colombia," *CORPOICA. Primer Congreso Internacional de Higuierilla*. Abril 18 al 20 de 2007.
- [21] Memorias Primer Congreso Internacional de Higuierilla. Abril 18 al 20 de 2007
- [22] HIGUEROIL de Colombia. Ingeniero agroindustrial Federico Delgado. Abril 12 de 2007
- [23] W. Hettrich, et al. "New isocyanates from amino acids," *Polymer* vol. 38, pp. 2437-2445, 1997.
- [24] L. Tighzert, et al. "Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resource," *Polymer*, vol. 46, pp. 9863-9870, 2005.
- [25] L. Zhang, et al. "Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane," *Polymer*, vol. 44, pp. 1733-1739, 2003.
- [26] H. Yeganeh, et al. "Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 1233-1238, 2004.
- [27] S. F. Thames, et al. "Synthesis and phase separation during film formation of novel MMA/BA/MAA hybrid urethane/acrylate colloidal dispersions," *Polymer*, vol. 45, pp. 6235-6243, 2004.
- [28] H. Tan, et al. "Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethane elastomer with poly(e-caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment," *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 1838-1846, 2007.
- [29] H. Yeganeh, et al. "Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly(e-caprolactone) and poly(ethylene glycol)," *European Polymer Journal*, vol. 41, pp. 2370-2379, 2005.
- [30] Z. Y. Qian, "Synthesis, characterization and thermal properties of biodegradable polyetheresteramide-based polyurethane," *Materials Letters*, vol. 60, pp. 3686-3692, 2006.
- [31] V. M. D. Pasa, et al. "New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, pp. 6-14, 2004.
- [32] L. Zhang, et al. "Structure, properties and biodegradability of water resistant regenerated

- cellulose films coated with polyurethane/benzyl konjac glucomannan semi-IPN coating," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, pp. 51-57, 2004.
- [33] E. T. G. Cavalheiro, et al. "Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material," *Talanta*, vol. 57, pp. 909-917, 2002.
- [34] E. T. G. Cavalheiro, et al. "The use of a graphite-castor oil polyurethane composite electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers," *Talanta*, vol. 68, pp. 708-712, 2006.
- [35] R. V. Silva, et al. "Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1328-1335, 2006.
- [36] J. Gu, et al. "Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 59, pp. 170-179, 2007.
- [37] G. T. Howard, "Biodegradation of polyurethane: a Review," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 49, pp. 245-252, 2002.
- [38] F.S. Chuang, "Analysis of thermal degradation of diacetylene-containing polyurethane copolymer," *Polymer Degradation Stability*, to be published.
- [39] M. Rutkowska, et al. "Degradation of polyurethane in sea water," *Polymer degradation and Stability*, vol. 76, pp. 233-239, 2002.
- [40] M. Jayabalan, et al. "Studies on the effect of crosslinker on the stability of castor oil based aliphatic polyurethane potting compound," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, pp. 251-255, 1997
- [41] T. C. Sandreczki, et al. "Characterization of photo-degradation of a polyurethane coating system by electron spin resonante," *Progress in Organic Coatings*, vol. 42, pp. 75-81, 2001.
- [42] K. Troev, et al. "Chemical degradation of polyurethanes. Degradation of microporous polyurethane elastomer by dimethyl phosphonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, pp. 159-165, 2000.
- [43] K. Troev, et al. "Chemical degradation of polyurethanes 2. Degradation of flexible polyether foam by dimethyl phosphonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, pp. 397-405, 2000.
- [44] K. Troev, et al. "Chemical degradation of polyurethanes 3. Degradation of microporous polyurethane elastomer by dimethyl phosphonate and tris(1-methyl-2-chloroethyl) phosphonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, pp. 43-48, 2000.
- [45] J. P. Santerre, et al. "Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 7457-7470, 2005.
- [46] J. P. Santerre, et al. "Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-poliurethanes," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 2805-2819, 2003.
- [47] S. A. Guelcher, et al. "Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders," *Acta Biomaterialia*, vol. 1, pp. 471-484, 2005.
- [48] V. Soldi, et al. "Polyurethane nanoparticle from a natural polyol via miniemulsion technique," *Polymer*, vol. 47, pp. 8080-8087, 2006.
- [49] A. Dannoux, et al. "Degradation kinetics of poly(etherurethane) Estane ® induced by electron irradiation," *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, vol. 236, pp.488-494, 2005.
- [50] HQ. Xie, et al. "Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil," *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 2271-2277, 2002.