

eman ta zabal zazu



Azaleko irudia: Anne Bravo
Diseinua: Maria Paulis

© Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua (UPV/EHU)

ISBN: 978-84-9082-005-6

LAGUNTZAILEAK

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



I. MATERIALEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA

AHOZKOAK

1. SILIZIO KARBUROZKO PARTIKULEN ERAGINA ESTRONTZIOAREN ERAGINKORTASUNEAN ALUMINIO-SILIZIO A359/SIC MATERIAL KONPOSITEAN 3
Torregaray, A.M. Ballesteros
2. MOLIBDENO DISULFATOAREN PROPIETATE ELEKTRIKOAK ETA SPIN PROPIETATEAK 7
O. Txoperena, S. Vélez, L. Pietrobon, L. E. Hueso, F. Casanova
3. ERRESISTENTZI ALTUKO BORODUN ALTZAIRUEN GARAPENA ETA OPTIMIZAZIOA 9
A. Larrañaga-Otegui, I.Gutiérrez
4. HIGADURA-ERRESISTENTZIA ALTUKO ALTZAIRU LASTERREN ORDENAGAILU BIDEZKO DISEINUA 13
Iraola, L. Lozada, A. M. Mancisidor, I. Iturriza
5. IN SITU SORTUTAKO TITANIO DIBORURO PARTIKULEZ INDARTUTAKO AL-SI ALEAZIO BATEN FABRIKAZIOA ETA EZAUGARRITZEA 17
P. Egizabal, M. Merchán, J.Grzonka
6. NUKLEO BSKOELASTIKODUN ETA MAGNETORREOLOGIKODUN SANDWICH ESTRUKTUREN ANALISI DINAMIKOA 21
L. Irazu, M. J. Elejabarrieta, M. M. Bou-Ali, Y. Garcés
7. CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA ETA GAINAZALAREN FUNTZIONALIZAZIOA KONPOSITE NANOEGITURATUEN ERAKETARAKO 25
H. Etxeberria, A. Eceiza, G. Kortaberria
8. PS-*b*-PCL BLOKEZKO KOPOLIMEROAN ETA Fe₂O₃ NANOPARTIKULETAN OINARRITURIKO NANOKONPOSITEEN PRESTAKETA ETA KARAKTERIZAZIOA 29
Barandiaran, A. Cappelletti, M. Strumia, G. Kortaberria
9. UV ABSORTZIO PROPIETATEAK DITUZTEN ESTALDURA GARDENAK SORTZEKO AKRILATO/CeO₂ NANOKONPOSATUUR-DISPERSIOEN SINTESIA 33
M. Paulis, J. R. Leiza, M. Aguirre
10. POLIBINIL ALKOHOL/KITOSANO SISTEMAREN NAHASKORTASUN EGOERAREN HOBEKUNTZA 37
A.Lejardi, J.R.Sarasua, I.Garmendia
11. PEDOT ERATORRI BERRIA ENERGIA ELEKTROKIMIKOA GORDETZEKO 41
N. Casado, G. Hernández, M. Armand, D. Mecerreyes
12. MATERIALEN DISEINUA ETA SINTESIA SERS BIDEZKO DIAGNOSI MOLEKULARRERAKO 42
M. Salsamendi, P. A. G. Cormack, D. Graham, J. M. Asua
13. PT-APOFERRITINAREN ENTZIMAK IMITATZEKO GAITASUNA: INHIBIZIOA ETA BERRESKURATZEA 43

Unai Carmona, Lianbing Zhang, Le Li, and Mato Knez

14. IKATZ AKTIBATUAREN EKOIZPENA ARROZ-AZALAREN PIROLISI
TXARRETIK ABIATUZ 45
J. Alvarez, A. Arregi, I. Barbarias, A. Erkiaga, M. Amutio, M. Olazar
15. IKATZ AKTIBATUAREN EKOIZPENA PNEUMATIKOEN PIROLISIAN LORTURIKO
SOLIDOA AKTIBATUZ 49
I. Barbarias, A. Arregi, G. Lopez, M. Artetxe, M. Olazar

POSTERRAK

16. TEKNIKA NUKLEARREN BIDEZKO EZAUGARRITZE MIKROESTRUKTURALA MEMORIA
FORMADUN ALEAZIO ETA ISOLATZAILE TOPOLOGIKOETAN 53
Unzueta, E. Axpe, D. Merida, E. Legarra, N. Zabala, V. Sánchez-Alarcos, I. Pérez-Landazabal,
V. Recarte, V. Muñoz-Sanjosé, F. Plazaola, J. A. García
17. DIELS ALDER ERREAKZIOAREN TERMO-ITZULGARRITASUNA FURANO TALDEA
DUTEN POLIURETANOETAN 57
M.J. Fernandez-Berridi, L. Irusta, J. Aizpurua
18. DIELS-ALDER BITARTEZ SARETUTAKO HIDROGELAK ETA BERE
NANOKONPOSITEAK 61
C. García-Astrain, A. Gandini, O. Guaresti, A. Eceiza, M. A. Corcuera, N. Gabilondo
19. DIELS-ALDER ERREAKZIOZ SARETUTAKO GELATINA HIDROGELEN EBALUAKETA
BOTIKEN ASKAPENEAN 65
O. Guaresti, C. García-Astrain, A. Eceiza, M. Corcuera, N. Gabilondo
20. POLIMEROEN KARAKTERIZAZIOA MALDI-TOF MASA ESPEKTROMETRIA
ERABILITA 69
Antonio Veloso, J.R. Leiza
21. BLOKEZKO KOPOLIMEROETAN OINARRITUTAKO FUNTZIO ANITZEKO MATERIAL
NANOEGITURATU BERRIAK 73
L. Cano, S. Carrasco-Hernandez, R. Fernandez, A. Tercjak, J. Gutierrez
22. POSS-EAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSATU POLIMERIKOAK 77
M. J. Fernández, M. D. Fernández, M. Cobos
23. HASTARAZLEA ELIKATZEKO MODUAREN ERAGINA LATEXEN FILM
PROPIETATEETAN 81
A. Barquero, M. Moreno, M. J. Barandiaran
24. POLIMERO/PUNTU KUANTIKO NANOKONPOSATU HIBRIDOEN SINTESIA 83
A. De San Luis, M. Paulis, J.R. Leiza, A. Bonnefond
25. POLISAKARIDO NANOKRISTALEN KONBINAKETA ALMIDOI TERMOPLASTIKO
BIONANOKONPOSITEETAN 87
K. González, A. Retegui, A. González, A. Eceiza, N. Gabilondo
26. LABORANTZA HONDAKINETATIK LORTUTAKO BALIO ERANTSIDUN ZELULOSA
BAKTERIALA 91
L. Urbina, L. Martin, A. Retegi, A. Eceiza, I Algar
27. ITURRI BERZITAGARRIETATIK ERATORRITAKO BIONANOKONPOSITEAK 95
Algar, K. Gonzalez, A. Eceiza, A. Retegi, L. Urbina

28. ALMIDOI TERMOPLASKOAREN PROZESAKETA ETA KARAKTERIZAZIOA A. Orue, C. Peña, M ^a A. Corcuera, A. Eceiza, A. Arbelaiz	99
29. POLIBINIL ALKOHOL/KITOSANO NAHASTE SISTEMAN OINARRITURIKO HIDROGEL TERMOSENTIKOR BERRIEN LORPENA ETA HAIEN EZAUGARRITZEA A. Lejardi, J.R. Sarasua, A. Abasolo	103
30. KITOSANO/GRAFENO BIONANOKOPOSATUAK M.D. Fernández, M.J. Fernández, B. González	107
31. GRAFENOAN OINARRITUTAKO POLIMERO NANOKONPOSITEAK M.D. Fernández, M.J. Fernández, E. Pillado	111
32. POLIURETANOEN UR DISPERSIO FOTOPOLIMERIZAGARRIAK A. González, L. Irusta, O. Llorente	115
33. POLIURETANOZKO ESPUMA MALGUEN SINTESIA KARBONO BERRIZTAGARRIEN KANTITATE ALTUKO POLIOLAK ERABILIZ L. Ugarte, S. Gómez-Fernández, L. Martín, M. A. Corcuera, A. Eceiza	119
34. UR-DISPERSIOAN OINARRITUTAKO POLIURETANOEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA A. Santamaria-Echart, A. Arbelaiz, A. Eceiza, M.A. Corcuera	123
35. POLIURETANO TERMOERANTZULEEN SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA T. Calvo-Correas, A. Saralegi, B. Fernández-d' Arlas, M.A. Corcuera, A. Eceiza	127
36. POLIBINIL ALKOHOLA ETA B-LAKTOGLOBULINA NAHASTEETAN OINARRITURIKO FILMEN LORPENA N. Monasterio, J.R. Leiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua	131
37. BAKTERIZIDA GAINESTALDURAK HORTZEETAKO INPLANTEENTZAT I. Goñi, M. Gurruchaga, L. Sanz, B. Palla	135
38. HORTZ-TXERTAKETAKO BIOBATERAGARRITASUNA HOBETZEKO SILIZE-GELATINA ESTALDURAK M. Martínez-Ibañez, I. Goñi ¹ , M. Gurruchaga, I. Aldalur	139
39. EGITURA-ERRENDIMENDU ERLAZIOAK SOLUZIOAN PROZESATUTAKO ETA HETEROAZENOTAN OINARRITUTAKO EGUZKI-ZELULA ORGANIKOETAN M. Urdanpilleta, H. Kast, A. Mishra, E. Mena-Osteritz eta P. Bäuerle	143
40. KAUTXU BIRZIKLATUAREN KARAKTERIZAZIOA Uriarte, T. Guray, I. Garitaonandia	144

II. SIMULAZIO ETA KARAKTERIZAZIOA

AHOZKOAK

41. POSITROI-EZAUGARRIEN KALKULUA HAINBAT METALEN HUTSUNE-MULTZOETAN J. M. Campillo-Robles, F. Plazaola, N. de Diego	147
--	-----

42. MONTE KARLO SIMULAZIOAK, KAUTXU ERREFORTZUEN 3D-KO MODELIZAZIORAKO 151
M. Iturrondobeitia, A. Okariz, T. Guraya, F. Garrido, J.M. Eguzkitza, I. Lecubarri, P. Jimbert, J. Ibarretxe

POSTERRAK

43. KIMIKA KUANTIKOAREN ERABILERA MATERIALEN ZIENTZIAN: POLIMERIZAZIO-ERREAKZIOETATIK TRANTSIZIO-METALEN AGREGATUETARA 155
A. Pascual, A. Veloso, H. Sardon, J. M. Ugalde, I. Infante, D. Mecerreyes, F. Ruipérez

III. PROZESAKETA

AHOZKOAK

44. ALEAZIO BAXU ETA KARBONO ERTAINEKO ALTZAIRUEN ESFEROIDIZAKETARAKO AURREPROZESAKETA ERA DESBERDINAK 161
J. Arruabarrena, B. Lopez, J.M. Rodriguez Ibabe
45. TRATAMENDU KRIOGENIKO ZIKLIKO ALTZAIRUZKO ERREMINTEN KASUAN 165
P. Jimbert, T. Guraya, M. Iturrondobeitia, J. Ibarretxe, R. Fernandez-Martinez, A. Calzada, M. Gonzalez
46. PROPIETATE MEKANIKOEN ETA MIKROEGITURAREN ARTEKO ERLAZIOA NIOBIO-MOLIBDENO ALTZAIRU MIKROALEATUETAN 167
D. Jorge-Badiola, P. Uranga, N. Isasti
47. KARBONO-ZUNTZEZ OSATUTAKO PREFORMA BATEN KONPRESIOAREN KARAKTERIZAZIO ESPERIMENTALA 171
M. Baskaran, I. Ortiz de Mendibil, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea
48. INPREGNAZIO AZKARREKO RTM-A AUTOMOZIO SEKTORERAKO 175
M. Baskaran, I. Ortiz de Mendibil, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea
49. KOBRERIK GABEKO BALAZTA-PASTILLEN GARAPENA PISU ARINEKO AUTOMOBILETAN 179
A. Martinez, J. Etxeberria, A. Di Loreto, M. Zanon
50. UV ONTZEA KARAKTERIZATZEKO TEKNIKA. ERRETXINAREN ETA KONPOSITEAREN ARTEKO DESBERDINTASUNA 183
I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre

POSTERRAK

51. POLILAKTIDA OINARRI DUTEN INPLANTE ETA 3D ZELULA-EUSKARRI BIODEGRADAGARRIEN FABRIKAZIOA ETA PROPIETATEEN AZTERKETA OHIKO TRANSFORMAKUNTZA TEKNIKAK ETA 3D INPRIMATZEA ALDERATUZ 187
I. Rementeria, A. M. Varela, J. M. Ugartemendia, J.R.Sarasua
52. BANADIOAREN FUNTZIOAK ALTZAIRU PERLITIKOETAN 191
A. Iza-Mendia, B. López, J.M. Rodriguez Ibabe

IV. MATERIALEN PROPIETATE FISIKO-KIMIKOAK ETA TEKNIKOAK

AHOZKOAK

53. POLIMERO BIODEGRADAGARRIEN KONPOSATUAK ERRADIO-OPAZITATEA
SUSTATZEKO 197
N. Sadaba, I. Martínez de Arenaza, J. R. Sarasua, E. Zuza
54. PLA-REN HAUSKORTASUNA HOBETUZ 201
J. Urquijo, G. Guerrica-Echevarría, I. Eguiazabal
55. ISOFORONA DIISOZIANATOAN OINARRITUTAKO POLIURETANOZKO APAR
MALGUEN SINTESIA ETA SUAREKIKO JARRERA 205
I. Eceiza, MJ. Fernández-Berridi, L. Irusta, A. Barrio
56. AURREDEFORMAZIOAREN ERAGINA MATERIAL BSKOELATIKOEN PROPIETATE
DINAMIKOETAN 209
M. Martinez Agirre, M.J. Elejabarrieta, S. Illescas
57. MAKURDURA SAIKUNTZEN APLIKAZIOARI BURUZKO XEHETASUNAK 213
F. Mujika
58. DEFORMAZIO PLASTIKO BORTITZEN BITARTEZ PROSEZATURIKO MATERIAL
TERMOELEKTRIKOEN KARAKTERIZAZIO MEKANIKO ETA TERMOELEKTRIKOA 217
JA. Santamaría, J. Alkorta, J. Gil Sevillano
59. INFRAGORRIRAKO TRANSMISIO-LERROEN FABRIKAZIOA ETA EREMU
HURBILEKO AZTERKETA 221
P. Sarriugarte, M. Schnell, A. Chuvilin, R. Hillenbrand
60. ELEKTROI BAKARREKO TRANSISTOREEN PAUSU BAKARREKO FABRIKAZIOA 222
L. Arzubiaga, F. Golmar, R. Llopis, F. Casanova, L. E. Hueso
61. SPIN HALL MAGNETORRESISTENTZIA 223
M. Isasa, E. Villamor, S. Velez, A. Bedoya-Pinto, F. Sanchez, L. E. Hueso, J. Fontcuberta, F. Casanova
62. NAHASKETA TERNARIOEN PROPIETATE TERMOFISIKOAK ETA GARRAIO-
PROPIETATEAK 225
M. Larrañaga, E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J.A. Madariaga, C. Santamaría

POSTERRAK

63. POLI (AZIDO LAKTIKO) ETA BUZTINETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITEAK
MEDIKUNTZA ARLOAN APLIKATZEKO 229
A. Mugica, M. Zubitur, A. Oyarzabal
64. GRAFENOAREN ERABILERA ITSASGARRI EROALEAK SORTZEKO 233
L.Sangroniz, A. Santamaria
65. ELASTOMEROZ MODIFIKATUTAKO POLIAMIDA 12 NANOKONPOSITEEN
EZAUGARRITZEA ETA HAIEN PROPIETATEAK 237
I. Gonzalez, I. Eguiazabal, Asier Zabaleta
66. POLIMERO BIODEGRADAGARRI BATEN HESI-PROPIETATEEN HOBEKUNTZA 241
M. Iriarte, A. Etxeberria, A. Sangroniz

67. POLIAMIDA BATEAN ETA KARBONOZKO NANOHODIETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITE EROALEAK N. Aranburu, J. I. Eguiazabal	245
68. PGCL, BUZTINA ETA KARBONOZKO NANOHODIETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITEEN EROANKORTASUN ELEKTRIKOA A. Múgica, M. Zubitur, M. González	249
69. NANOHODI (1D) ETA NANOBUZTINETAN (2D) OINARRITUTAKO 3D NANO-EGITURAK A. Múgica, M. Zubitur, N.Zaldúa	253
70. KALAMU ZUNTZETIK LORTUTAKO ZELULOSAZKO NANOENTITATEAK G. Mondragon, C. Peña, A. Eceiza, A. Arbelaiz	257
71. PLA/PCL/KALAMU-ZUNTZ KONPOSITEAK I. Otaegi, G. Guerrica-Echevarria	261
72. SAIKUNTZA KONFIGURAZIO BERRI BATEN ANALISIA, KONPOSITE LAMINATUETAN HAUSTURAREN I/II MODU MISTOA AZTERTZEKO A. Boyano, J. De Gracia, A. Arrese, F. Mujika	265
73. KONPLEXU PROTEIKO BAKAR BATEN ANALISI ESTRUKTURALA ETA MAPAKETA ESPEKTROSKOPIA INFRAGORRI BIDEZ I. Amenabar, S. Poly, W. Nuansing, E. H. Hubrich, A. A. Govyadinov, F. Huth, R. Krutokhvostov, L. Zhang, M. Knez, J. Heberle, A. Bittner, R. Hillenbrand	266
74. ALTZAIRU HERDOILGAITZ DESBERDINEZ EGINDAKO ARMADUREN TENTSIOPEKO KORROSIO JOKABIDEA ITSAS INGURUNEAN ZERBITZUZKO BALDINTZAK SIMULATUZ E. Briz, M.V. Biezma, D. M. Bastidas	267
75. GOI-TENPERATURATAN ERRESISTENTZIA HANDIKO ALTZAIRU HERDOILGAITZ AUSTENITIKO BATEN MIKROEGITURAREN ERAGINA ISURPEN GELDOAN A. Yunquera, A. Iza-Mendia, D. Jorge-Badiola	271
76. PRESIOPEAN DAUDEN NAHASKETA BINARIOEN TERMODIFUSIO-KOEFIZIENTEEN NEURKETA TERMOGRABITAZIO TEKNIKA ERABILIZ I. Lizarraga, D. Alonso de Mezquia, P. Urteaga, M. M. Bou-Ali	275
77. BERUN-AZIDO BATERIEN ELEKTROLITOAREN EZAUGARRITZEA L. Oca, J. M. Campillo-Robles, M. M. Bou-Ali, B. Ballesteros	279
78. DIAMANTAKETAK ARTEZKETA-HARRIAN SORTUTAKO KALTEA AZPIGAINAZALEAN J-L. Osa, J.A. Sanchez, N. Ortega, I. Pombo, M.M. Antxustegi, C. Peña	283

V. APLIKAZIOAK

AHOZKOAK

79. PVCAREN MAMUAK UXATU NAHIAN: SINTESI KIMIKOAREN BIDEAK I. Calafel , A.Santamaria	289
---	-----

80. EMULTSIONATZAILE POLIMERIZAGARRIEN ERABILERA EMULTSIO
POLIMERIZAZIOAN 293
J.C. de la Cal, J.R. Leiza, Z. Aguirreurreta
81. HIDROGEL ANTIMIKROBIARRAK: ANTIBIOTIKOEKIKO ERRESISTENTZIA
GARATUTAKO MIKROORGANISMOAK ERASOTZEKO TRESNA 297
A.Pascual, J. L. Hedrick, H. Sardon
82. NANOGELAK: FARMAKOEN IBILGAILU LEHIAKORRAK 299
A. Pikabea, G. Aguirre, J. Ramos, J. Forcada
83. ZELULA TUMORALAK BANATZEKO TEKNIKA MICROFLUIDIKO EZ INBASIBOA 303
A. Martin, M. M. Bou-Ali, I. González, V. Acosta, J. Berganzo, M. Tijero, J. L. Soto, A. Castillejo,
N. Lopez
84. HOSTOEN IKERKETA EREDU BIOMIMETIKO GISA 307
G. Vargas, M. Lozano
85. ZUNTZ ETA ERRETXINA MOTAREN ERAGINA INPAKTU EGITUREN ENERGIA
XURGAPEN AHALMENEAN 311
A. Esnaola, I. Ulacia, J. Aurrekoetxea, I. Gallego
86. MOTELGAILU MAGNETO-ERREOLOGIKOEN PORTAERA 315
J. Berasategui, L. Irazu, I. Agirre-Olabide, M.J. Elejabarrieta, M.M. Bou-Ali
87. HAZKUNDE-FAKTOREETAN ABERATSA DEN PLASMA LORTZEKO PROZESUAREN
OPTIMIZAZIOA 319
K. del Teso, A. Martin, M. Aginagalde, M. Bou-Ali

POSTERRAK

88. ITURRI BERRIZTAGARRIETATIK EKO-PINTURETARA 323
M. Moreno, M. Goikoetxea, M. J. Barandiaran
89. ALTZAIRU-POLIMERO MARRUSKADURA AZTERKETA IGOGAILUEN GIDATZE
SISTEMETARAKO 324
A. Aginagalde, J. Bilbao, F. Martinez
90. ERRETINAKO GAITZETARAKO POLIMERO ETA LIPIDO KATIONIKOZ OSATUTAKO
MEDIKAMENDU GENETIKOEN GARAPEN PREKLINIKOA 325
M. Agirre, J. Zarate, G. Puras, E. Ojeda, J.L. Pedraz
91. ERREGAI-PILATAN ERABILTZEKO ELEKTROKATALITZAILEEN EUSKARRI
MESOPOROTSU NANOEGITURATUEN SINTESIA 331
I. Lascurain, N. Ruiz, M.M. Antxustegi, A.R. Pierna
92. ONTZI AKTIBOEN ERAGINA OZPINAREN BIZI-IRAUPENEAN 335
R. Hernandez, E. Fernandez, E. Diaz de Apodaca, L. Fernandez de Castro
93. ZUHAITZEN ADARREN BIOMEKANIKA, ERAGINKORTASUN ENERGETIKOA ETA
EGITURAZKO ERAGINKORTASUNA EREDU GISA 339
N. Urquía, G. Vargas
94. GOI-MAILAKO SUKALDARITZAKO TRESNERIA FABRIKATZEKO MATERIALEN
HAUTAKETA 341
I. Beitia, I. Urrutibeascoa, X. Gómez

Hitzaurrea

Egurra, sua; zura, mahaia; larrua, abarka; artila, galtzerdia; burnia, ardatza; altzairua, iltzea; buztina, teila; porlana, pareta; galipota, kaminoa ...

Materialak, tresnak. Zenbat aldiz aipatuak Euskal Herriko eguneroko berbeta, hizketa eta solasaldi arruntetan! Harria, herria, zioen Aresti poetak ere.

Teknologiaren alorrari dagokionean, materialen gaia gehienbat metalurgiarekin lotu izan zen mundu osoan eta batik bat gure herrian. XX. mendearen hasieran garapen industrialak egundoko bultzada izan zuen, bereziki automobilgintzaren eta hegazkingintzaren hedapenarekin. Halaber, elektrizitatea arras zabaldu zelarrik, etxetresnen kontzeptua bera ere aldatu egin zen. Horrela, tresna eta baliabide berriek gizartearen ohituren eta izaera beraren aldaketa sakonak erakarri zituzten. Baina, hori guztia material berriak sortu eta garatzeari zor zitzaion: polimeroak, metal eta zeramika berriak, estaldura sintetikoak, etab. ezinbestekoak bilakatu ziren. Orduan ikusi zen materialek arlo berezi bat merezi zutela zientziaren eremuan. Eta horrela, premiak eraginda, Fisika eta Kimika oinarritzko zientzietatik abiatua eta ingeniartzaren gorpuzkera sendoaz hornituta, Materialen Zientzia sortu zen.

Materialen Zientzia eta Teknologia euskaraz, beranduago etorriko zen. Askoz lehenagokoak dira "Pisia" eta "Kimia", 1935 inguruan Jauregi apaiz karmeldar aitzindariak idatzitako liburuak. Eta gero, iluntasunean bidexka ia ezinezkoak jorratuz, Elhuyar Taldea 1972an, Udako Euskal Unibertsitatea 1973an eta UZEI 1977an sortu ziren; euskara irakaskuntzara, unibertsitatera eta zientziara jalgi zedin. Hurrengo urtetan emaitzak gauzatzen hasiak ziren, bai eta Materialen Zientzia eta Teknologiaren arlo berrian ere. Izan ere, mugarria da, besteen artean, Nafarroako Unibertsitateko Donostiako Goi Mailako Injineru Eskolan 1979an Jon Nazabalek aurkeztu zuen "Zenbait mekanizapen errazeko altzairuren berotako erresistentzia mekanikoa eta duktilitatea" doktoretzatesia. 1991ko uztailean, Udako Euskal Unibertsitateak "Materialen ezagutza teknika ezberdinen bitartez" topaketa antolatu zuen Iruñean, bertan 30en bat zientzialari euskaldun bildu ginelarik.

Gaur egun, Euskal Herrian baditugu hainbat ingeniari, fisikari, kimikari eta biologo euskaldun, Materialen Zientzia eta Teknologia garatzen ari direnak, bai unibertsitate, bai zentro teknologiko eta enpresetan. Pertsona horien interesak, ikuspegiak eta lorpenak euskaraz azaltzeko antolatu zen 2012an Arrasaten Materialen Zientzia eta Teknologia I kongresua, ehunen bat pertsona bilduz. Orain dela bi urte hartutako konpromisoari helduz, eta harian haritik jarraituz, aurten Materialen Zientzia eta Teknologia II kongresua UPV/EHUko Polymat institutuak antolatu du. Aldez aurretik, mila esker dagoeneko parte hartzeko izena eman duten guztiei eta gure esker onenak erakunde laguntzaileei: Euskal Herriko Unibertsitatea, Kutxa, CicNanogune eta Elhuyar.

Zientziak eta euskarak elkartzen gaituzte. Eta bietan badago elkartze gune bat: kinka larrian daudela beti. Ez baitago zientziarik zientzialariaren zalantzarik gabe, ez eta euskara euskaldun bakoitzaren nahi pertsonalik barik.

Antxon Santamaria, Batzorde Antolatzailearen izenean

**MATERIALEN SINTESIA ETA
KARAKTERIZAZIOA**

SILIZIO KARBUROZKO PARTIKULEN ERAGINA ESTRONTZIOAREN ERAGINKORTASUNEAN ALUMINIO-SILIZIO A359/SiC MATERIAL KONPOSITEAN

A. Torregaray^{1,a}, A.M. Ballesteros

¹*Meatz eta Metalurgi Ing. eta Materialen Zientziaren Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, EUITI-IITUE Bilbo, Rafael Moreno "Pitxitxi" pasealekua 3, 48013 Bilbo.*

^aamaia.torregaray@ehu.es

Gako-hitzak: Al-Si aleazioa, ale fintzailea, MMC

Laburpena. A359/SiC materiala matrize metalikoko konposite (MMC) bat da; matrizea aluminiozko moldekatze-aleazioetako batek osatzen du (A359) eta indargarria silizio karburozko partikulek osatzen dute. Aukeraketa honekin aluminio-aleazioaren propietateak hobetzen dira, erresistentzia espezifikoak, elastikotasun-modulua eta urradurarekiko erresistentzia handituz. Matrizearen mikroegiturari dagokionez, A359 aleazioan Al-Si fase eutektikoa agertzen da, maluta-egitura izanik (hauskorra). Gaur egun, prozesu industrialetan eutektikoaren egitura hauskor hau ekiditeko beste osagai batzuk gehitzen dira, adibidez estrontzioa. Gehigarri honek egitura eutektikoaren eraldaketan duen eragina ikerketa-lan ezberdinetan topatu daiteke. Erreferentzia hauek, ordea, aleazioari soilik dagozkie, indargarrik ipini ez denean. Lan honetan ikusi den bezala, mikroegiturak kontuan hartuta, silizio karburoa indargarri moduan ipintzen denean estrontzio gehigarria ez da komenigarria, SiC partikulek hartzen baitute Sr aldatzailearen edo modifikadorearen papera.

Sarrera

Konposaketa eutektikotik gertu dauden aluminio-silizio aleazioak oso erabiliak dira silizioak galdaketarako eskeintzen dituen propietateei esker¹. Gaur egun aleazio hauek beste ezaugarri batzuk hobetzen dituzten beste gehigarri batzuekin galdatzen dira, ezaugarri horien artean mikroegitura. Hau da estrontzio elementuaren kasua, bere presentziak Al-Si fase eutektikoaren orratz formako mikroegitura (maluta-egitura hauskorra) eraldatzen baitu, harikorra den zuntz-egitura osatuz². A359 aleazioa SiC partikulekin indartzen denean galdaketa-irabiaturekin (stir casting) lortzen den material konposatuaren zurruntasuna hobetzen da, baita bere urradurarekiko erresistentzia ere, prozesuaren kostua gutxi igotzen delarik. Zenbait kasutan matrize metalikoko konpositeak (MMC) hautatzen dira konponente jakin batzuetarako, konponente hauek ekoizten direnean, jatorrizko aleazioaren aldagai berdinak erabiltzeko joera dago, honek esan nahi du, kasu honetan, estrontzioa gehitzen zaiola aleazio urtuari. Gehigarri hau asko erabiltzen da aluminio-galdaketaren industrian eragiten duen mikroegitura aldaketarengatik, silizio eutektikoa maluta formatik zuntz motako egitura fin bat lortuz. Sr gehigarriak mikroegituran beste aldaketa batzuk eragiten ditu ere, hala nola faseen arteko guneen (edo interfazea) tentsioen murrizketa eta komeni ez diren beste fase batzuren tamainaren kontrola³.

Prozedura esperimentalak

Materiala. A359 aluminio-aleazioa 3xx.x seriekoa da, hauek silizioa, kuprea eta/edo magnesioa edukitzen dute aleante nagusi bezala (ENAC-AlSi9Mg). Aleazio hauek galdaketarako ezaugarri onak izaten dituzte, baita propietate mekaniko egokiak ere, gainera termikoki tratatzeko aukera ematen dute. Lan honetan bi aleazio komertzial ezberdin erabili dira, Duralcan F3S.10S eta F3S.20S; lehenengo kasuan SiC indargarriaren edukina % 10 eta bigarren kasuan % 20 izanik.

Gehigarriaren eragina aztertu ahal izateko, lagin batzutan Sr gehitu zen eta besteetan ez. Estrontzio-gehigarria Al-Sr % 3,5 aleazio baten bidez lortu zen. Aleazio honen kopurua doitu egin zen Sr-aren portzentaia bukaerako konposaketan % 0,04 izateko. Alea fintzeko helburuarekin, AlTi5B1 ere gehitu egin zen konposaketa finalean % 0,6 pisu portzentaia lortzeko. Sei lagin ezberdin prestatu ziren: hiru aluminio-aleazio indargarririk gabe bata, indargarria % 10 eta % 20 edukita hirugarrena, hauek guztiak gehigarririk gabe. Beste hiru lagin prestatu ziren aurreko laginen aldagai berdinekin baina aipatutako gehigarriekin (Al-Sr %3.5 eta AlTi5B1). 1 Taulan aluminio-matrizearen konposaketa kimikoa azaltzen da

1.Taula. A359 aleazioaren konposaketa kimikoa, pisu %

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
9.0-10.0	0.2 max.	0.2 max.	0.1 max.	0.25-0.6	0.1 max.	gainerakoa

Laginen prozesaketa. Aleazio guztiak baldintza berdinetan galdatu ziren indukzio-labe batean silizio-karburuzko arragoetan. Galdaketaren tenperatura 730°C izanik, laginak grabitate-isurpenaren bidez lortu ziren, moldea giro tenperaturan zegoelarik. Sei aleazioen prozesaketa baldintzak erregistratu ziren, baldintza berdinetan ekoiztu zirela bermatu ahal izateko. Aleazio ezberdin bakoitzetik bi lagin prestatu ziren, lortutako datuen fidagarritasuna hobetzeko..

Mikroegituraren ezaugarritzea. Laginak ekoiztu eta gero, azterketa metalografirako prestatu ziren leunduz eta atakatur (NaOH uretan % 10). Behaketa Olympus BH mikroskopia optiko batekin burutu zen eta fase intermetalikoak SEM-JSM 7000f EDX-Pentafet (Oxford) mikroskopia elektronikoaren bidez ezagutu ziren.

Emaitzak eta eztabaida

3xx.x serieko aleazioak asko erabiltzen dira propietate eta kostuaren arteko oreka egokiagatik. Aleazio hauen osagai nagusiak Si eta Mg dira. Nahiz eta silizioaren edukia onuragarria izan galdaketarako (isurgarritasuna hobetzen duelako), silizio eutektiko fase lodiak harikortasun galera ekarri dezake. Bestalde, magnesioaren edukiak Mg₂Si konposatu intermetalikoaren sorreran parte hartzen du, propietate mekanikoak hobetuz hauspeatze bidezko gogortasun mekanismoari esker. Burdinak Al, Si eta Mg elementuekin erreakzionatzen du disolbaezinak diren konposatu intermetalikoak osatuz, trakzioarekiko erresistentzia eta harikortasuna txikituz. Gainera, burdin-intermetaliko horiek hauspeatzen direnean zahartzapen mekanismorako dagoen Mg elementuaren kopurua jeitsi egiten da. A359 solidifikatzerakoan, fase intermetaliko hauek ager daitezke nagusiki: α -aluminiozko lehen kristalak, silizio eutektikoazko orratzekin dendriten arteko gunetan, baita ere siliziozko kuboideak. Burdin elementua β -Al₅FeSi eta π -Al₈Mg₃FeSi₆ fase intermetalikoetan ager daiteke. Kristal hauek orratz itxura dute eta aleazioaren propietate mekanikoetan galerak sortzen dituzte orokorrean, bereziki harikortasunean eta zailtasunean⁴. eraldatzaileak edo modifikadoreak gehitzen direnean ez-indartutako aleazio batean silizio eutektikoak bere orratz-egitura galtzen du eta α -Al dendriten inguruan borobiltzen da. Burdin-intermetalikoak (β -Al₅FeSi eta π -Al₈Mg₃FeSi₆) eraldatutako gune hauetatik urrun agertu ohi dira..



1 Irudia. a) A359-10% SiC eraldatugabeko egitura, 200X. b) A359-10% SiC eraldatuaren egitura, 200X. bi mikroegiturek π - $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ intermetalikoa (berdez), β - Al_5FeSi phase (gorriz), SiC partikulak (txuriz), borobildutako silizio-eutektikoa (horiz) eta α -aluminioa (urdinez) agerian dute.

Alderatzen badira % 10 SiC gehigarria duten laginen mikroegiturak, ikus daitekenez estrontziorik gabeko laginen itxura eta estrontziodun laginena antzekoak dira, (1. Ir.) Gainera, eraldatutako laginen kasuan, agregatu edo pilaketan agerpena gehiago nabaritzen da ez eraldatutakotan baino. Jokabide hau estrontzioak eragiten duen gainazalen arteko aktibazio mekanismoarekin lotuta egon daiteke.



2.Irudia. a) A359-20 wt. % SiC eraldatugabeko egitura, 200X . b) A359-20 wt. % SiC eraldatutako egitura, 200X. Bi egiturek honako faseak dituzte: SiC partikulak (txuriz), borobildutako silizio-eutektikoa (horiz) eta α -aluminioa (moratuz) (portzentai honetan burdin-intermetalikoak ez dira ikusten mikroskopio optikoarekin).

Baliteke estrontzioaren presentziak faseen hauspeatze-mekanismo ezberdin bat eragitea eta honek eragina izatea solidotze frontearen bultzada-fenomenoan, lagin ez-modifikatuekin alderatuz. Jokabide hau argiago ikusi da %20 SiC partikulekin indartutako laginetan, (2. Ir.) Halaber ikusi da silizio-eutektikoaren itxura antzekoa dela bi laginetan (gehiarriekin eta gabe). Emaitza hau bat dator antzeko aleazioen aurreko ikerketa lan batzuekin⁵, honen arabera indargarriak mikrogituraren eraldatzaile eta ale fintzaile bezala jokatzeko du aztertutako prozesaketa baldintzetan.

Ondorioak

Indargarririk gabeko laginen mikroegituraren behaketa literaturan aurkitzen den deskribapenekin bat dator non Sr elementuak silizio-eutektikoa eraldatzen duen. Halere, SiC partikula indargarriak sartzen direnean silizio-eutektikoaren orratz-egituraren eraldaketa berez ematen dela dirudi, eta ez luke estrontzio gehigarriaren beharrik izango. Bi kasuetan (gehigarriarekin eta gabe) silizio-eutektikoaren itxura borobilduta agertzen da. Ondorio hau bat dator Nagarajan et al.⁵ ikertzaileek egindako lanarekin, hauetan SiC partikulak silizio-eutektikoaren nukleazio heterogeneo guneak bezala jokatzen dutelarik. Estrontzio gabe aztertutako laginen mikroegituretan ikusi denez SiC partikulen dispersioa hobeagoa da gehigarriak dituztenekin alderatuz. Jokabide hau areagotzen da % 20 indargarria duten laginetan. Portaera honen mekanismoa ez dago oso argi, baina partikulen presentzia α -aluminio fasearen solidotzean eragiten duen oztopatzearekin lotu daiteke. Dirudienez SiC partikulak daudenean α -aluminiozko lehen dendriten guneak handitzen dira Sr gehitzen denean. Honek ale-muga guneen aukerak murrizten ditu, partikulen pilaketa-tamaina handituz horren ondorioz.

Eskertza

Lan hau UPV/EHU unibertsitatean finantziatutako ikerketa proiektu baten babesari esker aurrera eramán ahal izan da, ref. zkia.: EHU11-28

Erreferentziak

1. H. Ye. An Overview of the Development of Al-Si-Alloy Based Material for Engine Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, volume 12(3): 288-297, 2003
2. B. Bryksí Stunová. Strontium As a Structure Modifier for Non-binary Al-Si Alloy. *Acta Polytechnica*, vol. 52 (4): 26-32, 2012.
3. S.R. Haro, R.E. Goytia, B.A. Santos B., D.K. Dwivedi. Aplicación de refinador de grano y modificador a una aleación Al-7 Si. *Proceedings CONAMET-SAM Santiago, Chile*, pp:1-8, 2008
4. A.M.Samuel. H.Liu. F.H.Samuel. On the Castability of Al-Si/sic Particle-Reinforced Metal-Matrix Composites - Factors Affecting Fluidity and Soundness. *Composites Sciences and Technologies*, vol.49. : 1-12, 1993
5. S.Nagarajan. B. Dutta. M.K.Surappa. The effect of SiC particles on the size and morphology of eutectic silicon in cast A356/SiCp composites. *Composites Sciences and Technologies*, vol 59 :897-902, 1999.

MOLIBDENO DISULFATOAREN PROPIETATE ELEKTRIKOAK ETA SPIN PROPIETATEAK

O. Txoperena^{1,a}, S. Vélez¹, L. Pietrobon¹, L. E. Hueso^{1,2}, F. Casanova^{1,2}

¹*CIC nanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, 20018 Donostia.*

²*IKERBASQUE fundazioa, Alameda Urquijo 36-5, Plaza Bizkaia, 48011 Bilbo.*

^ao.txoperena@nanogune.eu

Grafenoaren aurkikuntzak, material honen propietate aberats eta berrien ondorioz, beste hainbat material bidimentsionalen ikerkuntzarako bidea zabaldu du. Hauen artean molibdeno disulfatoa (MoS₂) dago. Material bidimentsional hau erdieroalea da eta abantaila ugari dauzka propietate metalikoak dituen grafenoarekin konparatuz. Horien artean garrantzitsuenetarikoa balentzia eta kondukzioko banden artean 1.8 eV arterainoko jauzi energetikoa daukala da. Propietate honen ondorioz, MoS₂-ak eremu elektrikoazko transistoreetan (EET) oso ondo funtzionatzen du¹. EETen funtzionamendu ona ondorengo bi propietateen bidez kuantifikatzen da: karga elektrikoek materialean daukaten mugikortasuna, eta gailua itzali eta pizteko erraztasuna¹.

Lan honetan MoS₂-ko EETak sakonki aztertzen ditugu. Lehenik eta behin, esfoliazio mekanikoa erabiltzen da lodiera txikiko materiala lortzeko. Ondoren, litografia prozesuen bitartez materiala elektrikoki kontaktatzen da. Azkenik, bere propietate elektrikoak neurtzen dira. Lan honetan egiaztatzen dugu gailu hauen funtzionamendu onerako nahikoa dela bi kontaktu elektriko, iturria eta isurbidea deiturikoak, erabiltzea, geometria oso sinplea lortuz. Egiaztapen hau lodiera desberdineko MoS₂ zatiak erabiliz erakusten dugu: gailua pizterako orduan 10⁷ arterainoko korrante-diferentzia handiak aurkitzen ditugu, eta kargen mugikortasunak 10 cm²/(V·s) inguruko balioak ditu. Behin gure materialaren propietate elektrikoak ezagutzen ditugula, beste propietate mota batzuk aztertzea da helburua. Adibidez, jakina da MoS₂-ak spin-orbita akoplamendu indartsua izan arren, spin-banaketa altua daukala², eta material hau spintronika izeneko jakintza-arloarentzat erakargarria bihurtu dela. Hortaz, etorkizunean antzeko gailuak erabiliko ditugu MoS₂-an spinak nola garraiatzen diren aztertzeko.

1. B. Radisavljevic *et al.*, Nature Nanotechnol. **6**, 147 (2011).
2. J.-R. Chen *et al.*, Nano Lett. **13**, 3106 (2013).

ERRESISTENTZI ALTUKO BORODUN ALTZAIRUEN GARAPENA ETA OPTIMIZAZIOA

A. Larrañaga-Otegui^{1,a}, I.Gutiérrez¹

¹CEIT eta TECNUN (Nafarroako Unibertsitatea), Manuel Lardizabal pasealekua 15, 20018 Donostia.

^aalotegui@ceit.es

Gako-hitzak: boroa, berkrystalpen estatikoa, nitruratzailak.

Laburpena. Boroa soluzio solidoan dagoenean, fase transformazioa atzeratzen da. Soluzio solidoan mantentzeko, Ti bezalako nitruratzailen adizioa beharrezkoa da. Nitruratzaila gabe tamaina handiko (>1 µm) BN prezipitatuak sortzen dira. BN hauek egitura polikristalino hexagonala dute. Altzairu martensitiko hauek sortzeko, orain arte erabili den tenplaketa eta iraketa tratamendua baztertu nahi da, zuzenean berotako laminaziotik propietate egokiak dituzten altzairuak lortzeko. Horretarako B-ak berkrystalpen estatikoan eragiten duen atzerapena aztertu da konposizio ezberdineko altzairuetarako.

1. Sarrera

Borodun altzairuen printzipio metalurgikoak era finkoan ezarrita egon arren, oraindik ere badaude hainbat arazo altzairu hauen prozesu industrialak zailtzen dutenak, hauek dituzten propietate ezegonkorak direla medio. Altzairu hauek lortzeko orokorrean temple eta iraketa tratamendua erabili ohi izan da. Gaur egun, alternatiba berri bat sor daiteke, altzairua berotan laminatu ostean zuzenean propietate egokiak dituen altzairua lortzeko, iraketa tratamendua aplikatu gabe[1].

Altzairuei boroa 20-30 ppm-ko kantitatean gehietzen zaienean, fase-transformazioa atzeratzen da [2]. Atzeratze honek, altzairu martensitikoak lortzea ahalbidetzen du, horretarako hozketa abiadura mantsagoak erabiliz. Teknikoki, abantaila nabariak ditu, tenperatura gradienteak direla eta sortutako tentsioak deusezten baitira eta gainera lodiera handiagoa duten altzairu martensitikoak lortzen dira.

Boroak funtzio hori bete dezan, beharrezkoa da soluzio solidoan mantentzea. Boroa soluzio solidoan mantentzen denean, austenita ale-mugetan segregatu ohi da, materialaren berkrystalpena atzeratuz [3]. Kontutan hartu behar da, elementu honek afinitate handia duela nitrogenoarekin, beraz behar-beharrezkoa da prezipitaziotik babestea. Horretarako, nitruratzailak erabiltzen dira: Ti eta Al hain zuzen ere. Ti da lehen aukera, baina desabantaila nagusi bat du, tamaina handiko TiN-ak sortzen ditu [4]. TiN altzairua egoera likidoan dagoenean sortzen dira eta mikra askotako tamaina har dezakete, horregatik altzairuen zailtasunean eragin handia izan dezakete [5]. Al gehitzen denean, kontutan hartu behar da AlN prezipitazio zinetika oso mantsoa dela. Oso garrantzitsua da altzairuan dauden nitruroak karakterizatzea erabiltzen den tratamendu bakoitzerako, horrela jakin ahal izango baita, boroa basbestuta dagoen edo ez.

2. Materialak eta prozedura esperimentalak

Lan hau aurrera eramateko hainbat altzairu erabili dira. Erabilitako altzairu guztien karbono kantitatea %0,13-0,19 pisu-tartean aurkitzen da. Horrez gain beste elementu batzuekin mikroaleatuta daude.

1.Taula. Erabilitako altzairuen konposizioa pisu-tartea (%).

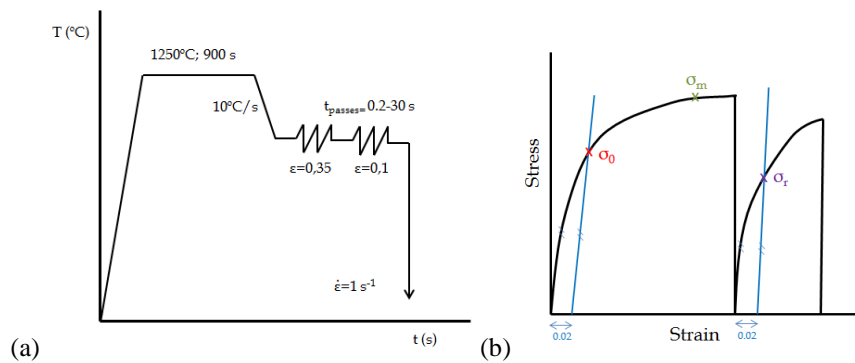
Altzairua	Konposizioa
Erreferentzia	Al[0,02-0,04]-Nb[0,02-0,04]
A	Mo[0,1-0,5]-Al[0,05-0,08]-Nb[0,02-0,06]-B[0,002-0,003]
B	Al[0,05-0,08]-Nb[0,02-0,06]-V[0,03-0,08]-B[0,002-0,003]
C	Al[0,02-0,04]-Nb [0,02-0,06]-Ti[0,03-0,06]-B[0,002-0,003]
D	Al[0,05-0,08]-Nb[0,02-0,06]-B[0,002-0,003]
E	Al[0,05-0,08]-Nb[0,02-0,06]-Ti[0,01-0,04]-B[0,002-0,003]
F	Al[0,02-0,06]-B[0,002-0,003]
G	Al[0,02-0,06]-Ti[0,01-0,04] -B[0,002-0,003]
H	Mo[0,1-0,5]-Al[0,05-0,08]-B[0,002-0,003]

Boroa austenitan nola dagoen aztertzeko erabili diren altzairuak A, B eta C dira. A eta B titanioan urriak (Aluminioz babestua) diren bitartean, C (Titanioz babestua) aberatsa da elementu horretan. A altzairua, uretan tenplatu dago, B eta C altzairuak 1175°C-tan berotuta daude, berotan laminatu ostean 850°C-rarte hoztu dira eta uretan tenplatu dira. Mikroskopia optikoa eta FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) erabili dira tamaina handieneko borodun prezipitatuak karakterizatzen garaian. Gainera prezipitatu horien kristalinitate azterketa egiteko FIB (Focus Ion Beam) bidez xafla bat mekanizatu da eta TEM (Transmission Electron Microscopy) bidez aztertu da.

Boroaren eragina berkrystalpen estatikoan aztertzeko garaian, konposizio ezberdineko bost altzairu erabili dira erreferentziako materialaz gain. Guztiek dute boro kantitate oso antzekoa, baina aluminio, titanio, niobio eta molibdeno kantitate ezberdinak dituzte. Bihurdura entseguak, indukziozko labean eta argoiezko atmosfera inertean burutu dira. Berkrystalpen estatikoa, bi deformazio iraganaldi eginez kalkulatu da, beraien artean denbora-tarte ezberdinak utziz. Bertatik tentsio deformazio kurbak lortu dira. Denbora-tarte bakoitzerako, biguntze frakzioa kalkulatzeko garaian, %2 “off set” metodoa erabili da (1. Ekuazioa).

$$\text{---} \quad (1)$$

non, σ_m tentsio maximoa de, σ_0 eta σ_r off set tentsioa (%2) lehenengo eta bigarren deformazioetan hurrenez hurren (1. Ir).

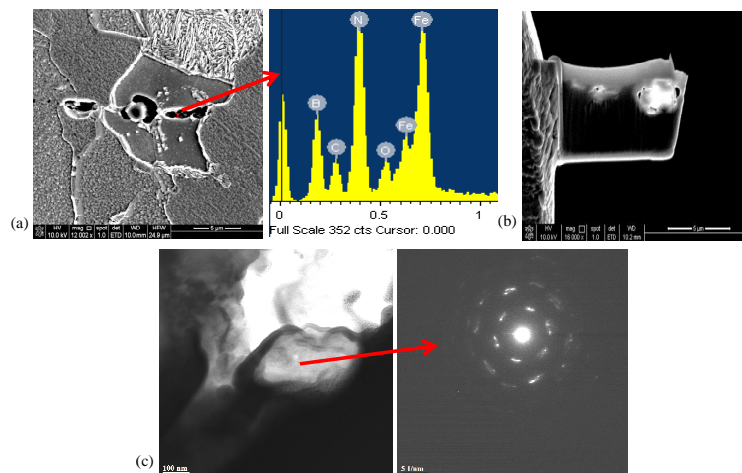


1. Ir (a) Bihurdura entseguen bidez, biguntze frakzioa lortzeko erabili den zikloa **(b)** Bihurdura entsegu bidez, denbora-tarte bakoitzerako lortu den tentsio-deformazio kurba, tentsio maximoa (σ_m), eta lehenengo eta bigarren deformazioetako off-set tentsioak (σ_0 eta σ_r).

3. Emaitzak eta Eztatbaida

3.1. Borodun prezipitatuaren karakterizazioa

A, B eta C altzairuak FEG-SEM bidez aztertu ostean, lehenengo bietan soilik ikusi da boroa prezipitatuta boronitruro gisa. C altzairuan ez da borodun prezipitaturik ikusi. Beraz esan daiteke, prezipitatu hauen sorrera, altzairuak duen titanio kantitatearekin zuzenki erlazionatuta dagoela. A eta B altzairuek titanio kantitate urria dutenez, nitrogenoa aske aurkituko da eta honek boroarekin afinitate handia izanik, tamaina handikoa ($>1 \mu\text{m}$) BN prezipitatuak sortzen ditu. Ikusi da, nahiz eta altzairu hauek Al eduki, nitruartzaila gisa ez dela hain eraginkorra, ez baititu prezipitatuak sortu nitrogenoarekin. C altzairuak, 10 aldiz titanio gehiago izanik, boroa aske mantentzea ahalbidetzen du soluzio solidoan. B altzairuko BN dun prezipitatu bat aukeratu da FIB bidezko xafla bat egiteko eta lagina TEM-en sartu da B-aren kristalinitate azterketa bat burutzeko. Lortutako emaitzak 2.Irudian biltzen dira. Ikus daitekeenez, BN prezipitatu nahiko handia da ($2 \mu\text{m}$). Prezipitatu horretan xafla bat egin ostean (2(b) Ir.), TEM- bidez determinatu ahal izan da BN prezipitatuak egitura hexagonal izateaz gain, polikristalinoa dela, lortu den patroia erabera.



2. Ir. (a) FEG-SEM eta EDS erabiliz BN aren identifikazioa B altzairuarentzat. **(b)** Galio ioiak erabiliz, FIB bidez mekanizatutako xaflaren irudia. **(c)** TEM bidezko prezipitatu, bere difrakzio irudiarekin.

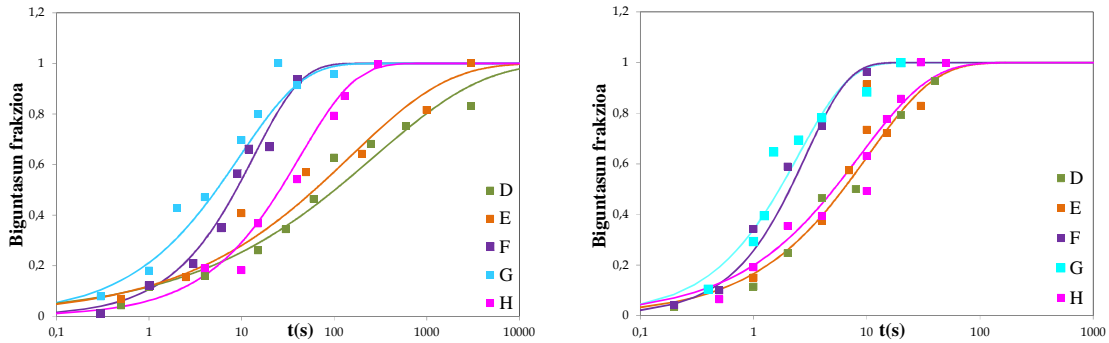
3.2. Boroaren eragina berkrystalpen estatikoan.

Boroaren eragina berkrystalpen estatikoan aztertzeko, D, E, F, G eta H materialak erabili dira. Berkrystalpen estatikoaren zinetika Avrami-ren ekuazioen bidez deskribatuta ageri da 2. eta 3. Ekuazioen bidez.

$$X = 1 - \exp\left(-0.693\left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right) \quad (2)$$

$$t_{0.5} = AD_0^r \varepsilon^q \varepsilon^s \exp(Q_{SRX}/RT) \quad (3)$$

non, X berkrystalpen estatikoaren frakzioan den, $t_{0.5}$ %50 frakzio berkrystaltzeko beharrezkoa den denbora den eta n, B_{rex} , r, q eta s materialaren menpeko konstanteak diren. ε ezarritako deformazioa da, R gasen konstantea (J/molK) eta T tenperatura. Q_{SRX} berkrystalpen estatikoaren aktibazio energia da (kJ/mol) eta D_0 hasierako ale tamaina.



3. Ir. (a) Biguntze frakzioaren eboluzioa denborarekiko D,E,F,G eta H altzairuetan, 1250°C-tan berotuta eta 1000°C-tan deformatuta (b) 1100°C-tan deformatuta.

3. Irudian ikus daitekeen moduan, berkrystalpen zinetikak tenperaturarekin nabarmenki azkartzen dira altzairu guztien kasuan. Zinetikarik azkarrenak bi deformazio tenpereturen kasuetan Nb eta Mo-rik gabeko altzairuenak dira. Zinetika atzeratuenarekin, niobiodun altzairuak daude bi deformazio tenperetarako, D eta E. Molibdenoa duen altzairu bakarra H altzairua da, 1000°C-ko tenperaturan deformatzen denean, G eta H altzairuekin alderatuz, zertxobait atzeratura ageri da. Aldiz, 1100°-tan deformatzen denean, zinetika atzeratuenen artean ageri da. Honen arrazoa Mo-ren eragina izan daiteke.

Boroaren eragina berkrystalpen zinetikaren atzerapenean aztertzeko, ekuazio empiriko bat erabili da [6], 4. Ekuazioa. Ekuazio empiriko honen bidez, altzairu bakoitzaren $t_{0.5}$ kalkulatu da boroaren berkrystalte eragina kontutan hartu gabe. Lortutako emaitzak, balore esperimentalekin konparatu dira, horrela boroaren eragina ikusi ahal izateko. Emaitzak 2.Taulan agertzen direlarik.

$$t_{0.5} = 7,24 \times 10^{-11} \cdot D_0 \cdot \varepsilon^{-5.6D_0^{-0.15}} \cdot \dot{\varepsilon}^{-0.53} \cdot \exp\left(\frac{180000}{RT}\right) \cdot \exp\left[\left(\frac{275000}{T} - 185\right) \cdot ([Nb]_{effec} + 0,374[Ti])\right] \quad (4)$$

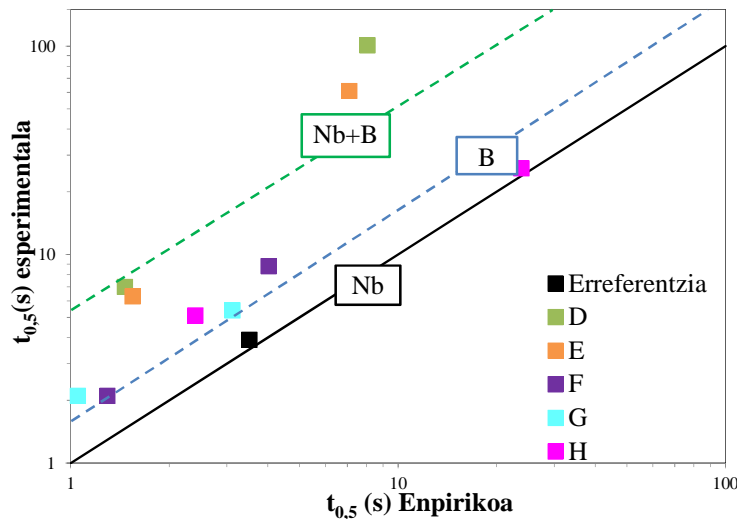
$$[Nb]_{eff} = [Nb] \quad [Nb]_{eff} = 1.19[Nb] + 0.09[Mo] \quad [Nb]_{eff} = 1.19[Nb] + 0.032[Mo]$$

2. Taula. $t_{0.5}$ balio esperimental eta empirikoen balioa deformazio tenpereturen arabera, altzairu bakoitzerako.

T_{def} (°C)	D				E				F				G				H			
	1000 (esp/enp)		1100 (esp/enp)		1000 (esp/enp)		1100 (esp/enp)		1000 (esp/enp)		1100 (esp/enp)		1000 (esp/enp)		1100 (esp/enp)		1000 (esp/enp)		1100 (esp/enp)	
$t_{0.5}$ (s)	100,9	8,0	7,0	1,4	60,9	7,0	6,3	1,5	8,8	3,3	2,1	1,6	4,5	3,1	2,1	1,0	25,9	23,7	5,1	2,4

4.Irudian, $t_{0.5}$ esperimental eta teorikoaren arteko erlazioa irudikatzen da. Linea beltzak, bi denboren arteko 1:1 erlazioa definitzen du, hau da, $t_{0.5}$ empirikoak esperimentalak era egokian definitzen duen erlazioa. Marra beltzaren gainean, erreferentziatzeko materialari dagokion puntua ageri da. Altzairu honen kasuan, berkrystalpen zinetika atzeratzen duten elementu guztiak ekuazio empirikoak kontutan hartzen baititugu. Nb eta Mo gabeko, baina aldiz, B-a duten altzairuak marra beltzetik desplazatuta ageri dira, lerro urdinaren gainean. Bertan boroak berkrystalpen zinetika atzeratzen duten eragin garbia ikus daiteke, $t_{0.5}$ esperimentalak, $t_{0.5}$ empirikoa baino nabarmen handiagoa baita. Nb eta B duten altzairuen kasuetan berkrystaltearen atzerapena are eta nabarmenagoa da, altzairu hauek lerro beltzetik hurrin ageri dira, lerro berdearen gainean. Nb eta B konbinazio duten altzairuek berkrystalpen estatikoa era sinergikoan atzeratzen dutela esan daiteke. H altzairuaren kasuan, boroaren eragina ez da argi ikusi, esan daiteke, boroa molibdenoarekin dagoenean,

berkristalpen zinetikaren atzeratzean bi elementu hauek duten eragina ezin izan dela zehatz definitu. Efektu hori aztertzen jarraitzea behar beharrezkoa da.



4. Ir. $t_{0.5}$ experimental eta enpirikoaren arteko erlazioa.

5. Ondorioak

-BN-en sorrera ekiditeko nitruratuak eraginkorrena Ti da. Honek, prezipitatuak sortzen ditu nitrogenoarekin konbinatuz, B soluzio solidoan mantentzea ahalbidetuz.

-Ti-rik gabeko altzairuetan sortutako BN-ak ($>1 \mu\text{m}$), egitura polikristalino hexagonala dutela ikusi da.

-Berkristalpen estatikoari dagokionean, B, orokorrean, eragin nabaria duela ikusi da zinetikaren atzerapenean. Nb eta B duten altzairuen kasuetan, berkristalpen zinetika era sinergikoan atzeratzen da. Mo eta B duten altzairuen kasuan, lortutako erlazioa ez da oso zehatza izan. Honen inguruan ikertzen jarraitu behar da.

Erreferentziak

1. T. Siwecki, Improving Mechanical Properties of high Strength Steel Plate by optimizing the direct quenching process, International Symposium on the Recent Developments in Plate steels, 2011.
2. Verma A., Gopinath K. Sarkar, Boron Steel: An Alternative for Costlier Nickel and Molybdenum Alloyed Steel for Transmission Gears, *The Journal of Engineering Research* S.B., 8:12-18, 2011.
3. Waldo Stumpf, Kevin Banks, The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel, *Materials Science and Engineering* 418: 86-94, 2006.
4. J. Du, M. Strangwood and C.L. Davis, Effect of TiN Particles and Grain Size on the Charpy Impact Transition Temperature in Steels, *J. Mater. Sci. Technol*, 28(10), 878-888, 2012.
5. J. Du, M. Strangwood and C.L. Davis, Effect of TiN Particles and Grain Size on the Charpy Impact Transition Temperature in Steels, *J. Mater. Sci. Technol*, 28(10), 878-888, 2012.
6. N. Isasti, B. Pereda, B. López, J.M. Rodríguez-Ibabe, P. Uranga, "Effects of combining Nb and Mo in HSLA Steels: From austenite conditioning to final microstructure", 2nd International Symposium on Mo and Nb Alloying in High Performance Steels, Metallurgy for More Sustainable Steels. Organized by CBMM and IMO. Jeju Island, Korea, 24-26 April 2013.

HIGADURA-ERRESISTENTZIA ALTUKO ALTZAIRU LASTERREN ORDENAGAILU BIDEZKO DISEINUA

I. Iraola^{1, a}, L. Lozada^{1, b}, A. M. Mancisidor^{2, c}, I. Iturriza^{1, d}

¹ *Materialen departamentua, CEIT, P^o Manuel Lardizabal, 15-20018, Donostia.*

² *Lotura prozesuak departamentua Lortek, Arranomendia kalea 4A, 20240 Ordizia*

^a iiraola@ceit.es, ^b lorena-lozadac@gmail.com, ^c ammancisidor@lortek.es, ^d iiturriza@ceit.es

Gako-hitzak: altzairu lasterra, aleazioen diseinua, kalkulu termodinamikoak, sinterizazioa.

Laburpena. Ordenagailu bidezko aleazioen diseinua, higadura-erresistentzia altuko altzairu laster berri bat garatzeko erabili da. Desio diren karburoak izatea, aleazio osagai egokien aukeraketan datza. Sinterizagarritasuna ikertu da eta emaitza esperimentalak, Thermo-Calc softwarearen bidez lortutakoekin konparatu dira.

Sarrera

Altzairu lasterrak (High Speed Steel, laburtuta HSS) burdina oinarritzat duten Fe-C-X sistemako askotariko aleazio-osagaiak dira. X-ek aleazio-elementu talde bat adierazten du, bereziki Cr, W edo Mo, V eta Co¹ osagaiak. Erreminta-altzairu lasterrak metalak mozteko erabiltzen dira nagusiki, gogortasun altua mantentzen dutelako abiadura eta tenperatura altuetan lan egiten denean. Mozteko erremintetan erabiltzeaz gain, altzairu lasterrak higaduraren aurkako erresistentzia altua behar den aplikazioetan ere erabiltzen dira.

Altzairu lasterren egitura, martensita iraotuz eginiko matrize batez eta bertan barreiaturik dauden lehen eta bigaren mailako karburoz osatua dago. Sor daitezkeen karburoen artean, higadura-erresistentzia altua lortzeko, MC (banadiotan aberatsak) motako karburoak beharrezkoak dira, M₆C karburoak ez bezala, ez direlako apurtzen ez askatzen matrizetik. Oso egonkorak dira, denetan gogorrenak eta ia disolbaezinak dira ohiko gogortze-tenperaturan; beraz, ale-tamainaren hazkundera mugatzeko tresna aproposak dira.

Altzairu lasterrek oso konduktibitate termiko baxua dute hortaz, ohiko metalurgia prozesamenduan, beroa ezin da garaiz desagertu egitura onargarri bat lortzeko (segregatuak eta karburo-eutektiko koloniak sortzen dira). Arazo hauek, hauts-metalurgiaren bidez gainditu daitezke. Hauts partikulak orokorrean, atomizazio bidez lortzen dira. Metodo honetan, urrutako materiala partikula txikitzen hausten da presio altuko jariakin (likidoa, gehienetan ura edo gasa) baten zorrotadarekin, beraz hozketa oso azkarra da. Hozketa abiadura altuek, desio ez diren egituren eraketa ekiditen dute hortaz, banaketa hobe izaten da.

Hauts-metalurgiaz altzairu lasterrak lortzeko bi bide daude; gasean atomizaturiko hautsak enkapsulatu eta HIP (hot isostatic pressure) bidez sinterizatzen dira eta uretan atomizaturikoak berriz, trinkotu eta presiorik gabeko sinterizazioa pairatzen dute. Azken prozesu honetan, sinterizazioa SLPS² (sinterizazioa supersolidus fase likidoan) deritzonaren bitartez ematen da.

Frogatu izan da, prozesu honetan, sinterizazio-leihoa aldi berean austenita(γ), likidoa (L) eta karburoak³ aurkitzen diren fase-diagramaren zatian gertatzen dela. Tarte hau zenbat eta zabalagoa izan, orduan eta zabalagoa izango da sinterizazio-leihoa eta zenbat eta baxuagoa izan solidus

temperatura orduan eta baxuagoa da, sinterizazio-temperatura optimoa (OST). Bi ezaugarri hauek (sinterizazio-temperatura baxua eta sinterizazio-leiho zabala) sinterizagarritasun altuaren erantzule dira. Fase diagramen eta sinterizagarritasunaren korrelazioak eta sinterizazioan parte hartuko duten karburoen izaera kalkulatzeko aukerak, aleazioen diseinuaren atak zabaltzen ditu eta lan honen oinarri izango dira.

Prozedura esperimentalak

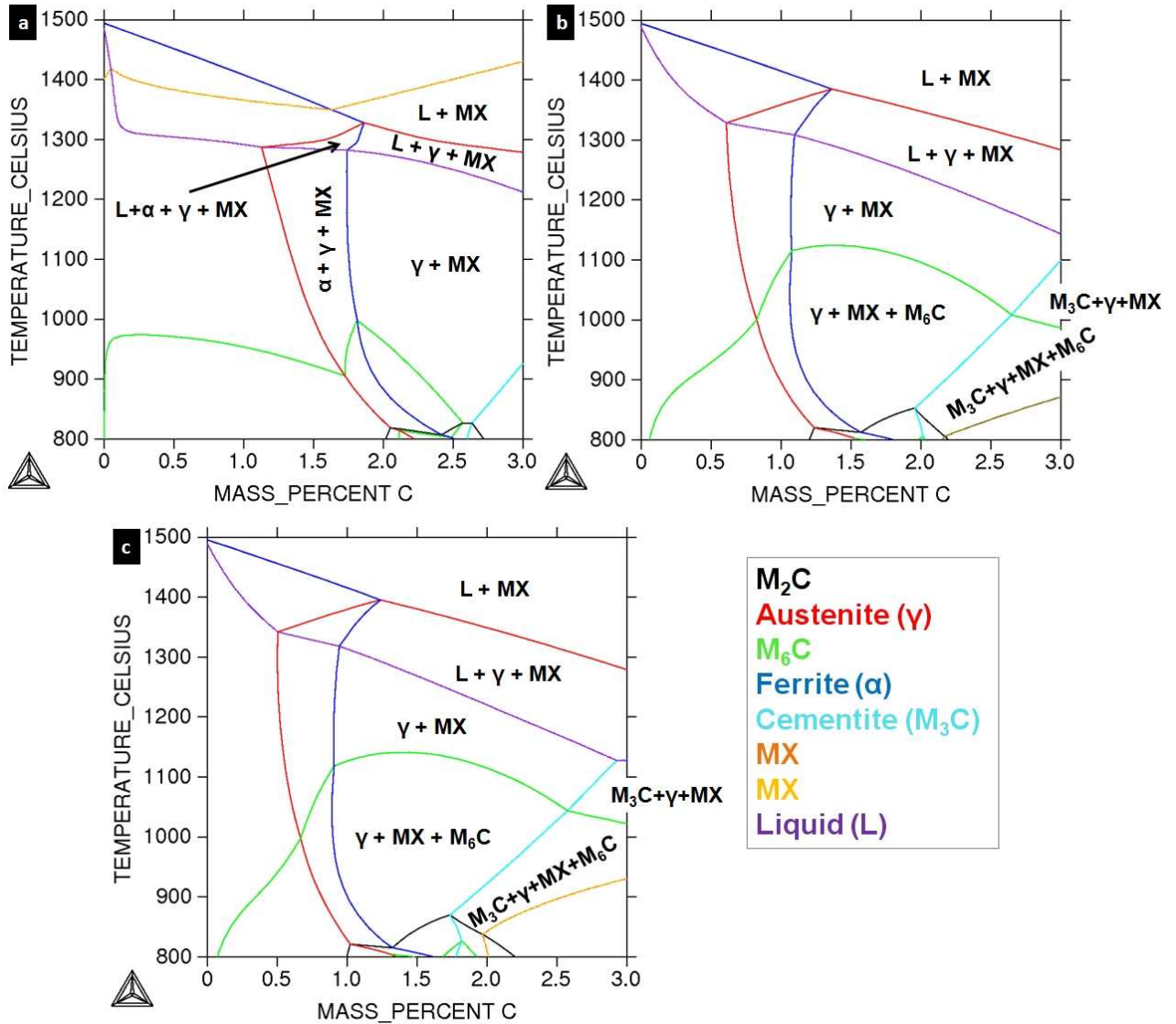
Kalkulu termodinamikoak, Thermo-Calc® softwarearen bidez egin dira, TCFE3 datu-basea erabiliz. Diseinaturiko hautsa, bi fluidotako atomizadorean (PSI etxea, HERMIGAS 75/3VI modeloa) atomizatu da. ICP bidez konposizioa desio zena dela egiaztatu ondoren osagai interstizialak neurtu ziren (O fusio bidez, N eroankortasun termiko bidez eta C errekontza bidez). Hautsak, ardatz-bakarreko trinkotzeaz lortu ziren 700MPa-etan, 30t-ko Tinius-Olsen prentsan. Lotzaile organikoa kendu zitzaion Ar atmosferan. Trinkoak, itxiak dauden labeetan sinterizatu ziren hainbat atmosferatan: %90N₂-%9H₂-%1CH₄, %24.5 N₂-%74.5H₂-%1CH₄ eta hutsunetan. Sinterizazio-temperatura optimoak, sinterizazio-kurbak ikusiz eta laginen mikroegiturak aztertzen kalkulatu ziren.

Emaitzak eta eztabaida

Aurreko lanetan ^{4,5}, fase diagramen eta emaitza esperimentalen arteko korrelazio ona ikertu zen. Kalkulu termodinamikoak ahalik eta zehatzenak izateko, kalkulu horiek egiteko garaian faseen hautaketaren garrantzia ikusi zen. Esperimentalki lortutako materialen mikroegituretan agertzen ziren faseak soilik izan ziren kontutan kalkulu termodinamikoak egiteko garaian. Aurrerago argitaratuko beste lan batean⁶, egileek C agertzen ziren faseak kalkuluetan sartzean lortzen ziren aldaketak ikertu zituzten. Ondorioztatu zuten, naiz eta mikroegituretan ez ikusi, C agertzen ziren fase guztiak kalkuluetan kontutan hartu beharra zegoela emaitza zehatzak lortzeko. C funtsezko osagaia da solidus-temperatura zehazteko hortaz OST ere mugatuko du. Bere portaera ezberdina izango da matrizean aske aurkitzen bada (bere presentziak solidus temperatura jeisten laguntzen du) edo karburoak sortzen badago (ez du solidus-temperaturan eraginik).

Bestalde, higadura-erresistentzia on bat izateko, matrizean barreiatu MC motako karburoak egotea komeni da. Karburo mota hau lortzeko asmoz, aleazio ezberdinak saiatu ziren aleazio osagaiak aldatzen, gehien bat karburo hauen eraketan parte hartzen dutenak (V), Banadioak oso karburo gogor eta egonkorak sortzen ditu karbonoarekin, baina sinterizazio-atmosferaren arabera, karburo hauen konposizioa, MN-tik gertuago egongo dira MC-tik baino. Sinterizazio-atmosferan, nitrogenoaren presio-partzialak duen eragina aztertzeko, hainbat fase-diagrama kalkulatu dira. Erabilitako nitrogeno eduki teorikoak (%1.1-a %90N₂-%9H₂-%1CH₄-rentzako eta %0.8-a %24.5 N₂-%74.5H₂-%1CH₄-rentzako) aurretik egindako lanetan konposizio antzekoa zuten materialek atmosfera berdinetan xurgatutakoarekin estrapolatu dira. 1.go irudian, konposizio berarentzako sinterizazio-atmosfera ezberdinak erabiltzen kalkulaturiko fase-diagrama ezberdinak agertzen dira.

Lehen diagraman, agertzen den hutsuneko sinterizazioan ageri den L + γ + MX tartea oso estua da, honek aleazioa sinteriza ezina bilakatzen du, sinterizazio-leiho oso estua baita (<10 °C) eta behar den karbono edukia oso altua delako. Sinterizazio-leiho honen zabalera ez da nahikoa, prozesu sendo bat izateko. Hau da, hutsuneko atmosfera aztertzen ez jarraitzeko arrazoia, hortaz hemendik aurrera beste biak soilik konparatuko dira.



1.go irudia: Altzairu laster konposizio batentzat sinterizazio-atmosfera ezberdinetako fase-diagramak; a) hutsunea, b) %24.5 N_2 -%74.5 H_2 -%1 CH_4 eta c) %90 N_2 -%9 H_2 -%1 CH_4 .

N agertzen den bi kasuetan, fase-diagramek, sinterizazio tarte zabalagoa erakusten dute. Xurgatutako nitrogeno kopurua, atmosferaren arabera da, baina baita altzairuan dauden eta nitrogenoarekin erreakzionatzen duten osagaien (V eta C) ere bai. 90-9-1 atmosferako nitrogeno presio-partziala altuagoa da hortaz xurgatutako N kopurua ere altuago da eta beraz solidus-tenperatura baxuagoa du (%1.1 pisuan N eta 1222°C 90-9-1-aren kasuan eta %0.8 pisuan N eta 1242°C nitrogeno %24.5 duen atmosferarentzako). Beste alde batetik, laginaren banadio eduki altua, xurgatutako nitrogeno kopurua altua izatearen arduraduna da.

Sinterizazio-kurbetatik ateratako OST-ren balioa %0.8 N xurgatutako kasuan, 1250°C-koa da, Thermo-Calc-ekin kalkulatuaren oso antzerakoa.

Altzairuaren diseinua osatzeko termodinamika-konputazionala ere erabili da, MC ez diren bestelako karbuoen presentzia ekiditeko. Modu honetara, Mo eta W bezelako aleazio osagaiak doitzea lortu da, matrizea sendotzeko eta MC karbuoen estekiometria asetzeko adina egon dadin, baina ez beste inolako karburorik prezipitatzeko.

Sinterizazio ostean aztertutako mikroegiturak, austenitan aberatsa den matrize martensitikoa dute eta bertan MC motako karburoak daude barreiatuak. Xurgatutako nitrogenoa, MC karburoekin erreakzionatu du MX karbonitruoetan eraldatuz, solidus-tenperatura jeisten duen karbonoa askatuz.

Ez da beste motatako karburorik (M_6C , M_2C M_3C) topatu aztertutako mikroegituretan beraz diagrama-termodinamikoek zehaztasun handiaz iragartzen dute altzairu lasterren portaera.

Ondorioak

Software termodinamikoaren baliatze egokia altzairu lasterren sinterizagarritasuna aurreikusteko eta honen mikroegitura izango diren faseak diseinatzeko erabili daiteke.

Fase diagrama fidagarriak lortzeko, izan litezkeen faseak sakonki ikasi behar dira eta aztertutako materialarentzako egokiak direnak hautatu behar dira.

Altzairu lasterrek nitrogenoa xurgatzen dute, konposizioaren arabera (gehien bat banadio edukia) eta sinterizazio-atmosferaren presio-partzialarengatik.

Nitrogenoaren xurgaketak altzairu lasterraren sinterizagarritasuna hobetzen du baldin eta nahi ez diren karburoen presentzia ekiditen bada.

Prozesamendu metodo hau sendoa izan dadin sinterizazio-leihoak nahikoa zabala izan behar du.

Erreferentziak

1. Hoyle G., High speed steel, Cambridge, Butterworth & co. Ltd., 1988
2. German R. M., Metallurgical and materials transactions A, 28: 1553-1567, 1997
3. Wright C. S., Ogel B., Lemoisson F., Bienvenu Y., Powder metallurgy, 38: 221-229, 1995
4. Giménez S., Iturriza I., Powder metallurgy, 46: 3, 1-10, 2003
5. Trabadelo V., Giménez S., Gómez-Acebo T., Iturriza I., Scripta materialia, 53: 287-292, 2005
6. Iturriza I., Gimenez S., Trabadelo V., Iraola I., Gómez-Acebo T., 2008 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials. Washington D.C

IN SITU SORTUTAKO TITANIO DIBORURO PARTIKULEZ INDARTUTAKO AL-SI ALEAZIO BATEN FABRIKAZIOA ETA EZAUGARRITZEA

P. Egizabal^{1,a}, M. Merchán^{1,b}, J.Grzonka^{2,c}

¹*TECNALIA, Industria eta Garraio arloa. Galdaketa eta Burdingintza saila. Mikeletegi Pasealekua 2, 20009 Donostia*

²*Varsoviako Teknologia Unibertsitatea, Zientzia eta Ingenieritza saila. Woloska 141, 02-507 Varsovia, Polonia*

^aPedro.egizabal@tecnalia.com, ^bMikel.merchan@tecnalia.com, ^cj.grzonka@inmat.pw.edu.pl

Gako-hitzak: Aluminio, Al-Si12CuNiMg, ezaugarritzea, mikroegitura, Titanio diboruro (TiB₂)

Laburpena. Partikula zeramikoekin indartutako aluminio aleazioak industria-sektorearen interesa sortu dute azken 30 urteetan. Partikulen gehikuntzaren bidez lortzen diren propietate mekaniko eta termikoen hobekuntzak automobilgintzan eta elektronika sektoreetan baliaitu izan dira, arintasuna, higadura-erresistentzia edo tenperatura altuetan erresistentzia handia beharrezkoak diren aplikazioetan erabiltzeko. Halere, oraindik badiraute material hauen erabilera zabalagoa oztopatzen duten arazoak. Horien artean, kostu handia, partikulen banatze homogeneoa lortzeko zailtasunak eta aleazioaren eta partikulen fasearteko akatsak dira nabarmenenak. Oztopo hauek gainditzeko era bat aleazioa urtu eta partikulak bere baitan in situ sortzea dela ikusi da. Ideia honi jarraituz, AlSi12CuNiMg aleazio bat urtu eta K₂TiF₆ eta KBF₄ gatzak gehitu zitzaizkion TiB₂ partikulak sor zitezen. Lortutako aleazioak % 6 partikula zituen pisuan. Lagin desberdinak lortu, trakzio propietateak neurtu eta mikroegituraren azterketa egin zitzaizen X izpien difrakzioaren eta mikroskopio elektronikoaren bitartez. Lortutako emaitzak eta ondorioak aurkezten dira lan honetan.

Sarrera

Era ez jarraian indartutako aluminio aleazioak komertzialki gehien erabili izan diren material konposatu metalikoak dira. 2000. urtean kopuru osoaren %70 ziren pisuan¹. Aluminio aleazioen eta SiC, TiC, Al₂O₃ edo B₄C bezalako partikula zeramikoen konbinazioak eskaintzen duten propietate maila eta kostuaren arteko oreka da honen arrazoi nagusia. Horrela arintasuna, higadura-erresistentzia edo eroankortasun termiko handiak ezinbestekoak diren aplikazioetan erabiltzea ahalegintzen du. Material mota honen garapen-aldi garrantzitsua lehengo mendeko 80 hamarkadan izan zen. Nahiz eta beste konposatu mota batzuk, hala nola *whisker* motako edo zuntz luzeez indartutako konposatuak, propietate mekaniko hobeak lortzen zituzten ez zuten partikulez indartutako erabilpen-maila lortu. Arrazoi nagusiak konposatu horien kostu apala eta partikulekin osatutako konposatuen eraldatze eta **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** birziklatzearen erraztasuna dira. Halere oztopo tekniko ugari gainditu behar izan ziren eta garai haietan ikerkuntza talde asko partikula eta aleazioen arteko bateragarritasuna, bustitze-maila, konposatuen bi osagai nagusien arteko faseartean hobekuntza eta partikulen banatze homogeneoa aztertzen aritu ziren. Orduetik hona partikulekin indartutako aluminio aleazio mota asko merkaturatu dira².

Partikula eta aleazioen arteko lotura hobetzeko aztertutako bide bat partikulak *in situ* sortzearena zela frogatu ahal izan zen garai haietan. Bide hauetan errefortzua aleazioaren baitan sortzen da eta ondorioz fasearte garbia datzekio eta bien arteko egonkortasun termodinamikoa handia da. Beste ondorio zuzena propietateak tenperatura altuetan mantentzearena da³.

Lan honetan *in situ* bidez sortutako TiB₂ partikulez indartutako Al-Si aleazio baten mikroegituraren azterketa eta propietateak azaltzen dira. Materiala sortzeko bideak gatzekin

lagundutako sintesia izena hartzen du. K_2TiF_6 eta KBF_4 gatzak aukeratutako aluminio aleazioari gehitzen zaizkio azken hau urtu eta gero. Gatzak KF , TiF_4 (likido moduan) eta BF_3 (gasa) bezala deskonposatzen dira. Ondoren Titanio eta Boro ioiak askatzen dira eta likidoan difusio bidez hedatzen dira. Asetasun mailara iristean TiB_2 , $TiAl_3$ eta AlB_2 intermetalikoak sortzen dituzte eta azkenik kriolita (K_3AlF_6) eta KF arteko nahaste bat sortzen da gehiegizko KF gatza dela eta⁴.

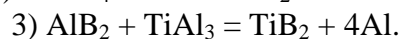
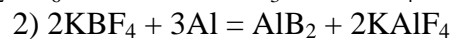
Zati esperimentalak

Materialaren fabrikazioa. $AlSi12CuNiMg$ aleazioa automobilgintzan higadura handiko eta tenperatura handitan lan egin behar duten osagaiak egiteko erabiltzen den aleazioa da. Lan honetan erabilitako materiala aleazio honetan oinarriturik dago eta *in situ* sortutako % 6 titanio diboruro partikulak ditu pisuan. Aleazioaren konposizioa 1 taulan agertzen dena da.

1. Taula Lan honetan erabilitako materialaren konposizioa $Al-Si12CuNiMg$ pisuan.

Elementuak	Fe	Si	Cu	Ni	Mg	Ti	Mn	Zn	Besteak	Al
% pisuan	0,6	12,5	0,8	0,8	1,1	0,2	0,3	0,20	0,15	Gainerak.

Materiala lortzeko K_2TiF_6 eta KBF_4 gatzak $Al-Si12CuNiMg$ aluminio aleazio urtuari gehitu zitzaizkion TiB_2 partikulak sortzearen. Gertatzen diren erreakzioen nondik norakoak jarraian adierazitako erreakzioen bidez argitu daitezke⁵.



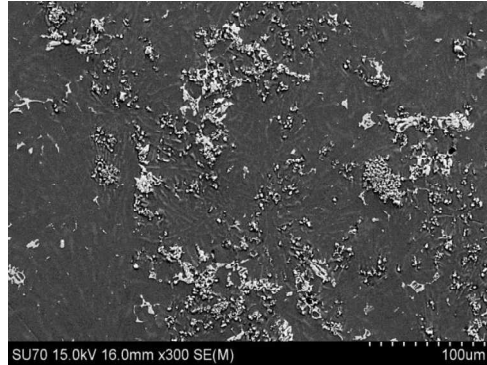
Horrela lortutako TiB_2 partikulen Ti/B erlazioa $>5/2$ da eta lortzen diren partikulen tamaina 0,4-9 μm tartean dago.

Bigarren urrats batean indartutako materiala berriro urtu eta molde metaliko batean isurtzea da, mikroegituraren azterketa egin eta propietate mekanikoak neurtu ahal izateko. Probetak sortzeko moldeak 400°C-tan berotu zen eta aleazioaren tenperatura 740°C zen isurtzean. Probetak lortu ondoren T5 tratamendu termikoa aplikatu zitzairen. Horretarako 505°C arte berotu ziren eta hiru orduz tenperatura horretan eduki ondoren 20°C zegoen uretan tenplatu ziren. Ondoren zaharkitze prozesuan 220°C-tan bost ordutan mantendu ziren.

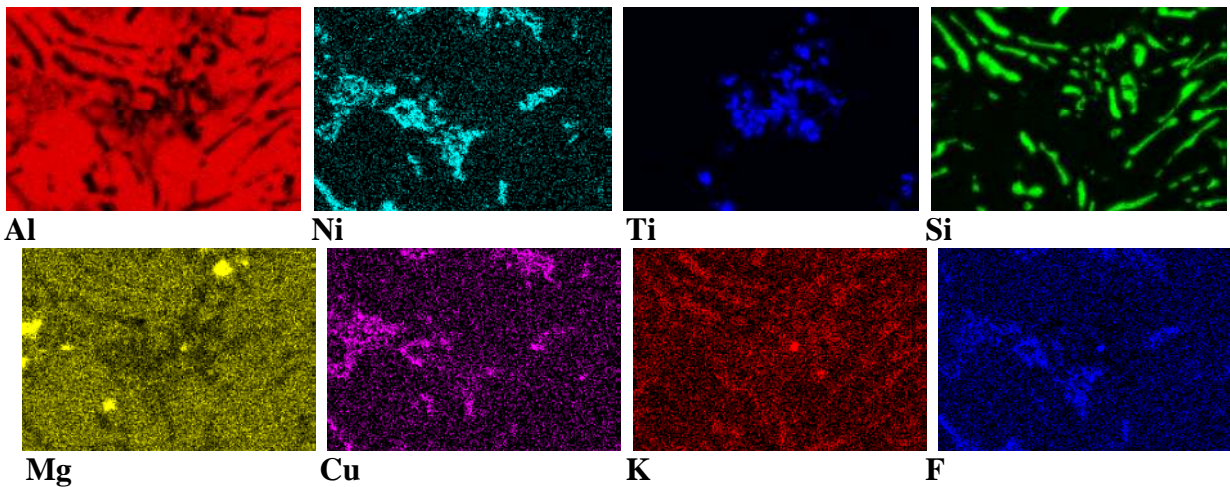
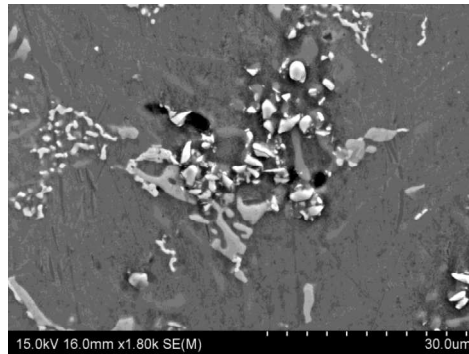
Materialaren ezaugarritzerako honako teknologiak erabili ziren. X-izpien difrakzio-analisirako Philips PW 1830 ekipoa 2θ angelu tartea 20°-140° izanik. Mikroskopia elektronikoa (SEM) Hitachi SU70 motakoa zen EDS detektagailu batez hornitua. STEM eta HRSTEM analisiak Hitachi HD-2700 (200 kV) batekin egin ziren, honek ere EDS detektatzaile bat zuelarik. Probetak Hitachi FB 2100 motako FIB (Focused Ion Beam) ekipoa batekin prestatu ziren.

Emaizak

Egitura mikroskopikoa. Mikroegituraren lehen ezaugarria 1 irudian azaltzen den bezala TiB_2 partikulen distribuzioa ez dela homoginoa da. Partikulak beste faseekin nahasturik agertzen dira $50\ \mu m$ -ko tamainako multzoak osatuz. TiB_2 partikula gehienen tamaina 0.5 eta $3.0\ \mu m$ tartean dago. Beste inguru batzutan TiB_2 partikulak ia $85\ \mu m$ -ko pilaketak osatuz ikus daitezke. Azken hauen azterketa sakonagoak gutxienez lau fase desberdinen existentzia azaleratu zuen. 2. irudian agertzen den gunean EDS bidez egindako azterketa bidez Al-Ni, Al-Ni-Cu, Si-Al eta Ti elementu eta elementu-konbinazioetan aberatsak diren faseak desberdindu daitezke. Al, Ni, Ti, Si, Mg, Cu, K eta Fe elementuen kontzentrazio mapak 5. irudian azaltzen dira.



1. Irudia. TiB_2 partikulak ale mugetan eta beste faseekin nahasturik ikus daitezke. Beraien tamaina 0.5 eta $3.0\ \mu m$ tartean dago eta tamaina desberdinetako pilaketak sortzen dituzte.



2. irudia. TiB_2 partikulak goiko irudiko kolore argiko faseak dira. Beste faseekin nahasturik ikus daitezke aleen muga eremuetan. Azpiko irudietan Al, Ni, Ti, Si, Mg, Cu, K eta F elementuen banaketa ikus daiteke.

X-izpien difrakzioaren eta EDS analisiak argi erakusten du orratz moduko fase gehienak silize puruaz osaturik daudela. TiB_2 partikula gehienak borobilduak dira nahiz eta prisma hexagonal bezala agertu daitezkeen ere. Al-Ni faseen presentzia ikusterreza da eta fase irregularrak osatzen ditu. Bestalde Al-Ni-Cu faseak pilaketak osatzen duten ale fin bezela ikus daitezke. 50 μm -ko silizio aleak ere azaltzen dira mikroegituran.

Propietate mekanikoak. 2. Taulak % 6 TiB_2 rekin indartutako Al-Si12CuNiMg aleazioaren propietate mekanikoak azaltzen ditu indartu gabeko aleazioarekin konparatuz T5 tratamendu termikoa burutu ondoren.

2. Taula Al-Si12CuNiMg-T5 eta Al-Si12CuNiMg + TiB_2 6% -T5 aleazioen propietate mekanikoak

	R_m [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	%	Gogortasuna [HB]
Al-Si12CuNiMg-T5	200	185	1	90
Al-Si12CuNiMg + 6% TiB_2 pisan-T5	221,4	176,7	2,25	108

Partikulen gehitzeak propietateen hobetze argia dakar muga elastikoaren kasuan ezik. Hobekuntza hau % 20 da trakzioarekiko erresistentzia maximoan eta gogortasunean eta harikortasuna bikoiztu egiten da. Muga elastikoaren beherakada behatutako partikulen pilaketa eta gatzaren hondarrekin zerikusia izan dezakeela pentsatzen dugu.

Ondorioak

TiB_2 -z indartutako aluminio aleazioaren analisiak argi utzi du materialak *in situ* bidez sortutako partikulak badituela. Partikula hauen banaketa ez da homogenea ordea. Pilaketa ugari agertzen dira ale mugetan aleazioaren beste fase ohikoekin nahasturik.

Lortutako propietateak indartu gabeko aleazioak dituenak baino hobeak dira gogortasuna, harikortasuna eta trakzioarekiko erresistentzia maximoren balioetan baina lortutako hobekuntza ez da aurreikusitakoa bezain handia. Alde batetik *in situ* partikulak sortzeko erabilitako F eta K gatzaren aztarnak ikusi dira aleazioaren mikroegituran. Bestalde partikulak pilaketak osatzen dituzte ia 100 μm ko tamainako multzo konplexuak eratuz. Propietateak areago hobetzeko partikulen banaketa hobetu behar dela ondorioztatzen da.

Erreferentziak

1. Rittner M., Metal Matrix composites in the 21st century: markets and opportunities. Norwalk, CT: BCC, Inc.; 2000.
2. Garcia de Cortazar M. et al., Chapter 9 of the book structural materials and processes in transportation. (2013). ISBN: 9783527649846.
3. Brinkman H.J., Duszcyk J., Katgerman L. Materials Science and Technology September-October 1998. Vol. 14 pp. 873-876.
4. Tongxiang F., Guang Y. and Di Z. Metallurgical and materials transactions, Jan. 2005; 36A, 1: academic research library.
5. Tjong S.C. and Ma Z.Y. Materials Science and Engineering, Nos. 3-4, 15 August 2000.

NUKLEO BISCOELASTIKODUN ETA MAGNETORREOLOGIKODUN SANDWICH ESTRUKTUREN ANALISI DINAMIKOA

L. Irazu^{1,a}, M. J. Elejabarrieta¹, M. M. Bou-Ali¹, Y. Garcés²

¹ *Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Saila, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate.*

² *Recubrimientos plásticos S.A., 31190 Astrain.*

^aleire.irazu@alumni.mondragon.edu

Gako-hitzak: sandwich, biskoelastizitatea, magnetorreologia, karakterizazioa dinamikoa.

Laburpena. Sistema mekanikoen bibrazio estrukturalak kontrolatzea beharrezkoa da hauen funtzionamendu egokia eta iraupena ziurtatzeko. Bibrazio estrukturalak kontrolatzeko metodologia ezberdinak daude, zeinak teknika aktibo, erdi-aktibo, moldagarri eta pasiboetan sailkatzen diren¹. Zehazki, material biskoelastikoak erabiltzen dituzten teknika pasiboak oso erabilerrazak eta kostu baxukoak dira aipaturiko beste teknikekin alderatuz²⁻⁵. Alabaina, hauen propietateak ezin dira denbora errealean aplikazioak exijitzen duen ezaugarrietara egokitu. Aitzitik, sandwich magnetorreologikoenak (SMR), bai⁶.

Lan honetan sandwich biskoelastiko eta magnetikoen portaera dinamikoa, nukleoaren konposizioaren eta aplikaturiko kanpo magnetikoaren baitan aztertu da. Karakterizazio dinamikoa erresonantziadun bibrazio bortxatuen teknika erabiliz burutu da, ASTM E 756-05⁷ norma eta Cortés eta Elejabarrietak⁸ proposaturiko aldaketak jarraituz. Ikerketa honetan aztertutako sandwich guztiak simetrikoak dira, azal metaliko berak baitituzte. Nukleo biskoelastikoaren kasuan bi aukera aztertu dira, partikula magnetikorik gabeak (ohiko sandwich-ak) eta burdinazko partikula esferikodunak (sandwich bizkorak). Emaitzek erakusten dute sandwich biskoelastiko magnetorreologikoenak (SBEMR) gai direla kanpo magnetiko bat aplikatuz beraien zurruntasuna eta moteltze-gaitasuna modu itzulgarri eta bat-batean eraldatzeko.

Sarrera

Sistema mekanikoen bibrazio estrukturalak kontrolatzeko metodologia ezberdinak daude, zeinak teknika aktibo, erdi-aktibo, moldagarri eta pasiboetan sailkatzen diren¹. Gaur egun, material biskoelastikoak erabiltzen dituzten teknika pasiboak dira erabilienak, kostu baxukoak eta oso erabilerrazak baitira beste teknikekin alderatuz²⁻⁵. Haatik, lan tenperatura tartea edo bibrazio iturriaren frekuentzia tartea aldakorrek direnean egokiagoa da moteltze teknika moldagarri edo erdi-aktiboak erabiltzea, material biskoelastikoen propietate dinamikoen diseinu aldetik finkaturik baitaude.

Yalcintas⁶ eta Zhouk⁹, beste batzuen artean, sandwich estruktura nukleo gisa elastomero magnetorreologikoen (EMR) erabiltzea proposatu zuten. EMR-k matrize polimeriko ez-magnetiko batean esekitako partikula magnetikoz osatzen dira eta hauen ebakidura modulu konplexua aplikaturiko kanpo magnetikoaren baitan dago. Hori dela eta, nukleo gisa EMR duten sandwich estruktura propietate dinamikoen modu itzulgarri eta berehalakoan eralda daitezke kanpo magnetiko bat aplikatuz, horrela aplikazioaren beharretara denbora errealean egokituz.

Lan honetan ohizko sandwich estruktura nukleo biskoelastikoari partikula magnetikoak gehitzearen abantailak aztertu dira, modu honetan sandwich bizkor bat lortuz. Horretarako, nukleo biskoelastikodun (SBE) eta nukelo biskoelastiko magnetorreologikodun (SBEMR) sandwich estruktura portaera dinamikoa, nukleoaren konposizioaren eta aplikaturiko kanpo magnetiko lokalaren baitan aztertu dira.

Karakterizazio esperimentalak

Sandwich estruktura karakterizazioa dinamikoa ASTM E 756-05⁷ normak azaldutako erresonantziadun bibrazio bortxatuen teknika eta Cortés eta Elejabarrietak⁸ proposaturiko aldaketak jarraituz burutu da 0-1 KHz frekuentzia tartean.

Jarraian, azterturiko sandwich probetak eta jarraituriko teknika esperimentalak aurkeztuko dira.

Probetak. Lan honetan azterturiko sandwich probetak Replasa S.A.-ak hornituak izan dira. Sandwich guztiak simetrikoak dira eta 1050 H18 aluminio aleaziozko bi habe oinarri berez eta hezean 80 μm -ko nukleo biskoelastiko edo biskoelastiko magnetorreologikoz osatuak daude. Nukleo biskoelastikoa poliesterrean oinarrituriko itsasgarri bat da eta nukleo biskoelastiko magnetorreologikoa osatzeko poliesterrean oinarrituriko itsasgarriari %12-ko bolumen portzentajea $1.25 \pm 0.55 \mu\text{m}$ diametroko burdinazko partikula esferikoak gehitu zaizkio. Sandwich mota bakoitzeko, SBE eta SBEMR, 3 probeta entseatu dira, bakoitza 150, 160 eta 170 mm-ko luzera askeekin.

1. Ir.-en entseaturiko sandwich estrukturen konfigurazioa ikus daiteke; non L luzera askea, b zabalera, H lodiera totala eta H_e habe oinarrien lodiera diren hurrenez hurren. 1. Taula-n, berriz, azterturiko sandwich probeten propietate fisiko eta geometrikoak agertzen dira; non ρ sandwich-aren dentsitatea den eta $\rho_{b,\text{lehor}}$ nukleoaren dentsitatea onte prozesuaren ostean den.



1. Ir. Sandwich konfigurazioa.

1. Taula. Sandwich probeten propietate fisiko eta geometrikoak.

Nomenklatura	b [mm]	H [mm]	H_e [mm]	ρ [g/cm ³]	$\rho_{b,\text{lehor}}^*$ [g/cm ³]
SBE	9.9 ± 0.002	1.146 ± 0.003	0.564 ± 0.002	2.675 ± 0.008	1.13
SBEMR	9.9 ± 0.002	1.162 ± 0.002	0.564 ± 0.002	2.676 ± 0.007	1.91

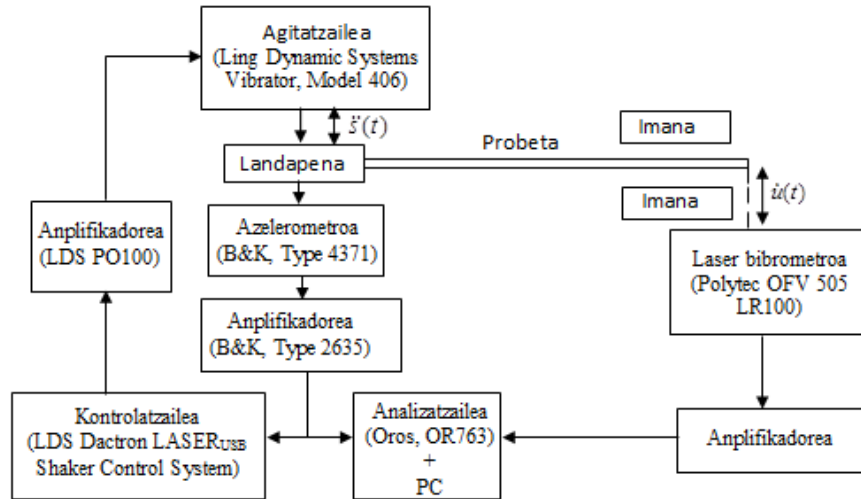
*Fabrikantearen datua

Teknika esperimentalak. Karakterizazio dinamikoa ASTM E 756-05⁷ norma eta Cortes eta Elejabarrietak⁸ proposaturiko aldatetarik jarraituz burutu da. 2. Ir.-n ikus daiteke landapen-aske konfigurazioan loturiko sandwich probeten transferentzia funtzioak lortzeko erabiliko konfigurazio esperimentalak. Kitzikapen sismikoa agitatzaile elektrodinamiko baten bitartez sortzen da eta 0-1 KHz frekuentzia tarteko soinu zuri batean datza. Oinarriaren azelerazioa, $\ddot{s}(t)$, azelerometro piezoelektriko baten bitartez neurtzen da eta probeten mutur askearen abiadura, $\dot{u}(t)$, berriz, laser bibrometro baten bitartez. Oinarriaren azelerazioaren magnitudea lazo itxian kontrolatzen da bibrazioa kontrolatzaile baten bitartez eta datuen bilketa eta seinaleen prozesaketa 4 kanaletako Oros analizatzailearen eta ordenagailuaren bitartez burutzen da. Kanpo magnetiko lokala neodimiozko $50 \times 50 \times 8 \text{ mm}^3$ -ko 2 imanen bitartez sortzen da, zeinak oinarri mugimenduarekiko perpendikularki eta mutur asketik 8 eta 58mm artean kokatzen diren. Entsegu guztiak tarte linealean burutu dira eta tenperatura $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan konstante mantendu da.

Entsegu esperimentalean lehenik probeta bakoitzaren transferentzia funtzioak 0-1 KHz artean 0.625 Hz-ko erresoluzioekin neurtzen dira. Gero, erresonantzia frekuentziak identifikatu eta transferentzia funtzio modalak 0.004 Hz-ko erresoluzioarekin lortzen dira. Ondoren, transferentzia funtzio modaletatik metatze modulua, $E(f)$, eta galtze faktorea, $\eta(f)$, ASTM E 756-05⁷ norma jarraituz kalkulatu dira. Azkenik, sandwich probeten modulu homogeen konplexua, $E^*(f)$, lor daiteke zeina

$$E^*(f) = E(f) * (1 + i\eta(f)) \quad (1)$$

moduan adierazten den.



2. Ir. Konfigurazio esperimentalak.

Emaitzak eta eztabaida

Atal honetan, nukleo biskoelastikodun (SBE) eta nukleo biskoelastiko magnetorreologikodun (SBEMR) sandwich probeten emaitza esperimentalak aurkeztuko dira eta material bizkor bat lortzearen, nukleo biskoelastikoari partikula magnetikoak gehitzearen efektua aztertuko da. Ondoren, SBEMR-en gain 270 mT-ko kanpo magnetiko lokal bat aplikatzeak, honen propietate dinamikoetan duen eragina aztertuko da. 2. Taula-n emaitzak guztiak ikus daitezke, zeinak 3 sandwich probeten batz-bestekoak diren.

2. Taula. Sandwich biskoelastikoen, sandwich biskoelastiko magnetorreologikoen eta 270 mT-ko kanpo magnetiko lokalpean sandwich biskoelastiko magnetorreologikoen propietate dinamikoaren batz besteko emaitzak.

Modu zk. - L [mm]	f_n [Hz]			$E(f)$ [Gpa]			$\eta(f)$		
	SBE	SBEMR	SBEMR 270 mT	SBE	SBEMR	SBEMR 270 mT	SBE	SBEMR	SBEMR 270 mT
1 - 170	31.8 ± 0.2	31.8 ± 0.1	30.8 ± 0.2	65.9 ± 0.8	64.0 ± 0.6	60.1 ± 0.7	0.0131 ± 0.0005	0.0143 ± 0.0038	0.0162 ± 0.004
1 - 160	36.0 ± 0.3	36.1 ± 0.1	35.2 ± 0.1	66.1 ± 1.0	65.0 ± 0.4	61.8 ± 0.4	0.0123 ± 0.0011	0.0122 ± 0.0039	0.0139 ± 0.0038
1 - 150	40.9 ± 0.3	40.9 ± 0.3	40.10 ± 0.3	66.0 ± 1.0	64.3 ± 1.1	61.9 ± 1.0	0.0123 ± 0.0015	0.0127 ± 0.0045	0.0144 ± 0.0059
2 - 170	220.8 ± 0.9	199.8 ± 2.2	199.7 ± 2.2	66.9 ± 0.6	64.5 ± 1.4	64.4 ± 1.4	0.0120 ± 0.0003	0.0182 ± 0.0071	0.0195 ± 0.0066
2 - 160	227.3 ± 1.2	227.0 ± 2.0	226.9 ± 2.0	67.3 ± 0.7	65.3 ± 1.2	65.3 ± 1.2	0.0108 ± 0.0005	-	-
2 - 150	258.1 ± 1.4	256.6 ± 1.0	256.5 ± 1.0	67.0 ± 0.7	64.5 ± 0.5	64.4 ± 0.5	0.0108 ± 0.0004	-	-
3 - 170	564.4 ± 3.0	563.0 ± 0.6	562.9 ± 6.1	67.4 ± 0.7	65.3 ± 1.4	65.3 ± 1.4	0.0100 ± 0.0005	0.0145 ± 0.0054	0.0130 ± 0.0019
3 - 160	638.6 ± 2.9	640.6 ± 5.0	-	67.7 ± 0.6	66.3 ± 1.1	66.2 ± 1.2	0.0140 ± 0.0014	0.0192 ± 0.0068	0.0185 ± 0.0062
3 - 150	725.1 ± 3.6	718.7 ± 3.7	718.7 ± 3.7	67.5 ± 0.7	64.5 ± 0.7	64.5 ± 0.7	0.0147 ± 0.0009	-	-

2. Taula-ko SBE eta SBEMR-aren emaitzak alderatuz, sandwich esturturen nukleoari partikula magnetikoak gehituz metatze moduluaren balioa, $E(f)$, aztertutako frekuentzia banda osoan

txikiagotu egiten dela ikus daiteke eta galtze faktorea, berriz, handiagotu. Hau, nukleo biskoelastikoari partikula magnetikoak gehituz, ontze prozesuaren ostean honen lodiera partikula magnetikoarik gehitu ez zaionarena baino handiagoa delako da. Honetaz gain, bi sandwich motetan, SBE eta SBEMR, bai metatze modulua eta bai galtze faktorea frekuentzian handituz doazela ikus daiteke, hauen portaera biskoelastikoa agerian jarritz.

SBEMR-aren transferentzia funtzioa modalak, kanpo magnetikoarik gabe eta 270 mT-ko kanpo magnetiko lokalpean alderatuz, mutur askean kokaturiko kanpo magnetiko lokalak lehenengo bibrazio moduan soilik duela eragina ikusi da. Zehazki, lehenengo erresonantzia frekuentzia ezkererantz mugitzen da, zeinak sandwich estrukturak zurruntasuna galtzen duela adierazten duen. 2. Taula-n ikus daitekeenez, kanpo magnetiko lokalpean SBEMR-aren lehenengo erresonantzia frekuentzian metatze modulua txikiagotu egiten da eta galtze faktorea, berriz, handiagotu. Honak agerian jartzen duen sandwich biskoelastiko magnetorreologikoen gaitasuna bibrazioak modu moldagarri batean moteltzeko kanpo magnetiko bat aplikatuz.

Ondorioak

Lan honetan sandwich magnetorreologikoen karakterizazio magneto-dinamikoa burutzeko ASTM E 756-05 norma⁷ eta Cortés eta Elejabarrietak⁸ proposaturiko aldatetetan oinarritzen den teknika esperimentalak aurkeztu da. Esperimentalki ikusi da ohizko sandwich-en nukleo biskoelastikoari partikula magnetikoak gehituz, sandwich-aren metatze modulua jaitsi eta galtze faktorea igo egiten dela 0-1 KHz artean. Honetaz gain, bai SBE eta bai SBEMR-k portaera biskoelastikoa dutela ikusi da, frekuentzia handitu heinean hauen metatze modulua eta galtze faktorea handituz baitoa.

Azkenik, SBEMR-ren gain kanpo magnetiko lokal bat aplikatuz honen propietate dinamikoa modu itzulgarri eta berehalakoan eraldatzen direla ohartu da. Zehazki, kanpo magnetiko lokalak sandwich habearen mutur askean kokatuz, lehenengo erresonantzia frekuentzian SBEMR-ren metatze modulua jaitsi egiten da eta galtze faktorea igo.

Eskertzak

Ikerketa hau ACTIMAT eta UE2013-09 proiektuek, Eusko Jaurlaritzako IT557-10 eta Espainiako gobernuko AVISUIN (DPI 2012-36366) ikerketa taldeen programek eta Replasa S.A.-k finantzatua izan da.

Erreferentziak

1. Tomlinson G.R., SD2000 State-of-the-Art Review: Damping, 2001.
2. Sun C.T., Lu Y.P. Vibration damping of structural elements. Prentice Hall. New Jersey: 1995.
3. Nashif A.D., Jones D.I.G., Henderson J.P. Vibration Damping. John Wiley & sons. New York: 1985.
4. Jones D.I.G. Handbook of Viscoelastic Vibration Damping. John Wiley & sons. Gran Bretaña: 2001.
5. Martinez-Agirre M., Elejabarrieta M.J., International Journal of Mechanical Sciences. 52:1225-1233, 2010.
6. Yalcintas M., Dai H., Smart Mater.Struct. 13:1-11, 2004.
7. ASTM E756-05. Standard Test for Measuring Vibration-Damping Properties, 2005.
8. Cortés, F., Elejabarrieta, M.J., Materials and Design. 28:2054-2062, 2007.
9. Zhou G.Y., Wang Q., Smart Mater.Struct. 15:59-74, 2006.

CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA ETA GAINAZALAREN FUNTZIONALIZAZIOA KONPOSITE NANOEGITURATUEN ERAKETARAKO

H. Etxeberria^{1,a}, A. Eceiza^{2,a}, G. Kortaberria^{1,c}

¹Materialak+Teknologia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^aharitz.echeverria@ehu.es, ^barantxa.eceiza@ehu.es, ^cgalder.cortaberria@ehu.es

Gako-hitzak: nanopartikulak, *brush* polimerikoak, blokezko kopolimeroak

Laburpena. Lan honetan merkaptoetanolez egonkorturiko CdSe *quantum dot* nanopartikulak sintetizatu dira ingurune urtsuan, desiragarri den tamaina lortzearen sintesi baldintzak optimizatuz. Nanoegituraturiko poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) blokezko kopolimero batetan modu egokian barreiatu ahal izateko, honen bloke batekiko afinitatea handitu zaie nanopartikulei beraien azalera poliestireno *brushak* haztaraziz, *grafting through* teknikaren bitartez. Pisuan 5 eta 10% nanopartikula dituzten nanokonpositeak prestatu dira, nanopartikulak poliestireno domeinuetan selektiboki kokatzen direla frogatuz, kopolimeroaren nanoegitura suntsitu gabe.

Sarrera

Quantum dot edo nanopartikula erdieroaleak, tamaina behar bezain txikia dutenean dira interegarriak, oinarriko egoerako propietate optiko zein elektronikoak efektu kuantiko mekaniko baten ondorioz aldatzen bait dira. Aldaketa hauen oinarria, *quantum confinement* bezala ezagutzen dena, argiaren absortzioa dela eta sortzen diren karga eroaleek dimentsioen mugak sentitzen dituztenean ematen da¹. Efektu hau, nanopartikulen tamaina exzitoiaren Bohr erradioa baino txikiagoa denean gertatzen da. Propietate elektroniko eta optikoak kontrolatu ahal izateko, nanopartikulen tamaina kontrolatu beharra dago beraz.

Blokezko kopolimeroak bestalde, autoegituratzeko (*self assembling*) duten gaitasunagatik izan dira oso erabiliak^{2,3}. Horrela, mota askotako egitura nano-ordenatuak eman ditzakete, hala nola, esferak, zilindroak, lamelak eta abar. Propietate hau, kopolimeroa osatzen duten kateen arteko bateraezintasun termodinamikoaren ondorio da, zeinek fase bereizketa ekartzen duen. Hala ere, kateak lotura kobalenteen bitartez lotuak daudenez, fase banaketa ez da eskala makroskopikoan ematen, nanometrikoan baizik. Lor daitezken nanoegitura ezberdinak zenbait faktoreren arabera dira, hala nola, egitura kimikoa, konposizioa edo blokeen arteko erlazioa, erabilitako disolbatzailea edo tenperatura⁴. Lorturiko egitura hauek matrize bezala joka dezakete geometria eta baterakortasun kimiko egokia duten nanokarga ezberdinentzat. Egitura hauen bitartez gidaturiko nanokonpositeek aukera berriak irekitzen dituzte materialen propietate fisikoen nabarmentze maximoa lortzeko, nanokargak maila luzean egituratzeko, eta abar, aplikazio berrien leihoa ireki dezaketelarik. Horretarako ezinbestekoa da nanokarga edo nanopartikulen barreiatze egokia lortzea matrizean zehar. Helburu hori lortzeko dauden bideen artean, nanopartikulen gainazala kimikoki eraldatzea da erabilienetariko bat. Horrela, kopolimeroaren blokeetariko bat osatzen duten polimeroaren *brushak* haztarazi daitezke nanopartikulen azalera, *grafting from*, *grafting through* edo *grafting to* tekniken bitartez⁵, nanopartikula eta kopolimeroaren arteko afinitatea handituz. Hau dela eta, nanopartikulak kopolimeroa egituratzen denean aukeraturiko blokeetan barreiatuko dira, modu selektiboan.

Lan honetan, CdSe nanopartikulak sintetizatu dira, ondoren bere azalera poliestireno (PS) *brushak* haztarazi direlarik (PS-CdSe). Ondoren, nanopartikula hauek nanoegituraturiko poli(estireno-*b*-butadieno-estireno) (SBS) kopolimero baten PS domeinu nanometrikoetan barreiatu dira.

Arlo esperimentalak

Materialak. 2-Merkaptoetanola, kadmio sulfato hidratatua ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), selenio metal hautsa, sodio sulfitoa (Na_2SO_3) eta N,N-dimetilformamida Panreac etxeak hornituak izan dira. Estireno monomeroa, 2,2'-azobisisobutironitriloa eta metakriloxipropiltrimetoxi silanoa (MPS) Aldrich etxeak hornituak izan dira, inongo purifikaziorik gabe erabili direlarik. SBS kopolimeroa (Dynasol C540), 40% poliestirenoa duena, Repsol-YPF etxeak komertzializatua, erabili da matrize bezala (M_n 30,000 eta 40,000 g/mol poliestireno eta polibutadienoarentzat, hurrenez hurren).

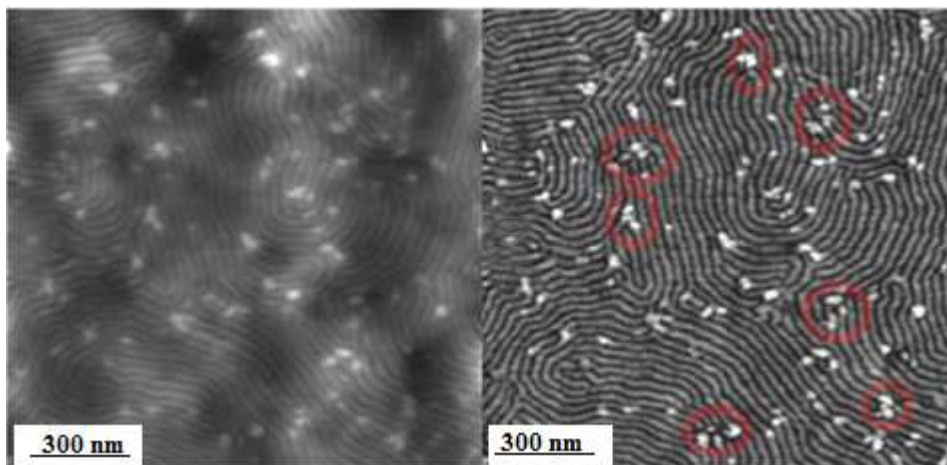
CdSe eta PS-CdSe nanopartikulen sintesia. Nanopartikulen sintesia aurreko lan batetan optimizatu zen⁶, tamaina 10 nm baino txikiagoa izan zedin baldintza honenak aukeraturik, hots, pH 9 eta 2:1 Cd:Se erlazioa. Se metal hautsa Na_2SO_3 disoluzio batean disolbatzen, Se iturri bezala Na_2SeSO_3 lortzeko. Aldi berean, CdSO_4 eta merkaptoetanol disoluzio bat prestatzen da uretan, pH egokira doituz. Honi lehenengo disoluzioa gehitzen zaio, nitrogenoz aseturiko ingurunean, erreakzioa 90 °C-tan ordubetez mantentzen delarik. Nanopartikulak metanolez auspeatu eta garbitzen dira. Ondoren, PS-CdSe nanopartikulak lortzeko, lehenik MPS silanoarekin eraldatzen dira merkaptoetanolaren azalerako OH taldeen bitartez, azalera lotura bikoitzak lortuz. Estirenoaren polimerizazioa aurrera eramaten da ondoren, silanoz eraldaturiko partikulak inguruan daudelarik. UV-vis eta XRD bitartez frogatu da nanopartikulen tamaina ez dela eraldatze erreakzioekin aldatu⁶.

SBS/PS-CdSe nanokonpositeen prestaketa. Indar atomikoen mikroskopiaz (AFM) aztertzekeo laginak SBS/PS-CdSe nahasteak toluenotan disolbatuz lortu dira, nanopartikulen kantitateak 5 eta 10% izan direlarik. Disoluzio hauek beirazko substratoetan ezarri dira, ondoren hutsunezko labean 24 orduz berregosi direlarik 102 °C-tan. Aurrez eginiko ikerketa erreologiko eta morfologikoen bitartez⁷ berregosketa baldintzak lortu ziren, kopolimeroak nanoegitura lamelarra izan zezan.

Karakterizazioa. PS kateen pisu molekularra neurtzeko gel iragazkorreko kromatografia (GPC) erabili da, Perkin Elmer etxeke kromatografoaz baliatuz, zeinek punpa bitar bat eta errefrakzio indize detektorea dituen. THF erabili da fase mugikor bezala, banaketa Phenomenex zutabeak erabiliz egin delarik, 1 mL/Min-tako eluzio abiadurarekin. Zutabeak PS estandarrekin kalibratuak izan dira neurketak egin aurretik. AFM irudiak *tapping* moduan lortuak izan dira, altuera edo topografia eta fase diferentzia irudiak batera lortuz. Irudiak 75 kHz-tako maiztasun erresonantzia duen fosforoz dopaturiko punta/kantileberdun Nanoscope IIIa Multimode (Digital Instruments) mikroskopioaren bitartez lortu dira, giro tenperaturan lan eginez. Ekorketak 0.7 eta 1.2 Hz/s tartean egin dira, lerroko 512 ekorketa eginez, puntaren erradioa 10 nm baino txikiagoa izanik. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM) ere erabili da PS-CdSe nanopartikulak aztertzekeo, Tecnai etxeke G2 20 Twin FEI mikroskopioarekin, zeinek 200 keV-tako boltaia duen.

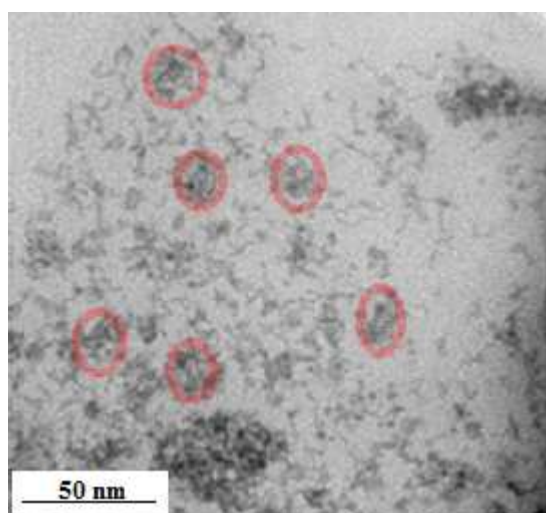
Emaitzak eta eztabaida

CdSe nanopartikulen lorpena gure taldearen aurreko lan batetan argitaratua izan zen⁶, beraien tamaina 6 eta 8 nm bitartean dagoelarik. Tamaina hau silanoarekin edo PS brushekin eraldatzean aldatzen ez dela ere frogatu zen⁷. Horretaz gain, eraldaturiko nanopartikula hauek haserako propietate optiko zein elektrikoak mantentzen zituztela ikusi zen^{7,8}. Azalera haztarazi diren kateen pisu molekularra 9,000 eta 15,000 g/mol-etakoa da, 3 eta 5 orduz polimerizatu ondoren. 3 orduz polimerizaturikoak ez zuten toluenotan suspentsio egonkor bat ematen, 5 orduz polimerizaturikoak erabili dira nanokonpositeak prestatzeko. Gainera, hauetan pisu molekularra SBS kopolimeroan PS-ak duena baino txikiagoa denez, bustikortasun hobea lortzea espero daiteke. Aurreko lanek erakusten dute⁹, 20,000 g/mol-etako brushak dituzten nanopartikulak ongi barreiatzen direla kopolimeroan. 1. Irudiak 5% PS-CdSe duen nanokonpositearen AFM irudia erakusten du.



1. Irudia. 5% PS-CdSe/SBS nanokonpositearen AFM irudia (ezkerra/eskubia: altuera/fasea)

Irudian ikus daitekeen moduan, nanopartikulak gehitzeak ez du SBS kopolimeroaren morfologia lamelarra aldatzen. Puntu zuri disdiratsuak nanopartikulei dagozkie eta PS fasean kokaturik daudela ikus daiteke, beraien arteko afinitatea handitu delako alegia. PS-CdSe nanopartikulen tamaina 6-8 nm bitartean dagoela kontutan izanik⁷, argi dago puntu disdiratsuak, batez ere irudian gorritz borobilduak daudenak, ez dagozkiela partikula sinple edo bakunei, PS-CdSe nanopartikulen tamaina handiagoa bait da, 2. Irudiko TEM irudian ikus daitekeen moduan. Borobilduak ikus daitezke nanopartikula eta PS katez eraturiko taldeak.

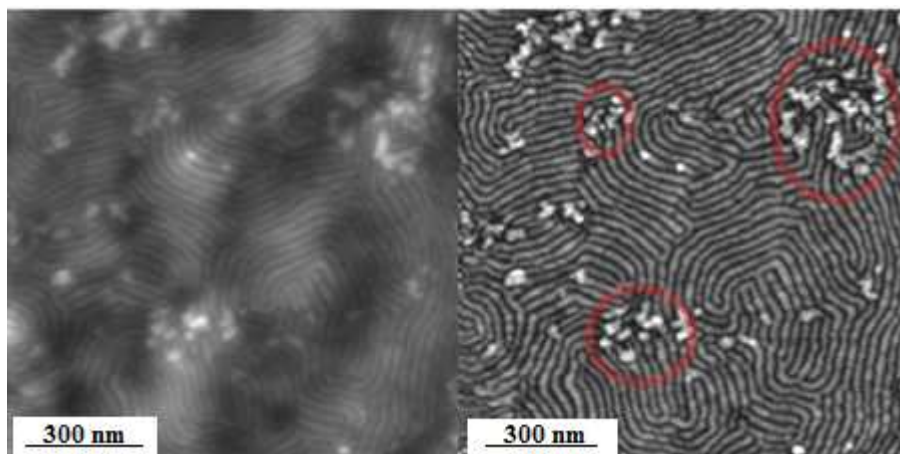


2. Irudia. PS-CdSe nanopartikulen TEM irudia

Grafting through teknikan, polimerizazioa silanoz eraldaturiko nanopartikulak inguruan zeudela egin zen. Horrela, nanopartikulak poliestireno kate berean edo ezberdinetan egon daitezke. Sare baten antzera, poliestireno geruza batetan partikula bat baino gehiago egon daitezkeela esan nahi luke honek. CdSe partikula bakoitzak lotura bikoitz bat baino gehiago izatean gainazalean, puntu ugaritik lotu daitezke poliestirenora, horrela sare moduko bat eratuz. Sare edo talde hauek PS fasean kokatzen dira hala ere, kopolimeroaren nanoegitura suntsitu gabe.

3. Irudiak 10% PS-CdSe dituen nanokonpositearen AFM irudia azaltzen du. Kopolimeroaren egitura lamelarra mantendu egiten da, nanopartikulak soilik PS fasean kokatzen direlarik. Puntu disdiratsuen kopurua handitu egin da. Ikus daitekeen moduan, nanopartikulak aglomeratzen hasi dira PS lamelatan (irudian gorritz borobildurik azaltzen dira), baina hauek suntsitzera iritsi gabe. PS lamelatan daudenez, barreiatze ona lortu dela esan daiteke. Esan beharra dago, bestalde,

nanokonpositeetan nanopartikulek azaltzen zituzten propietate elektriko eta optikoak mantendu egin direla^{7,8}, nahiz eta SBS kopolimeroan barreiatuak egon.



3. Irudia. 10% PS-CdSe/SBS nanokonpositearen AFM irudia (ezkerra/eskubia: altuera/fasea)

Ondorioak

CdSe nanopartikulak ingurune urtsuan sintetizatu dira, tamaina egokia lortzeko parametroak optimizatu. Tamaina hau 10 nm baino txikiagoa da kasu guztietan, Bohr-en eszitoiarena baino txikiagoa, interesgarria beraz konfinamendu kuantikoa emateko. Ondoren, pisu molekular ezberdineko PS kateak haztarazi dira nanopartikulen azalera *grafting through* teknikaren bitartez. Pisu molekular egokiena dutenak aukeratu dira SBS kopolimeroarekin nanokonpositeak lortzeko. Konposite nanoegituratuak lortu dira SBS kopolimeroan nanopartikulak barreiatuz. Nanopartikula hauek PS domeinu nanometrikoetan kokatzen dira, kopolimeroaren nanoegitura lamelarra hautsi gabe eta banaketa mikrofasikoak ekidinez.

Erreferentziak

1. Weller H., *Angew. Chem. Inter. Ed.* 32:41-53, 1993
2. Hylmyer M.A., Bates F.S., Almdal K., Mortensen A.J., Ryan A.J., *Science* 271:976-981, 1996
3. Fredrikson G.H., Bates F.S., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 26:501-550, 1996
4. Lodge T.P., *Macrom. Chem. Phys.* 204:265-273, 2003
5. Nuss S., Bottcher H., Wurm H., Hallensleben M.L., *Angew. Chem. Inter. Ed.* 40:4016-4023, 2001
6. Etxeberria H., Kortaberria G., Zalakain I., Larrañaga A., Mondragon I., *Colloid Polym. Sci.* 47:7167-7174, 2012
7. Etxeberria H., Zalakain I., Mondragon I., Eceiza A., Kortaberria G. *Colloid Polym. Sci.* 291:1881-1886
8. Etxeberria H., Tercjak A., Mondragon I., Eceiza A., Kortaberria G. *Colloid Polym. Sci.* 292:229-234, 2014
9. Etxeberria H., Zalakain I., Fernandez R., Kortaberria G., Mondragon I., *Colloid Polym. Sci.* 291:633-640, 2013

PS-*b*-PCL BLOKEZKO KOPOLIMEROAN ETA Fe₂O₃ NANOPARTIKULETAN OINARRITURIKO NANOKONPOSITEEN PRESTAKETA ETA KARAKTERIZAZIOA

I. Barandiaran^a, A. Cappelletti^b, M. Strumia^b, G. Kortaberria^a

^aMaterialak+Teknologia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^bZientzia Kimikoen Fakultatea, Córdoba-ko Unibertsitatea, Haya de la Torre Esq. Medina Allende 5000, Córdoba, Argentina

irati.barandiaran@ehu.es

Gako-hitzak: blokezko kopolimeroa, nanopartikula, indar atomikoen mikroskopia

Laburpena. Lan honen helburua Fe₂O₃ nanopartikulak PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroan ongi barreiatzea izan da. Helburu honetara iristeko nanopartikulen gainazala eraldatua izan da, PMMA-*b*-PCL blokezko kopolimeroa txertatuz *grafting to* metodoaren bitartez, horretarako aurrez gainazala silano batekin egokitu delarik. Gainazalaren eraldapena espektroskopia infragorri eta analisi termograbitmetriko bidez aztertu da. Behin eraldapena burututa nanopartikuak blokezko kopolimeroan barreiatu dira. Indar atomikoen mikroskopia (AFM) bidez ikusi den moduan kopolimeroaren nanoegituraketa lamelarrak ez du aldaketarik jasan, nanopartikulen eraldapenak berauen barreiatzea hobetu duelarik, egokitu gabeko nanopartikulekin alderatuz. Nahiz eta nanopartikulen gainazalak eraldatzerakoan PMMA-*b*-PCLz inguraturiko agregatu txikiak eratu, kopolimeroaren morfologia ez da suntsitu edo aldatu. Eraldatutako nanopartikulak batez ere bi blokeen arteko interfasean kokatu dira.

Sarrera

Blokezko kopolimeroen auto-egituratze ahalmenak nanoegitura desberdinak sortzea ahalbidetzen du, hauek osatzen dituzten blokeen, pisu molekular, konposizio eta prozesatze moduaren arabera. Kopolimeroek auto-egituratzeko duten ahalmenari esker mota ezberdinetako aplikazioetan erabiliak izan daitezke: medikuntza¹, surfaktanteen kimika², mikrokapsulak³, nano-hariak⁴, etab. Era berean, nanopartikula inorganikoak gehitzeak nanokonpositeei propietate bereziak ematen dizkie, hala nola, propietate optiko, elektroniko edota magnetikoak⁵⁻⁷.

Nanopartikula magnetikoei dagokienez hauek arreta berezia jaso dute beraien propietate magnetikoei esker izan ditzaketen aplikazio desberdinengatik, besteak beste, ferro-jariakinak, erresonantzia magnetiko bidezko irudikatzea, biomedikuntza edo sendagaien zabaltzea⁸⁻¹¹.

Hala ere, nanopartikulen barreiatzean zailtasun ugari ageri dira, hauek agregatuak eratzeko tendentzia baitute. Arazo hau ekiditeko bide desberdinak erabili ohi dira, adibidez nanopartikuei gainazalean polimero *brush*-ak gehitzea. Polimero *brush*-ak gehitzeko hiru metodo nagusi erabiltzen dira, *grafting to*¹², *grafting from*⁸ eta *grafting through*¹³ bezala ezagutzen direnak. Lehenengoan amaieran funtzionalizazio talde bat duen polimero kateak nanopartikulari gainazalean txertatzen zaizkio; bigarrenean polimeroa nanopartikularen gainazalean ezartzen den hastarazle batetik polimerizatzen da; eta azkenekoan, nanopartikulei atxikitzen zaien molekula talde polimerizagarri bat du, polimeroa honen baitan hazten delarik.

Lan honetan Fe₂O₃ nanopartikulei PMMA-*b*-PCL blokezko kopolimeroa txertatu zaie *grafting to* metodoa erabiliz, ondoren nanopartikula hauek PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroan barreiatzeko.

Esperimentazioa

Materialak. Lan honetan erabilitako materialak hurrengoak izan dira: 9 nm-tako tamainu nominala eta 1,08 polisakabanatze indizea duten Fe₂O₃ nanopartikulak, 3-

aminopropiltriatoxisilanoa, poli(metil metakrilato-*b*- ϵ -kaprolaktona) blokezko kopolimeroa, amaieran *Cl* talde bat eta 21500 g/mol-eko pisu molekularra duena ($f_{PMMA}= 0,7$ eta $f_{PCL}= 0,3$), eta poli(estireno-*b*- ϵ -kaprolaktona) blokezko kopolimeroa, bloke bakoitzaren pisu molekularra 27000 eta 10000 g/mol izanik, hurrenez hurren. Disolbatzaile gisa toluenoa eta tetrahidrofuranoa erabili dira.

Nanopartikulen eraldaketa. Nanopartikulen eraldaketa bi urratsetan burutu da, lehenik silanizazioa, eta ondoren PMMA-*b*-PCL kopolimeroa *grafting to* metodoaz atxikitzea.

Silanizazio prozesua. Fe₂O₃ nanopartikulak 3-aminopropiltriatoxisilanoz (APTS) eraldatu dira lehenik. Erreakzio hau nanopartikulen gainazaleko OH taldeek APTS-ren Si atomoei egiten dieten eraso nukleofilikoan oinarritzen da. Tolueno anhidridoan, APTS eta nanopartikulak sonikazio bidez nahasi dira, atmosfera geldoan, 3 orduz giro tenperaturan. Jarraian nanopartikulak THF bidez garbitu dira, eta hutsunean lehortu 40 °C-tan bi egunez. Erreakzioa optimizatzeko OH/APTS erlazio desberdinak aztertu dira, TGA bitartez erlazio egokiena 1:3 dela ikusiz.

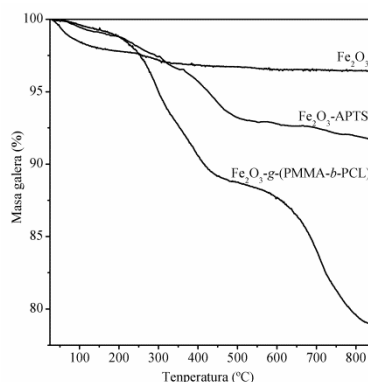
Grafting to prozesua. Blokezko kopolimeroa *grafting to* metodoaz gehitu da aurrez egokitutako nanopartikulen azalerara. Amaieran *Cl*- taldea duen PMMA-*b*-PCL kopolimeroa eta silanizaturiko nanopartikulak lotura kobalentez elkartu dira, horretarako amino taldeen alkilazio erreakzioa eman delarik. Kopolimeroaren txertatze erreakzioa silanizaturiko nanopartikulak eta kopolimeroa tolueno anhidridotan nahasiz egin da, giro tenperaturan, 6 orduz errefluxuan. Jarraian nanopartikulak THF disolbatzailearekin garbitu dira, eta hutsunean lehortu bi egunez. Kopolimero/APTS portzentaje desberdinak aztertu dira, TGA bitartez 15 % dela egokiena frogatuz.

PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanokonpositeen prestaketa. Fe₂O₃-*g*-(PMMA-*b*-PCL) nanopartikulak toluenotan barreiatu dira sonikazio bidez, jarraian PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroa dispersioari gehitu zaio, ondoren filmak *spin coating* teknikaz prestatu direlarik. Lorturiko filmak 120 °Ctan mantendu dira hutsunean. Pisuan 2 eta 5 % nanopartikula dituzten nanokonpositeak aztertu dira.

Karakterizazio teknikak. Lan honetan erabilitako karakterizazio teknikak hurrengoak izan dira: BET isotermak, espektroskopia infragorria (FTIR), analisi termograbitmetrikoa (TGA) eta indar atomikoen mikroskopia (AFM).

Emaitzak eta eztabaida

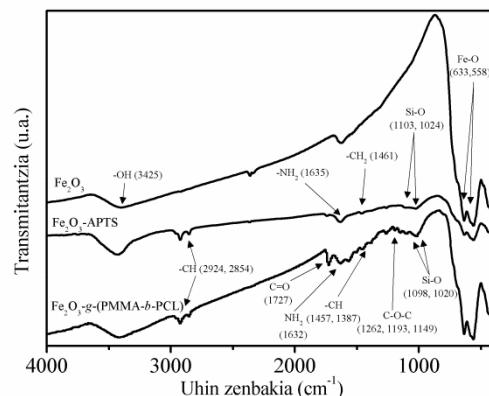
Fe₂O₃ nanopartikulen karakterizazioa. BET bidez nanopartikulen gainazalaren azalera 102 m²/g-takoa dela neurtu da. Hidroxilo dentsitatea TGA bidez (1. Ir.) kalkulatu da, 5,5 OH/m²-tako balioa lortuz. FTIR espektroan (2. Ir.) ikus daiteken moduan 3400 cm⁻¹ uhin zenbakiaren inguruan O-H taldeekin erlazionatua dagoen banda ikus daiteke, aldiz, 633 eta 558 cm⁻¹-etan dauden bandek Fe-O loturak adierazten dituztelarik.



1. Irudia. Eraldatu gabeko, silanoz eta PMMA-*b*-PCL-*z* eraldaturiko Fe₂O₃ nanopartikulen termogramak.

Fe₂O₃ nanopartikulen silanizazioa. FTIR analisi bidez (2. Ir.) nanopartikulen silanizazioa baieztatu da, izan ere, FTIR espektroan nanopartikulen nahiz silanoaren banda karakteristikoak ikus daitezke. Silanizazio dentsitatea 1,9 molekula/nm²-takoa dela ikusi da TGA bitartez (1. Ir.). Hidroxilo dentsitatearekin alderatuz, silanizazio prozesuaren errendimendua 35%-koa izan dela

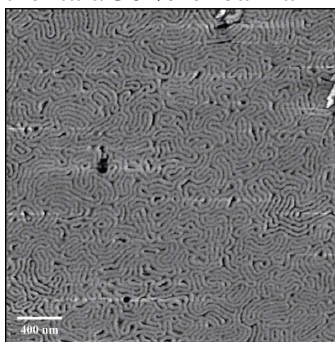
aurkitu da. Emaitza hau 1:3 OH/APTS erlazio molarra erabiliz lortu da, erlazio honek eman baititu silano dentsitate eta errendimendurik altuenak.



2. Irudia. Eraldatu gabeko, silanoz eta PMMA-*b*-PCL-z eraldaturiko Fe₂O₃ nanopartikulen FTIR espektroak

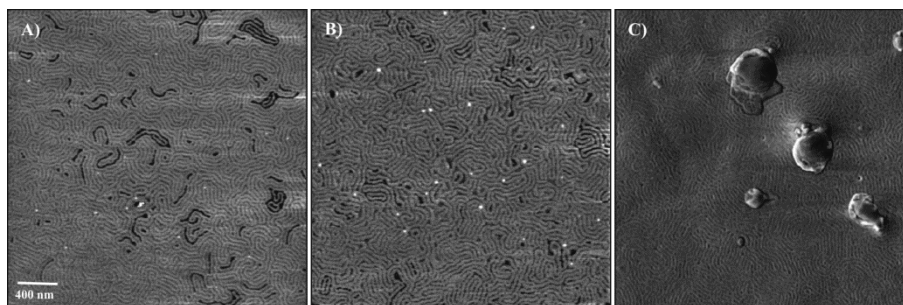
PMMA-*b*-PCL kopolimeroaren txertatzea. *Grafting to* metodoaz nanopartikulen gainazalari PMMA-*b*-PCL kopolimeroa txertatu zaiola baieztatzeko TGA eta FTIR analisiak erabili dira. FTIR analisi bidez nanopartikulen gainazalean kopolimeroa txertatua izan dela baieztatu da, izan ere, kopolimeroari dagozkion bandak agertu dira, besteak beste, karbonilo taldeari edota COC loturari dagozkionak (2. Ir.). TGA bidez (1. Ir.) txertatutako kopolimero dentsitatea, 0,04 kate/nm²-takoa dela kalkulatu da, erabilitako erlazio molarra 15% kopolimero/APTS izan delarik. Erlazio honekin lortu da kopolimero dentsitate altuena.

PS-*b*-PCL/Fe₂O₃-g-(PMMA-*b*-PCL) nanokonpositeen karakterizazioa. 3. Irudian ikus daitekeen moduan PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroa 120 °C-tan hutsunean 72 orduz mantendutakoan morfologia lamelarra lortu da. Aipatzekoa da PCL blokea polimero erdi-kristalinoa izan arren ez dela ia kristalik eratu, bloke honen portzentaia 30 %-ekoa izanik kristaltze maila oso txikia baitu.



3. Irudia. PS-*b*-PCL kopolimeroaren AFM fase irudia (3 x 3 μm)

4. Irudian PS-*b*-PCL blokezko kopolimeroari pisuan 2 % (A) eta 5 % (B) Fe₂O₃-g-(PMMA-*b*-PCL) nanopartikula gehitzean lorturiko morfologiak agertzen dira, 120 °C-tan 72 orduz mantendu ondoren. Bi kasuetan kopolimeroaren nanoegituratze lamelarra mantentzen da. Nanopartikulak irudian ageri diren puntu argiak dira, espero den bezala, nanopartikulen kontzentrazioa handitzean puntu argi gehiago agertzen direlarik. Puntu hauen tamainari erreparatuz ondoriozta daiteke nanopartikulek agregatu txikiak eratzten dituztela, baina hala ere, ongi barreiatu direla kopolimeroan zehar. Fe₂O₃ nanopartikulak eraldatzeak nanopartikulen barreiatze egokia ahalbidetu du, hauek bi domeinuen interfasean kokatzen direlarik. 4C Irudian ikus daitekeen bezala, eraldatu gabeko nanopartikulak erabili direnean, hauek ez dira kopolimeroan zehar ongi barreiatu, agregatu handiak eratu dituztelarik.



4. Irudia. AFM fase irudiak (3 x 3 μm): A) 2% Fe_2O_3 -g-(PMMA-*b*-PCL), B) 5 % Fe_2O_3 -g-(PMMA-*b*-PCL) eta C) eraldatu gabeko 5 % Fe_2O_3 nanopartikula dituzten nanokonpositeentzat.

Ondorioak

Fe_2O_3 nanopartikulak modu egokian eraldatu dira, FTIR eta TGA bidez frogatu den bezala. Badirudi eraldapenak PS-*b*-PCL kopolimeroarekiko bateragarritasuna hobetu duela, izan ere, nanopartikulen barreiatzea kopolimeroan barrena egokia izan da, kopolimeroaren nanoegitura aldatzen ez delarik. Nanopartikulak, batez ere, bi blokeen arteko interfasean kokatu dira. Eraldapenean zehar nanopartikulek kopolimeroz inguraturiko agregatu txikiak eratu dituzte TEM bitartez ikusi den bezala (irudi hauek ez dira hemen erakusten). Agregatu txiki hauek izan dira, eta ez nanopartikula bakunak, kopolimeroan zehar barreiatu direnak. Hala ere, agregatu hauek ez dira nanoegitura sunsitzeko bezain handiak.

Eskertzak.

Eskerrak eman Eusko Jaurlaritzari (Ikerketa Talde Kontsolidatuak, IT-365-07, Saiotek 2013 NANOSOL, S-PE13UN032) eta Espainiar Ekonomia eta Lehiakortasun Ministeritzari (MAT 2012-31675) emandako proiektuengatik. Bestalde, I.B.-k eskerrak eman nahi dizkio Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) doktoratu aurreko diru-laguntzagatik (Ikertzaileak Prestatzeko Laguntzak 2011 (PIF/UPV/11/030)).

Erreferentziak

1. Stasiaka J., Nair S., Moggridge G.D., *Bio-Medical Materials and Engineering* 24:563-569, 2014.
2. Endres T., Zheng M., Kılıç A., Turowska A., Beck-Broichsitter M., Renz H., Merkel O.M., Kissel T., *Molecular Pharmaceutics* 11:1273-1281, 2014.
3. Shim J.W., Kim S.-H., Jeon S.-J., Yang S.-M., Yi G.-R., *Chem. Mater.* 22:5593-5600, 2010.
4. García I., Tercjak A., Gutierrez J., Rueda L., Mondragon I., *J. Phys. Chem.* 112:14343-14347, 2008.
5. Lopes W.A., Jaeger H.M., *Nature* 414:735-738, 2001.
6. Cheng J.Y., Ross C.A., Chan V.Z.-H., Thomas E.L., Lammertink R.G.H., Vancso G.J., *Adv. Mater.* 13:1174-1178, 2001.
7. Ouk Kim S., Solak H.H., Stoykovich M.P., Ferrier N.J., de Pablo J.J., Nealey P.F., *Nature* 424:411-414, 2003.
8. García I., Zafeiropoulos N.E., Janke A., Tercjak A., Eceiza A., Stamm M., Mondragon I., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 45:925-932, 2007.
9. Kondo A., Fukuda H., *Colloids Surf A* 155:435-438, 1999.
10. Hsiao J., Taic M., Leed Y., Yanga C., Wangd H., Liua H., Fange J., Chenf S.J., *Magn Magn Mater* 304:e4-e6, 2006.
11. Shen H., Long D., Zhu L., Li X., Dong Y., Jia N., Zhou H., Xin X., Sun Y., *Biophys Chem* 122:1-4, 2006.
13. Minko S., Patil S., Datsyuk V., Simon F., Eichhorn K., Motornov M., Usov D., Tokarev I., Stamm M., *Langmuir* 18:289-296, 2002.
14. Trabelsi S., Janke A., Häßler R., Zafeiropoulos N.E., Stamm M., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Gerard J.-F., Sanchez C. *Macromolecules* 35:4960-4967, 2002.

UV ABSORTZIO PROPIETATEAK DITUZTEN ESTALDURA GARDENAK SORTZEKO AKRILATO/CeO₂ NANOKONPOSATU UR-DISPERSIOEN SINTESIA

M. Paulis^a, J. R. Leiza^b, M. Aguirre^c

POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Zientzien Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea, 20018 Donostia, Gipuzkoa.

^amaria.paulis@ehu.es, ^bjrleiza@ehu.es, ^cmiren.aguirre@ehu.es

Gako-hitzak: estaldura hibridoak, latexa, nanokonposatuak, CeO₂, UV absorzioa.

Laburpena. Monomero akrilikoak eta CeO₂ nanopartikulak erabiliaz UV izpiak absorbatzeko gaitasuna dituzten estaldura gardenak sintetizatu dira lan honetan miniemulsio polimerizazio erdi-jarraitu bat erabiliaz. Nanozerio kantitate (% 0-1 CeO₂) eta solido eduki desberdineko (% 40-50) latex hibridoak (estaldurak) sintetizatu dira. CeO₂ nanopartikulen enkapsulazioa frogatu da 2D-TEM konbentzionala eta 3D-TEM mikroskopia teknikak erabiliaz. Film gardenak osatzeko gai dira sintetizatutako latexak nanozerioen distribuzio homogeenari esker. UV absorzioa CeO₂ kantitatearekin hobetzen dela frogatu da.

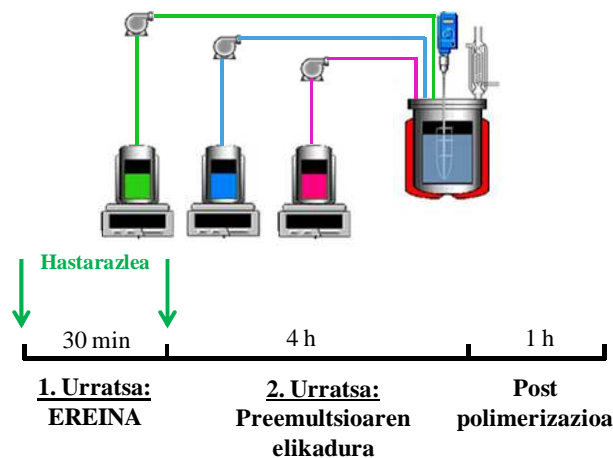
Sarrera

Egurra eraikuntzan asko erabiltzen den materiala izan arren, denboraren poderioz erraz galtzen ditu propietateak, gainazala pitzatu eta kolorea galtzeko joera izaten baitu. Eragile meteorologikoen (euriak, haizeak eta eguzkiko irradiazioak) egurra zartatzen dute, eragile guztien gaineratik eguzkiko UV-Vis izpiek dutelarik eragin handiena¹. Egurraren propietateetan galera hori saihesteko, UV-Vis izpiak absorbatzeko gaitasuna duten estaldura polimerikoak erabiltzen dira maiz. Nahiz eta estaldura polimerikoetan konposatu nagusia polimero-latexa den, formulazioan konposatu desberdinak aurki daitezke. Adibidez, UV absorzio propietateak dituzten konposatuak. Alde batetik, oso eraginkorrak diren konposatu organikoak gehitu daitezke, baina atmosferara emititu ditzaketen konposatu organiko hegazkorrengatik (VOC) baztertuak izaten dira askotan. Bestetik, metal oxido nanopartikulak (TiO₂, Fe₄O₃ edo ZnO) daude eta hauek kutsagarritasun baxuagoa dute. Gainera, literaturan hainbat lan aurkitu daitezke konposatu organikoak bezain eraginkorrak direla baieztatzen dutenak^{2,3}.

Lan honetarako, CeO₂ nanopartikulak hautatu ziren UV absorzio gaitasun handia dutelako⁴ eta beste metal oxido batzuek (TiO₂, ZnO) baino aktibitate fotokatalitiko baxuagoa dutelako⁵. Helburu nagusia, CeO₂ nanopartikulak matrize polimeriko batean txertatzea zen. Estaldura ur fasean dispersaturiko polimero partikulaz osatua dagoenez, nanopartikulak polimero partikuletan enkapsulatzea bilatu genuen, enkapsulazio morfologiak hainbat abantaila eskaintzen baititu, nanopartikulen dispersio homogenea eta film eraketaren zehar agregazioa ekiditea hain zuzen ere⁶. Enkapsulazio morfologia lortzeko, miniemulsio polimerizazio prozesua hautatu zen, oso teknika erabilia baita arlo honetan^{7,8}. Miniemulsio polimerizazioaren bitartez, hasierako monomero tantetako morfologia mantendu daiteke, tanta hauek nanoerreaktore indibidual bezala jokatzen baitute sistema idealetan. Horrez gain, estaldura polimerikoetan, solido eduki (SE) altua izatea bilatzen da, ur gutxiago edukitzeak film eraketaren denbora murrizten baitu⁹. Aipatutako guztia lortzeko bi etapatako polimerizazio prozesua diseinatu zen erreaktore erdi-jarraitu batean. Lehenengo urratsean miniemulsio bidez erein hibrido bat sortu zen, CeO₂ nanopartikula guztiak dituen, eta bigarren urratsean erein hau hazi zen, solido eduki altuko latex hibrido bat lortuz^{10,11}.

Zati esperimentalak

Polimerizazioa bi etapa nagusitan burutu zen. 1. Irudian polimerizazio errektorea eta prozedura esperimentalak eskematikoki irudikaturik ikus daitezke.



1. Ir. Polimerizazio errektorea eta polimerizazio prozesuaren eskema.

Lehenengo urratsa: Ereinaren prestakuntza miniemulsio polimerizazioaren bitartez

Errektore ez-jarraitu batetan %30-eko SE (%49.5 MMA/%49.5 BA/%1 AA) zituzten erein hibridoak miniemulsio bitartez sintetizatu ziren. Miniemulsioa egonkortzeko, koestabilizatzaile bat (%4 monomero masarekiko (mm) Oktadezil akrilatoa) eta emulsifikatzailea (%2 mm Dowfax) gehitu ziren. 75°C-tan burutu zen erreakzioa eta polimerizazioari hasiera emateko KPS hastarazle termikoa gehitu zen (%0.5 mm). Ereina 30 minutuz polimerizatu zen.

Bigarren urratsa: Ereinaren hazkuntza emulsio polimerizazio erdi-jarraitu baten bitartez

SE altuagoak lortzeko eta baita enkapsulazio morfologia lortzeko ere, preemulsio bat elikatu zen lau orduz (monomeroa, emulsifikatzailea eta ura). Elikadurarekin hasi aurretik, hastarazle gehiago gehitu zen errektorerera (%0.5 mm). Elikadura amaitu eta gero beste ordu betez utzi zen polimerizatzen 90°C-tan monomero guztiak erreakzionatu zezan.

CeO₂ eduki desberdineko 3 latex hibrido sintetizatu ziren SE desberdinekin gainera 1. Taulan ikus daitekeen bezala.

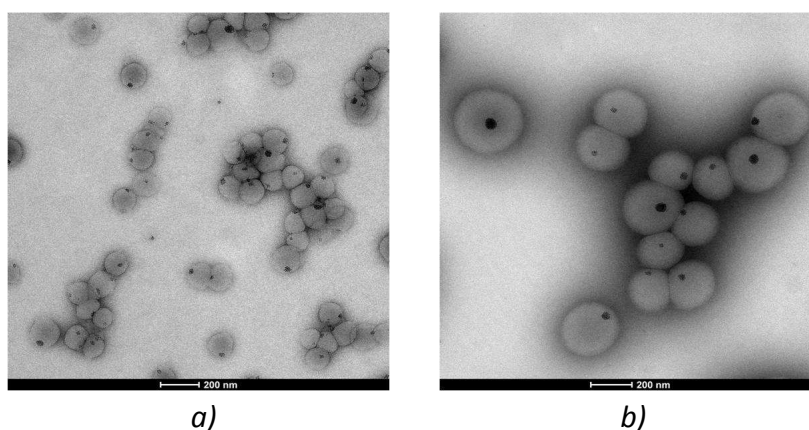
1. Taula. Lan honetan burututako polimerizazio desberdinak, CeO₂ edukia eta bukaerako SE aldatuz.

	CeO ₂ (%)	Ereinaren SE (%)	Bukaerako SE (%)
L-1	0	30	40
L-2	0.5	30	40
L-3	1	30	40
L-4	1	30	50

Emaitza esperimentalak eta eztabaida

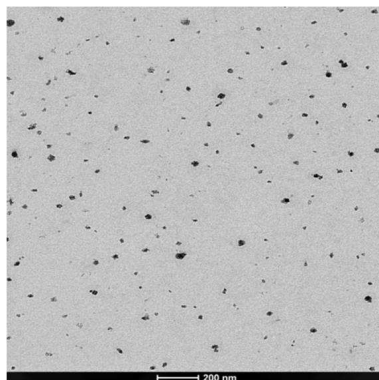
Sintetizatutako lau erreakzioetan konbertsio totala lortu zen prozesuaren bukaeran, elikaduran zehar lorturiko konbertsio instantaneoak oso altuak izanik momentu oro. Prozesu erdi-jarraituan, ereinean lorturiko partikulak hazi egin ziren, betiere kalkulaturako balore teorikoetatik aldendu gabe. Neurtutako pisu molekularrak 320000-480000 g/mol inguruan zeuden, balio hauek miniemulsioan lortzen diren ohiko balioak izanik.

Polimero partikulen morfologia polimerizazio prozesuaren etapa bakoitzean aztertu zen. Hasieran, miniemultsioa polimerizatu aurretik, behin ereina polimerizatu ondoren eta azkenik, bukaerako laginean. Miniemultsioan, nanozeria partikulak monomero tantetan homogeneoki dispersatuta zeudela ikusi zen cryo-TEM teknikaren bitartez. Lehenengo urratsa eta gero (ereineko partikulak), nanopartikulak agregatu bakar bat osatzen zutela ikusi zen eta hau, polimero partikulen ertzetan edo ertzetatik oso hurbil kokatzen zela ikusi zen (2a. Irudia). Bukaerako latex hibridoan aldiz, CeO₂ agregatua enkapsulatuta ageri zen (2b. Irudia). Aipatu behar da, 2D-TEM erabiltzeaz gain, 3D-TEM teknika ere erabili zela enkapsulazio morfologia frogatu ahal izateko¹¹.



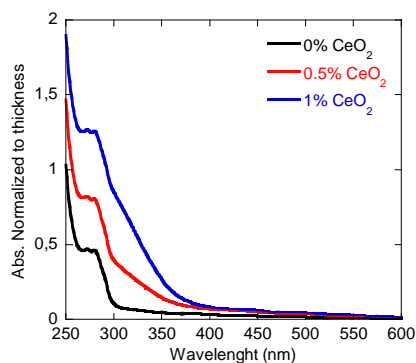
2. Ir. a) %5 CeO₂ eta %30 SE duen erdin hibridoaren TEM argazkia. b) 1% CeO₂ eta %40 SE duen bukaerako latex hibridoaren cryo-TEM argazkia.

Enkapsulazio morfologiari eskerrak, film eraketaren ostean CeO₂ nanopartikulen distribuzio homogeneoa lortu zen matrize polimeriko osoan 3. Irudian ikus daitekeen bezela. Gainera, film eraketaren ondoren, nanozerio agregatuen diametroa ez zela handitzen ikusi zen, nanopartikulen agregazioa film eraketa zehar ekidinez.



3. Ir. 1% CeO₂ eta %50 SE latex hibridoaren filmaren TEM argazkia.

UV-Vis absorptzioaren bitartez, nanozeria kontzentrazioa aldatu ahala film hibridoek gehiago absorbatzen zutela ikustea posible izan zen (4. Irudia). Horrez gain, nahiz eta filmek kolore horixka eduki, gardenak ziren.



4. Ir. CeO₂ kontzentrazio desberdineko filmen UV absortzio espektra.

Ondorioak

Bi etapako emulsio polimerizazio erdi-jarraitua erabiliaz, CeO₂ nanopartikulak eta SE altuak dituzten estaldura gardenak sintetizatu dira. CeO₂ edukin desberdina gehitzeaz gain SE-ak ere handitzea posible izan da latex hibridoan estabilitatean arazorik izan gabe. TEM teknikaren bitartez, enkapsulazio morfologia frogatzea posible izan da. Horrela, film eraketaren zehar nanopartikulen agregazioa ekidin da eta CeO₂ nanopartikulak homogeneouski dispersatuta gelditu dira matrize polimerikoan. Azkenik, nanopartikulak dituzten estaldurak, latex zuriak baino askoz UV absortzio propietate hobekak dituztela frogatu da.

Erreferentziak

1. George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X., *Polym Degrad Stab.* 88:268–274, 2005.
2. Schaller C., Rogez D., Braig A., *J Coatings Technol Res.* 433–441, 2011.
3. Mahltig B., Böttcher H., Rauch K., Dieckmann U., Nitsche R., Fritz T., *Thin Solid Films.* 485:108–114, 2005.
4. Masui T., Yamamoto M., Sakata T., Mori H., Adachi G.Y., *R Soc Chem.* 10:353–357, 2000.
5. Bennett S.W., Keller A.A., *Appl Catal B Environ.* 102:600–607, 2011.
6. Van Herk A.M., In: Asua JM, editor. *Polym. dispersions Princ. Appl.*, Kluwer Academic Publisher; 1997, p. 435–50.
7. Paulis M., Leiza J.R., *Encapsulation with miniemulsion polymerization.* In: Kabayashi S, Müllen K, editors. *Encycl. Polym. Nanomater.*, 2013.
8. Landfester K., Weiss C.K., *Adv Polym Sci.* 229:1–49, 2010.
9. Guyot A., Chu F., Schneider M., Graillat C., McKenna T.F., *Prog Polym Sci.* 27:1573–1615, 2002.
10. Aguirre M., Paulis M., Leiza J.R., *J Mater Chem A.* 1:3155–3162, 2013.
11. Aguirre M., Paulis M., Leiza J.R., Guraya T., Iturrondobeitia M., Okariz A., et al., *Macromol Chem Phys.* 214:2157–2164, 2013.

POLIBINIL ALKOHOL/KITOSANO SISTEMAREN NAHASKORTASUN EGOERAREN HOBEEKUNTZA

A.Lejardi^a, J.R.Sarasua^b, I.Garmendia^c

¹*Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia Saila, POLYMAT, Bilboko Ingenieritza G.E.T, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Urkixo Zumarkalea z/g. 48013 - Bilbo*

^aainhoa.lejardi@ehu.es, ^bjr.sarasua@ehu.es, ^cigarmendia020@ehu.es

Gako-hitzak: Polibinil alkohola, Kitosanoa, nahaskortasuna, elkarrekintzak.

Laburpena. Lan honetan polibinil alkohol/kitosano (PVA/KS) eta laktikoarekin modifikatutako polibinil alkoholaren (PVALA) eta kitosanoaren arteko sistemen nahaskortasuna aztertuta dira. Horretarako hasiera batean disoluzio-lurruntze metodoa erabiliz filmak prestatu dira konposizio tarte osoan. Nahaskortasuna aztertzeko bi sistemen trantsizio termikoak aztertu dira. Lortutako termogramekin nahaskortasun baieztatzea ezinezkoa da, izan ere PVA-ren urtze tenperatura eta KS-aren beira trantsizio tenperatura gainezarrira aurkitzen dira. Hala ere, PVA/KS nahasteen kasuan urtze tenperaturaren jeitsiera ikusten da. Ondorioz, nahaskortasuna baieztatzeke asmoarekin espektroskopia infragorria erabili da. Teknika honekin bi sistemetan ematen diren elkarrekintzak aztertu dira.

Sarrera

Azken urte hauetan biomaterialak hartzen ari diren garrantzia gero eta nabariagoa da. Hauen inguruan eginiko ikerketa eta erabilerak nabarmen handiagotu dira. Zer esana ematen ari diren arlo garrantzitsuenetarikoa medikuntza da. Medikuntzan erabili ahal izateko biomaterial hauek ezaugarri jakin eta zehatz batzuk eduki behar dituzte, biobateragarriak izan behar dute esate baterako, hau da, ez diete inolako kalterik sortu behar zelula edo organismoa berari. Biodegradakorrak izatea ere propietate garrantzitsua izango litzateke, honela gorputzak material hauek asimilatzea posible izango da eta.

Esan daiteke, biopolimeroek medikuntzan duten erabilera anitza dela. Hori dela eta, ezaugarri oso ezberdinak eskaintzen dizkiguten biomaterialak beharrezkoak izango dira. Material berri hauek lortzeko metodo ezberdinak daude eta horietako bat aurretik ezagunak ditugun polimeroen arteko nahasketa izango da. Lan honetan bi polimero erabiltzen dira Polibinil alkohola (PVA) eta Kitosanoa (KS). PVA uretan disolbagarria den polimero sintetiko bat da, filmeak sortzeko erraztasuna aurkezten du eta gainera biobateragarritasunaren inguruko propietate onak ditu¹. Kitosanoak aldiz jatorri naturala du eta kitinatik lorturiko polisakarido bat da. Dituen propietate biobateragarri, biodegradakor, ez toxiko eta filmeak, gelak... osatzeko duen erraztasuna dela eta, esparru teknologikoan erabilera anitz izan ditzakeela uste da².

Bi polimero hauek bakarka dituzten propietate egokiak ikusirik, beraien arteko nahaste bati esker lorturiko biomaterialak ezaugarria positiboak izan ditzake³. Hala ere, jakina da beste ikertzaile batzuek egindako lanaren ondorioz, PVA/KS nahaste-sistemak nahaskortasun partziala aurkezten duela^{2,4}. Lorturiko propietateak ahalik eta onenak izan daitezen sistemaren nahaskortasuna hobetzea interesgarria da eta horretarako PVA kimikoki modifikatuko da kitosanoarekin nahastu aurretik. Lan honetan kimikoki modifikaturiko PVA horrek sistemaren nahaskortasunean eta propietateetan eraginik duen aztertuko da.

Atal esperimentalak

Erabilitako materialak. Lana burutzeko erabili den kitosanoa Sigma aldrich etxeko pisu molekular baxukoa da. Bestalde, bi Polibinil alkohol ezberdin erabili dira, lehena %98an

hidrolizaturiko aldrich etxeak ornituriko PVA eta bestetik laborategian bertan azido laktikoarekin esterifikatutako PVALA.

Film prestaketa. Filmeak prestatzeko disoluzio-lurruntze teknika erabili da. Hasiera batean PVA-a uretan disolbatu da eta KS-a 0.1M azido klorihidikotan. Ondoren bi disoluzioak nahastu egin dira proportzio ezberdinetan. Nahaste disoluzioak tefloizko petrietan isuri ondoren, giro tenperaturan mantendu dira disolbatzailearen guztizko lurruntzea eman arte. Azkenik filmeak labe batean lehortu dira 30°C-tan hutsunea aplikatuz 24 orduz.

Erabilitako Teknikak.

Izpi infragorrien espektroskopia (FTIR): Nicolet etxeko AVATAR370 aparatua erabili da saiakuntza hauek egiteko. Disoluzio-lurruntze metodoa erabili da laginak neurtzeko. Prestatutako nahaste disoluzioak Siliziozko xaflatxoan gainean isuri da, eta ondoren laginen espektruak lortu dira.

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC): Mettler etxeko 2920 kalorimetra erabili da. 5 eta 10 mg bitarteko laginak neurtu dira. Lagin bakoitzari bi ekorketa burutu zaizkio, lehenengoan tenperatura 100°C-tara igo eta bertan 60 minutuko isoterma bat buru zaio laginaren hezetasuna guztiz ekiditzeko asmoarekin. Bigarren ekorketan berriz, tenperatura 250°C-ra igo da nahastearen trantsizio termiko garrantzitsuenak neurtuz.

Emaitzak eta eztabaida.

Ekorketa Diferentzialeko kalorimetria.

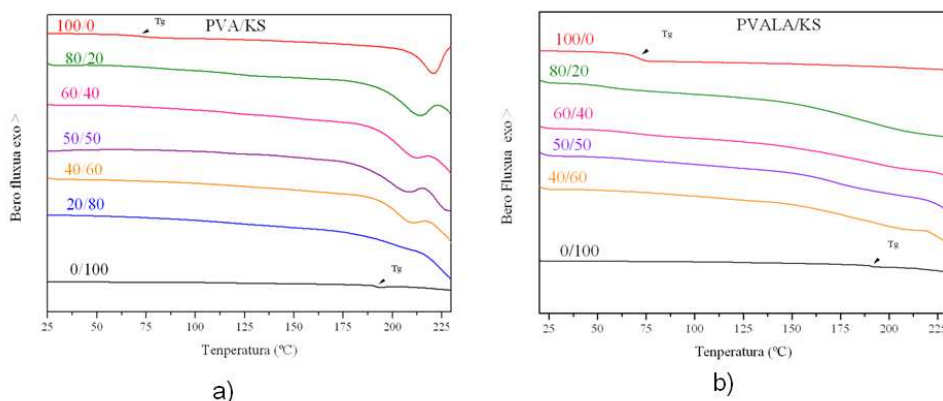
Teknika honekin lortutako filmeen trantsizio termikoak neurtu dira, hain zuzen ere, beira trantsizio tenperatura, T_g , eta urtze tenperatura, T_m . Irudiko a grafikan, PVA/KS sistemarentzat lortutako grafikak aurkezten dira. Polimero puruei dagokionez ikus daiteke PVA-aren kasuan 73°C-tan aurkezten duela bere T_g -a eta 220°C-tan bere T_m -a. Bestalde, kitosanoaren kasuan, amorfoa izaki, soilik beira trantsizio tenperatura aurkezten du 203°C-tan. Nola PVA puruaren urtze tenperatura eta KS-aren beira trantsizio tenperatura oso gertu dauden, nahasteen kasuan oso zaila da T_g -a neurtzea, izan ere bi balioak gainezarrira aurkitzen bai dira. Hala ere, urtze tenperaturari erreparatuz, ikus daiteke jeitsiera bat dagoela. Jeitsiera honek bi polimeroen arteko nahaskortasun partziala iradokitzen du. Aurretik beste ikerlari batzuk egindako lanetan ere, portaera hau errepikatzen da.⁵ Nahasteen urtze tenperaturatik haratago, hau da, 220°C inguruan beste jauzi endotermiko bat ikusten da, hau nahaste sistemaren degradazioari dagokio. Jakina da PVA-k degradazio arazoak aurkezten dituela urtze tenperaturatik gorago. Nahasteen kasuan, ikus daiteke degradazio hori areagotu egiten dela, eta horren ondorioz tenperatura baxuagoatan agertzen da degradazioa.

1.Taula. PVA/KS sistemaren urtze tenperatura eta beira trantsizio tenperatura.

	T_m [°C]	T_g [°C]
PVA/KS		
100/0	220	73
80/20	212,7	-
60/40	211	-
50/50	206	-
40/60	209	-
20/80	205	-
0/100	-	203

Bestalde 1 irudiko b grafikan, laktikoarekin modifikatutako PVA, hau da, PVALA eta kitosanoa nahastuz lortutako filmeen ekorketak ageri dira. Pentsa daiteke, PVA-aren kate nagusian laktiko unitateak txertatuz, PVA-ren autoasoziazioa ekidituko dela, Kitosanoaren eta modifikatutako PVA-ren arteko elkarrekintzak bultzatuz. PVALA/KS sistemarentzat lortutako termograman ikusten da,

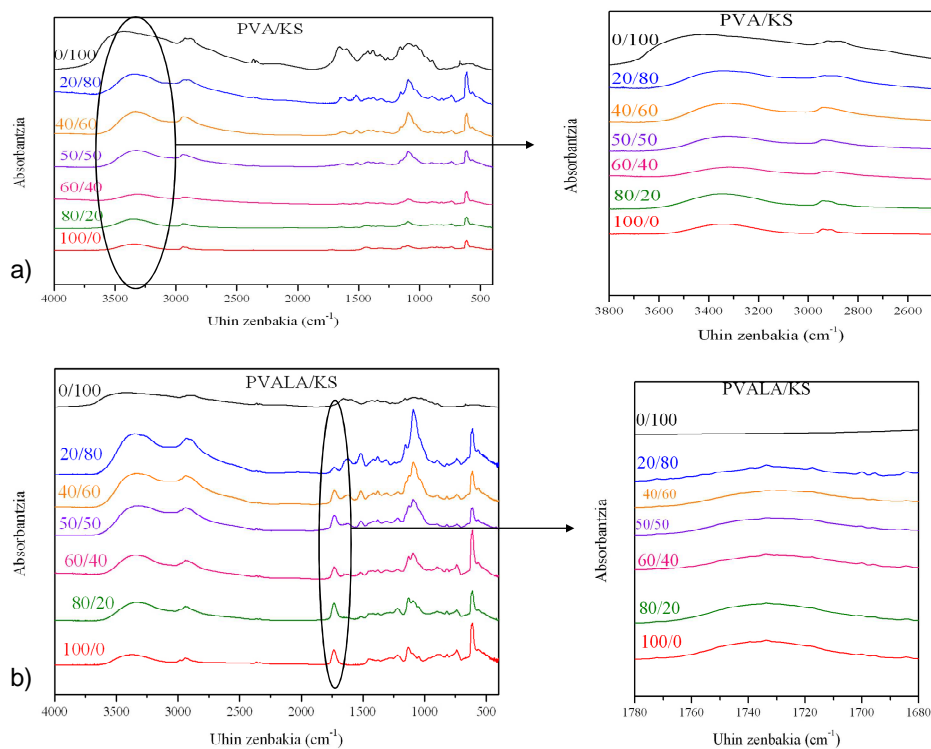
nahastean parte hartzen duten bi polimeroak amorfoak direla, PVALA-aren beira trantsizio tenperatura 65°C-tan egonik, eta Kitosanoarena 203°C-tan. Nahasteentzako lortutako kurbetan zaila da Tg-ak bereiztea, izan ere ematen diren jauzi endotermikoak oso zabalak dira. Ikusirik teknika honekin ezinezkoa dela nahaskortasuna baieztatzea, espektroskopia infragorria erabili da.



1 Ir. a) PVA/KS sistemarentzat lortutako bigarren ekorketa. b) PVALA/KS sistemarentzat lortutako bigarren ekorketa.

Espektroskopia infragorria

2 Irudiko a atalean aurkezten dira, PVA/KS sistemarentzat lortutako espektruak. PVA puruarentzat absorbantzi gailurrik esanguratsuen hidroxilo taldeek 3455 cm^{-1} -an aurkezten dutena da. Bestalde kitosanoaren kasuan 3430 cm^{-1} uhin zenbakian aurkitzen dira OH tentsio gailurra eta 1660 cm^{-1} eta 1560 cm^{-1} –an amida taldeek ematen dituzten bi absorbantzia gailurrak. Nahasteen kasuan 3380 cm^{-1} inguruan beste absorbantzia banda bat agertzen da. Banda hau polibinil alkoholaren hidroxilo taldeen (-OH) eta kitosanoaren amina sekundarioaren (-NH) artean ematen diren elkarrekintzei atxiki dakieke. Bestalde 1 irudiko b atalean, PVALA/KS sistemarentzat lortutako espektruak aurkezten dira. Kasu honetan, Polibinil alkoholak azido laktikoa duenez txertaturik bere kate nagusian, 1735 cm^{-1} –ean karbonilo (-C=O) gailurraren absorbantzia agertzen da. Sistema honetan elkarrekintzen jarraipena egiteko, gailur honen azterketa burutu da. Ikus daiteke, PVALA-ari kitosanoa gehitzen zaion heinean karbonilo gailurraren mugimendua ematen dela eskuinerantz. Mugimendu honek nahaskortasuna iradokitzen du.



2.Ir. PVA/KS nashastearen FTIR-a. a) PVA/KS; b) PVA-LA/KS.

Ondorioak

Polibinil alkohol/kitosano sistemaren nahaskortasuna aztertu da, horretarako propietate termikoak aztertuz kalorimetria diferentzialarekin. Lortutako termogrametan nahasteen kasuan urtze tenperaturaren jeitsiera ematen dela ikusi da, baina ezinezkoa izan da T_g -a neurtzea, izan ere PVA puruaren urtze tenperatura eta kitosanoaren beira trantsizio tenperatura gainezarrita aurkitzen dira. Laktikoarekin modifikatutako polibinil alkoholaren eta kitosanoaren arteko sistemetan T_g bakarra antzematen da, baina zaila da teknika honekin neurtzea izan ere lortzen diren jauzi endotermikoak oso zabalak dira. Ondorioz nahaskortasuna baieztatuzko espektroskopia infragorria erabili da. Bi sistemen kasuan lortutako espektroetan elkarrekintzak ematen dituzten gailurrak eskuinerantza mugitu direla ikusten da, beraz nahaskortasuna, maila batean behintzat, baieztatuta gelditzen da.

Erreferentziak

1. Paradossi G., Cavaliere F., Chiesi E., *Journal of Materials Science*, 14, 687-691, 2003
2. Jayaraju J., Keshavayya J., Rai S.K., Basavaraju K.C. *J.Macromol.Sci. Part A* 45: 271-275, 2008
3. Karla A. Batista, Flavio Marques Lopes, Fabio Yamashita, Kátia Flávia Fernandes, *Materials Science and Engineering C33* (2013) 1696-1701.
4. Nakano Y., Bin Y., Bando M., *Macromol. Symp.* 258:63-81, 2007
5. Katarzyna L., *Thermochimica Acta.* 483:42-48, 2009

Esker Onak

Lan hau Eusko Jaurlaritzak emandako ikerketa taldeentzako diru-kaguntzari esker egin ahal izan da (ref.: GIC12/161-IT-632-13)

PEDOT ERATORRI BERRIA ENERGIA ELEKTROKIMIKOA GORDETZEKO

N. Casado¹, G. Hernández¹, M. Armand², D. Mecerreyes^{1,3}

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Tolosa paseabidea 72, 20018 Donostia.*

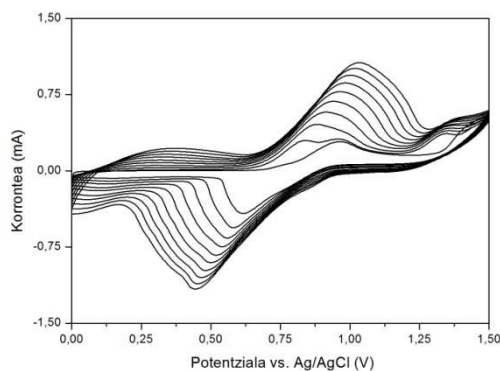
²*CIC Energigune, Albert Einstein kalea 48, 0150 Miñano*

³*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbo*

nerea_casado001@ehu.es

Duten pisu baxuagatik, malgutasunagatik eta prozesatzeko erraztasunagatik, polimero eroaleak oso erakargarriak dira elektrodotzat erabiltzeko. Aipatu beharreko beste abantaila bat da gaur egun baterietan erabiltzen diren material inorganikoek baino baliabide natural gehiago dituztela. Polimero eroaleen artean, elektrodotzat erabiltzeko egokienetakoa PEDOTa dugu, eroankortasun oso altua eta ingurumenarekiko egonkortasun bikaina baitu¹. Honez gainera, PEDOTari oxidatu eta erreduzitu daitezkeen taldeak atxikituz, baterien energia dentsitatea hobetu daiteke.

Lan honetan, TEMPO² nitroxido erradikal taldea duen PEDOT eratorriaren elektrosintesia aurkezten da. Polimerizazio elektrokimikoa bi disolbatzaile (diklorometanoa eta azetonitriloa) eta honako hiru teknika hauek erabiliz aztertu zen: voltametria ziklikoa, kronoanperometria eta kronopotenziometria. Hurrengo urratsa izango da baterietan katodotzat erabil daitezkeen aztertzea.



1. Irudia. EDOT-TEMPO monomeroaren elektropolimerizazioa Pt-zko elektrodoan eta 0.1M TBAPF₆ diklorometano disoluzioan, 0.02V/s abiadurapean.

1. X. Chen, O. Inganas, J. Phys. Chem. 100 (1996) 15202.

2. H. Nishide, S. Iwasa, Y. J. Pu, T. Suga, K. Nahakara, M. Satoh, Electroch. Acta 50 (2004) 827.

MATERIALEN DISEINUA ETA SINTESIA SERS BIDEZKO DIAGNOSI MOLEKULARRERAKO

M. Salsamendi^{1,2}, P. A. G. Cormack², D. Graham², J. M. Asua¹

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, UK.*

maitane.salsamendi@ehu.es

Ikerketa honetan, polimero biokonjugatzaileen bidez egonkortu eta funtzionalizaturiko zilar nanopartikuletan oinarrituriko materialak aurkeztuko dira, non SE(R)RS-arekiko (surface-enhanced resonance Raman-scattering) aktibitatea erakusten duten.¹⁻³ Polimeroa beharraren arabera bioanalito batekin konjugatu ondoren, proteinak edo ADN-a esaterako, lortzen den produktua SE(R)RS bidezko zehaztasun handiko diagnosi molekularrerako erabilgarria izango da.⁴ Azpimarragarria da, beraz, polimeroak betetzen duen papera zilar nano-partikulen sintesi eta egonkortasunean, SE(R)RS-arekiko aktibitatea izan dezaten materiala etiketatzean, disolbatzaileak eraginiko zilar partikulen agregatzean eta materialaren biokonjugazioan. Hori dela eta, berebiziko garrantzia dute haren diseinuak eta sintesiak. Modu honetan, tamainari dagokionez distribuzio estuko zilar nanopartikulak sintetizatzea lortu da, TEM eta UV-Vis espektroskopia bidez aztertu direnak.⁵ Bestalde, Raman espektroskopiaren bidez materialaren etiketatzea ikusi da, eta horrekin frogatu da polimeroaren eragina “dye”-a zilarraren gainazalitik gertu mantentzen dela.

Ikerketarekin jarraituz, polimeroa estreptabidina proteinarekin konjugatu da. Orain gure produktuak biotina edo biotinaren eratorriekiko afinitate handia izango du, eta Raman espektroskopian oinarrituriko diagnosi molekularrerako prest egongo da. Aipatzekoa da hasierako materiala (polimero-dye-zilar) estreptabidina ez den beste edozein analitorekin konjugatu ahal izango dela, material bera diagnosi ezberdinetarako erabilgarria izanik.

1. N. Pazos-Perez, C. S. Wagner, J. M. Romo-Herrera, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, A. Wittemann, A. Fery, R. A. Alvarez-Puebla, *Angew. Chem.* 2012, 51, 12688-12693.
2. L. Guerrini and D. Graham, *Chemical Society Reviews* 2012, 41, 7085-7107.
3. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, ed. S. Schlücker, Wiley-VCH, 2011.
4. D. Graham and K. Faulds, *Expert Rev. Mol. Diagn.* 2009, 9, 537-539.
5. M. Salsamendi, P. A. G. Cormack and D. Graham, *New J. Chem.* 2013, 37, 3591-3594.

PT-APOFERRITINAREN ENTZIMAK IMITATZEKO GAITASUNA: INHIBIZIOA ETA BERRESKURATZEA

Unai Carmona^{1,*}, Lianbing Zhang¹, Le Li¹, and Mato Knez^{1,2}

¹*CIC nanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain.;*

²*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Alameda Urquijo 36-5, 48011*

Bilbao, Spain

u.carmona@nanogune.eu

Nanopartikulek (NP) propietate katalitikoak erakusten dituzte, eta horiek garrantzitsuak dira aplikazio kimiko edo biologikoetarako. Zenbait kasutan, NP-en propietate katalitikoek entzima biologikoak imita ditzakete, baina haien erreazio-mekanismoak desberdinak edo ezezagunak dira.

Katalizatzaile artifizialekin alderatuz, entzima biologikoek beren funtzio katalitikoak erregulatzen dituzten erreazio bereiztuak, sustratu bakanak eta inhibitzaile naturalak dituzte.

Lan honetan, erakusten da proteinen barnean sintetizatutako platinozko (Pt) NP-ek, zenbait aktibitate entzimatikoko imita ditzaketela, adibidez, oxidasa, katalasa edo superoxido dismutasa (SOD)¹ konposatu hibridoaren aktibitatea mugatu edo kontrolatu daiteke, funtzio katalitiko bakarra inhibituz, inhibitzaileak selektiboki aukeratuz.²

Horretarako, katalasa eta SOD entzimen portaera imitatzeko gai den, Pt-apoferritin (Pt-apo) konposatu bioinorganikoa analizatu dugu 3-amino-1,2,4-triazole (3AT) eta NaN₃ inhibitzaileekin.

Inhibitzaileetako bat bi erreazioak inhibitzeko gai da; bestea, berriz, selektiboki bakarra inhibitzeko gai da.

NP-en peroxidoa deskonposatzeko gaitasuna murriztuz joaten da erabili ahala, eta haren berreskurapenerako estrategia aztertu da; baita, inhibitutako NP-en aktibitate murriztua berreskuratzeko ere. Horretarako, erreduzitzaile bat erabili da gutxitutako NP-en aktibitatea berreskuratuz. X izpien fotoelektroi espektroskopiako (XPS) analisisiek baieztatu dute NP-en gainazaleko propietate kimikoak lehengora itzuli direla.

1. Zhang, L.; Laug, L.; Münchgesang, W.; Pippel, E.; Gösele, U.; Brandsch, M.; Knez, M., *Nano Lett.*, 10: 219-223, 2010.

2. Carmona, U.; Zhang, L.; Li, L.; Münchgesang, W.; Pippel, E.; Knez, M., *Chem. Commun.*, 50: 701-703, 2014.

IKATZ AKTIBATUAREN EKOIZPENA ARROZ-AZALAREN PIROLISI TXARRETIK ABIATUZ

J. Alvarez, A. Arregi, I. Barbarias, A. Erkiaga, M. Amutio, M. Olazar

Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea Ikerketa Taldea, Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 644 PK 48080 - Bilbo.

(aitor.arregi@ehu.es, www.ehu.es/cpww)

Gako-hitzak: Ikatz aktibatua, txarra, arroz-azala, aktibazio fisikoa, adsorbatzailea.

Laburpena. Arroz-azalaren pirolisi txarraren balioztatpena bi etapako prozesu baten bidez ikertu da. Lehenengo etapan silizea berreskuratu da eta bigarrenan, berriz, gelditu den frakzio solidoa karbono dioxidoarekin tratatu da. Ikerketa honetan erabili diren txarren laginak iturri ohantze konikodun erreaktorean 450 °C-tan burututako pirolisi azkarraren bidez lortu dira. Na₂CO₃ bidezko erauzketa burutuz, arroz-azalaren pirolisi txarrean dagoen silizearen %88a berreskuratzea lortu da. Silizerik gabeko txarraren aktibazioa karbono dioxidoa erabiliz burutu da 800 °C-tan ohantze finko batean eta aktibazio denboraren efektua ikertu da. Prozesu honen bidez lortutako ikatz aktibatuak mikro eta mesoporotsuak dira eta BET azalerarik altuena, 1516 m² g⁻¹, 45 minutu ondoren lortu da.

Sarrera

Arroz-azala arroza ekoizten duten herrialdetan kantitate altuetan erabilgarri duten nekazaritza-hondakina da. Arrozaren industriaren eskaintza eta bio-olioa lortzeko dituen propietate fisiko egokiak direla eta, pirolisirako oso lehengai egokia da. Azken ikerkuntzei erreparaturuz,¹ bideragarritasun ekonomikoa lortzeko bide bakarra produktu nagusiez gain balio erantsia duten beste produktu batzuk lortzea da, kalitate altuko ikatz aktibatua esaterako.

Arroz-azalaren pirolisi txarra maila baxuko baliabide energetiko bat da, normalean pirolisi prozesurako energia lortzeko erretzen dena edo zabortegietara botatzen dena.^{2,3} Beraz, beharrezkoa da pirolisi bidez lortzen den produktu hau modu eraginkor batean erabiltzeko bideak aurkitzea. Karbono eduki altua duen edozein material karbonotsu ikatz aktibatua lortzeko prekursore moduan erabil daiteke.⁴

Normalean, aktibazio fisikoa ur lurrina edo karbono dioxidoa agente gasifikatzaile moduan erabiliz burutzen da, non txarra tenperatura altuetan erreaktionarazten den (800 °C-tik gora). Arroz-azaletik lortzen diren ikatz aktibatuek azalera espezifiko baxua erakusten dute fisikoki aktibatzen direnean, mineral eduki altua dela eta. Agente gasifikatzaile moduan karbono dioxidoa erabiltzen duten egile gehienek 400-500 m² g⁻¹ arteko BET azaleraren balioak lortzen dituzte.⁵ Orokorrean, karbono dioxidoak mikroporositatea garatzen duen bitartean, ur lurrinak poro tamainaren distribuzio zabalago bat garatzen du, mikroporo eta mesoporoez osatua dagoena. Karbono dioxidoak lehenik poroak ireki eta ondoren mikroporositatea zabaltzen duen bitartean, ur lurrinak mikroporositatea zabaltzen du aktibazio prozesuaren hasierako etapatik.

Bestalde, egile gehienek arabera, arroz-azala material desberdinak ekoizteko purutasun altuko silize amorfoa lortzeko iturri egokia da.^{6,7} Karbonato alkalinoak erabiltzen dira silizea berreskuratzeke eta txar partikulen porositatea garatzeko, SiO₂ eta karbonato hauen interakzioa dela eta.

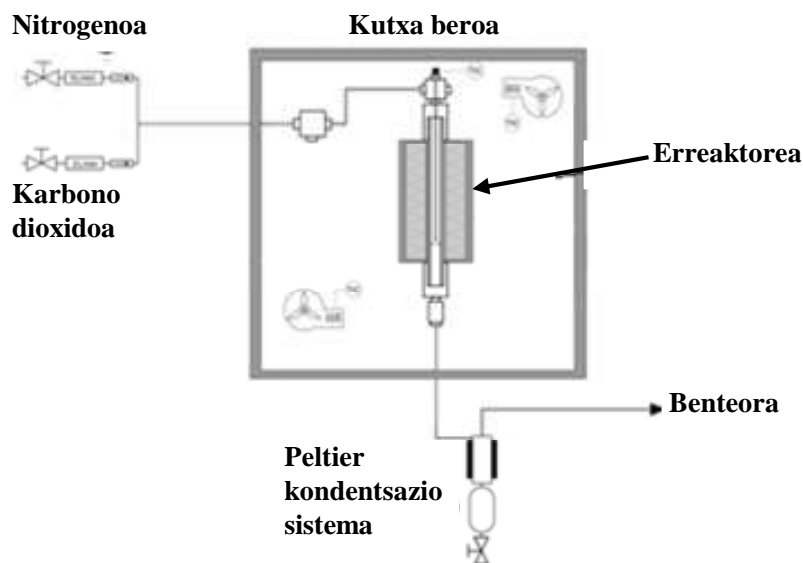
Aktibazio prozesuen ondoren lorturiko ikatz porotsuek ingurune urtsuan dauden kutsatzaileak adsorbatzeko balio dute, esaterako, fenolak,⁸ ioi metalikoak Cu (II), Fe (III), Mn (II), Zn (II) edo Cd (II)⁹ eta hidrokinona.¹⁰

Lan honen helburu nagusia arroz-azalaren pirolisi txarraren bidez lorturiko ikatz aktibatuen prestaketarako baldintza optimoak lortzea da. Gainera, ikatz aktibatuak duen errauts kantitate altuaren eragin negatiboa saihesteko silizearen erauzketa etapa bat gehitu da, azken produktu honek dituen aplikazio teknologiko ugariak kontuan hartuz.

Atal esperimentalak

Silizearen erauzketarako metodologia. Arroz-azalaren pirolisi txarretik silizea berreskuratzeko erabili den metodoa beste egile batzuk aurretik garatu eta optimizatutakoa da.^{11,12} Lehenengo eta behin, pirolisi txarraren 10 g 200 ml HCl-rekin (1M) tratatu dira, ezpurutasunak kenduz silizearen purutasuna hobetzeko asmoz. Txarra matrize batean sartu eta esekidura 3 h-tan zehar irakin da errefluxudun kondentsagailu bat erabiliz eta momentu oro nahastea irabiatuz. Ondoren, esekidura iragazi, solidoa ur distilatuz garbitu eta 15 orduetan zehar 120 °C-tan lehortu da. Hurrengo pausua silizea banatzea izan da Na₂CO₃ (%15 masan) disoluzio baten bidez. Disoluzio honen 200 ml matrize batean sartu eta 4 orduetan zehar irakin da errefluxudun kondentsagailu bat erabiliz. Esekidura iragazi, hauspeakina ur distilatuz garbitu eta 24 orduetan zehar 120 °C-tan lehortu da. Iragezia CO₂-aren karbonatazio bidez silize purua lortzeko erabili da. Hauspeakina, berriz, aktibazio fisikoan erabiliko den produktua da.

Prozedura esperimentalak. Silizerik gabeko pirolisi txarraren 1 g sartu da erreazio bakoitzean oihantze finkoko erreaktorean. 1. Irudian aktibaziorako erabili den plantaren diagrama erakusten da. Lagina atmosfera inertean (nitrogenotan) berotzen da aktibazio tenperatura lortzen den arte (800 °C). Aktibazio tenperatura lortzen denean, nitrogeno emaria beste ordu betez mantentzen da, laginaren karbonizazioa guztiz gertatzen den arte. Behin karbonizazioa amaitzen denean, aktibazio gasa modu jarraian elikatzen da erreaktorera (200 cm³ min⁻¹ baldintza normaletan). Aktibazio gasa karbono dioxido eta nitrogeno nahasketa batez osatua dago 75:25 erlazioan. Aktibazio prozesua 4 erresidentzia denbora desberdinetan burutu da, 15, 30, 45 eta 60 minututan, hain zuzen ere.

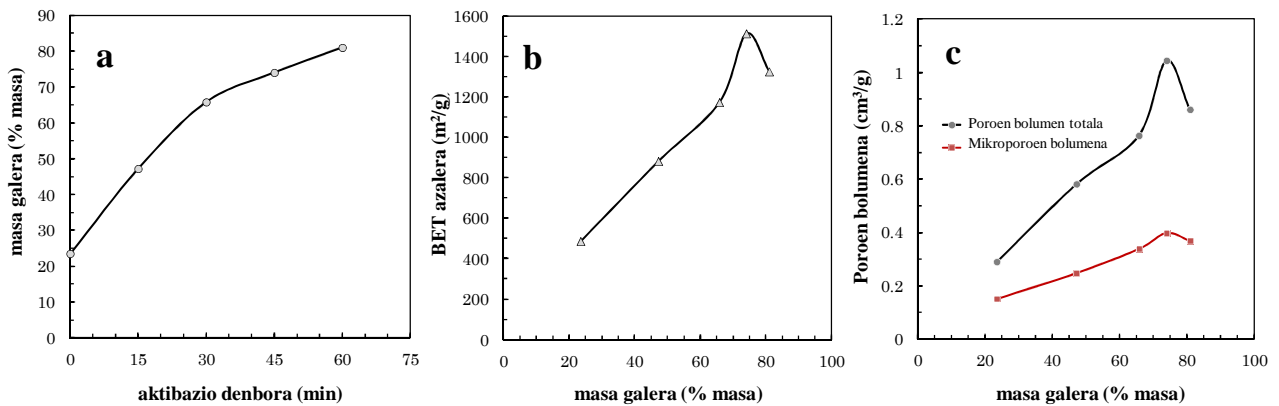


1. Irudia. Aktibazio plantaren diagrama.

Emaitzak

Silizearen erauzketaren etekina eta ikatz aktibatuaren prekurtsorearen karakterizazioa. Silizearen erauzketa maximizatzen duten Na₂CO₃-ren kontzentrazioa, erreazio denbora eta inpregnazio erlazioa aurreko lanetan oinarrituz aukeratu dira.^{11,12} Irageziaren banaketa eta silizea errekupeartzeko karbonatazio prozesuaren ondoren, hauspeatutako silizearen batz bestekoa 4.5 g-takoa izan da (4 aldiz errepikatuta). Txarrean dagoen silizea 5.1 g izanik, prozesu honen bidez lorturiko silizearen erauzketaren etekina % 88koa (masan) da. Prozesu honen bidez antzeko balioak lortu dituzte Liu eta lagunek.¹¹

CO₂ bidezko aktibazio fisikoa. 2a. Irudiak masa galeraren bilakaera erakusten du aktibazio denbora desberdinetan eta 2b. eta 2c. Irudiek, berriz, BET azaleraren eta poro eta mikroporoen bolumenen garapenak erakusten dituzte, hurrenez hurren.



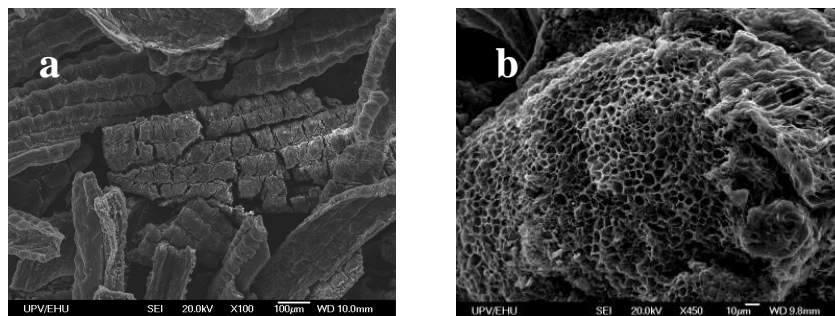
2. Irudia. Propietate ezberdinen bilakaera karbono dioxido bidezko aktibazio prozesuan; a) masa galera b) BET azaleraren bilakaera eta c) poro eta mikroporoen bolumenen garapena.

2a. Irudiaren arabera, ikatz aktibatua erreaktibotasun handia erakusten du hasierako etapan, non materialaren masa galera nahiko azkarra den eta 30 minutu ondoren, berriz, erreakzio abiadura moteltzen den. Joera honen arrazoia CO₂-ak lehenik eta behin poroak irekitzen dituela da eta jarraian mikroporositatea handitzen joaten da, honek materialaren gasifikazioa moteltzen duelarik. Masa galeraren kurba ez da zerotik hasten, izan ere %23.2-ko masa galera gertatzen da karbonizazio etapan. Gainera, txarraren BET azalera ere handituz doa karbonizazio etapan.

2b. Irudiaren arabera, BET azalera maximo bat erakusten du 45 minututan (1516 m² g⁻¹) % 70eko masa galerari dagokiona. Balio hauek Kumagai eta lagunek⁵ lortutakoak baino altuagoak dira, azken hauek 250 eta 500 m² g⁻¹ arteko balioak lortzen dituztelarik CO₂ agente gasifikatzaile moduan erabilia 800 eta 850 °C-tan. BET azaleraren desberdintasuna aurretik egindako silizearen erauzketaren ondorio da, ikatz aktibatu porotsuagoak lortzeko aukera handitzen duelarik. Tratamendu luzeagoen ondoren, 45 minutu baino altuagoak, azaleraren murrizketa gertatzen da poroen zabalkuntza dela eta.

2c. Irudian ikus daitekeen moduan, mikroporo eta poroen bolumen maximoa %70eko masa galerari dagokio. 45 minutu ondoren, mikroporoen paraten suntsiketa gertatzen da meso eta makroporoak sortuz,¹³ poroen bolumen totalaren eta BET azaleraren balioak txikitzen direlarik. Gainera, mikroporoen bolumena poroen bolumen totalaren frakzio esanguratsu bat da %30-50 masa galeren artean.

Behin aktibazioa burutu ondoren, meso eta mikroporo kantitate altuak sortzen dira (3. Irudia). Beste egile batzuk esan bezala,¹⁴ lorturiko poroek egitura nahiko uniforme dute.



3. Irudia. Lortutako ikatz aktibatuen SEM argazkiak; a) silize gabeko txarra eta b) ikatz aktibatua 45 minutuko erreakzioaren ondoren.

Ondorioak

Lan honetan iturri ohantze konikodun erreaktorean arroz-azalaren pirolisi bidez lorturiko txarraren silizearen erauzketa eta honen bidezko adsorbatzaileen prestaketa ikertu dira. Prozedura honen bidez, silizea txarretik banatu eta geratzen den solidoaren adsortzio-propietateak hobetzea lortu da, ondoren aktibazioa aurrera eman ahal izateko.

800 °C-tan burutu den CO₂ bidezko aktibazio fisikoaren bidez lortu diren ikatz aktibatuek adsortzio-propietate oso onak erakutsi dituzte. Material adsorbatzaileen prekursore moduan edota aplikazio zuzenetarako erabili daitezke, aktibazio prozesuan zehar garatzen dituzten mikro eta mesoporoen eduki altuei esker.

Erreferentziak

1. Wojtowicz M.A., Serio M.A., Chem. Tech. 26:48-53, 1996.
2. Liu J., Zuo S., Yang J., Carbon. 48:3293-3295, 2010.
3. Guo Y., Rockstraw D.A., Micropor. Mesopor. Mat. 100:12-19, 2007.
4. Deiana C., Granados D., Venturini R. *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 47:4754–4757, 2008.
5. Kumagai S., Shimizu Y., Toida Y. *et al.*, Fuel. 88:1975-1982, 2009.
6. Chen Y., Zhu Y., Wang Z. *et al.*, Adv. Coll. Int. Sci. 163:39-52, 2011.
7. Kurtis K.E., Rodríguez F.A. Cement Concr. Res. 33:509-515, 2003.
8. Srihari V., Das A. Ecotoxicol. Environ. Saf. 71:274-283, 2008.
9. Daifullah A.A.M, Girgis B.S., Gad H.M. Mater Lett. 57, 1723-1731, 2003.
10. Qi J. R., Li Z., Guo Y. P. *et al.*, Mater. Chem. Phys. 87:96-101, 2004.
11. Liu Y., Guo Y., Zhu Y. *et al.*, J. Hazard. Mat. 186:1314-1319, 2011.
12. An D., Guo, Y., Zou B., *et al.*, Biomass Bioenergy. 35:1227-1234, 2011.
13. Cunliffe A.M., Williams P.T., Energy Fuels. 13:166-175, 1999.
14. Ahmedna M., Marshall W.E., Husseiny A.A, *et al.*, Water Res. 38:1062–1068, 2004.

IKATZ AKTIBATUAREN EKOIZPENA PNEUMATIKOEN PIROLISIAN LORTURIKO SOLIDOA AKTIBATUZ

I. Barbarias, A. Arregi, G. Lopez, M. Artetxe, M. Olazar

*Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU,
P.O. Box 644, 48080 Bilbo*

itsaso.barbarias@ehu.es

Gako-hitzak: ikatz aktibatua, pneumatikoak, pirolisia, aktibazio fisikoa

Laburpena. Adsorbatzaile moduan erabil daitekeen ikatz aktibatua lortzeko asmoz, pneumatikoen pirolisian lorturiko solidoaren aktibazio fisikoa burutu da. Aktibazio-prozesuan erabilitako aktibazio agenteak (ur lurruna eta karbono dioxidoa), temperaturak (850-900 °C) eta aktibazio-denborak (30-270 min) lorturiko ikatz aktibatuaren propietate fisikoengan duen eragina aztertu da. Aktibazio tenperaturak prozesuaren zinetikan eragina izan arren, sorturiko egitura porotsuan ez du ia eraginik, masa galerarekiko BET azalera espezifikoaren eboluzioa berdina baita azterturiko aktibazio tenperatura desberdinetan. Ur-lurrunaz buruturiko aktibazio prozesuan, azalera espezifikoaren baliorik handiena masa galera %60 ingurukoa denean lortzen da, eta lortutako azalera espezifikoak 500 m²/g baino handiagoak dira. CO₂-arekin burututako aktibazio-prozesuaren zinetika askoz motelagoa izateaz gainera, lorturiko azalera espezifikoaren balioak ere baxuagoak izan dira (370 m²/g).

Sarrera

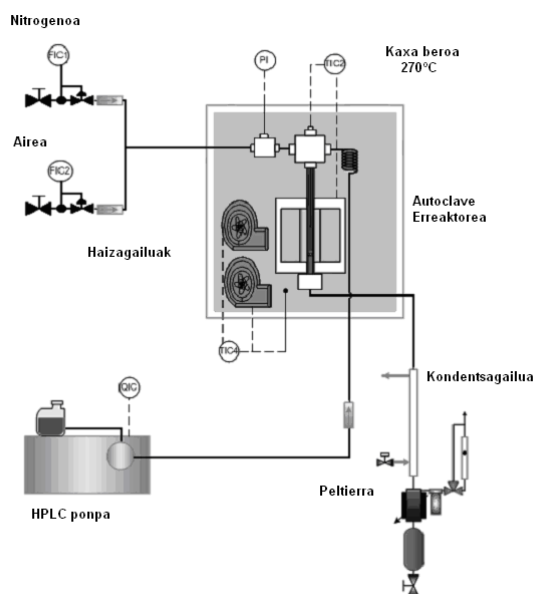
Azken hamarkadetan pneumatiko erabilien kopurua asko hasi da eta urtean 5 bilioi tona pneumatiko erabili sortzera iritsi gara¹. Beraien kudeaketa txarrak eragin ditzakeen arazoak medio, pneumatiko erabiliak kudeatzeko irtenbide ezberdinen artean, pirolisiak interes berezia hartu du azken urteetan. Pneumatiko erabilien pirolisi termikoan diesel konbustio motorretan erabili daitekeen frakzio likidoa, planta beraren ia behar energetiko guztia asetzeko gai den gas frakzioa eta frakzio solidoa, gehienbat ikatz beltzez osatua, lortzen dira². Pirolisiko produktu hauen artean interesik handiena frakzio likidoak izan arren, frakzio solidoari berrerabilpena aurkitzea ezinbestekoa da pirolisi prozesua bideragarria izateko. Berrerabilpen hauen artean, pneumatiko berrien ekoizpenean ikatz beltz gisa berrerabilpena izan liteke irtenbidetako bat, baina, duen sufre kantitatea (%2 inguru) medio, lorturiko produktu solidoa ez da egokia izaten erabilpen honetarako. Honez gain, frakzio solidoa ikatz aktibo gisa berrerabil daiteke, honetarako solidoa aktibazio fisiko edo kimikoaren bidez aktibatuz³.

Oxidatzaile gisa ur lurruna edota karbono dioxidoa erabiliz burututako aktibazio fisikoa da pneumatikoen pirolisi termikotik lortutako produktu solidoa ikatz aktibatu bilakatzeko prozesurik erabiliena. Hala ere, aktibazio fisikoa NO edo O₂ erabiliz ere burutu daiteke⁴. Aktibazio-prozesuan, ur lurruna karbono dioxidoa baino aktiboagoa dela kontsideratu izan da, eta honez gain ur lurrunarekin lorturiko ikatz aktibatuek azalera espezifiko altuagoak dituzte³. Pneumatikoaren pirolisitik lorturiko solidoa aktibatuz azalera espezifiko altuko ikatz aktiboak lortzen diren arren, erabilitako ekipo experimentalaren eta operazio baldintzen arabera bibliografian balio oso desberdinak aurkitzen dira. Honez gain, ikatz aktibatuaren azalera espezifikoaren masa-galerarekiko (edo aktibazio-denbora) bilakaera desberdinak ageri dira. Egile batzuk⁵ azalera espezifikoaren balioa masa-galera %60 inguru denean maximo batetik pasatzen dela erakutsi dute. Bestalde, beste egile batzuen arabera⁶, azalera espezifikoa etengabe handitzen da masa-galera handitzen denean.

Lan honen helburua iturri ohantze konikoan buruturiko pneumatikoen pirolisian lorturiko frakzio solidoaren aktibazio-prozesua aztertzea izango da. Aktibazio-prozesuan lorturiko ikatz aktibatuen egitura porotsuan (adsortzio gaitasunean) aktibazio denborak, tenperaturak eta aktibazio agenteak (ur lurruna eta karbono dioxidoa) duten eragina aztertuko da.

Atal esperimentalak

Aktibazio-prozesuan erabili den solidoa iturri ohantze konikoan buruturiko pneumatikoen pirolisian (500 °C) lortua izan da². Lorturiko solidoaren etekina %34 ingurukoa izan da, non batik bat jatorrizko pneumatikoak duen ikatz beltzez osatua dagoen. 1 Irudiak erabili den aktibazio planta erakusten du. Plantaren osagairik garrantzitsuenak ohantze finkoko errektorea da, non aktibazio prozesua gertatzen den. Ohantze finkoko errektorea beharrezko erreakzio beroa ematen duen labe baten barnean aurkitzen da. Honek, 1000 °C-ko tenperatura maximoan lan egitea ahalbidetzen du. Errektorea eta bere labea, 270 °C-n mantentzen den konbekzio labe baten barnean aurkitzen dira, ura errektorerara iritsi aurretik lurruntzen dela ziurtatzeko.



1.Ir. Ikatx aktibatuak lortzeko erabilitako laborategiko ekipoa.

Aktibazio saiakuntza bakoitzean, pneumatikoen pirolisi termikoan lortutako solidoaren 2 g elikatu dira errektorerara. Berotze prozesua nitrogenozko atmosfera inertean burutzen da eta erreakzio tenperatura (850-900°C) lortu ondoren, ordu batez lagina tenperatura horretan mantentzen da nitrogenozko atmosfera inertean. Honela, ikatx beltzaren karbonizazio osoa ziurtatzen da aktibazio prozesua hasi aurretik. Aktibazio prozesuan erabili den gas nahastea ur lurrun edo karbono dioxido eta nitrogenoa izan da, bi kasuetan 75/25 erlazioa eta 400 cm³/min emari totala erabiliz. Erreakzio denbora igaro ostean (30-270 min), atmosfera inerte egoerara itzultzen da sistema hoztu bitartean. Erreaktorea hoztu ostean, aktibatutako ikatx beltza errektoretik ateratzen da. Amaitzeko, erreakzioan izandako masa galera kalkulatzeko lortutako ikatx aktibatuen masa neurtzen da eta bere propietate fisikoak neurtzen dira Micromeritics ASAP 2010 ekipoa erabiliz.

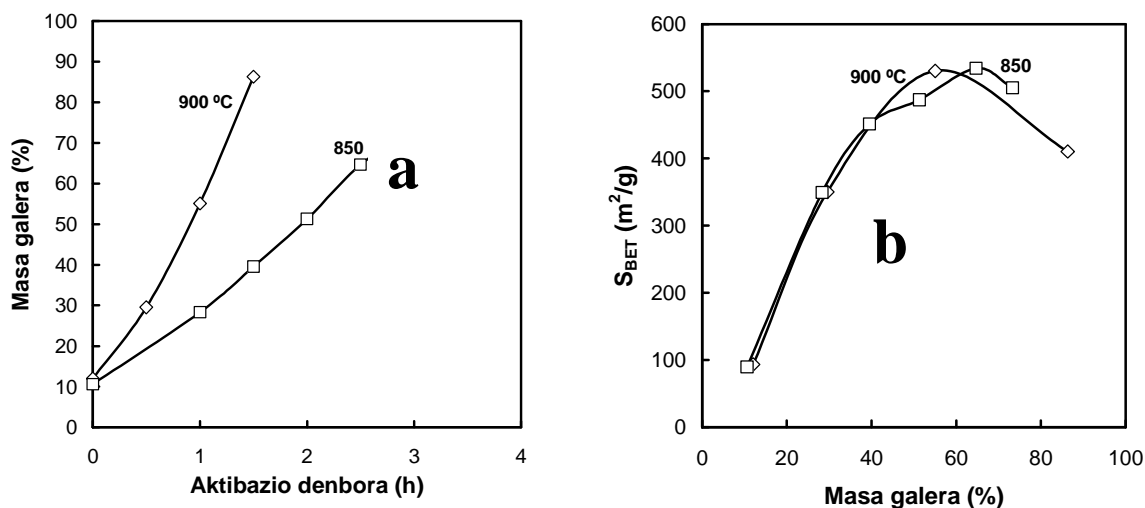
Emaitzak

Ur lurrunarekin buruturiko aktibazio-prozesua. Atal esperimentalean aipatu bezala, aktibazio prozesuaren aurretik lagina ordu batez nitrogenozko atmosfera inertean mantentzen da. Etapa honetan, kontutan izanik erabilitako tenperatura pirolisi tenperatura baino altuagoa dela, laginaren frakzioirik hegazkorrenen galera ematen da. Beraz, aktibazio prozesuaren zero unean jadanik solidoaren masa kantitate bat galdua izango da, zehazki 900 °C-n %12a eta 850 °C-n %10.2a.

2a Irudian 850 °C-n eta 900 °C-n burututako aktibazio prozesuetako masa galera aktibazio denborarekiko irudikatzen da. Ikus daitekeen moduan, 900 °C-n burututako aktibazio prozesurako masa galeraren zinetika 850 °C-n burututakoarena baino azkarragoa da. Bestalde, bi tenperaturetarako masa galera eta aktibazio denboraren arteko erlazioa ia lineala dela ikus daiteke.

Bi irudiak karbonizazio prozesuko masa galerari dagozkion balioetan hasten direla ere beha daiteke, aurrez aipatu bezala hau hartu baita aktibazio prozesuko zero unetzat.

2b Irudian aktibazio prozesuan aztertutako bi tenperaturetan BET azalera espezifikokoak masa galerarekiko izan duen eboluzioa aztertzen da. Ikus daitekeen moduan, bi kasuetan eboluzio hau oso antzekoa da. Honek, aktibazio tenperaturak lortutako ikatz aktibatua eragintzen duen eraginik ez duela ondorioztatzen darama, hau da, tenperaturak prozesuaren zinetikan soilik eragiten duela esan liteke.



2. Ir. Ur lurrunaren bidezko aktibazioan masa galerak aktibazio erreakzio denborarekiko duen bilakaera (a) eta BET azalera espezifikokoaren prozesuko masa galerarekiko bilakaera (b).

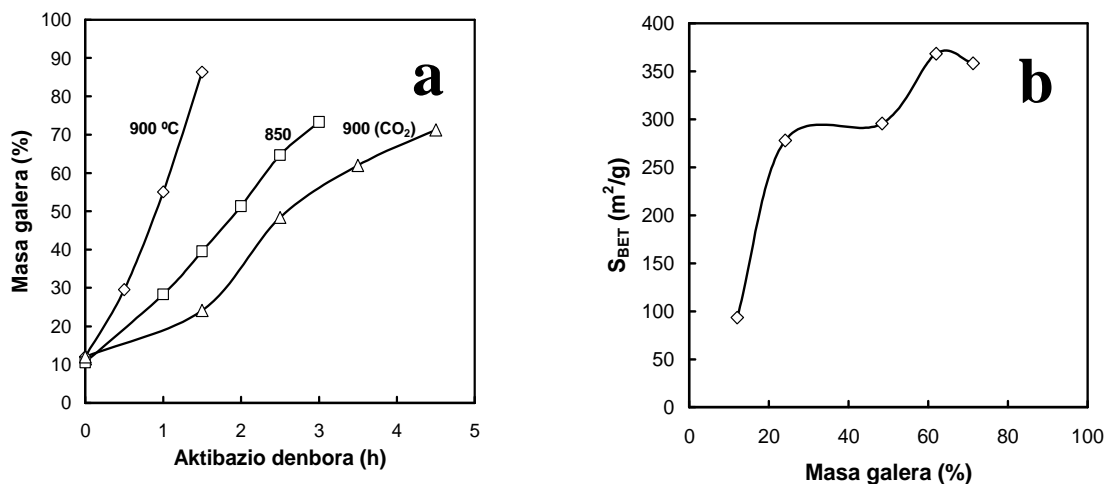
Bi kasuetan azalera espezifikokoaren baliorik handiena masa galera %60 ingurukoa denean lortzen da eta bietan lortutako azalera espezifikokoak 500 m²/g baino handiagoak dira. Aktibazio prozesua mesoporo eta microporoen sorkuntzan datza, non, honi paraten hausteak eta poroen luzatzeak jarraitzen dion makroporoak sortuz. Ondorioz, azalera espezifikoa balio maximo batetik pasatzen dela ikusi dute beste egile batzuk ere⁷.

Kontutan izan behar da, azalera espezifikoko handiak lortu arren masa galerak produktuaren etekina jaisten duela eta honek prozesuaren errentagarritasuna arriskuan jar dezakeela. Honela, ikatz aktibatua erabili behar den aplikazioan azalera espezifikoko txikiagoa duen ikatz aktibatua erabil badaiteke, aktibazio erreakzio laburragoa burutuko da, masa galera baxuagoa lortuz eta prozesuaren errentagarritasuna handituz.

Karbono dioxidoarekin buruturiko aktibazio-prozesua. Karbono dioxidoaren kasuan, aktibazio erreakzioaren zinetika askoz motelagoa denez, aktibazio prozesua soilik tenperatura bakarrean aztertu da, 900 °C-n hain zuzen. 3a Irudian ur lurrunaren bidezko aktibazioan lorturiko emaitzak eta CO₂-arekin eginiko aktibazio prozesuko masa galerak aktibazio denborarekiko duen bilakaera irudikatu dira. Argi ikus daiteke CO₂-aren kasuan aktibazio prozesua askoz ere motelagoa dela, zehazki tenperatura bererako ia lau aldiz motelagoa. 3b Irudian ikatz aktibatua erabiliz BET azalera espezifikokoak aktibazio prozesuko masa galerarekin duen bilakaera aztertzen da. Ur lurrunaren kasurako gertatzen den bezala, hemen ere BET azalera espezifikoko maximo batetik pasatzen da eta gutxi gora behera %60a baino masa galera handiagorako ez dira ikatz aktibatua erabiliz propietateak hobetzen.

Honez gain, aipatu beharra dago CO₂-arekin buruturiko aktibazio prozesuan lorturiko ikatz aktibatua erabiliz BET azalera espezifikokoak askoz baxuagoak direla ur lurrunarekin lortutakoekin alderatuz. Izan ere, ur lurrunaren kasuan, bi tenperaturetarako lortutako BET azalera espezifikoko maximoak 500 m²/g baino handiagoak ziren eta kasu honetan lortutako baliorik handiena 370 m²/g izan da. Beraz, ondoriozta liteke ur lurrunarekin buruturiko aktibazio erreakzioak zinetika azkarragoa izateaz gain, lorturiko ikatz aktibatua kalitate hobea dutela. Honen arrazoa, ur lurrunaren molekularen tamainan datza, karbono dioxido molekula baino txikiagoa baita. Honela, ur

lurrunaren kasuan solidoaren poroetan zeharreko difusioa errazagoa da CO₂-aren kasuan baino, aktibazio erreazioaren zinetika azkarragoa eta kalitate hobetagoa duten ikatz aktibatuak lortuz. Beste egile batzuk ere, erreazio abiadura eta BET azalera espezifiko baxuagoak lortu dituzte karbono dioxidoa erabiliz burututako aktibazio erreazioetan^{6,8}.



3. Ir. Karbono dioxidoaren bidezko aktibazioan masa galerak aktibazio erreazio denborarekiko duen bilakaera (a) eta BET azalera espezifikoaren prozesuko masa galerarekiko bilakaera (b).

Ondorioak

Pneumatikoen pirolisian lorturiko frakzio solidoa aktibatuz adsorbatzaile gisa erabiltzeko kalitate oneko ikatz aktibatuak lortzen dira. Lorturiko ikatz aktibatuaren propietate fiskoak batez ere aktibazio denbora eta erabilitako aktibazio agentearen menpekoak dira. Aktibazio denbora handitzean solidoaren masa galera linealki handitzen da eta masa galera %60 ingurukoa denean BET azalera espezifikoaren balio maximoak lortzen dira. Bestalde, tenperaturak prozesuaren zinetikan soilik eragiten du, tenperatura handitzean prozesuaren zinetika azkartuz. Ur lurrunak karbono dioxidoak baino aktibazio zinetika azkarragoa du, zehazki ia lau aldiz azkarragoa. Honez gaiz, ur lurrunarekin lorturiko ikatz aktibatuek karbono dioxidoarekin lorturikoek baino azalera espezifiko handiagoa dute, zehazki 500 m²/g eta 370 m²/g balio maximoak lortu dira hurrenez hurren.

Erreferentziak

1. Karthikeyan S., Sathiskumar C., Moorthy S. R., J. Sci. Ind. Res., 71, 309-315 (2012).
2. Lopez G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J., Fuel, 89, 1946-1952 (2010).
3. Mui, E., Ko, D., McKay, G., Carbon, 42, 2789-2805 (2004).
4. Heras F., Alonso-Morales N., Jimenez-Cordero D., Gilarranz M. A., Rodriguez J. J., Ind. Eng. Chem. Res., 51, 2609-2614 (2012).
5. Cunliffe A. M. Williams P. T., Energy Fuels, 13, 166-175 (1999).
6. Gonzalez J. F., Encinar J. M., Gonzalez-Garcia C. M., Sabio E., Ramiro A., Canito J. L., Ganan J., Appl. Surf. Sci., 252, 5999-6004 (2006).
7. Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P., Jung C., Delplancke M., Fontana A., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 72, 289-297 (2004).
8. Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanculescu M., Liu, D., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58, 813-824 (2001).

TEKNIKA NUKLEARREN BIDEZKO EZAUGARRITZE MIKROESTRUKTURALA MEMORIA FORMADUN ALEAZIO ETA ISOLATZAILE TOPOLOGIKOETAN

I. Unzueta^{1,a}, E. Axpe^{2,b}, D. Merida^{2,d}, E. Legarra^{2,e}, N. Zabala^{2,f}, V. Sánchez-Alarcos^{3,g}, I. Pérez-Landazabal^{3,h}, V. Recarte^{3,i}, V. Muñoz-Sanjosé^{4,j}, F. Plazaola^{1,2,k},
J. A. García^{1,5,l}

¹*BCMaterials, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 48080 Bilbo.*

²*Elektrizitate eta Elektronika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 48080 Bilbo.*

³*Fisika Saila, Arrosadiako Campusa, Nafarroako Unibertsitatea UPNA, 31006 Iruñea.*

⁴*Fisika Saila, Valentziako Unibertsitatea, 46100 Burjassot.*

⁵*Fisika Aplikatua II Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 48080 Bilbo.*

iraultza.unzueta@bcmaterials.net, fernando.plazaola@ehu.es, joseangel.garcia@ehu.es

Gako-hitzak: Memoria Formadun Aleazioak, Isolatzaile Topologikoak, Bi₂Se₃, Mössbauer, PALS.

Laburpena. Talde honetan, Mössbauer espektroskopia eta positroi-deuseztapen erdibizitzaren espektroskopia (PALS) erabiliz, materialak ezaugarritzen dira. Forma memoriadun aleazio ferromagnetikoetan, hutsuneen dentsitatea eta transformazio martensitikoaren tenperatura erlazonaturik daude. Hutsuneek, ordenamendu eta difusio-prozesuetan hartzen dute parte eta, ondorioz, materialaren propietate magnetikoetan eragiten dute. Hutsune hauen kontzentrazioak PALS teknikaren bidez neurtzen dira. Isolatzaile topologikoei dagokionez, egitura kristalinoan ager daitezkeen defektuek zein beren izaerak haien egitura elektronikoa eralda dezakete. Valentziako unibertsitateako kristal-hazkunde taldearekin batera, Bi₂Se₃ isolatzaile topologikoaren laginak hazten dira, eta ondoren PALS neurketak egin. Gure lehenengo emaitzen arabera, *as-grown* laginen akats natiboak honako hauek dira: i) Van de Walls indarren bitartez elkarturiko geruzetan kokatzen diren Selenio hutsuneak, eta ii) kargaturiko tranpa ionikoak, segur aski antikokapen erako akatsak direnak.

Sarrera

Teknika nuklearren bitartez, eskala atomikoko informazioa lor daiteke, materialak maila oso lokalizatu batean karakterizatu daitezkeelarik. Ezaugarritze hori, zehazki, atomo indibidualen mailararte egin daiteke, bai eta atomoen inguru hurbillean. Horrela, teknika nuklearrek, materialen propietate makroskopikoak maila atomikoko ezaugarriekin erlazonatzea ahalbideratzen du. Puntu honek bilakatzen du interesgarri teknika nuklearra, jakina baita propietate fisiko eta kimikoen izaera atomikoan dutela oinarria.

Teknika nuklearrek familia handia osatzen duten arren, talde honetan nagusiki bi teknika dira erabiltzen direnak. Positroi-deuseztapen erdubizitzaren espektroskopia (PALS), eta Mössbauer espektroskopia. PALS-aren bitartez bitartez, solidoen sare kristalinoan ager daitezkeen akatsak identifika daitezke, hutsuneak, antikokapen erako akatsak eta abar¹. Aleazioen kasurako ere akatsen azterketarako tresna egokienetariko bat da PALS². Mössbauer teknikarekin aldez, Mössbauer efektuarekiko sentikorak diren atomoen inguru zuzena ezaugarritzen da, interakzio nuklearren ondoriozko energia mailak bereiztu daitezkeelako. Mössbauer nukleoak dituzten memoria formadun

aleazio metamagnetikoen kasurako bi teknika hauen konbinatuz maila atomikoko ezaugarritze orokor bat burutu daiteke.

Memoria Formadun Aleazioak

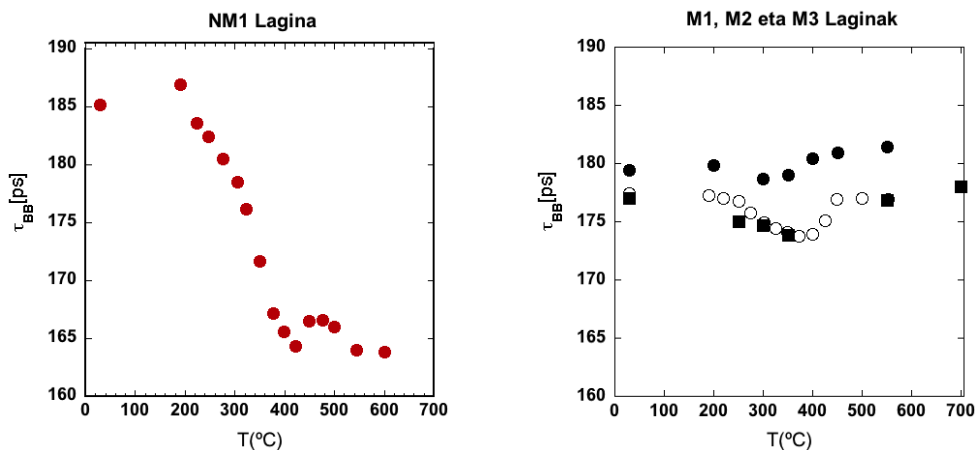
Memoria formadun aleazioen barnean, NiMnGa konposatu ternarioak arreta berezia piztu du eremu magnetikoaren aplikazioaren ondoriozko deformazioa dela eta³. Hala ere, arlo honetan, egitura kristalinoko akatsek transformazio martensitikoarengan duten eraginaren inguruko oso lan gutxi burutu izan dira, batez ere, hauen detekzio zuzenaren zailtasunagatik.

Talde honetan, memoria formadun aleazioetan egin diren lanek, hutsuneek transformazio martensitikoan eta ordenamendu-prozesuan duten eragina aztertu izan da^{4,5}. Azterketak NiMnGa aleazioan burutu dira orain arte.

Akats estrukturalak, material hauen propietateetan duten eragina azetzeko PALS neurketak burutu dira. Lehenik, NiMnGa laginak arku-labe baten sintetizatu dira, purutasun handiko elementuak argonezko atmosferan urtu eta gero. Ondoren, laginak 24h-z 1000°C-tara homogeneizatu dira konposizioa uniforme dela ziurtatzeko. Azterturiko laginen konposizioa 1. Taulan ageri da.

1. Taula: Sintetizaturiko NiMnGa laginen konposizioa. NM adierarekin ez-modulatuak adierazi dira eta M-rekin modulatuak.

	M1	M2	M3	NM1
Ni(%)	49.5	50.4	53.0	52.6
Mn(%)	28.5	25.2	21.0	26.7
Ga(%)	22.0	21.4	26.0	20.7



1. Irudia: Ezkerrean NM1 laginaean, positroiaren batzbesteko erdibizitza denbora. Eskuman aldiz, M1, M2 eta M3 laginena.

Lagin horietatik hiru (M1, M2 eta M3) modulatuak dira eta NM1 aldiz ez modulatuak. Aleazio hauetan, hutsuneen kontzentrazioaren eboluzioa ikusteko, laginak 900°C-tik tenplatu eta suberatu egin dira. Suberaketa 30 minutukoa izan da tenperatura bakoitzerako. Positroiaren batzbesteko bizitzaren neurketa azkar-azkar konfigurazioko PALS espektrometro batean buru da, 240ps-ko FWHM bereizmen kurbarekin.

1 Irudian, suberaketa tenperaturaren funtzio, positroiaren batzbesteko erdibizitzaren aldaketa ikus daiteke lagin modulatu zein ez modulatuetarako. Modulatuetan positroiaren batzbesteko bizi

denborak bere horretan jarraitzen du suberaketa temperatura igo ahala. Lagin modulatuaren kasuan aldiz, jeitsiera nabarmena ikus daiteke.

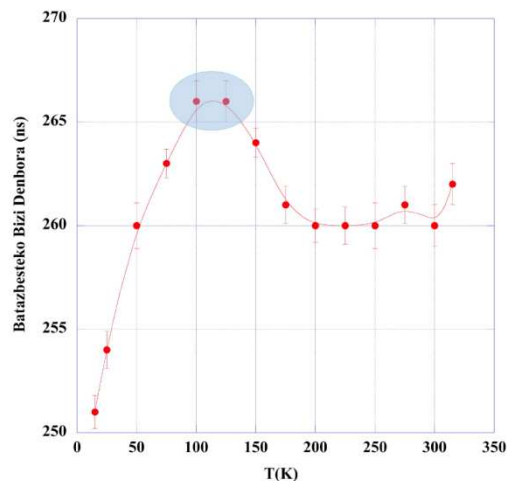
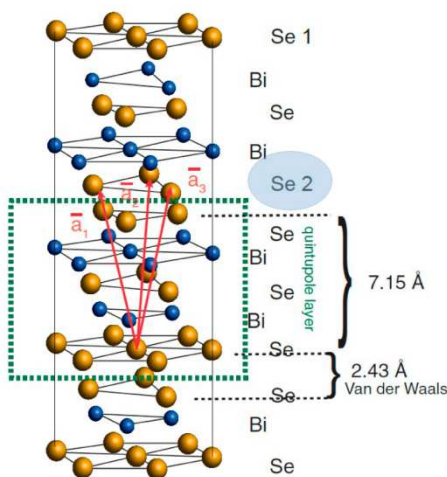
Bi₂Se₃ Isolatzaile Topologikoa

Isolatzaile topologikoak, esperimentalki aurkitu baino lehen, teorikoki aurrean ziren⁶⁻⁸. Material hauen propietate elektroniko bitxiak direla eta gainazal egoera eroaleak dituzte, momentu-energia espazioan *Dirac*-en konoaz ezagutzen den egitura aurkezten dutelarik. Sare kristalinoko akatsek *Dirac*-en kono horretan eragiten dute, propietate elektronikoak eraldatuz. Horrela, egitura elektronikoaren gaineko kontrola, ezinbesteko erronka bilakatu da material hauen garapenerako⁹.

Bi₂Se₃ isolatzaile topologikoaren akats kristalino ezberdinak, PALS neurketaren bidez aztertu dira eta lorturiko bizi denborak, akats konkretuekin erlazionatzeko, kalkulu teorikoak burutu. Positroiaren τ bizi denbora, λ deuseztapen ratioaren alderantzizkoa da, eta materialaren $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren eta positroiaren dentsitate elektronikoaren gainezarmenaren bidez kalkula daiteke;

$$1/\tau = \lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} |\psi_+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

non r_0 elektroien erradio klasikoa den, c argiaren abiadura hutsean eta $\gamma(\mathbf{r})$ positroiaren erakarpenak eragiten duen dentsitate elektronikoaren gehikuntza korrelazio-funtzioa. Bizi denbora teorikoa kalkulatzeko, solidoaren (perfektua edo akatsduna) egitura elektronikoa kalkulatu da. Ondoren positroiaren uhin-funtzioarekin batera deuseztatze-ratioa estimatu da. Dentsitate elektronikoak kalkulatzeko, supergelaxka metodoa erabili da Puska eta Nieminen-en gainazarmen atomikoaren metodoaren erabiliz lotura estutuaren metodoarekin batera (LMTO-ASA)¹⁰. Korrelazio potentzia LDA bidez modelizatu da eta $\gamma(\mathbf{r})$ korrelazio funtzioa berriz Boronski-Nieminen parametrizazioaren bitartez¹¹.



2. Irudia: Ezkerrean Bi₂Se₃-ren gelaxka unitatea. Eskubian, positroiaren batzbesteko erdibizitza denbora temperaturaren funtzioan. Se2 erako hutsuneen bizi denbora ia bat dator espektruaren maximoarekin.

Gelaxka unitatea sortu ostean, selenio eta bismutoen hutsuneak sartu dira. Simulazioa 20x20x20 eta 40x40x40 supergelaxkekin burutu da. Bi kasuetan emaitzak berdinak izan dira, 2. Taula.

2. Taula: Akats mota bakoitzaren erlazioantutako bizidenbora teorikoa.

	Akatsik Gabe	Se1 Hutsunea	Se2 Hutsunea	Bi Hutsunea
Bizi Denbora [ps]	226	229	268	250

Bi₂Se₃-ren PALS neurketak 15k etik 315K-eko tartea burutu dira, tenperaturan zehar positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa ikusteko. Azkar-azkar konfigurazioko PALS espektrometroa erabili da 252ns-ko FWHM bereizmen kurbarekin da. Neurketak hiru aldiz burutu dira.

2. Irudian, positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa ikus daiteke. Temperatura baxuetatik hasita eta 130K-erarte, bizi denbora 266ps-raino igotzen dela ikus daiteke. Ondoren, 200K ingururarte bizi-denbora hau jeitsi egiten da, 260ps-ko balio baterarte erlaxatzen delarik tenperatura altuetara. Batzbesteko bizitzaren forma sigmoidal hau, antikokapen eta hutsune erako akatsen presentziaz azaldu daiteke¹.

Ondorioak

NiMnGa aleazio modulatu eta ez-modulatuetan egindako azterketek, hauen arteko hutsune kontzentrazioaren alde nabarmena erakusten dute. Autore batzuek, modulatu eta ez modulatu arteko bereizmen bezela, T_c-T_{MT} parametroari egiten diote erreferentzia, eta nola hauek ordenamenduarekin zerikusia daukaten¹². Hutsuneen kontzentrazioaren portamoldearekin ere bereiztu daitezkeela ondorioztatu daiteke burututako lan hauekin. NiMnGa laginean egindako lan hauek, NiMnZ (Z=Sn,In,Sb) aleazio metamagnetikoen azterketarako baliagarritasuna ezartzen dute. Estainuzko aleazioen kasuan, Mössbauer espektroskopiak ere informazio gehigarri eman dezake hutsune hauen kokapen eta eboluzioaren inguruan.

Isolatzailerik topologikoaren kasuan, positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa antikokapen eta Se2 erako hutsuneen presentziaz azaldu daiteke. Temperatura baxuetan, antikokapen erako akatsekin erlazioantutako gorakada ikusten da. Temperatura igo ahala, positroien energia termikoa geroz eta handiago da eta antikokapen erako akatsen egoera-lotu ahuletatik ihes egiteko nahiko energia hartzen dute, Se2 hutsuneetan harrapatzen direlarik. Kalkulu teorikoei erreparaturik, Se2 erako hutsuneen bizi denborak eta batzbesteko bizitzaren kurbaren maximoaren balioa nahiko urbil daude. Gainera, *Van der Waals* indarrez loturiko Se2 erako hutsuneen aktibazio termikoa, indar kobalentez loturik daudenena baino askoz ere probableago da, indar lotzailea ahulagoa delako.

Erreferentziak

1. R. Krause-Rehberg eta al, *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer (1999)
2. Dupasquier A, Kögel G, Somoza A, *Acta Materialia* **52**, 4707 (2004)
3. Chernenko V A, Besseghini S, *Sensor and Actuators A* **142**, 42 (2008)
4. Merida D, García J A, Apiñaniz E, Plazaola F eta al, *Physics Procedia* **35**, 57 (2012)
5. Sánchez-Alarcos V, Pérez-Landazabal J eta al, *Material Science Forum* **684**, 85-103 (2011)
6. Liang Fu, Kane C L, Mele E J, *Physical Review Letters* **98**, 106803 (2007)
7. Zhang H, Liu C-X, Qi X-L, Dai X, Fang Z eta al, *Nature Physics* **5**, 438-442 (2009)
8. Chen Y L, Analytis G, Chu J-H, Liu Z K eta al, *Science* **325**, 178-181 (2009)
9. Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Yi-Yang Sun eta al, *Adv. Matwer* **23**, 2929-2932 (2011)
10. Puska M J, Nieminen R M, *Journal of Physics F: Metal Physics* **13** (2), 333 (1983)
11. Campillo J M, Ogando E eta al, *Journal of Physics: Condense Matter* **19**, 176222 (2007)
12. Mariager S O, Huber T, Ingold G, *Acta Materialia* **66**, 192-198 (2014)

DIELS ALDER ERREAKZIOAREN TERMO-ITZULGARRITASUNA FURANO TALDEA DUTEN POLIURETANOETAN

M.J. Fernandez-Berridi, L. Irusta, J. Aizpurua^a

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia..

^ajune.aizpurua@ehu.es

Gako-hitzak: Poliuretanoa, furano taldea, Diels Alder erreakzioa, termo-itzulgarritasuna.

Laburpena. Kate muturrean furano taldea duten poliuretanoak (PU) sintetizatu dira, poli(propilen glikola) (PPG), azido 2,2'-bis(hidroximetil) propionikoa (DMPA), isoforona diisozianatoa (IPDI), butanodiola (BD) eta furfurilamina (FAM) erabiliz. BD eta FAM kopuruak aldatuz, pisuan % 2, % 5, % 10 FAM duten PUak sintetizatu dira. Hiru sistema horiei, Diels Alder (DA) erreakzioa emateko, 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida (BMI) konposatua gehitu zaie. Erreakzio hori espektroskopia infragorri (FTIR) jarraitu eta honen termo-itzulgarritasuna FTIR eta erresonantzia magnetiko nuklearraren (RMN) bidez aztertu ahal izan dira.

Sarrera

Material polimerikoen ekoizpen eta erabilpenean oso erraz sor daitezke barne mikropitzadurak. Pitzadura horien hazkuntzak eta pilaketek haustura katastrofikoak eragin ditzakete, materialen bizi-iraupena murriztuz. Hori dela eta, garrantzi handia hartu du akatsak ezeztatu eta propietateak berreskuratu ditzaketen polimeroen sintesiak. Material autosendagarri hauek "Self-healing materials" izenez ezagutzen dira.

Ikuspegi ezberdinak proposatu dira self-healing polimeroen prestakuntzarako^{1,2}. Horien artean gehien aztertu dena, lotura itzulgarri dinamikoaren eraketa da [4+2] Diels Alder (DA) erreakzioaren bitartez. Erreakzioaren termo-itzulgarritasunak loturaren haustura eta berreraiketa ahalbideratzen du, materialean sor daitezkeen kalteak ezabatuz.

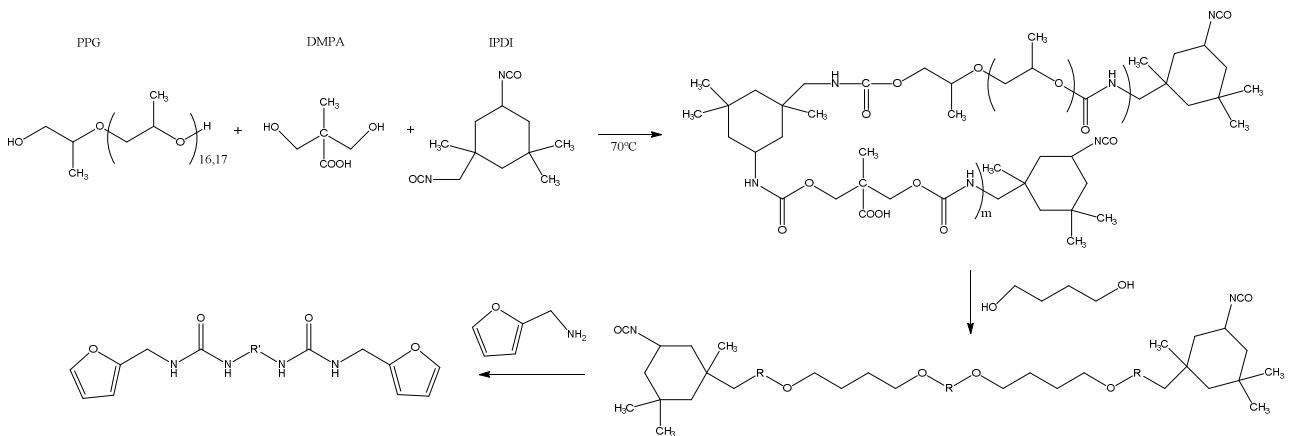
Bestalde, azken urte hauetan ur fasean oinarritutako PUak gailentzen ari dira, ingurumenarekiko kezka dela eta. Produktu horien abantaila nagusia konposatu organiko lurrunkorren jaitsiera da³.

Lan honetan, kate muturrean furano taldea duten ur fasean oinarritutako PUak sintetizatzen dira. Talde hauek DA erreakzioa ematen dute maleimida taldeekin, 60 °Ctan 48 orduz berotuz gero. Retro-DA (rDA) erreakzioa, berriz, 120 °Ctan gertatzen da⁴. DA erreakzioa FTIRez jarraitu da eta RMN eta FTIR tekniken bitartez erreakzioaren termo-itzulgarritasuna aztertu da.

Atal esperimentalak

Ur fasean oinarritutako PUak isoforona diisozianatoa (IPDI), poli(propilen glikola) (PPG 1000g/mol), azido 2,2'-bis(hidroximetil) propionikoa (DMPA), trietilamina (TEA), 1,4 butanodiola (BD) eta furfurilaminaren (FAM) bitartez sintetizatu dira. Katalizatzaile bezala dibutil eztainu azetatoa (DBTDA) erabili da. Erabilitako erreaktibo guztiak Sigma-Aldrich etxeak dira.

Ur faseko dispersioak azetona prozesua³ erabiliz lortu dira. Lehenik PPGa eta DMPA IPDIarekin erreakzionarazi dira 70 °Ctan. Bigarren pausu batean prepolimero kateak BDaren bitartez luzatu dira eta ondoren kateak FAMaren bitartez amaitu dira (1. Ir.).



1. Irudia: Kate muturrean furano taldea duen poliuretanoaren sintesia

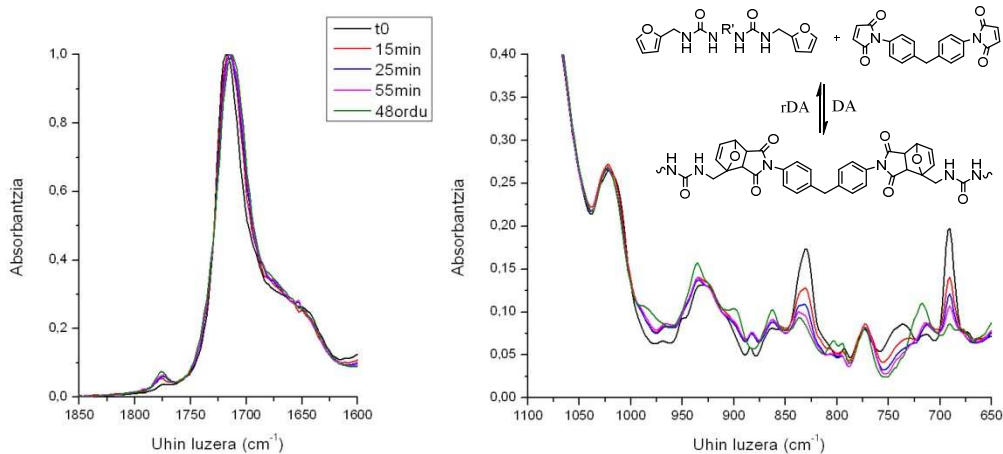
Produktuari TEA kantitate egokia bota eta azetonan disolbatu da % 80ko kontzentrazioa lortzeko. Dispersioak lortzeko, polimero disoluzioari ura era kontrolatu batean gehitu zaio eta azkenik, errotabaporean azetona lurrundu da.

DA produktua lortzeko, polimeroari 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida gehitu zaio eta 60 °Ctan berotuz DA erreakzioa eman da.

Emaitzak eta eztabaida

Azetona prozesuaren bitartez FAM kantitate ezberdina duten PUzko dispersio egonkorak lortu dira. Dispersioko partikula horien tamainak 50-80 nm ingurukoak dira, katean dagoen FAM kantitatearen arabera.

FTIR teknikaren bitartez DA erreakzioa jarraitu da. Horretarako lagina 60 °Ctan jarri da eta denbora ezberdinetan espektro infragorriak egin dira (2. Ir.) Nicolet 6700 FTIR aparatua erabiliz.

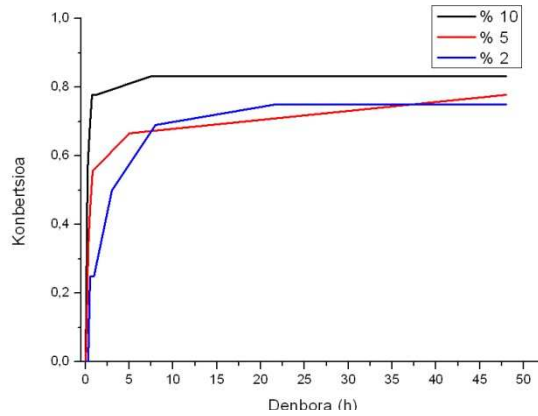


2. Irudia: 60 °Ctan jarritako laginaren espektro infragorriak

DA erreakzioa aurrera doan heinean bismaleimidako planoz kanpoko =C-H deformazioak, 830 cm⁻¹ eta 690 cm⁻¹ko bandak, desagertu egiten dira (2. Ir.). Bestetik, 1770 cm⁻¹ean piko bat agertzen da, hau bismaleimidaren C=O tentsioa da. Konjokazioa galtzen duenez uhin luzera handiagoetan agertzen da. 3. Irudian DA erreakzioaren konbertsioa denboraren aurrean irudikatuta dago. Konbertsioa 1. Ek. bidez kalkulatu da, 830 cm⁻¹ko banda erabiliz.

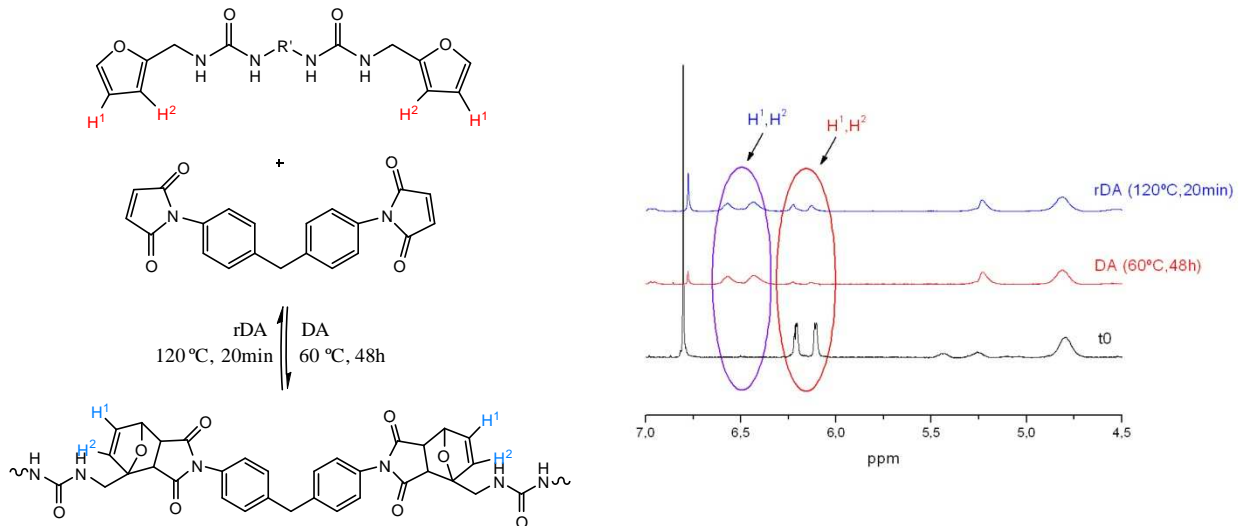
$$Konbertsioa = 1 - \frac{X_t}{X_0} \quad (1)$$

X_t : t denbora uanean 830 cm^{-1} bandaren azalera normalizatua.
 X_0 : Hasierako 830 cm^{-1} bandaren azalera normalizatua.



3. Irudia: Infragorritz kalkulaturako DA erreakzioaren konbertsioa denborarekiko FAM kantitate ezberdina duten PUentzako

RMN teknikaren bitartez ere DA produktuaren portzentajea kalkula daiteke. Furano taldeko protoiak desplazamendu ezberdina ematen baitute bismaleimidarekin erreakzionatzen dutenean (4. eta 5. Ir.). ^1H -RMN espektroak Bruker 300 MHzko espektrometro batean egin dira disolbatzaile bezala kloroformo deuteratua erabiliz.



4. Irudia: PU eta BMIaren arteko DA eta rDA erreakzioak

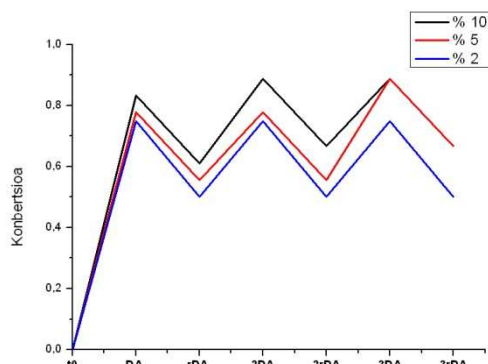
5. Irudia: DA erreakzioaren jarraipena ^1H -RMN erabiliz

Erreakzioaren termo-itzulgarritasuna FTIR eta RMNaren bidez aztertu da. Horretarako PUri ziklo termikoak egin zaizkio (6.Ir.).

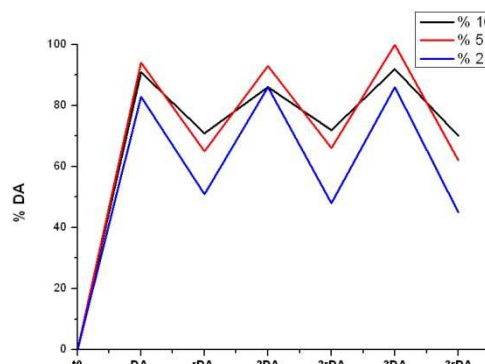


6. Irudia: PUri egindako ziklo termikoak

Ziklo bakoitzaren ondoren FTIR eta RMN espektroak egin dira. Teknika hauetan aztertutako seinaleak txikiak direnez kalkuluetatik ateratako datuak ezin dira kuantitatiboki konparatu. Hala ere, kualitatiboki sistemak euren artean konparatzeko eta hauen termo-itzulgarritasuna aztertzeko baliagarriak dira.



7. Irudia: FTIR espektroen bidez kalkulaturako DA erreakzioaren konbertsioak ziklo termiko bakoitzean



8. Irudia: RMN espektroen bidez kalkulaturako DA produktuaren portzentajea ziklo termiko bakoitzean

7 eta 8. irudietan ikus daiteke aztertutako hiru sistemak termo itzulkorrak direla. Izan ere, rDA ziklo ezberdinak jasan ondoren sistemak gai dira lehenengo DA erreakzioan lortutako konbertsio eta DA portzentajeak berreskuratzeko.

Ondorioak

FTIR teknika baliagarria da DA erreakzioa jarraitu eta honen termo-itzulgarritasuna aztertzeko, BMIaren planoz kanpoko =C-H deformazioa dela eta. RMN teknikaren bitartez ere DA konposatuaren portzentajea kalkula daiteke, furano taldeko protoiek bismaleimidarekin erreakzionatzean ematen duten desplazamendu ezberdinari esker. Hiru sistemetan ikusi da DA erreakzioa termo-itzulkorra dela.

Eskerrak

Egileek Eusko Jaurlaritza (IT 61-8-13) eta Euskal Herriko Unibertsitatea EHU/UPV (UFI 11/56) eskertu nahi dituzte lan hau aurrera eramateko jasotako diru laguntzagatik.

Erreferentziak

1. Murphy E.B., Wudl F., Prog. Polym. Sci. 35: 223-351, 2011.
2. Bergamn S.D., Wudl F., J. Mater. Chem. 18: 41-62, 2008.
3. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M.J., Luna J, Lansalot M., Bourgeat-Lami E., J. Appl. Polym. Sci. 120: 2054-2062, 2011.
4. Gaina V., Ursache O., Gaina C., Buruiana E., Designed Monomers and Polymers, 15: 63-73, 2012.

DIELS-ALDER BITARTEZ SARETUTAKO HIDROGELAK ETA BERE NANOKONPOSITEAK

C. García-Astrain^{1,a}, A. Gandini², O. Guaresti¹, A. Eceiza¹, M. A. Corcuera¹, N. Gabilondo^{1,b}

¹*Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

²*Materials and Engineering Department, Engineering School of Sao Carlos, University of Sao Paulo, São Paulo, 13566-590 São Carlos, Brazil.*

^aclara.garcia@ehu.es, ^bnagore.gabilondo@ehu.es

Gako-hitzak: hidrogelak, Diels-Alder erreakzioa, nanopartikula metaliko funtzionalizatuta

Laburpena. Lan honetan Diels-Alder (DA) erreakzio kimiko bitartez bi estrategia ezberdin jarraituz ingurune urtsuan saretutako hidrogelen diseinua burutzen da. Alde batetik, hidrogel biopolimerikoak prestatu ziren furanoz eraldatutako gelatinaren (Gel-FGE) eta sintetizatutako polieteramino-bismaleimiden bitartez. Beste aldetik, aipatutako Gel-FGE biopolimeroa erabiliz bionanokonposite hidrogelak sintetizatu ziren, saretzean kondroitin sulfatoa eta maleimidaz funtzionalizatutako nanopartikula metalikoak erabiliz. Hidrogelen mikroegitura, portaera erreologikoa eta xurgatze-propietateak aztertu ziren. Horrela, biomedikuntzaren arloan aplikazioak eduki ditzaketen hidrogel biopolimerikoen saretzerako estrategia eraginkor eta moldakorra garatu da DA erreakzio kimikoa ingurune urtsuan erabiliz.

Sarrera

Hidrogelak, beren egituraren egonkortasuna galdu gabe ur kantitate handiak jasan ditzaketen hiru dimentsiotako sare polimerikoak dira¹. Egoera hidratatua gorputz ehunek dituzten ezaugarriekiko ageri duten antzekotasuna dela eta, hidrokelek aplikazio ugari dituzte biomedikuntzaren arloan². Kimikoki saretutako hidrokelek erresistentzia mekaniko hobea aurkezten dute saretze fisikoa soilik duten hidrokelek baino³. Hala ere, saretze kimikorako erreakzioek askotan katalizatzaile edota fotohaztarazleen erabilera dakarte, eta horrek eragina izan dezake materialaren azkeneko biobateragarritasunean⁴. Horrela, hidrogelen saretzerako erreakzio egokia da Diels-Alder erreakzioa, beharrezko baldintza xamurrak direla eta, katalizatzaile edo gehigarriaren beharrik gabe eta albo-erreakziorik gabe.

DA erreakzioa dieno eta dienofilo artean gertatzen den zikloadizio itzulgarria da, aduktua sortuz⁵. Dieno/dienofilo bikote den furano/maleimidak ezaugarri interesgarriak aurkezten ditu DA erreakzioa ematerakoan⁶. Konposatu furanikoak, iturri berriztagarrietatik eratorri daitezkeenak, beraien dieno izaera sendoarengatik ezaguna dira, erreakzioa azkar eta etekin altuarekin eman dezaketelarik⁵. Gainera, maleimidak dienofilo bezala oso erabiliak dira, aurkezten duten errektibotasun altuarengatik eta nitrogeno atomoan ordezkatzailaren izaeraren arabera eman ditzaketen egitura ezberdinegatik⁷.

DA erreakzioa hidrogelen sintesirako erabilia izan da furfural metakrilatoz eta N,N-dimetilakrilamidaz edo N-isopropilakrilamidaz osatutako kopolimeroak bismaleimida ezberdinekin erreakzionaraziz^{8,9}. Azken urteetan, DA erreakzioz azido hialuronikoan oinarritutako hidrogelak sintetizatu izan dira polietilen glikoleko bismaleimidak erabiliz⁴. Aldi berean, azido hialuroniko, kondroitin sulfato eta gelatinaz eratutako sare interpenetratuak diseinatu dituzte DA erreakzioa erabiliz¹⁰.

Lan honetan, estrategia ezberdinak erabili dira DA erreakzioz kimikoki saretutako hidrogelak sintetizatzeko. Alde batetik, hidrogel biopolimerikoak sintetizatu ziren furano taldeekin funtzionalizatutako gelatina eta polieteramino-bismaleimidak erreakzionaraziz. Gelatina, kolagenoaren hidrolisi azido edo alkalino partzialetik eratortzen da eta biomedikuntza aplikazioetan oso erabilia da¹¹. Gelatina biodegradagarria, biobateragarria eta erlatiboki merkea da, ezaugarri garrantzitsuak material funtzional berrien garapenean.

Beste aldetik, propietate bereziak eta funtzionaltasuna duten hidrogelak sintetizatu ahal izateko, maleimida taldeekin eraldatutako nanopartikula metalikoak sintetizatu ziren furano taldeekin funtzionalizatutako gelatinaren saretzerako. Behin DA erreakzioa eman ondoren, amidazioa burutu zen gelatina eta kondroitin sulfatoaren (CS) artean, N-hidroxisuzinamida (NHS) eta N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilkarboimida hidroklorikoa (EDC) erabiliz. Aitzindari polimeriko guztien karakterizazioa Fourier Transformatudun Infragorri Espektroskopiaz (FTIR) eta Erresonantzia Magnetiko Nuklearrez (¹H and ¹³C NMR) burutu zen. Sintetizatutako nanopartikulen tamainen batez bestekoak Transmisiozko Elektroi-Mikroskopiaz (TEM) determinatu ziren. Lortutako hidrogelen mikroegitura, portaera erreologikoa eta xurgatze-propietateak ere analizatu ziren. Hidrogelek biomedikuntza arloan aplikatuak izateko propietate egokiak aurkeztu zituzten.

Prozedura Esperimentala

Gelatinan oinarritutako hidrogelak

Gelatina furano taldeak txertatuz ingurune urtsuan eraldatu zen (Gel-FGE), bere ε-amino talde libreen eta furfural glizidil eterraren arteko erreakzioz, ingurune basikoan. Bismaleimidak, aldiz, Jeffamine ED 900 diamina eta anhidrido maleikoaren arteko erreakzioz sintetizatu ziren (BMI). Hidrogelak, Gel-FGE (60 wt.%) eta BMI bi aitzindariak 5 orduz, 65 °C-tan erreakzionaraziz lortu ziren. Pisu erlazio ezberdinak erabiliz, konposizio ezberdineko Gel-FGE:BMI hidrogelak sintetizatu ziren, hala nola, 1:1.0, 1:1.5 eta 1:2.0, HGEL1-1.0, HGEL1-1.5 eta HGEL1-2.0 bezala izendatuak lan honetan.

Hidrogel bionanokonpositeak

Maleimidaz eraldatutako zilar, urre eta titanio dioxido nanopartikulak prestatu ziren lan honetarako. Zilarra eta urrearen kasuan, AgNO₃ eta HAuCl₄ konposatuen NaBH₄ bitarteko erredukzioan in situ maleimida estekatzailak gehitu ziren. Titanio dioxido nanopartikulen eraldaketarako titanio (IV) oxido purua (21 nm) maleimida estekatzailarekin eraldatu zen.

Hidrogel hibridoak sintetizatzeko Gel-FGE eta maleimidaz eraldatutako nanopartikula soluzioen nahastea (17 wt.% of Gel-FGE) giro tenperaturan burutu zen. Jarraian, CS, EDC eta NHS gehitu eta ontzea 1 orduz burutu zen. Urre eta titanio dioxido nanopartikulen kasuan, hidrogelak 1 orduz UV argiarekin irradiatuak izan ziren. Kontrolerako nanopartikula gabeko hidrogelak prozedura berdina jarraituz sintetizatu ziren, Gel-FGE polimeroa ur distilatuan disolbatuz. Hidrogel bionanokonpositeak HGAgNp, HGAuNp eta HGTiO₂Np bezala izendatu dira, zilar, urre eta titanio dioxido nanopartikulez saretuak, hurrenez hurren.

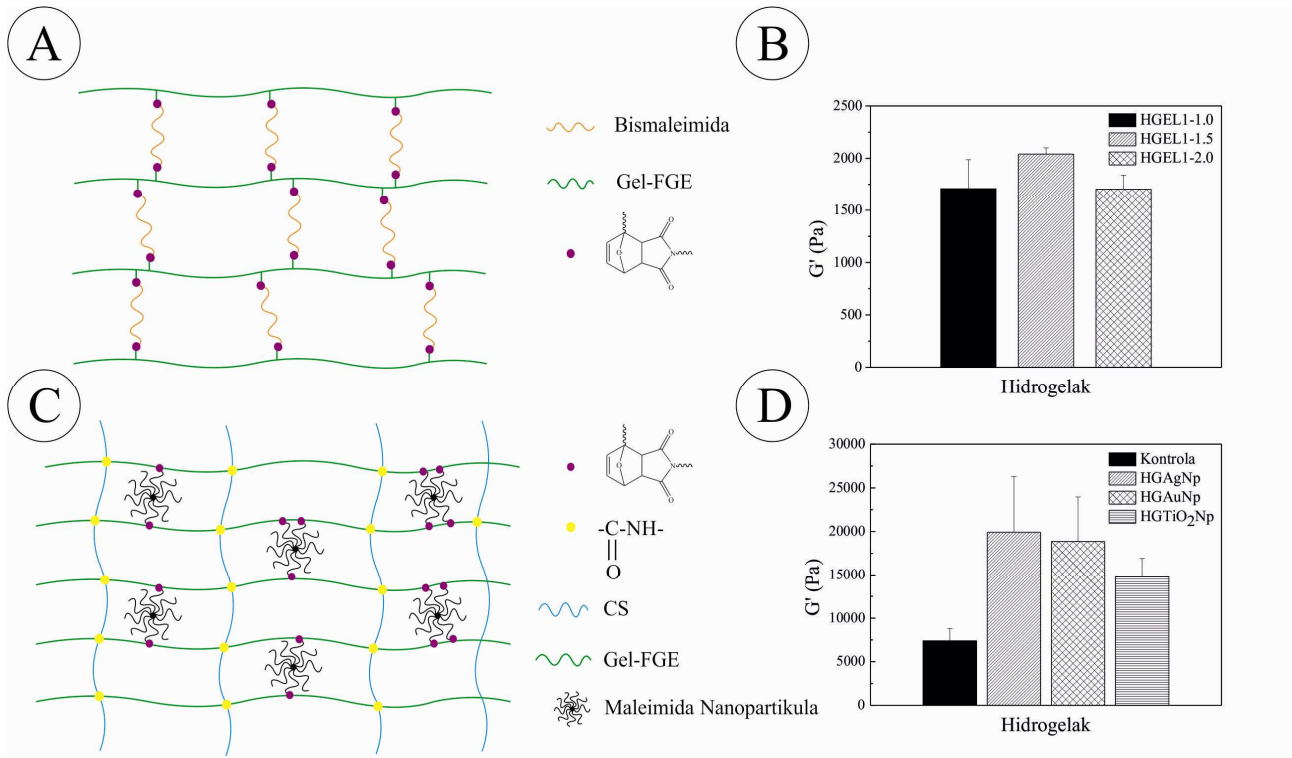
Lan honetan erabilitako karakterizazio teknikak hurrengoak izan ziren: FTIR, NMR, Erreologia dinamikoa, Orekarainoko Xurgatze Saiakuntza, Ekortze Elektroi-Mikroskopia (SEM) eta TEM.

Emaitzak eta eztabaida

Gel-FGE polimeroa FTIR eta ¹H NMR espektroskopiak erabiliz karakterizatu zen. Gelatinaren bereizgarri diren amida I eta amida II taldeen bandak 1630 cm⁻¹ eta 1540 cm⁻¹ ikus zitezkeen, hurrenez hurren. Gainera, 920 cm⁻¹ uhin-zenbakian furano eraztunaren =C-H taldearen deformazio bibrazioari dagokion banda aurkitu zen¹². ¹H NMR espektroan, furano eraztunaren presentziaren

ondorioz 6.38, 6.41 eta 7.46 ppm-tan kokatutako bandak azaldu ziren¹³. BMI konposatuaren FTIR espektroan 1752 eta 1705 cm^{-1} uhin-zenbakian kokatutako bandak aurkitu ziren, maleimida eratzunaren karbonilo taldearen tentsio bibrazioari dagozkienak hain zuzen ere¹⁴. Horrez gain, maleimida eratzunaren agerpena ^1H NMR espektroan 6.21 ppm-ko desplazamenduan ageri zen bandari esker baieztatua gelditu zen, Jeffamine ED 900 konposatuaren azaltzen ez zena¹⁴.

Maleimidaz gaineztatutako nanopartikulen diametroak TEM bitartez determinatu ziren 2, 4-5 eta 20-30 nm-tako baliokoak izanik zilar, urre eta titanio dioxido nanopartikulentzat, hurrenez hurren.



Azkenik, sintetizatutako hidrogelen mikroegitura, propietate erreologikoak eta xurgatze-propietateak ingurune ezberdinetan determinatu ziren. Hidrogelek medikamentu garraiatzaile bezala zein ehunen ingeniaritzan oinarri bezala erabiltzeko behar duten mikroegitura porotsu interkonektatua¹⁵ SEM bitartez ebaluatu zen. Hidrogel guztiek mikroegitura porotsu erregular eta jarraitua aurkeztu zuten, poro tamaina hidrogelaren konposizioaren arabera suertatu zelarik.

Hidrogelen gain frekuentzia ekortze esperimentu erreologikoak burutu ziren 37 °C-tan. Kasu guztietan pilatze modulua frekuentziarekiko independentea zela ikusi zen, hidrogelen sarete kimikoa baieztatuz⁴. Gelatinan oinarritutako hidrogelek 2000 Pa inguruko pilatze modulu baliok aurkeztu zituzten. Hidrogel bionanokonpositeen modulu baliok aldiz, 14000-20000 Pa bitartekoak izan ziren erabilitako nanopartikularen arabera. Moduluaren balio hauek gibel, gantz, muskulu edo bular guruin ehunek azaltzen dituzten ordenakoak dira, halaber, 10^3 - 10^4 Pa bitartekoak. Horrela, material hauek ehunen ingeniaritzarako interesgarriak kontsidera daitezke¹⁶.

DA bitartez saretutako hidrogelen xurgatze-propietateak grabimetrikoki determinatu ziren, orekaraino xurgatutako likido kantitatea 37 °C-tan determinatuz. Xurgatze esperimentuak ur distilatuan, urdai-isurkina simulatzeko soluzio azidoan (HCl 0.1 M), soluzio fisiologikoan (NaCl 0.9% w/v) eta fosfato buffer gatz-soluzioan (PBS 1.0 M, pH=7.4) burutu ziren. Hidrogelen xurgatze gaitasuna sarete dentsitatearen eta sarezailearen izaeraren arabera izan zen, alde batetik dentsitate altuagoak soluzioa hidrogel barrura iragazteko gaitasuna murrizten duelako eta, bestetik, sarezaileak dituen talde hidrofilikoen eragina dutelako. Hidrogelen xurgatze-propietateek erabateko garrantzia dute biomedikuntzan erabiliak izateko, ingurumenaren aurrean duten erantzuna alegia, batez ere medikamentuen garraioan edo biosentsoreen aplikazioetan. Lan honetan sintetizatutako hidrogelek ingurumenarekiko sentikor azaldu ziren, haien xurgatze-propietateak pH edo gatz kontzentrazioarekin aldatu zirelarik.

Ondorioak

DA erreakzioa gelatinan oinarritutako eta kimikoki saretutako hidrogel berriak sintetizatzeko modu eraginkorrean erabili zen. Gelatina furano taldeekin funtzionalizatu izan zen, hidrogelaren ondorengo sintesirako dieno egokia lortuz. Saretze kimikoa bi modura burutu zen, halaber, sintetizatutako polieteramina-bismaleimida eta maleimidaz gaineztatutako nanopartikulak erabiliz. Analisi morfologikoaren arabera lortutako hidrogelen mikroegitura porotsua biomedikuntza arloan erabiliak izateko aproposa dela esan daiteke. Propietate erreologikoei dagokienez, gibel, gantz, muskulu edo bular guruin ehunen antzekoak suertatu ziren, saretze kimikoa baieztatua gelditzen delarik. Azkenik, hidrogelen xurgatze-propietateak pH eta gatz kontzentrazioaren arabera zirela ikusi zen, hidrogel sentikorrek zirela frogatuz.

Esker onak

Eusko Jaurlaritzak, Saiotek S-PE12UN036 eta Talde Kontsolidatuak (IT-776-13) eta Euskal Herriko Unibertsitateak EHUA12/19 proiektuen bitartez emandako diru laguntza biziki eskertzen da. C. García Astrainek Euskal Herriko Unibertsitateak emandako diru laguntza aurre-doktorala (PIF UPV 10/034) eskertzen du. Azkenik, egileek SGIkerrek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, EGEF eta EGIF) emandako laguntza teknikoa eta gizatiarra eskertzen dute.

Erreferentziak

1. Qiu Y., Park K., *Adv. Drug Deliver. Rev.* 53:321-339, 2001.
2. Rosiak J.M., Yoshii F., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 151:56-64, 1999.
3. Xu X.D., Chen C.S., Wang Z.C. *et al.*, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 46:5263-5277, 2008.
4. Nimmo C.M., Owen S.C., Shoichet M.S., *Biomacromolecules* 12:824-830, 2011.
5. Gheneim R., Perez-Berumen C., Gandini A., *Macromolecules* 35:7246-7253, 2002.
6. Magana S., Zerroukhi A. *et al.*, *React. Funct. Polym.* 70:442-448, 2010.
7. Gandini A., *Prog. Polym. Sci.* 38:1-29, 2013.
8. Wei H.L., Yang Z., *et al.*, *Polymer* 50:2836-2840, 2009.
9. Wei H.L., Yang Z., *et al.*, *Polymer* 51:1694-1702, 2010.
10. Yu F., Cao X., *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 97:188-195, 2013.
11. Park K.M., Lee Y., *et al.*, *Biomacromolecules* 13:604-611, 2012.
12. Farris S., Song J. Huang Q., *J. Agric. Food Chem.* 58:998-1003, 2010.
13. Il Son T., Sakuragi M. *et al.*, *Acta Biomater.* 6:4005-4010, 2010.
14. Marref M., Mignard N., *et al.*, *Polym. Int.* 52:87-98, 2013.
15. Wei H.L., Yao K., *et al.*, *J. Mater. Sci.* 47:332-340, 2012.
16. Vanderhooft J.L., Alcoutlabi M., *et al.*, *Macromol. Biosci.* 9:20-28, 2009

DIELS-ALDER ERREAKZIOZ SARETUTAKO GELATINA HIDROGELEN EBALUAKETA BOTIKEN ASKAPENEAN

O. Guaresti^{1,a}, C. García-Astrain^{1,b}, A. Eceiza^{1,c}, M. Corcuera^{1,d}, N. Gabilondo^{1,e}

¹*Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^aolatzguaresti@gmail.com, ^bclara.garcia@ehu.es, ^carantxa.eceiza@ehu.es, ^dmarian.corcuera@ehu.es,
^enagore.gabilondo@ehu.es

Gako-hitzak: saretutako gelatinazko hidrogelak, Diels-Alder, nanopartikulak, botika-askapena.

Laburpena. Gelatinazko hidrogelak saretutako material polimerikoak dira, hainbat aplikazio biomedikoetarako diseinatuak. Diels-Alder (DA) erreakzioaren bidez sintetizatutako hidrogelen, xurgatze- eta bai medikamentu-askatze gaitasuna ebaluatu dira PBS buffer disoluzioan.

Sarrera

Hidrogelak hiru-dimentsioko polimero kateen sareak dira, non ura edo fluido biologikoen makromolekulen arteko hutsuneak betetzen dituzten¹. Aurkezten dituzten propietateengatik, nagusiki, bereganatu dezaketen ur-kantitate handiarengatik, puzteko gaitasunarengatik, beren izaera kautxiarragatik, gorputzeko ehunen oso antzekoa dena, eta, noski, beren biobateragarritasunagatik, hidrogelak biomedikuntzan eta industria farmazeutikoan erabiltzen dira^{2,3}. Hidrogelen puzte-maila bi faktoreen ondorio da batez ere, halaber, kate polimerikoen eta uraren arteko elkarreragina eta sare eraketa maila. Estimuluekiko sentikorrek diren hidrogelak ikertu dira, kanpo-estimuluei erantzunez handitze portaera itzulgarria aurkezten dutelako, hala nola pH-a edo tenperatura, beste batzuen artean.

pH-arekiko sentikorrek diren hidrogelak asko erabiltzen dira administrazio-sistemak bezala, gorputzeko hainbat lekuetan gertatzen diren pH-eko aldaketengatik, hala nola urdailean edo traktu gastrointestinallean. Espezifikoki, gelatinan oinarritutako hidrogelek giza ehunen antza dute eta honek, botika-askatze sistemak bezala erabiltzeko hautagai egokiak bihurtzen ditu¹. Gainera, gelatina jatorri naturaleko proteina konplexua da, hau da, aminoazidoz osatutako biopolimero bat, kolagenoko hidrolisi partzialaren ondorioa. Gelatinaren erabilera botika eta biomedikuntza arloan biziki interesgarria da, material ez toxikoa, biodegradagarria eta kostu baxukoa baita eta mota askotako agente sendagarriekin erabiltzeko potentzial altua baitu^{4,5}. Joera berria hidrogelen medikamentu administraziorako garapenean nanopartikula inorganikoen erabilera da, nagusiki, urrezkoak, argi monokromatikoaren irradiazioarekiko sentikorrek diren materialak lortzeko⁶.

Ikerkuntza lan honetan, ingurune urtsuan Diels-Alder erreakzioaren bidez saretutako gelatinazko hidrogel ezberdinak sintetizatu ziren. Saretzeak, gelatina makromolekulari txertatutako furano taldeen eta sintetizatutako polieterbismaleimida kateen artean gertatzen dena, hidrogelaren egonkortasuna eta propietate mekanikoen hobetzea dakar. Bestalde, saretutako hidrogelak are gehiago hobetzeko, aldeztu aurretik aldatutako nanopartikula desberdinak dituzten materialak ere aztertu ziren. Metalezko nanopartikula hauen eginkizuna saretze agentea ordezkatzeko da eta aldaketa honen efektua ikertzeko urre, zilar eta titanio dioxidoa erabili ziren. Azkenik, prestatutako hidrogelen xurgatze- eta bai botika-askatze gaitasuna ebaluatu zen PBS buffer disoluzioan. Gainera,

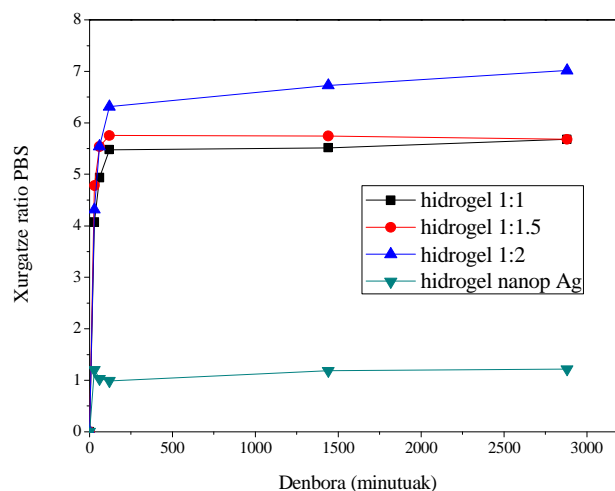
urrezko nanopartikulekin sintetizatutako hidrogelen irradiazioaren eragina ikusteko ikerkuntza gehigarri bat aurrera eraman zen. Chloramphenicol, espektro zabaleko antibiotikoa, droga eredu moduan aukeratu zen saiakuntzak burutzeko. Azterketa honen emaitzek gelatinan oinarritutako hidrogel saretuak botika-askatze aplikazioetarako biomaterialak direla erakusten dute.

Prozedura esperimentalak

Xurgatze propietateak eta medikamentuen askapen kontrolatuaren analisia pH=7.4 PBS buffer (Panreac) disoluzioan burutu ziren, heste-fluidoa simulatuz. Hidrogelen sintesirako, alde batetik furfuril-gelatina:polieterbismaleimida (Gel-FGE:BMI) (w/w) erlazio ezberdinak erabili ziren, espezifikoki, 1:1, 1:1.5 eta 1:2, eta bestetik, metalezko nanopartikula ezberdinak sartu ziren furfuril-gelatina:kondroitin sulfato (Gel-FGE:CS) matrizean, halaber, urrezko, zilarrezko eta titanio dioxidozko nanopatikulak. DA bidez saretutako hidrogelen puzteko gaitasuna grabimetrikoki determinatu zen, laginek xurgatutako likidoa denboran zehar neurtuz, orekara iritsi arte. Botika-askatze saiakuntzak 37 °C-tara burutu ziren Chloramphenicol (CIPh, 98%, Sigma) eredu moduan erabiliz. Hidrogelak $250 \cdot 10^3 \mu\text{g/l}$ CIPh ur-soluzio batekin kargatu ziren 3 orduz 25 °C-tan. Lehortu eta gero, hidrogel laginen askapen zinetika PBS-n 37 °C-tara jarraitu zen, denbora zehatzetan jasotako laginak UV-vis Espektroskopiaz (Shimadzu 3600/3100) aztertuz. Antibiotikoak absortzio seinalea 279 nm-tan aurkezten du⁷, eta seinalearen intentsitatea-kontzentrazio erlazioa kalibraketa zuzenaren bitartez burutu zen. Gainera, kargatu gabeko hidrogelen kontrol saiakuntzak ere egin ziren. Urezko nanopartikulak zeramatzen hidrogelatan irradiatutako askatze-esperimentuak burutu ziren, giro-tenperaturan eta 254 nm-tako uhin-luzerako UV irradiazioarekin.

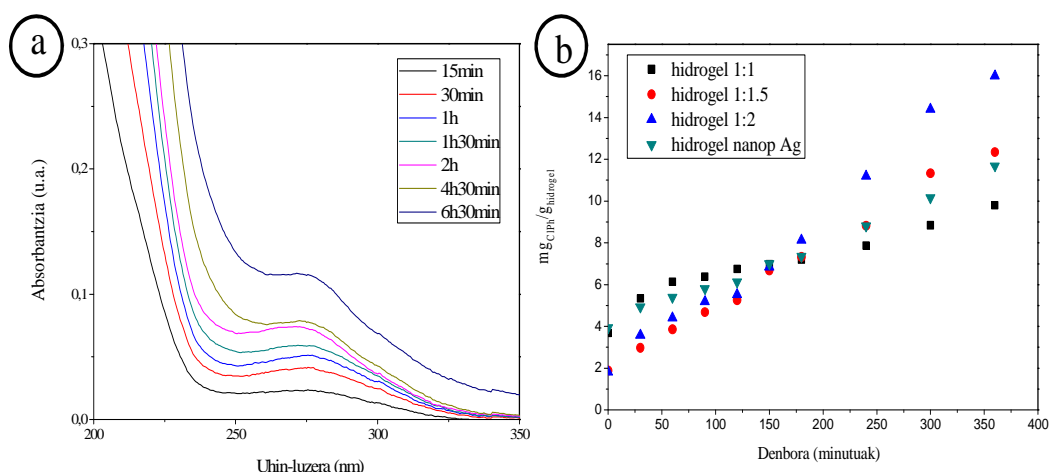
Emaitzak eta eztabaida

Xurgatze-zinetikaren ikerketa hidrogelaren difusio portaera eta medikamentu-askatze sistema moduan erabiltzeko gaitasunaren iragarpen ona eman dezake. Formulazio ezberdinetan erabilitako saretzaile kantitateak edo nanopartikula izaerak hidrogelen xurgatze gaitasunean eragina izan zuen, saretze mailak hidrogelaren porositatean eta, beraz, absortzioan duen efektua dela eta. 1. Irudian aurkezten den bezala, 24 orduko inkubaketa eta gero absortzioa orekara heldu zen. Espero bezala, prestatutako hidrogelak portaera sentikorrak aurkeztu zituzten, non, bismaleimida saretzaile proportzio handiagoak zuen hidrogelak xurgatze erlazio altuagoa azaldu zuelarik. Bestalde, eraldatutako zilar nanopartikulekin saretutako hidrogelak xurgatze erlazio askoz baxuagoa aurkeztu zuen.



1. Irudia. Hidrogelen xurgatze erlazioa PBS disoluzioan, 37 °C-tan.

Saretze agentea proportzio txikiagoan zuen hidrogelaren, xurgatze zinetika esanguratsuki motelagoa izan zen. 2a. Irudian DA bidez saretutako 1:1 hidrogelaren askapen esperimuntuan zehar CIPh UV absorbentzia bandaren hazkuntza aurkezten da. Xurgatze propietateen antzera, botika-askapenaren eta bismaleimida saretzailearen proportzioaren arteko erlazio zuzena aurkitu zen. Izan ere, 1:1 proportziokoaren hidrogelaren botika-askapena nabarmenki motelagoa zela ikusi zen. 2b. Irudiak sintetizatutako hidrogelaren botika-askatze zinetiken konparaketa PBS buffer disoluzioan ageri da, non, nahiz eta hasieran 1:1 hidrogelaren askapena azkarragoa izan, denboran zehar CIPh kontzentrazioa buffer disoluzioan gutxiago handitzen zen. Medikamentu gehien askatzen duen hidrogela 1:2 konposiziokoa izan zen. Jakina den bezala, medikamentu-askapena disolbatzailearen absorbentzia sarean eta ondorengo botikaren desortzio eta difusio mekanismoak gobernaturia izango da. Hala ere, aipatzekoa da maleimidaz eraldatutako zilar nanopartikulekin saretutako hidrogelaren kasuan, Gel-FGE eta CS bi polimeroz eratua dagoena, xurgatze erlazioa nabarmenki baxuagoa izanik, CIPh botikaren askapena maila berdinekoa eman zuela. Emaitza hauen arabera, disolbatzailearen xurgatzea eta solutuaren desortzio bi fenomenoez gain, hidrogelaren eta botikaren arteko bateragarritasun kimikoak garrantzia handia duela esan daiteke.



2. Irudia. a) CIPh askapenaren esperimuntuan zehar UV absorbentzia eta b) Hidrogelaren botika-askatze zinetika (PBS, 37 °C).

Ondorioak

Emaitzetan oinarrituz, kimikoki saretutako gelatinazko hidrogel hauen konposizioarekiko sentikortasun nabaria ondorioztatu daiteke, bai orekarainoko xurgatutako likido kantitatea eta bai xurgatze prozesuaren abiadura islatzen dena. Aldi berean, medikamentuen askapena hidrogelaren egiturarekiko menpekotasun handia aurkitu zen, bismaleimidarekin sintetizatutako hidrogel askapen kontzentrazio altuagoak erakutsiz. Material hauek etorkizun handiko propietateak erakutsi zituzten biomedikuntza arloan aplikatzeko, non beren ingurune-erantzuna nabarmena den, bereziki zuzendutako botika-horniketa sistemarako eta biosentsoreetarako.

Esker onak

Eusko Jaurlaritzak, Saiotek S-PE12UN036 eta Talde Kontsolidatuak (IT-776-13) eta Euskal Herriko Unibertsitateak EHUA12/19 proiektuen bitartez emandako diru laguntza biziki eskertzen da. Egileek SGIkerrek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, EGEF eta EGIF) emandako laguntza tekniko eta gizatiarra eskertzen dute.

Erreferentziak

1. Raafat A.I., J. Appl. Polym. Sci.. 118:2642-2649, 2010.
2. Qiu Y. *et al.*, Adv. Drug Delivery Reviews. 53:321-339, 2001.
3. Kopecek J. *et al.*, Polym. Int. 56:1078-1098, 2007.
4. Einerson N.J. *et al.*, Biomaterials. 24:509-523, 2002.
5. Reddy N.N. *et al.*, Colloids Surf., A. 385:20-27, 2011.
6. Kang H. *et al.*, ACS Nano. 5:5094–5099, 2011.
7. Buhus G. *et al.*, Cel. Chem. Tech. 43:141-151, 2009.

POLIMEROEN KARAKTERIZAZIOA MALDI-TOF MASA ESPEKTROMETRIA ERABILITA

Antonio Veloso, J.R. Leiza

POLYMAT, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Joxe Mari Kortza R&D Ctr, Tolosa Hiribidea-72, 20018 Donostia.

antonio_veloso001@ehu.es

Gako-hitzak: MALDI-TOF, masa espektrometria, polimeroak.

Laburpena.

Gaur egun, materialak karakterizatzeko erabiltzen diren teknikek informazio dezente uzten dute agerian, baina oraindik egiturari buruzko informazioa osatua lortzea nahiko zaila da. Informazio hori garrantzi handikoa eta beharrezkoa da modu sakon batean polimeroen mikroegitura eta polimero horietatik eratorritako materialen propietateak ezagutzeko. Polimeroak ezaugarritzeko, MALDI-TOF MS (*Matrix Assisted Laser Desorption-Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*) sortu zenetik¹⁻², gero eta gehiago hedatu da teknika honen erabilera arlo desberdinetan.

Masa espektrometria hau barreiatu egin da polimeroak bereizteko, masa molarraren banaketaz gain, polimeroen unitate monomerikoa, polidispersitate eta kateen muturrak jakitea lor daitekeelako, hain zuzen ere.

Lan honetan MALDI-TOF teknikaren oinarriak azalduko dira (masa espektrometroak nola funtzionatzen duen, zein den matrizearen garrantzia, zeintzuk diren matrize ohikoenak...) eta horrela, besteak beste, zenbait polimeroren karakterizazioa aztertuko da. Zehazki, honako hauena erakutsiko da: GPCen estandar bezala erabiltzen den poliestireno homopolimeroa eta Latemul, emulsionatzaile polimerizagarri komertzial moduan erabiltzen den, kopolimeroa.

Sarrera

MALDI-TOF masa espektrometria 1980ko hamakardan sortu zen Tanaka et al.¹ eta Karas eta Hillenkamp² -en laborategietan. 1991n masa espektrometroak komertzialki erabilgarri izaten hasi ziren. Teknika honekin laginak era bigun batean ionizatu daitezke, hau da, lagina osoa detekta daiteke zatiketarik gertatu gabe. Proteinen arloan ikerkuntzak egiten hasi ziren, proteinen hatz-aztarna lor daitekeelako eta baita sekuentziatu ere, peptidoen aminoazido-sekuentziaren bitartez proteinen identifikazioa eginez. Denboraren poderioz, teknika hori beste arlo batzuetan hedatu da metabolomikan edo lipidomikan, esate baterako. Aldi berean, polimeroak detektatzeko eta horien masa molarren banaketa aztertzeke erabiltzen ohi da³⁻¹², bakarrik karga bateko espezieak sortzen direlako eta espektroak errazago interpreta daitezkeelako, beste masa espektrometria teknikekin alderatuz. Metodo honen abantaila nagusiak hauek dira:

- i) 100 kDalton edo masa baxuagoko polimeroak neurtu daitezke zatiketarik gabe¹³.
- ii) Pikuen erresoluzio ona izanez gero, mutur taldeen konposizioa, monomeroa(k) eta horien kopurua jakin daitezke¹⁴⁻¹⁶.
- iii) 20 kDa baino baxuagoko masak aztertzeke, beste masa absolutua teknika batzuk okerreko emaitzak eman omen dituzte, osmometria masa analisisia esate baterako, baina MALDI-TOF metodo absolutu independentea da.

Hala ere, teknika horrek desabantaila batzuk ditu: polimeroa monodispersoa ($Pd < 1.2$) izan behar da; kontu handia eduki behar da nahasketetan, sustantzia bakoitzak ionizatzeko probabilitate desberdina duelako, *ionic suppression* deritzon efektua gerta daiteke.

MALDI-TOF masa espektrometria

MALDI-TOF espektrometroak laser bat erabiltzen du laginak ionizatzeko ionizazio iturrian. Normalean, laser erabilgarrienak ultramore (UV) laserrak dira, oso erraz erabiltzen direlako eta

prezio baxua daukatelako. Horien artean, nitrogenoa ($\lambda = 337$ nm) eta Nda : YAG laserrak ($\lambda = 266$ eta 355 nm) dira ohikoenak. Laserra laginarekin kontaktuan jartzen denean ioiak sortzen dira eta horiek aplikatzen den eremu elektriko baten eraginez, azeleratzen dira TOF tuturaino. TOF tutuan analisi-fasea ematen da; hutsune altua dela eta, pisu txikiko ioiak energia zinetika handiagoa izango dute, beraz, pisu handiko ioiak baino lehenago iritsiko dira detektagailura. (1. Ir.)

Espektrometro barruan lagina sartu aurretik, laginaren prestaketa egin behar da. Horretarako, oso garrantzitsua da matrize eta gatz egokiak aukeratzea. Matrizeari esker, MALDIIn erabiltzen den laserra berarekin kontaktuan jartzen denean, laserraren energia gehiena matrizeak xurgatzen du eta ioi osoak detekta daitezke zatiketarik gertatu gabe. Gainera, gatza, ioi aduktuak sortzeko erabiltzen da eta aldi berean, laginen molekulen ionizazioak erraztu egiten du. Matrize ohikoenak molekula organiko aromatikoa izaten dira, azido 2,5-dihidroxibenzoikoa (DHB), azido α -ziano-4-hidroxi zinnamikoa (CHCA) edo trans-2-[3-(4-tert-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malonitriloa (DCTB) adibidez. Erabiltzen diren gatzak sodio, potasio edo zilarrenak izaten dira; sodio ioduroa (NaI) edo zilar trifluoroazetatoa (AgTFA) esate baterako.

Lagina prestatzeko metodo ohikoena *Dry Droplet* deritzona da. Metodo horretan matrizea eta gatza disolbatzen dira, normalean lagina disolbatzeko erabili den disolbatzaile berean, eta disoluzio bakoitza nahasten da erlazio zuzen batean laginaren disoluzioarekin. Nahasketa horren mikrolitro tanta batzuk MALDI plakaren gainean jartzen dira eta disolbatzailea lurrundu bezain laster espektrometro barruan sar daiteke.

Poliestireno (PS) homopolimero estandarren karakterizazioa

Erabilitako PS 13100 Da, GPCen estandar bezala erabiltzen den poliestireno homopolimeroa da (Varian). Polimerizazio anioniko bidez sintetizatzen da. Polimerizazio teknika honen bidez masa molar banaketa estuko polimeroak lortzen dira. Polimerizazioan litio n-butiloa erabiltzen du hastarazle bezala eta alkohol bat erabiltzen da transferentzi agente bezala polimero kateen hazkuntzari amaiera emateko; hau dela eta, hidrogeno atomo bat gehitzen da kate bukaeran.

Kasu honetan, matrize-gatz sistema moduan, DCTB matrizea eta AgTFA gatza erabili ziren. Kontuan hartu behar da, St-k bere monomero egitura heteroatomorik ez duela eta horregatik zilarra erabiltzen da aduktuak sortzeko, zilarrak eta lotura bikoitzak elkarri eragiten baitiote eta espektroan lortzen den intentsitatea hobetzen da.

MALDI espektroa aztertuz, PS 13100 Da, $C_4H_9-(C_8H_8)_n-H$ estrukturari lotuta dago (2. Ir. A), hau da, mutur taldeak C_4H_9 eta H dira, monomero bakarrez osaturik dago, estirenoa (St, C_8H_8). Monomeroaren kopurua n letraz seinatzen da. Espektroaren piku bakoitzaren monomero kopuru desberdina n_{St} letraz adierazten da eta AgTFA erabili delako, espektroan agertzen den piku bakoitza zilarra aduktuarekin batera detektatzen da, horregatik M_{Ag} agertzen da ekuazioan.

Azkenik, MALDI eta fitxa teknikoan agertzen diren datuak alderatuta oso tankerako balioak lortzen dira (1. Taula, 2. eta 3. zutabeak). Monomeroaren unitatean, masa molarren banaketan eta polidispersitatean adostasuna baitago. Beste aldetik, fitxa teknikoaren arabera erreakzio honetan sortzen diren mutur taldeak n-butiloa eta metiloa dira, baina MALDIren emaitzetan ikusten da nola metiloa izan beharrean, hidrogeno atomo bakar batez osaturik dagoen. Gainera, horrela erreakzioaren mekanismoak zentzu handiagoa dauka.

Kopolimeroen karakterizazioa

Latemul PD-104 kopolimero komertziala (Kao Chemicals) emulsionatzaile polimerizagarri (lotura bikoitza du bere egitura eta ondorioz monomeroekin erreakziona dezake) moduan erabiltzen da emulsio polimerizazioetan. Horren egitura jakitea premiazkoa da emulsio polimerizazioetan partikulen egonkortasun koloidalean duen eraginagatik. Normalean industrietan ez dute datu gehiagorik errazten eta zaila izaten da konposatu osoa karakterizatzea.

Kasu honetan, matrize-gatz sistema moduan, DCTB matrizea eta NaI gatza erabili ziren. MALDI espektroa aztertuz polimero horren egitura zehatza jakin dezakegu. Latemul PD-104, $C_5H_9O-(C_2H_4O)_n-(C_3H_6O)_m-SO_4$ egitura dauka (2. Ir. B), hau da, mutur taldeak C_5H_9O eta SO_4 dira, eta bi monomero desberdin dauka: etilenglikola (EG, C_2H_4O) eta propilenglikola (PG,

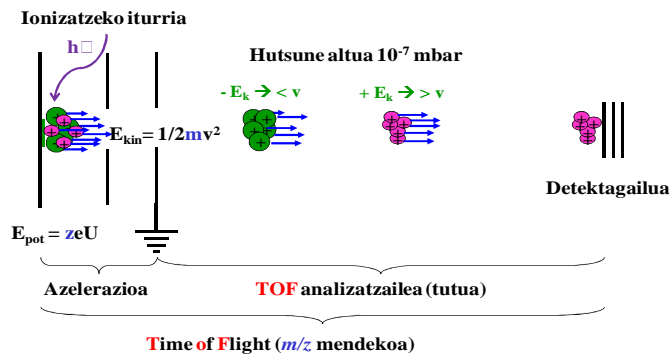
C_3H_6O). Monomero bakoitzaren kopurua n eta m letraz seinalatzen da. Espektoaren piku bakoitzaren monomero kopuru desberdina n_{EG} eta n_{PE} letraz adierazten da. Kasu honetan NaI erabili da gatz moduan eta espektoan agertzen den piku bakoitza sodioa aduktuarekin batera detektatzen da; beraz, kontuan hartu behar da M_{Na} ekuazioan.

Azkenik, MALDI eta GPCren datuak alderatu dira (1. Taula, 4. eta 5. zutabeak). Masa molarren banaketan M_n balioa berdina da, baina M_w balioa ezberdina; hori dela eta, polidispersitatearen balioa ere asko aldatzen da. Kontuan izan behar da, GPCez lortutako masa molarrak poliestireno estandarretan oinarritutako kalibratu bitartez lortu direla; beraz, balioak ez dira absolutuak. Hori kontutan izanik, emaitzak bat datozela esan daiteke.

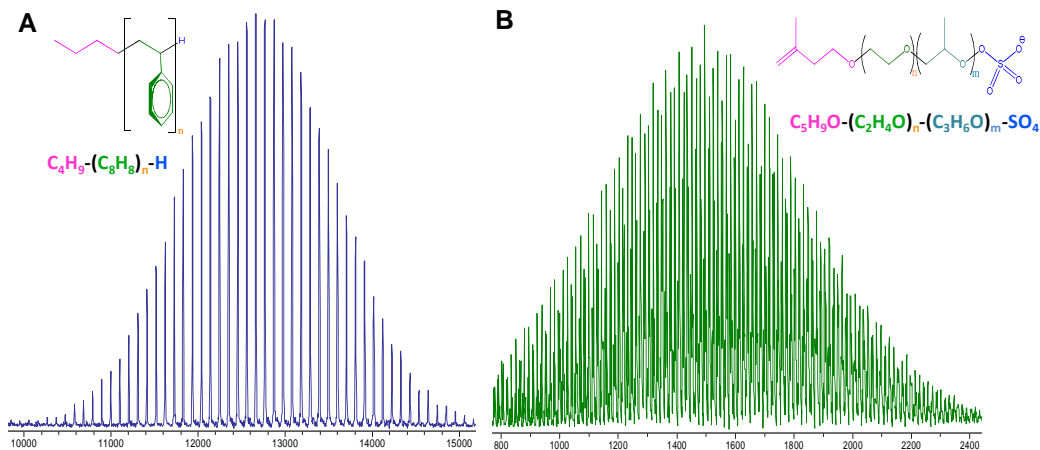
Ondorioak

Materialak ezaugarritzeko erabiltzen diren teknikak informazio dezente uzten dute agerian, baina oraindik egiturari buruzko informazioa osatua lortzea nahiko zaila da. Masa espektrometria teknika hau erabiliz polimeroen garrantzi handiko eta beharrezkoa den informazioa lor genezake modu sakon batean polimeroen mikroegitura eta polimero horietatik eratorritako materialen propietateak ezagutzeko. Masa molarraren banaketaz gain, polimeroen unitate monomerikoa, polidispersitatea eta kateen muturrak jakitea lor daiteke, hain zuzen ere. Hori dela eta, teknika hau gero eta gehiago barreiatzen ari da polimeroen propietateak hobeto azter daitezen.

Irudiak.



1. Irudia. MALDI-TOF masa espektrometroaren eskema.



2. Irudia. MALDI-TOF masa espektroak: (A) pSt homopolimero estandarra 10-15 kDa masa artean. (B) Latemul PD-104 kopolimeroa 800-2400 Da masa artean. Espekto bakoitzean dagokion estruktura eta formula molekularrak agertzen dira.

Taulak.

1. Taula. MALDI-TOF eta GPC-en lortutako balioak.

	MALDI analisia	GPC analisia *	MALDI analisia	GPC analisia
Polimeroa	St-13100	St-13100	Latemul PD-104	Latemul PD-104
Monomeroa	Estirenoa	Estirenoa	Etilenglikola eta propilenglikola	-
M _n	12740.4	12600	1675.4	1674
M _w	12792.7	12900	1756.5	2527
Pd	1.004	1.03	1.048	1.51
Mutur taldeak	n-butiloa eta hidrogenoa	n-butiloa eta metiloa	C ₅ H ₉ O eta sulfatoa	-

M_w, masa molarra pisuan; M_n, masa molarra zenbakian; eta Pd, polidispersitatea. * Fitxa teknikoan agertzen diren datuak dira.

Ekuaioak.

$$(m/z)_{kal} = n_{St}M_{St} + M_H + M_{Butiloa} + M_{aduktoa} (Ag). \quad (1)$$

$$(m/z)_{kal} = n_{EG}M_{EG} + n_{PE}M_{PE} + M_{SO_4} + M_{C_5H_9O} + M_{aduktoa} (Na). \quad (2)$$

(m/z)_{kal}, piku bakoitzarentzat kalkulaturako balioa; n, monomer kantitatea; M, masa molekularra; St, estirenoa; EG, etilenglikola; PE, propilenglikola. Kalkuluak egiteko erabili diren masa molekularrak hauek dira: M_{St} = 104.06, M_{EG} = 44.03, M_{PG} = 58.04, M_{CH₃} = 15.02, M_{C₅H₉O} = 85.06, M_{SO₄} = 95.95, M_{Na} = 22.99 eta M_{Ag} = 106.90.

Erreferentziak

1. Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y. and Yoshida T. Rap Com. Mass Spec., 1988, 2, 151.
2. Karas M. & Hillenkamp F. Analytical Chemistry, 1988, 60, 229.
3. Bahr U., Deppe A., Karas M., Hillenkamp F., Giessmann U. Anal. Chem., 1992, 64, 2866.
4. Danis P.O., Karr D.E., Mayer F., Holle A., Watson C.H., Org. Mass Spectr., 1992, 27, 843.
5. Danis P. O., Karr D. E. Organic Mass Spectrometry. 1993, 28, 923.
6. Eggert M., Freitag R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1994, 32, 803.
7. Freitag R., Bates T., Eggert, M.J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed. 1994, 32, 3019.
8. Montaudo G., Montaudo M.S., Puglisi C., Samperi F. Rapid Com. Mass Spect. 1994, 8, 1011.
9. Montaudo G.; Montaudo M.S., Puglisi C., Samperi F., Rapid Com. Mass Spect. 1995, 9, 453.
10. Burger H.M., Muller, H.M., Seebach D., Bornsen K.O., Schan M., Widmer H.M., Macrom. 1993, 26, 4783.
11. Montaudo G., Montaudo M.S., Puglisi C., Samperi F., Rapid Com. Mass Spect. 1994, 8, 981.
12. Danis P. O., Karr D. E., Simonsick W. J., Wu D. T., Macromolecules 1995, 28, 1229.
13. Schriemer D.C. & Li L. Analytical Chemistry, 1996, 68, 2721
14. Pasch H., Unvericht R., Resch M. Angewandte Macromolecules Chemistry, 1993, 212, 191
15. Schädler V., Spickermann J., Räder J., Wiesner U. Macromolecules, 1996, 29, 4865.
16. Spickermann J., Räder H.J., Müllen K., Müller B., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Macro. Rap Com, 1996, 17, 885.

BLOKEZKO KOPOLIMEROETAN OINARRITUTAKO FUNTZIO ANITZEKO MATERIAL NANOEGITURATU BERRIAK

L. Cano^a, S. Carrasco-Hernandez^b, R. Fernandez^c, A. Tercjak^d, J. Gutierrez^e

Materialak+Teknologiak´ Taldea (GMT), Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^alaida.cano@ehu.es, ^bsheyla.carrasco@ehu.es, ^craquel.fernandez@ehu.es, ^dagnieszka.tercjaks@ehu.es, ^ejuncal.gutierrez@ehu.es

Gako-hitzak: blokezko kopolimeroak, nanopartikulak, nanokonposatuak eta nanoegiturak.

Laburpena. Poliestireno-b-poliäten oxido blokezko kopolimeroan oinarritutako nanokonposatu inorganiko/organiko ezberdinak diseinatu dira. Sol-gel teknikaren bidez TiO₂ nanopartikulak sintetizatu dira matrize polimeriko ezberdinak eraldatzeko eta funtzio anitzeko material konposatu nanoegituratu berrien garapena lortzeko. Karakterizazioa indar atomikoen mikroskopiaren bidez burutu da, teknika horrek materialen propietate morfologikoak zein elektrikoak maila nanometrikoan aztertzeko eskaintzen dituen aukera berriak baliatuz.

Sarrera

Azken urteetan nanoteknologian egin diren aurrerabideek material berrien garapena sustatu dute. Materialen inguruan eskakizun berriak sortu dira, eta horiei aurre egiteko nanoeskalatik diseinatutako materialen azterketa derrigorrezkoa bihurtu da¹⁻⁴. Hainbat teknologiatan eskala nanometrikoa duten egitura eta morfologiaren kontrola izugarriko garrantzia hartzen ari da; horrela, blokezko kopolimeroak nanoegiturak lortzeko material aproposak bezala aurkezten dira⁵.

Blokezko kopolimeroak elkarren ondoan kimikoki desberdinak diren kate polimerikoz osatutako makromolekulak dira eta hauen bereizgarritasuna eskala nanometrikoan autoegituratzeko gaitasuna da, blokeen segregazioaren ondorioz morfologia desberdinak eratuz. Blokezko kopolimeroak sortzen dituzten nanoegiturak hiru faktore (parametro) nagusien menpe daude, pisu molekularra, bloke bakoitzaren tamaina eta Flory-Huggins-en elkarrenkintza parametroa (χ). Hiru faktore (parametro) hauekin jolastu ez gero, nanoegitura mota anitzak lortu daitezke. Hauen adibide dira, morfologia esferikoa, lamelarra edota hexagonala^{6,7}.

Material hibrido nanoegituratu berriak diseinatzeko orduan, blokezko kopolimeroak aurkezten dira lanabes interesgarri gisa. Blokezko kopolimeroei nanoobjektu ezberdinak gehituz (nanopartikulak, azobenzenoak edota kristal likidoak)⁸⁻¹⁸, nanoteknologiaren hainbat esparrutan erabiltzeko asmoz (eguzki-zelulak, mintzak, nanoreaktoreak, medikamendu askapenaren arloan, nanolitografia, etab.) aurrez aukeratutako propietate elektriko edo optikoak izango dituzten material konposatu berriak prestatu daitezke.

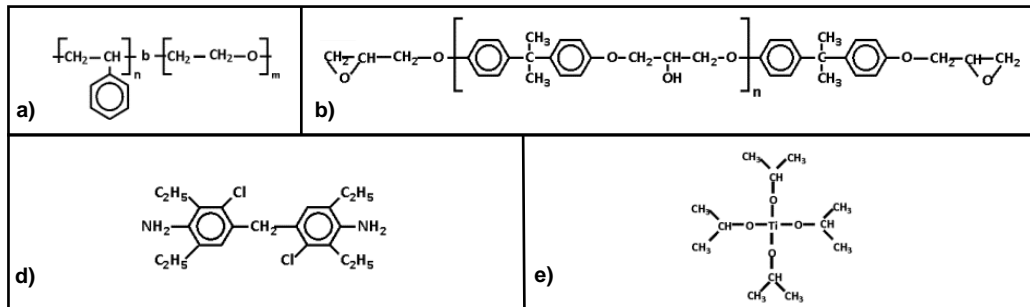
Aurkeztutako lana blokezko kopolimeroen autoegituratzeko gaitasun oinarrituz funtzio anitzeko material nanoegituratu berrien diseinua du helburutzat. Garatutako materialeetan blokezko kopolimerak bi funtzio betetzen ditu. Alde batetik, dispersioa bultzatzeko helburuarekin, nanopartikulen kokapen selektiboa lortzen da eta beste aldetik, sare termoeonkor nanoegituratua erdiesten da.

Nanopartikulak lortzeko sintesi-metodo ezberdinak erabili daitezke. Hauen artean sol-gel sintesia da erabilienetarikoa bat. Sol-gel sintesia¹⁹ aukera ugari eskaintzen dituen teknika da, hau da, mota ezberdinetako nanopartikulak (TiO₂, SiO₂, V₂O₅, SnO₂, ZnO, etab.) sintetizatu daitezke tamaina eta morfologia zehatzekin. Lan honetan sol-gel teknikaren bidez TiO₂ nanopartikulak sintetizatu dira bere propietate interesgarriak kontutan harturik.

Beraz, TiO₂ nanopartikulen bidez aldatutako blokezko kopolimero edo sare termoeonkor nanoegituratuetan oinarrituriko material konposatu inorganiko/organiko nanoegituratu berrien garapenaren inguruan ikertu da¹³⁻¹⁸.

Atal esperimentalak

Poliestireno-b-poli(etileno) oxidoko (SEO) blokeko kopolimeroa (Polymer Source) erabili da nanopartikulen dispersioa eta nanoegituraketa lortzeko. Matrize termoeogonkorra eratzeko Bisfenol A diglizidileterra (DGEBA) (Dow DER 332, Dow Chemical) eta 4,4'-metilen-bis-3-kloro-2,6-dietilanilina (MCDEA) gogortzailea (Sigma-Aldrich) erabili dira. Titanio isopropoxidoa (TTIP) erabili da sol-gel sintesiaren bidez TiO₂ nanopartikulak lortzeko. Erabilitako erreaktiboen egitura kimikoa 1. Irudian azaltzen da.



1. Ir. Erabilitako erreaktiboen egitura kimikoa. a) SEO, b) DGEBA, d) MCDEA eta e) TTIP.

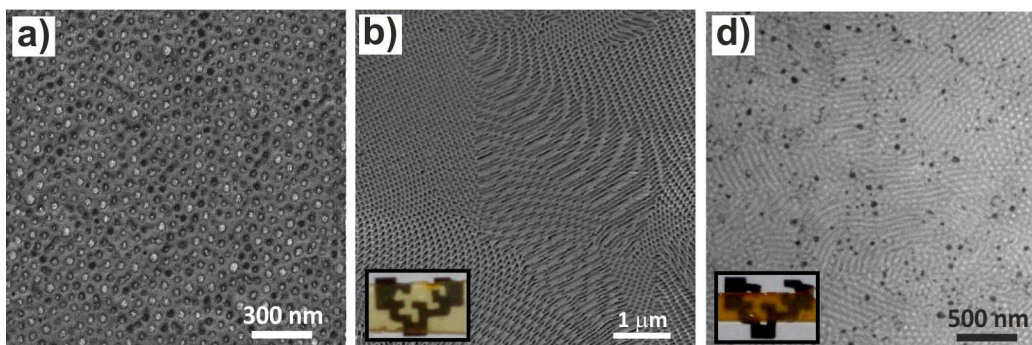
Diseinatutako material polimeriko inorganiko/organikoak teknika ezberdinen bidez aztertu dira ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC, Mettler Toledo DSC 822), Ultramorea-ikuskorra espektroskopia (UV-vis, Jasco V-630), transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM, Philips Tecnai 20), indar atomikoen (AFM) eta indar elektrostatikoen mikroskopia (EFM) (Dimension 3100 Nanoscope IV, Veeco).

Emaitzak eta Eztabaida

Konposatu hibrido polimeriko nanoegituratuak diseinatzeko garaian egitura/propietate erlazioaren ikerketa derrigorrezkoa bihurtzen da. Hau da, aurrez aukeratutako propietateak dituen nanokonposatu egituratua diseinatzeko blokeko kopolimeroaren egitura kimikoaz gain, gehitutako nanopartikulen eta blokeko kopolimeroaren arteko interakzioak egituraren duen eragina aztertu behar da, propietate eta morfologiaren arteko erlazioa ulertzeko.

Lan honetan, SEO blokeko kopolimero anfifilikoa aukeratu da, osagaien arteko interakzioak bultzatzeko asmoarekin. Honela, blokeko kopolimeroaren PEO bloke polarra eta sol-gel teknikaren bidez sintetizatutako TiO₂ nanopartikulen artean hidrogeno zubiko loturak eratzen dira, nanopartikulen dispersioa eta kokapen selektiboa lortuz.

Propietate ezberdinetako nanokonposatu egituratuak diseinatu daitezke osagaien arteko erlazioak edota matrizea aldatuz. Eratu daitezkeen konposatu hibrido polimeriko ezberdinen morfologiak 2. Irudian azaltzen dira.



2. Ir. Diseinatutako konposatu hibrido polimeriko nanoegituratu ezberdinen morfologiak a) TiO_2/SEO nanokonposatuaren AFM fase irudia, b) $\text{SEO}/(\text{DGEBA}:\text{MCDEA})$ sare termoeonkor nanoegituratuaren AFM fase irudia eta d) $\text{TiO}_2/\text{SEO}/(\text{DGEBA}:\text{MCDEA})$ hibrido termoeonkor nanoegituratuaren TEM irudia.

Ondorioak

Sol-gel sintesia erabiliz TiO_2 nanopartikulak sintetizatu dira. Blokezko kopolimeroak oinarritzat hartuta sistema termoplastiko eta termoeonkor nanoegituratuak diseinatu daitezke. Blokezko kopolimeroak bi funtzio betetzen ditu. Alde batetik, nanopartikula inorganikoak dispersatu, eta bestetik nanoegituraren eragilea.

Nanopartikulak gehituz funtzio anitzeko konposatu polimeriko nanoegituratuak garatu dira propietate elektriko eta optiko interesgarriekin hainbat esparru teknologiketan sortu diren eskakizun berriei aurre giteko.

Eskertzak

Eskerrak eman Eusko Jaurlaritzari (Ikerketa Talde Kontsolidatuak, IT-365-07, Saiotek 2013 NANOSOL S-PE13UN032) eta Espainiar Ekonomia eta Lehiakortasun Ministeritzari (MAT 2012-31675) emandako proiektuengatik. Bestalde, J.G.-k eskerrak eman nahi dizkio Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) doktoretza-ondoko diru-laguntzagatik (ESDOC13/059).

Erreferentziak

1. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P., *Prog. Polym. Sci.* 34:479-515, 2009.
2. Gutierrez J., Fernandez R., Cano L., Builes D.H., Tercjak A. Self-assembled block copolymers for preparation of advanced materials. In Diaz R.H., Ferguson A.P., editors. *Block copolymers: phase morphology, material applications and future challenges*. Hauppauge (EEUU), Nova Science Publishers, 2014, p. 113-137.
3. Pascault J.P., Williams R.J.J. *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*. Pascault J.P., Williams R.J.J. editors. Weinheim (Germany), Wiley-VCH, 2010.
4. Lee J., Mahendra S., Alvarez J.J., *ACS Nano* 4:3580-3590, 2010.
5. Smart T., Lomas H., Massignani M., Flores-Merino M.V., Ruiz Perez L., Battaglia G., *Nanotoday* 3:38-46, 2008.
6. **Albert J.N.L., Epps T.H.III., *Mater. Today* 13:24-33, 2010.**
7. Darling S.B., *Prog. Polym. Sci.* 32:1152-1204, 2007.
8. Fernández R., Ramos J.A., Espósito L., Tercjak A., Mondragon I., *Macromolecules* 44:9738-9746, 2011.
9. Garcia I., Tercjak A., Zafeiropoulos N.E., Stamm M., Mondragon I., *Macromol. Rapid Commun.* 28:2361-2365, 2007.
10. Peponi L., Tercjak A., Gutierrez J., Stadler H., Torre L., Kenny J.M., Mondragon I., *Macromol. Mater. Eng.* 293:568-573, 2008.

11. Tercjak A., Gutierrez J., Peponi L., Rueda L., Mondragon I., *Macromolecules* 42:3386-3390, 2009.
12. Tercjak A., Serrano E., Mondragon I., *Macromol. Rapid Commun.* 28:937-941, 2007.
13. Gutierrez J., Tercjak A., Mondragon I., *J. Phys. Chem. C* 114:22424-22430, 2010.
14. Gutierrez J., Mondragon I., Tercjak A., *Polymer* 52:5699-5707, 2011.
15. Gutierrez J., Tercjak A., Garcia I., Peponi L., Mondragon I., *Nanotechnology* 19:155607, 2008.
16. Gutierrez J., Tercjak A., Mondragon I., *J. Am. Chem. Soc.* 132:873-878, 2010.
17. Gutierrez J., Tercjak A., Mondragon I., *J. Phys. Chem. C* 113:8601-8605, 2009.
18. Gutierrez J., Mondragon I., Tercjak A., *J. Phys. Chem. C* 118: 1206-1212, 2014.
19. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* Boston (USA), Academic Press, 1990.
20. Chen X., Mao S.S., *Chem. Rev.* 107:2891-2959, 2007.

POSS-EAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSATU POLIMERIKOAK

M. J. Fernández^{1,a}, M. D. Fernández^{1,b}, M. Cobos^{1,c}

¹*Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

^amjesus.fernandez@ehu.es, ^bmariadolores.fernandez@ehu.es, ^cmonica.cobos@ehu.es

Gako-hitzak: nanokonposatuak, poli (azido laktikoa), POSS partikulak, polimero telekelikoa, “Click Kimika”.

Laburpena. Lan honetan, POSS-aren eratorri desberdinen bidez, PLA-n oinarritutako nanokonposatuak prestatu dira. Horretarako, APIBPOSS eta APIOPOSS hibrido organiko/ez-organikoak eta “Click Kimika” sintesiaren bidez lortutako PLLA-g-IOPOSS (polimero telekelikoa) nanokarga gisa erabili dira. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM) erabiliz prestatutako materialen morfologia aztertu da. Propietate mekanikoak trakziozko saiaketetan ikertu dira, eta materialen propietate termikoak kalorimetria diferentzialaz (DSC) eta termograbitmetriaz (TGA). Materialen gainazaleko propietateak ukipen-angeluak neurtuz aztertu dira.

Sarrera

Azken urtetan, silsesquioxano oligomeriko poliedrikozko (POSS) partikulen prestaketak arreta handia jaso du, gehitzeak matrize organikoaren ezaugarrietan ikusitako hobekuntzengatik. Nanokarga hauek, erresistentzia termiko eta oxidatiboaren handiagotzea, gainazaleko gogortzea, sukoitasunaren eta errektuntzako bero askatzearen murriztapena ematen dute. POSS-aren eratorriak material hibrido organiko/ez-organikoak dira, $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ formula orokorra dutenak, non R taldeak organiko errektibo edo ez-errektiboak izan baitaitezke. Talde hauek siloxano $(\text{SiO}_{1.5})_8$ kubo oktaedriko erpinetan kokatzen dira. Nanopartikula hauen diametroa 1-3 nm artean dago. POSS partikulen sakabanatzea hobetzeko, POSS-aren eratorri errektiboak erabil daitezke edo gainazala alda daiteke nanokarga mota hau matrizearekin bateragarri egiteko. Kobreakin katalizatutako Huisgen-en zikloadizio errektioa (Kimika Click) erabiliz, POSS molekulei lotura kobalentez polimero organikoak gehi dakizkieke, polimero telekelikoak osatuz (talde errektiboak muturretan dauzkaten polimero edo oligomeroak). Errektio partikular hau eraginkorra, selektiboa, inplementatze erraza eta ingurumenarekin begirunetsua da.

Poli(azido laktikoa)(PLA) poliester alifatiko erabilienean artean aurkitzen da, biodegradagarrietatik, biobateragarrietatik eta iturri berriztagarrietatik datorrena. Hautagai interesgarria da ingurumena errespetatzen duten bilgarri material modu gisa eta aplikazio biomedikoetarako. PLA-n oinarritutako nanokonposatuen garapena areagotu egin da, beren propietateak hobetzeko eta erabileremua zabaltzeko. POSS partikulak ezaugarri onuragarrietatik (propietate mekaniko altuak, Si-O-Si loturak ematen dion biodegradagarritasuna) erabiltzeko etorkizun handiko materiala da.

Atal esperimentalak

Materialak. Lan honen garapenean erabilitako aminopropilisooktil POSS-a (APIOPOSS) eta aminopropilisobutil POSS-a (APIBPOSS) Hybrid Plastics-ek hornitu zuen. PLLA (Mw=2000) Polysciences etxeak eta grazako PLLA-a NatureWorks LLC-ek. Cu(I)-a Alfa Aesar etxeak zuzkitu zuen. Lortutako PLLA-g-IOPOSS polimero telekelikoa amonopropilisooktil POSS-etik lortu zen.

Sintesia. “Click Kimikaren” bidez PLLA-g-IOPOSS nanokarga lortzeko, aldeztu aurretik, polimeroan azida funtzionaltasuna lortu behar da eta POSS partikuletan alkitoa.

1. PLLA funtzionaltasun azidaren (PLLA-N₃) sintesia. PLLA oligomerikoa bi etapatan azida deribatuan bihurtu zen. Lehenengoan, muturreko hidroxilo taldeen tosilazioa egin zen. Bigarrenean, azida sodikoa erabiliz, tosilatu deribatutik ordezen erreazioaren bitartez azida deribatua lortu zen.

2. Alquino-POSS-aren sintesia. Amino-POSSa eta azido karboxilikoaren arteko amidazioaren bitartez funtzionaltasun alkinoa lortu zen.

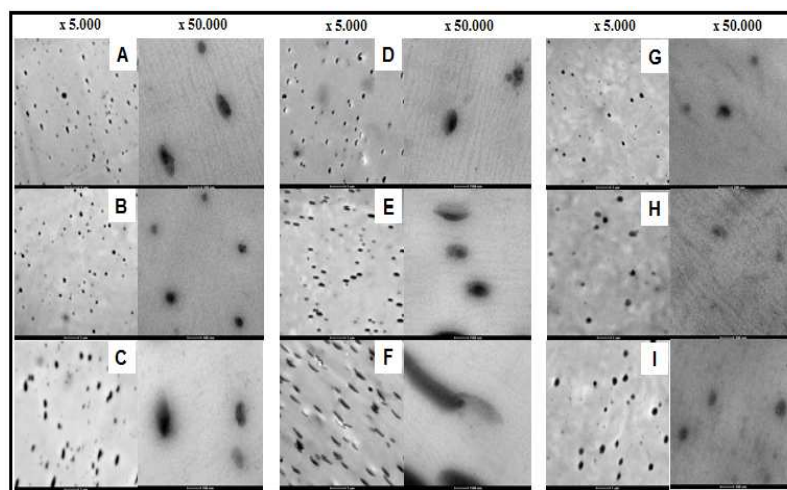
Erreaktiboak prest, PLLA-N₃ deribatuaren eta alquino-POSS-aren artean 1,3-dipolar zikloadizio erreazioa egin zen atmosfera bizigabearen azpian Cu(I)-a katalizatzaile bezala erabiliz, PLLA-g-IOPOSS-a lortzeko.

Materialen Prestaketa. PLLA/PLLA-g-IOPOSS, PLLA/APIOPOSS eta PLLA/APIBPOSS nanokonposatuak disoluzio-lurrunketa metodoaz prestatu ziren. Kasu guztietan polimeroa kloroformoan disolbatu zen eta polimero telekeliko hibrido eta amino-POSS kantitate desberdinak gehitu zitzaizkion. Disoluzioen ondoren, nahastea ultrasoinu bainu batean, ordu batez, sonikatu zen, matrizean sakabanatze ona lortzeko asmoz.

Teknikak. Nanopartikulen sakabanatze maila transmisiozko mikroskopia elektronikoaz (TEM) (Philips Tecnai G2 20 TWIN TEM, 200kV) neurtu dira. Horretarako, nanokonposatuetak filmak ultramikrotomo batekin (EM UC6 Leica) moztu dira, gutxi gorabehera 100 nm-eko sailak lortuz. Nanokonposatuen propietate termikoak kalorimetria diferentzialaz (DSC) (TA-DSC Q2000) nitrogeno atmosferan, eta termograbitmetriaz (TGA) (TA TG-Q-500) nitrogeno eta oxigeno atmosferan, neurtu dira. Trakziozko saiaketak eginez (Instron Universal 5569) nanokargak PLLA-aren propietate mekanikoetan duten ondorioak aztertu dira. Gainazaleko propietateak ukipen-angelua (Dataphysics Contact Angle System OCA) erabiliz neurtu dira.

Emaitzak eta Eztabaida

Morfologia. Kasu guztietan lortutako mikrografiek, POSS-agregatuak orban ilun bezala erakusten dituzte, polimeroari dagokion hondo grisaren gainean. 1.Ir.-an ikusi daitekeenez, APIBPOSS-a PLLA matrizean ondo sakabanatuta dago, 270-100 nm-etako agregatuen itxuran. Partikulak forma elipsoilada (raft-like) dute. Bai tamaina, bai agregatuen itxura nanokonposatuetak POSS edukiaren arabera dira. APIOPOSS-aren kasuan portaera berdina ageri da, baina agregatuak tamaina handiagokoak dira, 0.8 µm -160 nm.

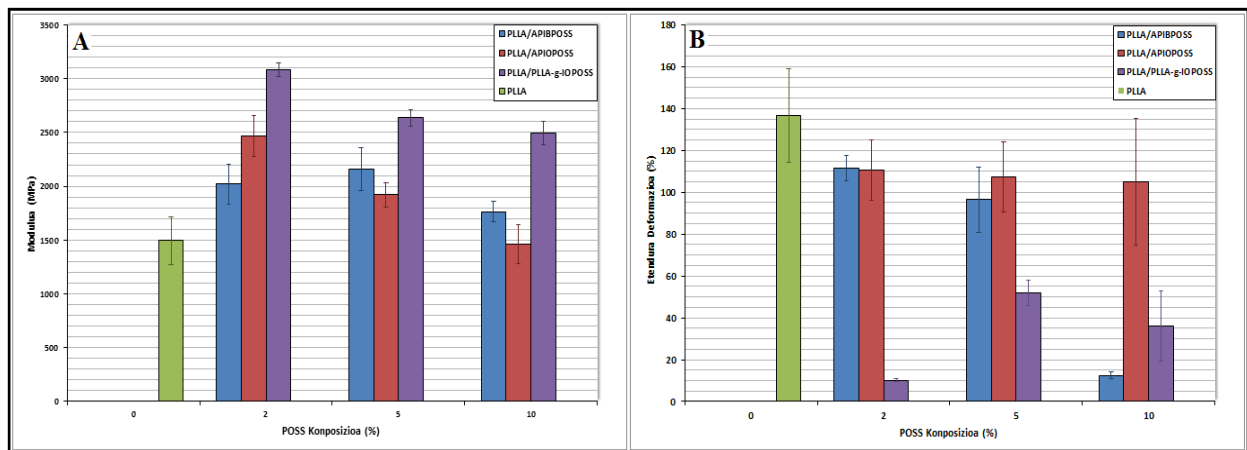


1. Ir. TEM bidez lortutako mikrografiak: A) PLLA/APIBPOSS-2%, B) PLLA/APIBPOSS-5%, C) PLLA/APIBPOSS-10%, D) PLLA/APIOPOSS-2%, E) PLLA/APIOPOSS-5%, F) PLLA/APIOPOSS-10%, G) PLLA/PLLA-g-IOPOSS-2%, H) PLLA/PLLA-g-IOPOSS-5% eta I) PLLA/PLLA-g-IOPOSS-10%.

POSS partikulak aldatuak daudenean, nanokonposatuetan agertzen diren agregatuak txikiagoak dira, 300-70 nm-etakoak, sakabanatze maila handitzen da eta kopuru txikiagoan aurkitzen dira. PLLA-g-IOPOSS agregatuak esfera forma dute. POSS molekulen arteko afinitatea gutxitzen da, beren egitura kate polimerikoak elkarturik dutenean. Ondorioz, matrize polimerikoan sakabanatze maila hobetzen da eta agregatu kopurua murrizten da.

Propietate Termikoak. Kalorimetria diferentzialaz egindako ikerketak, PLLA/APIOPOSS nanokonposatuetan entalpi baxuko kristaltze temperatura (T_c) piko zabalaren agerpena erakusten dute. PLLA/APIBPOSS nanokonposatueta portaera bera aurkitzen da, baina kasu honetan T_c pikoak zabalera handiagoa dute, nukleatzaile joera txikia erakutsiz. Bi kasuetan, urtze temperaturaren (T_m) bi piko ikusten dira, bi kristal populazio presentzia adieraziz. PLLA/PLLA-g-IOPOSS nanokonposatueta PLLA puruari dagokionez, beirazko temperatura (T_g) jaisten da eta T_m pikoaren azalera nanohibrido edukiarekin handitzen da. Termograbitmetriaz, PLLA/APIBPOSS nanokonposatuak N_2 atmosfera azpian, PLLA-k baino egonkortasun termiko handiagoa adierazten dute, baina POSS edukiera %2 eta %5-ekoa denean. Aitzitik, atmosfera oxidatiboan konposizio guztietan egonkortasun termikoa handitzen da. Bestalde, PLLA/APIOPOSS nanokonposatueta, atmosfera bizigabe azpian egonkortasun termikoa jaitsiera ageri da, baina O_2 atmosferan PLLA puruak duena baino handiagoa dute. Handitzeak APIOPOSS edukiarekin bat dator. PLLA/PLLA-g-IOPOSS nanokonposatueta kasuan egonkortasun termikoak, matrize polimerikoari dagokionez, okertzen da, bai N_2 atmosferan eta bai O_2 atmosferan.

Propietate Mekanikoak. Trakzio saiaketak aztertuz, hiru motatako nanokargak PLLA-an gehituta, moduluak igoera nabarmena jasaten duela egiaztatzen da. Hala ere, 2. Ir. an ikusi daitekeenez, igotze handiena PLLA-g-IOPOSS hibridoak ematen du. Aitzitik, etendura deformazioa hiru kasuetan jaitsiera izan du, PLLA-g-IOPOSS nanokarga %2-ren kasuak jaitsierarik handiena emanez. Etendura tentsioari eta isurpenari dagokionez, PLLA/PLLA-g-IOPOSS nanokonposatueta gehikuntzarik handiena ageri da.



2. Ir. Trakzio saiaketan lortutako emaitzak: A) Moduluaren aldaketa APIBPOSS, APIOPOSS eta PLLA-g-IOPOSS edukiarekiko. B) Etendura deformazioaren aldaketa APIBPOSS, APIOPOSS eta PLLA-g-IOPOSS edukiarekiko.

Baita PLLA/PLLA-oligomerikoarekin egindako beste nahasteak ikertu dira ere. Kasu hauetan PLLA-g-IOPOSS nanokonposatueta erabilitako konposizio berdina entseatu dira. Saiakera hau, nanokarga aldatua prestatzeko erabili den PLLA oligomerikoak, PLLA matrize propietate mekanikoetan (granza PLLA) nola eragiten duen ikusteko egin da. Lortutako balioek, oligomeroak ez duela inongo aldaketarik sortzen adierazi dute, modulu eta etendura deformazioan nabarmendutako jaitsiera arina izan ezik. Frogaketa honek zehazten du, PLLA/PLLA-g-IOPOSS

nanokonposatuen propietate mekanikoetan izaten diren hobekuntzak, oligomeroan POSS partikulen presentziaren ondorio direla.

Gainazal Propietateak. Ukipen angeluan lortutako neurriak ikertuz, matrize polimerikoan hiru motetatik edozein nanokarga gehituta hidrofobitatea handiagotzen da. Nanokonposate mota bakoitzean landutako hiru nanokarga portzentajetan hobekuntza nabari da. Hala ere, propietate mekanikoetan gertatzen den bezala, POSS partikulak lotura kobalentez polimero kateak elkarturik dutenean, hidrofobitate igoera handiagoa da.

Ondorioak

Prestatutako nanokonposatu guztietan, PLLA matrize polimerikoari dagokionez, hobekuntzak lortu dira POSS partikulak gehituz, bai modifikatuak eta modifikatugabeak. Dena dela, nanokonposatuak karakterizatzeko erabili diren teknika gehienetan, PLLA-g-IOPOSS nanokargak emaitzarik nabarmengarrienak eman ditu. Beraz, polimero eta POSS partikulen arteko lotura kobalenteak, sakabanatze maila altuko eta propietate mekaniko handiko materialak eragiten ditu.

Erreferentziak

1. Kawakami, Y., Kakihana, Y., Miyazato, A., Tateyama, S., Hoque, M. A., Adv. Polym. Sci. 235: 185-228, 2010.
2. Ayandele, E., Sarkar, B., Alexandridis, P., Nanomaterials 2: 445-475, 2012.
3. DeArmitt, C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Plastics. In: Hartmann- Thompson, C., editor. Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. London: Springer, 2011, p. 209-228.

Erreferentziak Egileek Eusko Jaurlaritzak (SAIOTEK 2012 S-PE12UN006) eta EHU/UPVk (UFI 11/56) emandako finantziazioa eskertzen dute. Besterik, M.Cobos-ek Eusko Jaurlaritzari eskerrak eman nahi dizkio emandako bekarengatik.

HASTARAZLEA ELIKATZEKO MODUAREN ERAGINA LATEXEN FILM PROPIETATEETAN

A. Barquero^{1,a}, M. Moreno¹, M. J. Barandiaran¹

¹*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Etorbidea 72, 20018 Donostia.*

^aabarquero002@ikasle.ehu.es

Emulsio-polimerizazioaren bidez lortzen diren produktuek aplikazio ugari dituzte. Horien artean, estaldurena nabarmendu daiteke. Beren erabilera dela eta, urarekin kontaktuan egon daitezkeenez, oso propietate garrantzitsua da latex horien bidez sortutako filmek urarekiko duten sentikortasuna. Parametro honetan hainbat faktorek parte hartzen dute, polimerizazioa egiten den moduak eta erabilitako osagaiek definituta. Horien artean hastarazlea dago. Jakina da oso erabiliak diren persulfatoek hidrofilitatea ematen diotela filmari, eta, aldiz, terbutil hidroperoxidoan oinarritutakoek film hidrofogoagoak eratzten dituztela. Bestalde, erredox pareen kasuan, erabilitako pareaz gain, erreazioan elikatutako moduak erreazioaren abiadura eragina izan dezakeela aztertuta badago ere,¹ ez dago inongo erreferentziarik filmaren propietateetan izan dezakeen eragina azaltzen duenik. Kongresu honetan, azalduko da zer eragin duen erredox para elikatze moduak erreazioan lortuko den latexaren bidezko filmaren urarekiko sentikortasunean.

1. Kohut-Svelko, N., Pirri, R., Asua, J.M., Leiza, J.R. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50: 2917-2927, 2009.

POLIMERO/PUNTU KUANTIKO NANOKONPOSATU HIBRIDOEN SINTESIA

A. De San Luis^a, M. Paulis^b, J.R. Leiza^c, A. Bonnefond^d

POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia.

^aadesanluis001@ikasle.ehu.es, ^bmaria.paulis@ehu.es, ^cjrleiza@ehu.es, ^daudrey.bonnefond@ehu.es

Gako-hitzak: nanokonposatu hibridoa, puntu kuantikoak, miniemultsioa.

Laburpena. Lan honetan puntu kuantikoak poliestireno partikuletan enkapsulatu nahi izan dira. Horregatik puntu kuantiko hidrofoboak erabili izan dira miniemultsio polimerizazioan. Mikroskopiaren bitartez prozesu ez-jarraituan puntu kuantikoak polimerozko partikulen gainazalean daudela ikusi da. Hala ere, puntu kuantikoak dituen ereinari monomeroa gehituz polimerozko partikulak eta, era berean, haien gainazalean dauden puntu kuantikoak polimeroz estalita lortu dira. Azkenik, nahiz eta puntu kuantikoa polimeroz babesturik egon fluoreszentsia erakusten dutela frogatu da.

Sarrera

Puntu kuantikoak (PKk) eskala nanometrikoko konposatu erdieroaleak dira. Azken hamarkadan arreta handia jaso dute, batez ere haien diametroa kontrolatuz fluoreszentsia emisioaren uhin-luzera kontrolatzeko eskaintzen duten aukeragatik. Gainera, erdieroale organikoek baino egonkortasun handiagoa dute. Hala ere, gainazalean dituzten akatsengatik, haien eraginkortasuna nabarmen jaitsi daiteke. Beraz, elektroiak ez galtzeko babes-geruza edo estaldura PKen gainazalean jartzen da eta, era berean, ur-fasea edo fase organikoarekin bateragarriak izan daitezten. Aipatutako propietate bereizgarriengatik, konposatu erdieroale hauek polimerozko nanokonposatuak sintetizatzeke erabili ohi dira medikuntza edo biologia arloetan (adibidez, minbizidun zelulak detektatzeko).^{1,2}

Matrizearen eginkizuna egiteaz gain, polimeroen gainazalak PKen arteko aglomerazioak ekiditen ditu, ingurugiroa haien toxikotasunetik babesten du, egonkortasun mekaniko eta kimikoa ematen du, eta material nanokonpositeei prozesabilitatea areagotzen die. Puntu kuantikoen enkapsulazioan erabili diren teknika desberdinenen artean, polimerizazioa ingurune dispertsioan izan da erabiliena: konkretuki emultsio eta miniemultsio polimerizazioak, biak oso erabiliak izan baitira beren aldakortasunarengatik, baita polimero partikulen tamainaren eta produktuaren bukaerako propietateen kontrolaren erraztasunarengatik ere.

Aurretik esandakoa kontutan hartuz, proiektu honen helburua partikula polimerikoetan mota desberdinetako puntu kuantikoen enkapsulazioa lortzea da, biosentsore modura erabili ahal izateko, hau da, multiplexing, zelula edo biomolekulen arteko banaketarako, fluxu zitometri-ko teknikak hobetuz.^{2,3}

Emaitza esperimentalak eta eztabaida

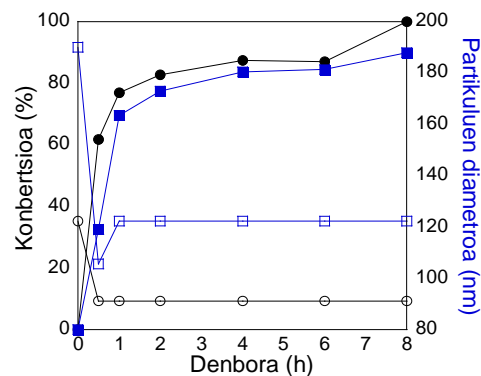
Lan honetan, partikula polimerikoetan PKen enkapsulazioa laguntzeko, PK hidrofobikoak, hain zuzen ere oktadezilaminaz estalitako CdSe/ZnS puntu kuantikoak, erabili dira miniemultsio polimerizazio prozesuaren bitartez latexen sintesia egiteko.^{3,4,5} Lehendabizi, monomero desberdinekiko bateragarritasuna, hala nola n-butil akrilatoa (n-BA), metil metakrilatoa (MMA) eta estirenoa (St), aztertuak izan ziren partikula ez-organikoak monomero bakoitzarekin nahastuz 15 minutuz eta beste 15 minutuz sonifikatuaz. Ordu eta erdiko etenaldiaren ondoren, PK dispertsatuak MMA eta n-BA n hauspeatzen zirela ikusten zen. Estirenoaren kasuan ordea, dispertsioa oraindik

egonkorra zen, CdSe/ZnS-ak estirenoarekiko bateragarritasun hoberena zuela frogatuaz. Horrela, miniemultsioen prestaketarako erabilitako monomeroa estirenoa izan zen.

Erreakzio desberdinak egin izan ziren 1. Taulako errezetan oinarriturik. 1. Irudiak konbertsioaren eta partikulen diametroaren bilakaerak erakusten ditu erreakzio txuriarentzat (PKrik gabea) eta erreakzio bat %0.03mm (monomero masarekiko) PKrekin.

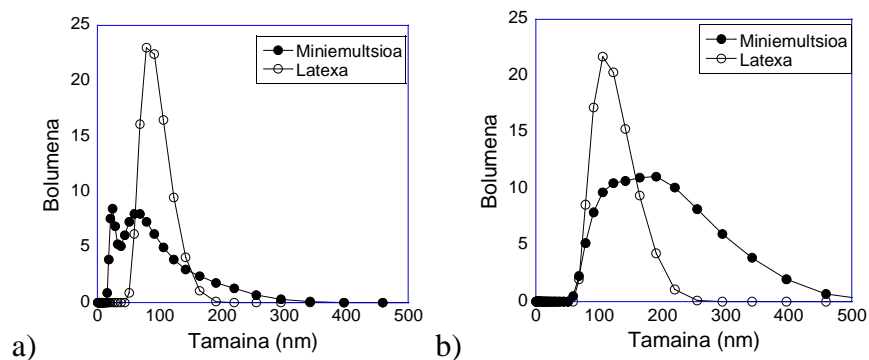
1. Taula. Miniemultsioaren errezeta

<i>Ur fasea</i>		<i>Fase organikoa</i>	
<i>Ura</i>	%5 ES-ra iristeko	<i>St</i>	%5 ES-ra iristeko
<i>SLS</i>	%2mm	<i>CdSe/ZnS</i>	%0-0.06mm
<i>NaHCO₃</i>	%1mm		



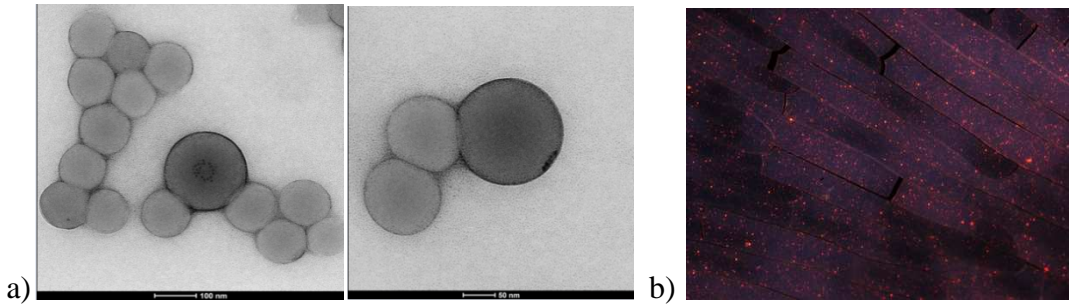
1. Ir. Konbertsioa eta partikulen diametroa sintetizaturiko latexentzat, PKgabe (●,○) eta PKekin %0.03mm (■,□).

Konbertsioari erreparaturaz ia totala izan zen bi kasuetan, PKek ez zutela eragin nabarmenik erreakzioaren zinetikan ondorioztaturaz. Partikulen diametroari dagokionez ordea, PKk gehitutako kasuan lortutako tamainak handiagoak ziren PKek miniemultsioaren biskositatea igotzen dutelako. Beraz, miniemultsioan tanta handiagoak eta, ondorioz, polimerizazioaren bukaeran partikula handiagoak lortu ziren (ikusi 2. Irudia).



2. Ir. Miniemultsioiko tanten eta sintetizaturiko bukaerako latexaren partikulen tamainaren banaketa a) PKrik gabea and b) PKekin %0.03mm.

Latexen morfologia TEM (Tecnai G2 20TWIN) eta mikroskopia fluoreszente (Olympus BX51) bitartez behatuaz aztertuak izan ziren (ikusi 3. Irudia).



3. Ir. a) %0.03mm PK duen poliestireno latexaren TEM irudiak eta b) %0.03mm PK duen latexaren film zabalduaren irudi fluoreszentea.

TEM-eko irudiek erakutsi zuten polimerozko partikula gehienek PK gabe zeudela eta aurkitzen zen kasutan, PKak gainazaletik gertu kokatzen ziren, kasu gehientsuenetan agregaturik. (ikusi 3a. Irudia). Agregatu hauek film osaketaren ostean mikroskopia fluoreszenterekin nabariak ziren ere (ikusi 3.b Irudia), non puntu gorriak PKen agregazioei zegokien fluoreszentsia emanaz.

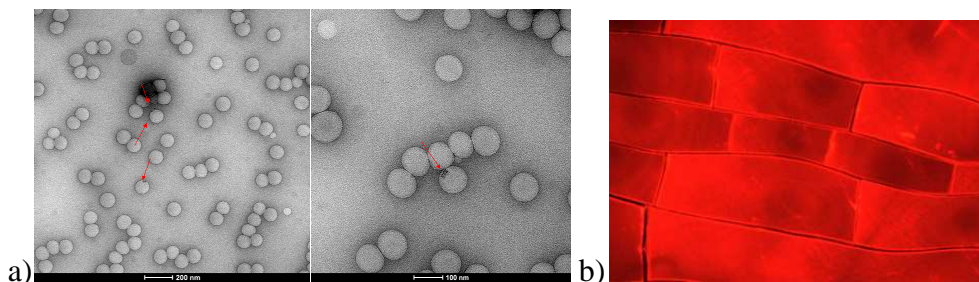
PKen dispersioa polimerozko partikuletan hobetu nahian eta bide batez tanten nukleazioa ahalbidetzeko, SLS emulsionatzaile (%1mm uretan) gehigarria erantsi zitzaion miniemulsioari ultrasonifikatu ondoren (lau minutu biren ordez).

2. Taulak erakusten du PK gabe eta %0.06mm PKekin eginiko erreakzioen emaitzak, konbertsio, tanten eta partikulen diametroei dagokionez. Nabaria da bi kasuetan tanten eta partikulen diametroak antzekoak zirela, hots PKen presentziak ez zuela inolako eraginik izan tanta eta partikula diametroetan.

2. Taula. Konbertsioaren eta tantaren (Dd) eta partikularen (Dp) diametroen emaitzak, PKrik gabe eta %0.06mm PKekin eginiko erreakzioetan.

PK [%mm]	Konbertsioa [%]	Dd [nm]	Dp [nm]
0	85	85	88
0.06	96	71	96

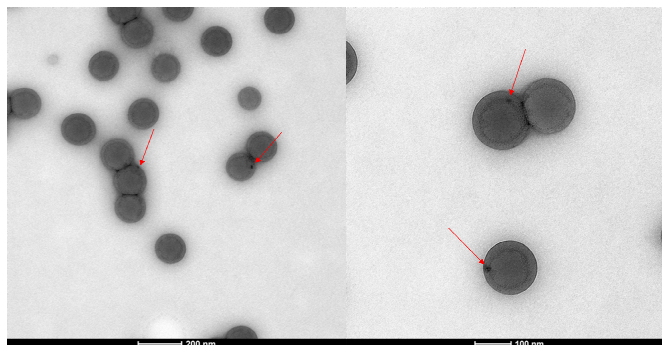
4. Iudian PKak duten latexaren TEM-a eta fluoreszentsia irudiak agertzen dira, azken honetan behin filma eratu ostean. Partikulen tamainen banaketa monomodala zen eta bigarren nukleazioen absentsia nabaria zen. Are gehiago, PKen distribuzioa hobetu zen, hauen presentzia zenbaitetan aske ikusi baitzen laginean. Hala ere, fase organiko/ur-fase arteko faseartean kokaturik zeuden ere. Dena den, agregazio gutxiago aurkitu ziren aurreko kasuarekin konparatuta. Gauza bera ikusi zen fluoreszentsiazko irudietan (ikusi 4.b Irudia), non film homogeneo bat lortu zen eta inolako agregaziorik ez zen aurkitu (gorri kolorea film osora berdin hedatu zen).



4. Ir. a) %0.06mm PK duen latexaren TEM irudiak eta b) %0.06mm PK duen latexaren filma zabalduaren fluoreszentsia irudiak.

Beraz, polimerozko partikulen barne PKak enkapsulatzeko helburuarekin, aurreko latexa erein bezala erabili zen erreakzio erdi-jarraitu batean. Horretarako monomeroa eta hastarazlea elikatu ziren ponpa baten bidez. Erreakzio honetan lortutako latexaren azkeneko morfologia 5. Irudian

erakusten da. Ikus daitezenez PKak, monomeroaren elikadurarengatik eraikitako gainazalaren barnean kokatu ziren, kanpoko gainazaletik gertu.



5. Ir. %0.06mm PKa zuen ereinaren emulsio polimerizazio erdi-jarraituaren bitartez lortutako latexaren TEM irudiak.

Azkenik, ereinetik eta azkeneko latexetik lortutako filmen fluoreszentzia neurtu eta bi laginetan fluoreszentzia aztarnak zeudela ikusi zen, PKek ez zutela inolako degradaziorik sufritu prozesuan zehar ondorioztatuz.

Ondorioak

Lan honetan, oktadezilaminaz estaliriko CdSe/ZnS puntu kuantikoak estirenoaren miniemulsio polimerizazioan erabili dira. Prozesu ez-jarraitu baten bitartez PKak polimerozko partikulen gainazalean kokatu direla ikusi da. Aldiz, errektore ez-jarraituan egindako latexa erein bezala erabilia eta monomero gehigarria elikatuaz posible izan da puntu kuantikoak enkapsulatzea edo polimero geruza batetaz babesturik geratzea.

Erreferentziak

1. Shen L., J. Funct. Biomater. 2:355-372, 2011.
2. Tomczak N., Janczewski D., Han M., Vansco G. H., Progress in Polymer Science 34:393-430, 2009.
3. Joumaa N., Lansalot M., Théretz A., Elaissari A., Sukhanova A., Artemyev M., Nabiev I., Vohen J., Langmuir 22:1810-1816, 2006.
4. Esteves A., Barros-Timmons A., Monteiro T., Trindade T., J. Nanosci. Nanotechnol. 5:766-771, 2005.
5. Asua J.M., Macromol. Chem. Phys. 215:458-464, 2014.

POLISAKARIDO NANOKRISTALEN KONBINAKETA ALMIDOI TERMOPLASTIKO BIONANOKONPOSITEETAN

K. González^{1,a}, A. Retegui^{1,b}, A. González^{2,c}, A. Eceiza^{1,d}, N. Gabilondo^{1,e}

¹*Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

²*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal pasealekua 3, 20018 Donostia.*

^akizkitza.gonzalez@ehu.es, ^balona.retegui@ehu.es, ^calba.gonzalez@ehu.es, ^darantxa.eceiza@ehu.es, ^enagore.gabilondo@ehu.es

Gako-hitzak: Bionanokonpositeak; Almidoi termoplastikoa; Polisakarido nanokristalak; Morfologia; Propietate termiko eta mekanikoak eta iragazkortasun-propietateak.

Laburpena. Ikerketa lan honetan, almidoi termoplastikoan oinarritutako bionanokonposite gardenen lorpena aurkezten da, %35ko glizerol (plastifikatzailea) edukia erabiliz eta polisakarido nanokristalak nanoerrefortzu gisa gehituz. Almidoi nanokristalen (WSNC) edukiaren eragina 1 wt.%, 2.5 wt.% eta 5 wt.% portzentajeetan aztertu da. Horrez gainera, 1 wt.% errefortzu edukian, almidoi eta zelulosa nanokristalak (CNC) batera erabiltzearen efektua ikertu da.

Almidoi zein zelulosa nanokristalen isolamendua^{1,2} hidrolisi azido bitartez burutu zen. Indar atomikoen mikroskopia (AFM) eta X izpien difrakzio (XRD) karakterizazio teknikei esker, erabilitako hidrolisi baldintzak egokiak izan zirela baieztatu zen. Bestalde, almidoi termoplastikoa³ *casting* metodoa jarraituz lortu zen, hain zuzen ere, ura eta glizerolaz baliatuz eta almidoiaren gelatinizazioaren ondorioz. Mikroskopia optikoa (MO) eta XRD bidez, gelatinizazioa guztizkoa izan zela frogatu zen, hau da, almidoiaren hasierako egitura kristalinoa desagerrarazi egin zela material amorfo bat lortuz. Almidoi nanokristalen edukia handitzearen ondorioz, nanokonpositeen propietate mekanikoak eta oxigenoarekiko iragazkortasun-propietateak nabarmenki hobetu ziren. Ur lurrunarekiko permeantzia ordea, konstante mantendu zen. Zelulosa nanokristalak soilik edo almidoi nanokristalekin batera gehitzerakoan propietate mekanikoak hobetu ziren, baina ez zen aldaketarik nabari oxigeno eta ur lurrunarekiko iragazkortasunean. Gainera, AFM eta analisi mekaniko-dinamikoaren (DMA) bitartez errefortzuen dispersio homogeneoa berretsi zen.

Sarrera

Almidoia, granulu egoeran aurkitzen den biopolimero hidrofiliiko eta erdikristalinoa da. Bi dira bere osagai nagusiak: amilosa eta amilopektina. Amilosa (1-4) α -D-glikopiranosita unitatez osatutako polisakarido lineala da. Amilopektina ordea, α (1-4) and α (1-6) glikopiranosil loturez eratutako polimero adarkatua da. Almidoia ez da benetako polimero termoplastikoa, aldiz, material termoplastiko bezala prozesa daiteke ura edota plastifikatzaileekin batera gelatinizatu ondoren⁴. Hauek dira almidoi termoplastikoaren ezaugarri nagusienak: aldakortasuna, erabilgarritasuna, biodegradagarritasuna, prozesagarritasuna eta kostu baxua. Horregatik, almidoi termoplastikoan oinarritutako materialak, paketatze aplikazioetan erabilitako ohiko polimero sintetikoaren ordezkari egokiak dira. Bestalde, bionanokonpositeak material erabilgarri bezala kontsideratzen dira, nanoerrefortzuen gehipenak propietate mekaniko eta iragazkortasun-propietateen hobekuntza baitakar.

Lan honen helburua, almidoi termoplastikoan oinarritutako bionanokonpositeen lorpena izan da, polisakarido nanokristalak nanoerrefortzu gisa erabiliz. Alde batetik, almidoi nanokristal eduki desberdinen eragina aztertu da. Bestetik, almidoi eta zelulosa nanokristalak batera erabiltzearen ondoriozko efektu sinergikoa ikertu da.

Prozedura esperimentalak

Almidoi eta zelulosa nanokristalak lortzeko, *waxy* arto almidoia eta zelulosa mikrokrystalinoa (Sigma-Aldrich) erabili ziren, hurrenez hurren. Bestalde, almidoi termoplastikoaren prozesaketa arto almidoi normalarekin (Sigma-Aldrich) burutu zen, glizerola (Panreac) eta ur distilatua plastifikatzaile gisa erabiliz. Almidoi zein zelulosa nanokristalen isolamendua hidrolisi azido bitartez gauzatu zen literaturan definitutako metodoen arabera^{1,2}. Almidoi termoplastikoa eta nanokonposateak berriz, *casting* metodoa jarraituz lortu ziren³. Karakterizazioari dagokionez, nanokristalen kristalinitate ezaugarriak, morfologia eta dimentsioak ebaluatu ziren. Horrez gainera, garatutako bionanokonposateen egonkortasun termikoa, propietate mekanikoak eta iragazkortasun-propietateak aztertu ziren. Lortutako bionanokonposate guztien konposizioak 1. Taulan laburbiltzen dira.

1. Taula. Lorturiko bionanokonposateen konposizioak.

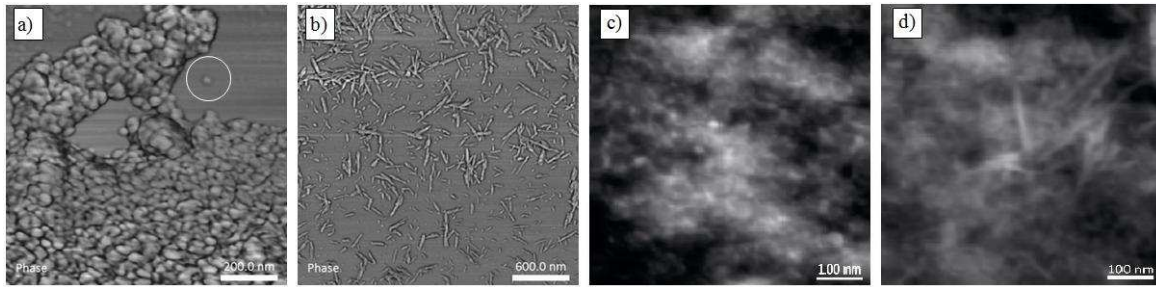
	Nanokristalak (wt.%)	WSNC (wt.%)	CNC (wt.%)
CSg35	0	0	0
CSg35+1 (100/0)	1	100	0
CSg35+1 (50/50)	1	50	50
CSg35+1 (0/100)	1	0	100
CSg35+2.5	2.5	100	0
CSg35+5	5	100	0

Film guztiak %43ko hezetasun erlatiboan egonkortu ziren, aste betez, karakterizazio saiakuntzak burutu aurretik. %35eko glizerol edukia hautatu zen (ur distilatu + arto almidoi normala nahastearen pisuarekiko). Nanoerrefortzu edukia, glizerol + arto almidoi normala nahastearen pisuarekiko erlatiboa izan zen.

Emaitzak

AFM teknika bidez, isolatutako nanokristal polisakaridoen egitura geometrikoa eta dimentsioak aztertu ziren. AFMko irudiek (1a eta 1b) almidoi zein zelulosa nanokristalek espero zen egitura eta dimentsio nanometrikoak aurkezten zutela baieztatu zuten. Almidoi nanokristalen morfologiari dagokionez, *platelet-like* itxurako eta 28.2 ± 7.4 nm zabalera eta 35.0 ± 7.9 nm luzerako partikulak lortu ziren. Zelulosa nanokristalek ordea, geometria zilindrikoa aurkeztu zuten, honako hauek izan zirelarik bere dimentsioak: 9.1 ± 2.6 nm (diametroa) eta 150.6 ± 29.1 nm (luzera). Almidoi nanokristalen aipatutako *platelet-like* geometria dela eta, iragazkortasun-propietateen hobekuntzarako aproposak kontsideratu izan ohi dira. Aldiz, zelulosa nanokristalek azaltzen duten itxura erlazio handia eta egitura zilindrikoaren ondorioz, propietate mekanikoetan eragin handiagoa izatea espero daiteke.

XRD emaitzen bidez, bi nanokristal moten polimorfismo eta kristalinitate mailen ikerketa gauzatu zen. A-motako polimorfismoa berretsi zen almidoi nanokristalen kasuan, zelulosa nanokristalek I egitura kristalinoa azaldu zuten bitartean. Horrez gainera, zelulosa nanokristalen kristalinitate maila, almidoi nanokristalena baina handiagoa zela frogatu zen. Ondorioz, erabilitako hidrolisi metodoak egokiak izan zirela baieztatu daiteke.



1. Irudia. AFM irudiak a) WSNC, b) CNC, c) CSg35+1 (100/0) eta d) CSg35+1 (0/100).

Bionanokonpositeak garatu aurretik, gelatinizazioan erabilitako prozesu baldintzak OM eta XRD bidez egokitu ziren. Helburua gelatinizazio prozesuaren ondorioz material amorfo bat lortu zela ziurtatzea izan zen. Nanokonpositeen degradazio termikoa analisi termograbitrikoaren (TGA) bidez aztertu zen. Degradazio prozesua hiru faseetan ematen da: (1) hezetetasunaren galera (25-100 °C), (2) glizerolan aberatsa den fasearen eta nanokristalen degradazioa (100-200 °C) eta (3) partzialki deskonposatutako almidoiaren oxidazioa ($T=340$ °C behera). Nanokristalen gehipenak, edozein izanda bere jatorria, egonkortasun termikoaren erredukzioa eta bukaerako hondakin inorganikoaren portzentajearen handitzea dakar. Bestalde, DMA teknikari esker, laginen portaera biskoelastikoa aztertu zen. Horrela, nanokristal polisakaridoak gehituzekoan, glizerolan (T_{a1}) eta almidoian (T_{a2}) aberatsak diren faseekin erlazionatutako erlaxazio tenperaturak handitzen zirela frogatu zen. Ondorioz, nanokristalen errefortzu efektua nanokonpositearen bi faseetan homogeneoki banatu zela baieztatu zen.

Bionanokonpositeen propietate mekanikoak trakzio saiakeren bidez aztertu ziren. Gainera, filmen ur lurrin eta oxigenoarekiko iragazkortasun-propietateak ere ikertu ziren. Alde batetik, almidoi nanokristal eduki desberdinak gehitzearen eragina aztertu zen. Almidoi nanokristalen % 2.5 edukiarekin, propietate mekanikoak nabarmenki hobetu ziren, Young-en modulu eta tentsio maximoen balioak handituz. Almidoi nanokristalen edukia handitzen den heinean, materialen zurruntasun eta erresistentzia hobetzen dira. Horrez gainera, almidoi nanokristal edukia handitzean, oxigenoarekiko iragazkortasuna ere hobetzea lortu zen. Aldiz, ur-almidoi interakzioen ondorioz, ur lurrinarekiko permeantzia konstante mantendu zen.

Nanokristalen jatorriaren eragina ere ikertu zen. Zelulosa nanokristalak soilik edo almidoi nanokristalekin batera gehituzekoan, Young-en modulu altuagoak eta deformazio balio txikiagoak lortu ziren. Aldiz, ez zen aldaketarik nabari oxigeno eta ur lurrinarekiko iragazkortasunean. Beraz, aztertutako portzentajeetan nanokristalen jatorriak permeantzia propietateetan eraginik ez zuela ondorioztatu zen. Gainera, propietateak hobetzeko nanokristal eduki minimo bat behar zela frogatu zen. Ondorengo tauletan nanokonposite guztien propietate mekaniko eta iragazkortasun emaitzak laburtzen dira (2-3. Taula).

2. Taula. Nanokonpositeen propietate mekanikoak.

	Young-en Modulua [MPa]	Deformazioa hausturan [%]	Tentsio maximoa [MPa]
CSg35	2.5 ± 0.9	52.7 ± 9.4	1.0 ± 0.2
CSg35+1 (100/0)	5.8 ± 0.9	48.8 ± 24.4	1.7 ± 0.4
CSg35+1 (50/50)	12.0 ± 2.0	41.7 ± 4.2	1.6 ± 0.1
CSg35+1 (0/100)	8.5 ± 2.2	41.9 ± 8.5	1.5 ± 0.2
CSg35+2.5	7.4 ± 1.1	41.8 ± 8.7	1.6 ± 0.3
CSg35+5	7.5 ± 1.1	47.9 ± 10.3	1.6 ± 0.1

3. Taula. Nanokonpositeen iragazkortasun-propietateak.

	Ur lurrunarekiko iragazkortasuna [kg/m ² s Pa]×10 ¹⁰	Oxigenoarekiko iragazkortasuna [cm ³ /m ² egun atm]
CSg35	56.2 ± 2.0	22.7 ± 3.9
CSg35+1 (100/0)	66.7 ± 4.5	26.9 ± 1.6
CSg35+1 (50/50)	54.2 ± 1.1	26.6 ± 1.9
CSg35+1 (0/100)	57.9 ± 2.7	22.1 ± 1.1
CSg35+2.5	57.3 ± 3.8	15.5 ± 4.7
CSg35+5	57.3 ± 1.4	7.7 ± 1.5

AFM teknikaren bidez, nanokonpositeen kriofaktura gainazalen morfologia aztertu zen. AFMko irudiek (1c eta 1d) nanoerrefortzuak matrizean homogeneoki dispersatu zirela berretsi zuten.

Ondorioak

Nanokristalen isolamendu baldintzak eta *casting* metodoa egokiak izan zirela baieztatu zen. Almidoi nanokristal eduki handien gehipenak, nanokonpositeen propietate mekanikoak eta oxigenoarekiko iragazkortasun emaitzak nabarmenki hobetzea zekarren. Ur lurrunarekiko permeantzia ordea, konstante mantentzen zen. Zelulosa nanokristalak gehituz gero, portaera mekanikoa hobetu zen, baina ez zen aldaketarik nabari iragazkortasun-propietateetan aztertutako portzentajeetan. AFM eta DMA bitartez errefortzuen dispersio homogeneoa berretsi zen.

Esker onak

Eusko Jaurlaritzak, Saiotek S-PE12UN036 eta Talde Kontsolidatuak (IT-776-13) eta Euskal Herriko Unibertsitateak EHUA12/19 proiektuen bitartez emandako diru laguntza biziki eskertzen da. Egileek SGIkerrek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, EGEF eta EGIF) emandako laguntza teknikoa eta gizatiarra eskertzen dute.

Erreferentziak

1. Angellier, H., Choisnard, L., Molina-Boisseau, S., Ozil, P., Dufresne, A. *Biomacromolecules*, 5, 1545–1551, 2004.
2. Saralegi, A., Rueda, L., Martin, L., Arbelaz, A., Eceiza, A., Corcuera, M.A. *Compos. Sci. Technol.*, 88, 39-47, 2013.
3. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P., Dufresne, A. *Biomacromolecules*, 7(2), 531–539, 2006.
4. Carvalho, A. J. F. (2008). Starch: Major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In: M. N. Belgacem and A. Gandini editors. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 2008, Elsevier, p. 321-342.

LABORANTZA HONDAKINETATIK LORTUTAKO BALIO ERANTSIDUN ZELULOSA BAKTERIALA

L. Urbina^a, L. Martin^b, A. Retegi^c, A. Eceiza^d, I Algar^e

Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurumenaren Ingeniaritza saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^aurbi_cuenta@hotmail.com, ^bloli.martin@ehu.es, ^calona.retegui@ehu.es,
^darantxa.eceiza@ehu.es, ^eitxaso.algar@ehu.es

Gako-hitzak: Zelulosa bakteriala, laborantza hondakinak, ingurune estatikoa eta dinamikoak, mintz eta partikula-esfera morfologia.

Laburpena. Baldintza estatikoan eta dinamikoan morfologia ezberdineko zelulosa bakteriala (ZB) sintetizatu da *Gluconacetobacter medellinensis* bakteriarekin, ekoizpenerako karbono iturri moduan laborantza hondakinetatik lortutako anana azala erabiliz. Hartzidura baldintza ezberdinetan lortutako ZB laginen etekina eta propietate fisiko-kimiko eta morfologiaren arteko erlazioaren azterketa egin da. Lan honetan, morfologia ezberdineko ZB ekoizteko laborantza hondakinak baliabide aukera merke eta berriztagarria direla ikusi da.

Sarrera

Zelulosa bakteriala (ZB) bakterioek edo mikroorganismoek sintetizaturiko biopolimero naturala da. Landareetatik eratorritako zelulosaren egitura kimiko bera izan arren, biosintesi prozeduran lortutako hiru dimentsiotako sare egituraren ondorioz propietate ezin hobeak ditu, hala nola, purutasun eta kristaltasun maila altua, propietate mekaniko paregabeak, ur-atxikipen gaitasuna, porotasuna, eta abar.¹⁻² Propietate guzti hauek, ZB erakargarri bilakatzen dute hainbat sektore industrialetan erabiltzeko, hala nola, medikuntzan, elikadura industrian, elektronikan eta abar.³ ZB-aren biosintesia, ingurunearen konposizioaren (karbono eta nitrogeno edukiera) eta inkubazio baldintzekin (estatikoa eta dinamikoa) erlazionaturik dago. Tradizionalki, mikrobioen hartzidura prozesuetan erabilitako karbono iturriak, glukosa eta sakarosan oinarritu izan dira. Azken urteetan, ez ohiko karbono iturri berrien erabilera, batez ere laborantza hondakinetatik eratorriak, ikerketa ugari burutu dira. Izan ere, hondakinen kudeaketa bideratzeaz gain baliabide merke batetik abiatuz, balio erantsidun ZB produkzioa lortzen baita.⁴⁻⁵ Karbonoan aberatsak diren laborantza hondakinen artean, azukre eta ananatik eratorriak direnak, zelulosaren hartzidura prozesurako erakargarriak dira lortzen diren etekin altuak direla eta.⁶ Hartzidura baldintzari dagokionez, ZB ekoizpena, estatikoan eta dinamikoan burutu daiteke. Baldintza estatikoan, aire eta likidoaren interfasean mintz-likatsua edo pelikula itxurako zelulosa sortzen da eta dinamikoan aldiz, suspentsioan bertan egitura eta tamaina ezberdinetako zelulosa esferak lortzen dira.⁷⁻⁸

Lan honetan, “*Gluconacetobacter medellinensis*” bakteriarene hartzidura-prozesuaren ondorioz lorturiko ZB aztertu da. Biosintesia, laborantza hondakinetatik eratorritako ingurunean eta bai baldintza estatikoan bai dinamikoan burutu da eta lortutako ZB-ren etekina, ezaugarri fisiko-kimikoak, kristaltasuna eta morfologia aztertu dira.

Materialak eta metodoak

ZB lortzeko, ozpinetik lorturiko *Gluconacetobacter medellinensis* bakterioa erabili da. Bakterio honek ZB ekoizteko ingurune egonkor bat behar du. Lan honetan laborantza hondakinetatik eratorritako ingurunea prestatzeko azukre kanabera komertziala eta anana azalarekin osaturiko zuku bat prestatu da, H ingurunea zeinen kromatografiak 82,6 sukrosa, 4,8 glukosa, 5,04 fruktosa, < 0,49

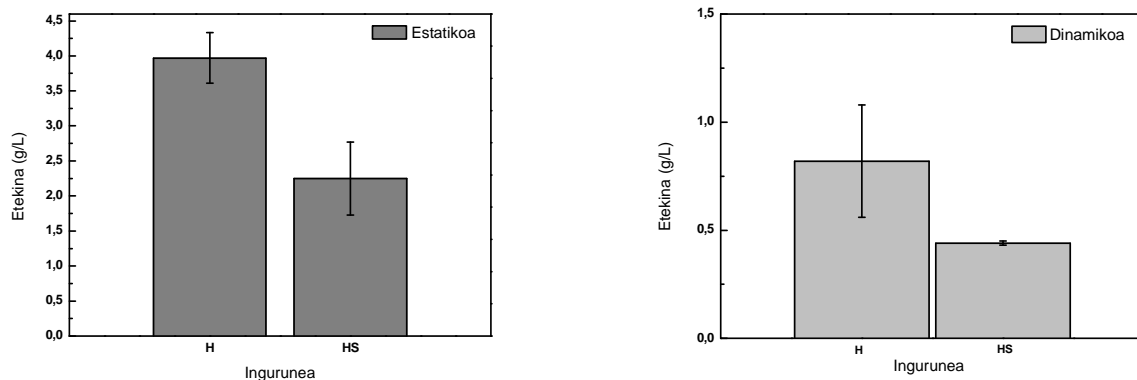
maltosa eta $< 0,39$ maltotriosa azukre konposizioa (g/L-tan) neurtu den. Bestalde konparaketa moduan, Hestrin-Schram (HS) ingurune konbentzionala prestatu da (20 glukosa, 5 peptona, 5 legamia erauzkina, $2,7 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ eta $1,1$ azido zitrikoa, (g/L-tan)). Bi inguruetan pH-a $3,5$ -ean finkatu da. Biosintesia baldintza estatikoan (E) eta dinamikoan (D) burutu da. Estatikoan, bakterioaren inkubazioa $28 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan egiten da eta 13 egunen buruan ZB mintza lortzen da. Aldiz, baldintza dinamikoan, 100 bira-minutuko abiaduraz, ZB esferak 7 egunen buruan lortzen dira.⁴ Lorturiko ZB-ren garbiketa, lehenik urarekin eta jarraian KOH disoluzio (% 2) batekin giro tenperaturan 24 h-z egiten da eta azkenik ur desionizatuarekin 48 h-tan neutraltasuna lortu arte.

Karakterizazioa

ZB-ren karakterizazio fisiko-kimikoa Fourier transformatundun infragorri espektroskopia (ATR-FTIR) eta ^{13}C CP/MAS erresonantzia magnetiko nuklear (NMR) bitartez egin da. Kristaltasuna X-izpien difrakzioarekin neurtu da eta morfologia ekorketazko mikroskopia elektronikoarekin (SEM) aztertu da.

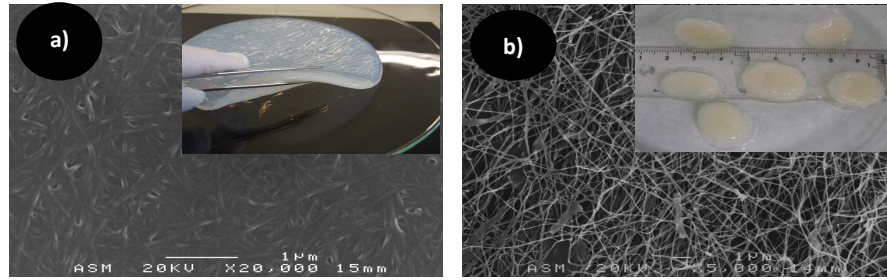
Emaitzak eta eztabaida

1. Irudian baldintza ezberdinetan sintetizaturiko ZB-ren etekinak azaltzen dira. Bertan ikus daitekeen moduan, hartzidura baldintzak kontutan izan gabe, H ingurunean HS ingurunean baino etekin altuagoak lortzen dira. Honen arrazoa, H ingurunearen karbono edukiera altuagorekin erlaziona daiteke. Bestalde, baldintza dinamikoan lortutako ZB-ren etekina estatikoarekiko baxuagoa da, bai H eta bai HS ingurunean. Izan ere, baldintza estatikoan oxigeno presentzia altua da, zelulosaren biosintesia likido-aire interfasean ematen baita. Baldintza dinamikoan berriz, bakterioaren hazte prozesurako beharrezkoa den oxigenoa, likidoan disolbatu dagoen oxigenora mugatzen da, zelulosaren haziera disoluzioan bertan ematen baita.



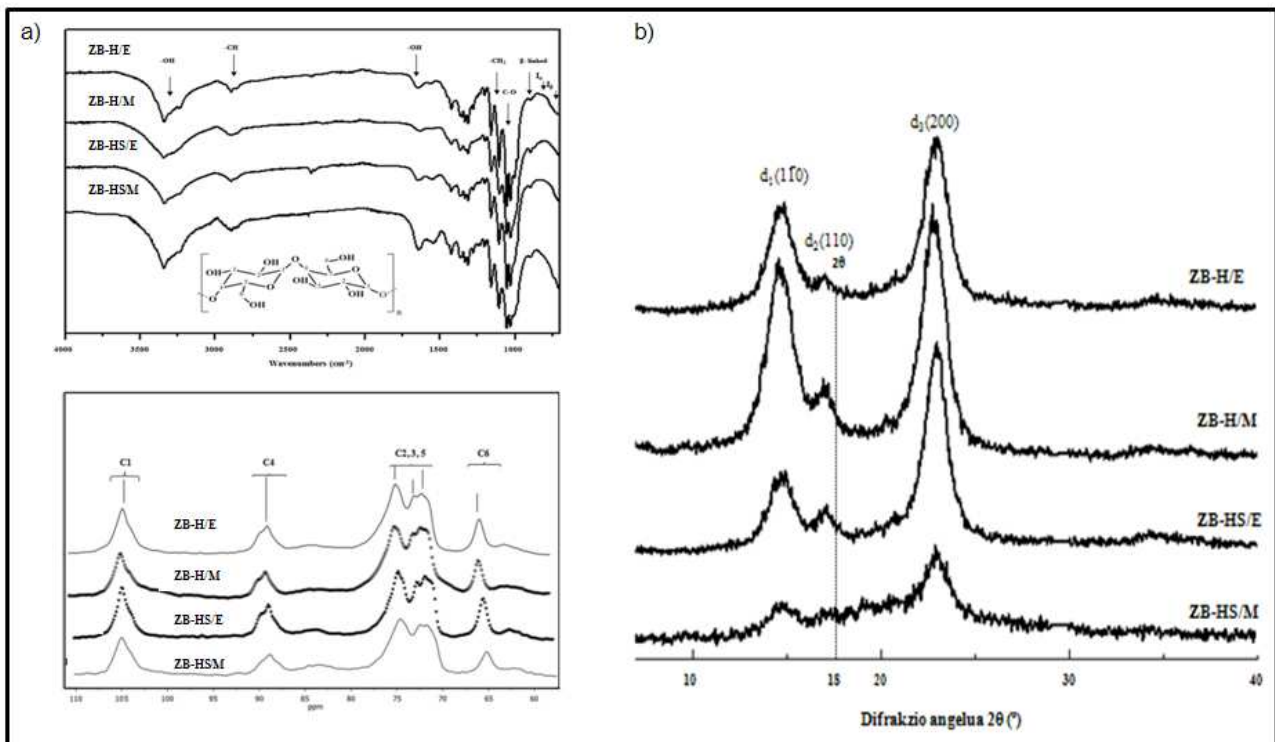
1. Irudia. Zelulosa bakterialaren etekinak bi ingurune eta baldintza ezberdinetan.

Lortutako ZB-ren egitura SEM eta argazkien bitartez aztertu da. 2. Irudian baldintza estatiko eta dinamikoan lortutako zelulosa laginen irudi makroskopiko eta mikroegiturak aurkezten dira. Baldintza estatikoan, $0,5$ - 1 cm lodierako zelulosa mintza lortu da eta baldintza dinamikoan berriz 1 - 2 cm tarteko diametroa duten esferak lortzen dira. SEM irudietan ikus daitekeen moduan, bi kasuetan nanozuntzez osaturiko 3D-ko egitura sortzen da, nahiz eta egitura porotsuagoa den baldintza dinamikoan estatikoan baino biosintesi prozesuko tentsioek eraginda.



2. Irudia. Zelulosa bakterialaren SEM mikrografia eta irudi digitalak H ingurunean a) baldintza estatikoan, eta b) baldintza dinamikoan.

Azterketa fisiko-kimikoari dagokionez (3a Irudia), FTIR-ATR espektro guztietan, zelulosa I forma alotropikoaren talde funtzionalen banda esanguratsuenak azaltzen dira.⁹ Honez gain, NMR-z ere zelulosa I-en egitura kimikoa baieztatu da kasu guztietarako.



3. Irudia. Ingurune eta baldintza ezberdinetan ekoizturiko ZB-aren: FTIR-ATR eta NMR espektroak eta b) X-izpien difrakzio profilak.

3.b. Irudian ZB lagin ezberdinen X-izpien difrakzio profilak azaltzen dira. Kasu guztietan, eta beste tekniken bitartez ikusi den bezala, berezko zelulosa I forma alotropikoa aurkezten dute. Hiru gailur azaltzen dira lagin guztietan, 14,5°, 16,8° eta 22,7° baliotan zeinen (110), (1-10) eta (200) planoei dagozkien.¹⁰ X-izpien profiletatik lorturiko kristaltasun indizearen baloreak 1. Taulan azaltzen dira. Ikusi daitekeen bezala, baldintza dinamikoan bai H bai HS inguruneetan lorturiko ZB-ak kristaltasun maila txikiagoa aurkezten du, agitazioan sortzen diren tentsioen ondorioz.

1.Taula. ZB-aren kristaltasun indizeak.

Kristaltasuna	Estatikoa		Dinamikoa	
	H	HS	H	HS
CI [%]	84	88	83	75

Ondorioak

ZB-ren produkzioarako azukre kanabera eta laborantza hondakinetatik eratorritako anana azala erabili dira, ingurune baldintza estatikoan zein dinamikoan. Lortutako zelulosa laginek, ingurune estandarrekin (HS, komertziala) lortutako zelulosaren propietate fisiko-kimiko konparagarriak dituzte, etekin altuagoa lortu delarik. Morfologia aldetik, baldintza dinamikoan lortutako zelulosak porotasun handiagoa aurkezten du, biosintesi prozesuko tentsioekin erlaziona daitekeelarik. Emaizta hauen arabera, laborantza hondakinetatik eratorritako lehengaiak erabiliz, balio handiko zelulosa lortzen da, kostua baxua eta hondakinen kudeaketan lagungarri.

Eskertzak

Egileek Eusko Jaurlaritzak (Talde Kontsolidatua (IT-776-13) eta SAIOTEK S-PE12UN036) emandako babes ekonomikoa eskertzen dute. I.A.-ek Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) ikertzaile prestakuntza laguntzarengatik (PIF10/2010/PIF10053) eskerrak eman nahi dizkio. Azkenik, SGIker-ek 'Makroportaera-Mesoegitura-Nanoteknologia' (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ESF) emandako laguntza teknikoa eskertzen da. Lan hau Iñaki Mondragon Irakaslearen oroimenean egin da.

Erreferentziak

1. Chawa P.R., Bajaj I.B., Shrikant A.S. *et al.*, Food Technol. Biotech. 47:107-124, 2009.
2. Retegi A., Gabilondo N., Peña C. *et al.*, Cellulose 17:661-669, 2010.
3. Castro C., Zuluaga R., Alvarez C. *et al.*, Carbohydr. Polym. 98:1033-1037, 2012.
4. Chen L., Hong F., Yang X. *et al.*, Bioresour. Technol. 135:464-468, 2013.
5. Carreira P., Mendes J.A.S., Trovatti E. *et al.*, Bioresour. Technol. 102:7354-7360, 2011.
6. Chao Y., Ishida Y., Sugano T. *et al.*, Biotechnol. Bioeng. 68:345-352, 2000.
7. Guo J., Catchmark J. M., Carbohydr. Polym. 87:1026-1037, 2012.
8. Hu Y., Catchmark J.M., Biomacromolecules 11:1727-1734, 2010.
9. Huang H.C., Chen C.L., Bin L.S. *et al.*, Bioresour. Technol. 101:6084-6091, 2010.
10. Ruka D.R., Simon G.P., Dean M.K., Carbohydr. Polym. 89:613-622, 2012.

ITURRI BERRITAGARRIETATIK ERATORRITAKO BIONANOKONPOSITEAK

I. Algar¹, K. Gonzalez¹, A. Eceiza¹, A. Retegi^{1,a}, L. Urbina^{1,b}

¹Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

(^aalona.retegui@ehu.es, www.ehu.es, ^blurbina002@ikasle.ehu.es)

Gako-hitzak: Zelulosa bakteriala, azido polilaktikoa, konpositeak, biodegradarria.

1. Sarrera

Gaur egun, plastiko iraunkorretatik lortutako ontzi-hondakinek ingurumenean eragiten duten inpaktuari buruzko kezka geroz eta handiagoa doa, hauek ezabatzeko gaur egungo metodoak mugatuak direla eta. Horregatik elikagaien kalitatea mantentzeko material ezberdinak garatzeko interesa geroz eta handiagoa da. Biopolimeroak, iturri berriztagarrietatik lortzen diren materialak, ontziratze eta paketatzerako ezin hobeak dira. Propietate mekaniko eta gasekiko oztoporatzeko propietate ezin hobeak dituzte eta gainera biodegradarriak dira bere erabileraren amaieran.

Biopolimeroen artean etorkizun handia du bakteriatik sintetizaturiko zelulosak (ZB). ZB mikroorganismoen hartzidura prozeduraren bitartez (batez ere *Acetobacter* generoko bakteriak) lortzen da. 1 Irudian, ZB-ren hartzidura prozesuaren etapa ezberdinak aurkezten dira. Biopolimero honi buruzko ikerketek, bere konposizio kimikoa landareen zelulosarena bezalakoa dela frogatu dute, baina bere egiturazko antolaketa eta propietate fisikoak ezberdinak dira. Landareen zelulosa ez bezela, non zelulosa, hemizelulosa eta ligninarekin kimikoki elkarturik agertzen den, bere ezaugarri garrantzitsuenetariko bat bere purutasun maila altua da. Gainera, material natural honek propietate oso interesgarriak aurkezten ditu, hala nola, kristaltasun maila altua, biodegradagarritasuna, propietate mekaniko paregabeak, etab.¹ Propietate guzti hauek, erakargarria egiten dute hainbat aplikazioetarako, hala nola, biopolimeroekin konbinatuz, bionanokonpositeak lortzeko.



1. Irudia. a) zelulosa geruza aire-kultibo interfasean, b) ZB gel-ehuna bat eta c) ZB garbitasun prozesuaren ondoren.

Azido polilaktikoak (PLA) ere, iturri berriztagarriko biopolimero termoplastikoa izanik, beste biopolimero batzuekiko hainbat abantaila aurkezten ditu, besteak beste, gardentasuna, prozesatzeko erraza, ingurune biologikoetan degradazioa, etab.²⁻³ Ezaugarri hauek bultzatuta, lan honetan jatorri berriztagarria duten eta biodegradagarriak diren bi lehen gai erabiliz, ZB/PLA bionanokonpositeak lortu dira bustidura teknikaren bitartez. Horrela ZB proportzio altua duten bionanokonpositeak prozesatu dira, ZB-ren propietate esanguratsuak mantenduz, baina PLA-ren gardentasuna gehituz.

2. Materialen prestaketa

Materialak

Zelulosa bakterialaren sintesia burutzeko nekazaritza-hondakinetatik eratorritako anana eta azukre kanabera komertziala erabili dira. Garbiketa prozesua egiteko Panreac etxeko hidroxido sodikoa (KOH) erabili da. Erabilitako azido Polilaktikoa NatureWorks LLC markakoa da. Bateragarritasuna hobetzeko Aldrich etxeko Polietilenglikola erabili da. Disolbatzaile moduan kloroformoa erabili da.

Zelulosa bakterialaren sintesia

ZB ekoizketa, kultibo estatikoan burutu da *Gluconoacetobacter Medelinensis* bakteriaren bitartez. Azukre kanabera eta ananan % 13-ko (pisu kontzentraia) duen disoluzio bat prestatu da eta hartxidura prozesua 13 egunetan 28°C-tan burutu da (ikus 1a irudia). Kultibotik erauzi ondoren (ikus 1b irudia), KOH (% 2, pisu kontzentraia) disoluzio batetan garbiketa prozesu bat burutu da (zikinkerri eta produktu organikoak ezabatzeko) 2 orduz etengabeko irabiatetaz. Azkenik ur desionizatuarekin garbitu da neutralizazio osoa lortu arte (ikus 1c irudia).

Bionanokonpositeen fabrikazio prozesua

ZB eta PLA bionanokonpositeak prestatzeko bustidura eta “casting” metodoen konbinaketa erabili da. Bi materialen arteko bateragarritasuna hobetzeko plastifikatzaile bat erabili da, kasu honetan polietilenglikola (PEG), PLA/PEG biopolimeroen arteko erlazioa 9/1 finkoa izanik sistema guztietantzat. ZB-rekiko portzentai ezberdinak dituzten bionanokonpositeak garatzeko biopolimeroen (PLA-PEG) kontzentrai ezberdineko disoluzioak prestatu dira (1,5 eta 10 % pisu kontzentraian) kloroformoan. Ondoren, ZB laginak disoluzio homogeneo hauetan murgildu dira eta hutsune labean mantendu 2 orduz (bustidura areagotzeko). Azkenik, tefloizko molde batzuen artean ezarri eta lehortzen utzi dira konpresioz giro tenperaturan astebetetz.






Bionanokonpositeen karakterizazio metodoak

Konpositeen propietate fisiko-kimikoak aztertzeko karakterizazio metodo ezberdinak erabili egin dira. Propietate termikoak kalorimetria diferentzialaren (DSC) eta analisi termograbitrikoaren (TGA) bitartez aztertu dira. Lortutako filmen gainazalaren azterketa burutzeko kontaktu angeluaren neurriak hartu dira, erabilitako disolbatzailea ura izanik. Propietate mekanikoak aztertzeko, trakzio saiakuntzak burutu dira. Azkenik biodegradazio probak egin dira, laginak 60°-tan lurpean murgilduz, hezetasun kontrolatuarekin.

3. Emaizak

3.1 Gainazalaren azterketa

Lan honetako helburuetako bat zen, zelulosa filmen gardentasuna areagotzea. 2 irudian ikus daiteke, lortutako bionanokonpositeen filmak ZB-renak baino gardenagoak direla. ZB proportzio altua dela eta bionanokonpositeak ez dira PLA bezain gardenak baina nahikoa izan liteke bilatzen den aplikaziorako. Gainera, PLA hidrofoboa izanik (77,6° kontaktu angelua), ZB-ri PLA gehituzerakoan lortutako bionanokonpositeen gainazala hidrofoboagoa dela ikus daiteke, kontaktu angelua hazten doan einean.

Sistema	ZB	ZB+1%PLA/ PEG	ZB+5%PLA/ PEG	ZB+10%PLA/ PEG	PLA
Gardentasuna					
Kontaktu angelua (°)	36,5 ± 3,87	40,7 ± 3,26	41,3 ± 4,27	37,8 ± 1,84	77,6 ± 2,07

2. Irudia. Lorturiko kompositeen gainazal propietateak.

3.3 Propietate mekanikoak

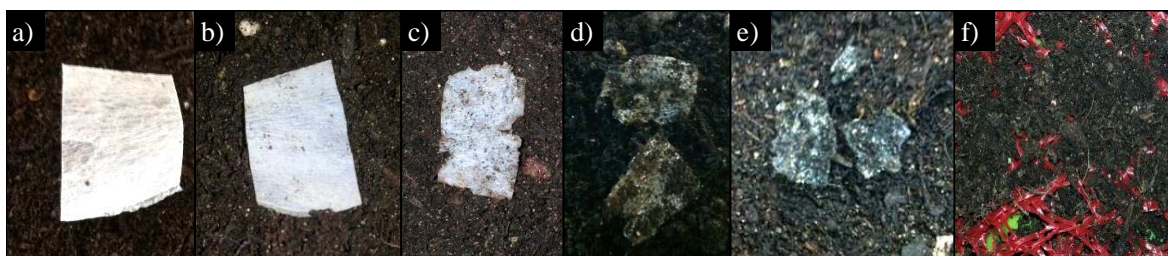
Propietate mekanikoei dagokionez, PLA/PEG biopolimeroa ZB-rekin sendotzean lortutako bionanokonpositeek hobekuntza nabarmenak dituzte bai moduluan eta baita erresistentzian ere (ikus Taula 1). Lortutako Modulu Elastikoaren hobekuntzak, ZB-ren berezko zurruntasunarekin erlazioa daiteke eta Haustura Erresistentziaren balio altuak ZB-ren berezko hiru dimentsiotako nanozuntz sarearekin erlazioa daiteke. Emaitza hauen arabera, bi materialen arteko bustidura ona izan da, bionanokonpositeek kasu askotan ZB-ren propietate mekaniko onak mantentzen baitituzte.

Taula 1. Filmen propietate mekanikoak.

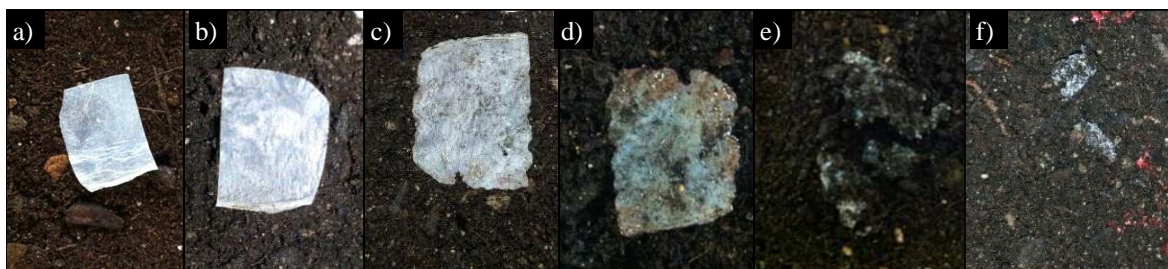
	E (GPa)	σ_{max} (Mpa)	ϵ (%)
PLA/PEG	0,60 ± 0,17	49,92 ± 14,00	> 250
ZB	12,98 ± 2,61	244,62 ± 87,80	2,84 ± 0,93
ZB+ 1% PLA/PEG	12,63 ± 4,99	331,24 ± 149,64	3,18 ± 0,90
ZB+ 5% PLA/PEG	4,31 ± 3,73	169,58 ± 20,77	4,29 ± 0,58
ZB+ 10% PLA/PEG	6,37 ± 3,59	105,60 ± 74,67	2,41 ± 0,90

3.4 Biodegradazioa

Biodegradazio analisiak 60°-tan burutu dira, PLA degradatzeko tenperatura egokia delako. 3 aste pasa ondoren ZB guztiz degradatzen da (ikus 4 irudia) eta bionanokonpositeak ere ia guzti degradatu direla ikus daiteke (ikus 5 irudia).



4. Irudia. ZB-ren biodegradarritasuna saiakuntza. a) 0 egun, b) 3 egun, c) 6 egun, d) 8 egun, e) 15 egun eta f) 21 egun.



5. Irudia. ZB+1% PLA/PEG-ren biodegradarritasuna saiakuntza. a) 0 egun, b) 3 egun, c) 6 egun, d) 8 egun, e) 15 egun eta f) 21 egun.

Ondorioak

Lan honetan, jatorri berriztagarria duten eta biodegradagarriak diren bi lehengai erabiliz, ZB eta PLA-n oinarritutako binanokonpositeak garatu dira bustidura teknikaren bitartez. Lortutako laginek, gardentasun maila altua dute eta propietate mekaniko oso onak (ZB-ren propietate mekanikoak ia-ia mantenduz). Emaitza hauen arabera, PLA-ren bustidura ona izan da ZB-n, bere hiru dimentsiotako nanozuntzek osatutako sare egituraren poroetan PLA barneratu dela adieraziz. Gainera binanokonpositeak hilabete batean barruan biodegradatzen dira. Propietate hauen arabera erabilpen anitzeko eta erabili/bota paketatzerako material egokia izan daiteke BZ/PLA sistema.

Eskerrak

Lan honetan parte arte dutenek, eskerrak eman nahi dizkiote Eusko Jaurlaritzari emandako diru laguntzengatik bai Saiotek S-PE13UN106 proiektuan eta Talde Kontsolidatuetan ere. (IT-776-13)

Erreferentziak

1. Retegi A., Gabilondo N., Peña C. *et al.* Cellulose 17:661-669, 2010.
2. Martínez-Sanz M., López-Rubio A. and Lagaron, J.M. Carbohydr.Poly.98:1072-1082, 2013.
3. Armamento I., Bitinis N., Fortunati E. *et al.*, Prog.Polym. Sc. 38:1720-1747, 2013.

ALMIDOI TERMOPLASKOAREN PROZESAKETA ETA KARAKTERIZAZIOA

A. Orue, C. Peña, M^a A. Corcuera, A. Eceiza, A. Arbelaiz

Materialak + Teknologia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

ander.orue@ehu.es

Gako-hitzak: almidoia, almidoi termoplastikoa, gelatinizazio-prozesua eta ezaugarritzea.

Laburpena. Lanaren xede nagusia almidoi termoplastikoaren (TPS) lorpena eta ondorengo ezaugarritzea da. TPSaren ezaugarritzea hainbat teknikaren bidez burutu da, hala nola, Fourier transformatu bidezko espektroskopia infragorria (FTIR), mikroskopia optikoa, X izpien difrakzioa, ekorketa kalorimetria diferentziala (DSC) eta analisi termograbitmetrikoa (TGA). Osagaitzat almidoia duten materialen prozesaketak jatorrizko almidoi pikorren eraldatzea sortzen du, gelatinizazio izenez ezagutzen dena. Gelatinizazioan, eragin handia dute prozesaketan izandako ebakidura-indarrak, tenperaturak eta gehitu diren plastifikatzaileek. Lan honetan plastifikatzaile gisa ura, glizerina eta haien arteko erlazio askotarikoak erabili dira. Lortutako TPS sistemen FTIR espektroek, plastifikatzaileen gehipenak jatorrizko almidoia dituen hiru piku bereizgarrien desplazamendua dakarrela ikusi da; izan ere, plastifikatzaileek almidoi molekulekin lotura fisiko (hidrogeno zubiak) berriak eratzeko gaitasuna dute. Mikroskopia optiko eta X izpien difrakziozko emaitzen bidez, jatorrizko almidoi pikorrek gelatinizazio-prozesua izan dutela egiaztatu da. Bestalde, gelatinizazio-prozesua DSC saiakuntza bidez ere baieztatu da.

Sarrera

Ingurugiroarekiko kezkek eta berau ez kaltetzeko gogoetek, jatorri berriztagarria duten material guztiz biodegradagarriak garatzeko beharra ekarrarazi dute, non material biodegradagarri hauen propietateak polimero sintetikoen propietateen antzekoak izan behar dute baina prezio baxu batean. Atal honen barruan aurki daitezke biopolimeroak, jatorri berriztagarrietatik abiatuz lortzen diren materialak. Adibidez, almidoia prezio baxuan eta oso erraz lortu daitekeen materiala, indar handia hartzen ari den eta polimero sintetiko batzuen ordezkoko moduan azaltzen den materiala da. Osagaitzat almidoia duten materialen prozesaketak jatorrizko almidoi pikorren eraldatzea sortzen du, gelatinizazio izenez ezaguna dena. Gelatinizazioan, eragin handia dute prozesaketan izandako ebakidura-indarrak, tenperaturak eta gehitu diren plastifikatzaileek. Plastifikatzaile moduan gehienetan ura eta glizerina edota hainbat poliol ezberdinen nahasteak erabiltzen dira baina nitrogenoa duten bestelako konposatuak ere (urea, amoniotik eratorritako konposatuak, aminak, etab.) erabil daitezke plastifikatzaile moduan¹. TPSaren aplikazioa nagusia, janarien bilgarri moduan erabiltzen diren filmen prozesaketan aurkitzen da baina janarien bilgarrien moduan erabiltzen diren filmek, nahitaezkoa dute hainbat propietate bermatzea, hala nola, propietate mekaniko eta hesi-propietate egokiak. Alabaina, almidoia baditu oztopo edo desabantailak aplikazio askotan erabil ahal izateko; hauskortasun eta likatasun handiak, iragazkortasun handia eta urarekiko sentikortasun handia, besteak beste. Beraz, desabantaila hauei aurre egiteko eta propietate onak aurkezten dituen material konpositeak garatzeko, beharrezkoa da nano-errefortzuen gehipena^{1,2}. Adibidez, zelulosazko nano-zuntzak, zeinak zuntz lignozelulosikoetatik abiatuz eta metodo kimiko eta mekanikoen bidez isolatzen diren, propietate mekaniko onak aurkezten dituzte, eta propietate horiengatik, almidoi termoplastikoa matrize gisa duten bionanokonpositeak eratzeko garrantzi handiko nano-errefortzuak gisa kontsideratzen dira²⁻⁴.

Alderdi esperimentalak

Materialak. Artotik eratorria den almidoia Unilever etxeak ekoiztua izan da Maizena izen komertzialaren izenpean. Almidoia plastifikatzeko bi plastifikatzaile ezberdin erabili dira: glizerina, Panreac etxeak ekoiztua eta ur destilatua.

Almidoi termoplastikoaren filmen prestakuntza. 1. Taulak, prozesatu diren TPS filmen kontzentrazio ezberdinak aurkezten ditu. TPS filmen prozesaketarako, lehendabizi, almidoia, ur destilatua eta glizerina polietilenoazko poltsa batean eskuz nahastuak izan dira. Ondoren, nahastea Haake Rheomix 600 nahasgailuan sartu da eta bertan 40 minutuz nahasten egon da 100 rpm eta 90 °C-tan. TPS filmak lortzeko, konpresiozko moldaketa teknika erabili da, mini-prentsa txiki baten laguntzaz. TPS filmak 90 C-tan eta 5 minutuaz 2 tn indarra aplikatuaz lortu dira.

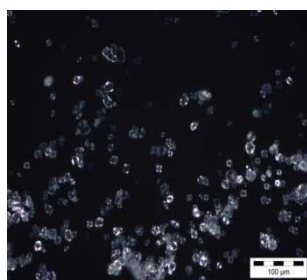
1. Taula. Prozesatu diren TPS film ezberdinen kontzentrazioak.

Almidoia [g]	Glizerina [g]	Glizerina/Ura [g/g]
60	10	0.25
60	20	0.50
60	30	0.75
60	30	1.00
60	30	1.50

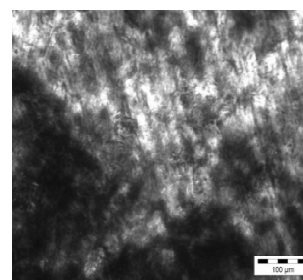
TPS filmen ezaugarritzea. Almidoi pikorren tamaina eta morfologia aztertzeko, Nikon Eclipse 600 mikroskopia optikoa erabili da eta argi polarizatuarekin lan egin da laginen kristalinitatea ikusi dadin. FTIR azterketak, Nicolet Nexus ekipoaren laguntzaz egin dira 4000–400 cm^{-1} uhin zenbaki tartean eta ekorketa kalorimetria diferentziala saiakuntzak Mettler Toledo DSC 822e ekipoaren laguntzaz egin dira. Laginei, 5 eta 10 mg pisuan, -30 eta 220 °C tartean ekorketa dinamikoa burutu zaie 10 °C min^{-1} berotze abiaduran nitrogenozko atmosfera batean. TGA saiakuntzak Mettler Toledo TGA/SDTA 851 ekipoaren laguntzaz burutu dira 25-600 °C temperatura tartean nitrogenozko atmosferan eta X izpien difrakziozko saiakuntzak burutzeko, Philips etxeko X'PERT PRO modeloa erabili da 40kV eta 40 mA-ko baldintzapean.

Emaitzak

1. a-b Ir.-ek almidoi pikorren eta TPS filmen irudi optikoak erakusten dituzte. Almidoi pikorrek esfera forma eta 10.5 μm -ko batz besteko diametroa dute⁵. Gainera, “Maltako gurutzea” deritzona ere ikus daiteke, zeinak almidoi pikorrek kristalinitatea apur bat dutela adierazten duten⁶. Aldiz, TPS filmen irudi optikoetan ez dira almidoi pikorrak ikusten. Almidoi pikorrek temperatura, plastifikatzaile eta ebakidura-indarren ondorioz gelatinizazio-prozesua jasan duten seinale⁶.



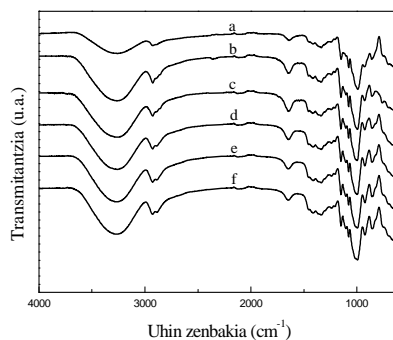
(a)



(b)

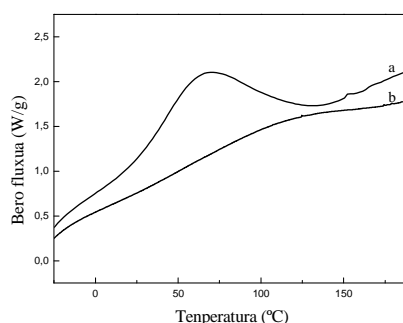
1. Ir. (a) Artotik eratorritako almidoiaren eta (b) TPS polimeroaren irudi optikoak ari polarizatuarekin.

2. Ir.-n almidoiaren eta TPS filmen FTIR emaitzak ikus daitezke. Almidoiak hiru piku bereizgarri erakusten ditu 1147, 1076 eta 991 cm^{-1} -etan. Lehen biak, C-O-H taldeko C-O loturaren luzatzeari dagokio eta azkenekoa berriz, C-O-C taldeko C-O loturaren luzatzeari. Bestalde, TPS filmen emaitzetan, almidoiak dituen hiru piku bereizgarrien desplazamendua ikusi da uhin zenbaki handiagoetara, izan ere plastifikatzaileak almidoi molekulekin lotura fisiko (hidrogeno zubiak) berriak eratu baitituzke^{7,8}.



2. Ir. Almidoia eta TPS polimeroaren FTIR espektoak glizerina ura erlazio ezberdinentzako: (a) artotik eratorritako almidoia, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, (e) 1.0 and (f) 1.5.

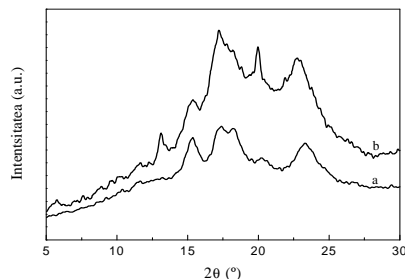
3. Ir.-ak almidoiaren eta TPS filmen DSC termogramak azaltzen ditu. Almidoiaren termograman, giro tenperaturari hasi eta 135 $^{\circ}\text{C}$ -an amaitzen den piku endotermiko zabal bat ikusten da. Piku endotermiko hori, gainazaleko uraren lurruntzearen eta almidoi pikorren gelatinizazioaren bidez sortua izan daiteke. Laginaren masa eta honen hezetasuna (TGA saiakuntza bidez kalkulatu) kontuan harturik, gainazaleko ura lurruntzeko behar den bero kantitatea kalkulatu da. Gainazaleko ura lurruntzeko beharrezko beroa 192 J g^{-1} dela kalkulatu da eta aldiz piku endotermikoaren integralaren balioa 205 J g^{-1} dela neurtu da. Beraz, bien arteko diferentzia, 13 J g^{-1} gelatinizazio-prozesuaren entalpiaren balioa dela esan daiteke^{9,10}. TPS filmarentzako ere, gainazaleko ura lurruntzeko beharrezko beroa 183 J g^{-1} dela kalkulatu da eta DSC-ko pikuen integralaren balioa 185 J g^{-1} da, beraz aldea oso txikia denez, ziurtatu daiteke TPS filmean azaltzen den pikua, gainazaleko uraren lurruntzeko beroarekin dagoela erlazionatua eta ez gelatinizazioa-prozesuarekin. Honek esan nahi du, almidoi pikorren barruan aurkitzen diren zonalde kristalinoak apurtuak izan direla plastifikatzaileen, ebakidura-indarren eta tenperaturaren ondorioz¹.



3. Ir. Artotik eratorritako almidoia (a) eta TPS polimeroaren (b) DSC termogramak.

4. Ir.-an almidoiaren eta TPS filmen X izpien difrakzio emaitzak aurkezten dira. Bertan, almidoiak A motako kristalinitatea duela ikusten da izan ere hiru piku bereizgarri ikus daitezke 15°, 18° eta 23°-etan^{11,12}. TPSaren difraktograman ordea, A motako kristalinitatearekin lotura duten pikuek ikusteaz gain, aldaketa nabarmenak ikusi daitezke prozesaketaren ondorioz, izan ere B motako ($2\theta = 17.1^{\circ}$) eta V motako ($2\theta = 13.1^{\circ}$ eta 20.1°) kristalinitatearekin lotura duten pikuek ikusi baitaitezke¹². TPS filmean, A motako kristalinitatea ikustearren arrazoa, eretrogradazioa izeneko prozesuan egon daiteke. Eretrogradazioaren ondorioz, TPS polimeroa osatzen duten kateak

ordenatuak izan daitezke denbora luze baten ondorioz eta prozesuan zehar galdu duten kristalinitatea berreskuratu. Lan honetan denbora tarte luzea pasa denez TPS filma lortu eta X izpien difrakzioa bidez ezaugarritu bitartean, TPSaren X izpien difrakzioan ageri diren A motako kristalinitate pikuak erretrogradazio-prozesuari dagozkio. Gainera, plastifikatzaile moduan erabili den glizerina ez da erretrogradazioa-prozesua ekiditeko plastifikatzailea hoberena^{13,14}.



4. Ir. Artotik eratorritako almidoia (a) eta TPS polimeroaren (b) X izpien difraktogramak.

Ondorioak

Hainbat ezaugarritze teknikei esker, artotik eratorria den almidoia TPS polimeroan bilakatu dela ziurtatu da, hau da, almidoi pikorrek gelatinizazioa-prozesua jasan dute nahasgailuan erabili diren baldintzek (90 °C, 100 rpm eta 40 min) sortu dituzten ebakidura-indarren eta erabili diren plastifikatzaileen ondorioz. Gelatinizazio-prozesua, bai mikroskopi optikoko irudietan baita ere X izpien difrakzioan ikusi daiteke. TPS polimeroaren mikroskopi optikoko irudietan, ez dira almidoi pikorrek ikusten eta X izpien difrakzioan, aldaketa nabariak ikusten dira, B motako eta V motako kristalinitatearekin lotura duten pikuak ikusten baitira 2θ planoan prozesaketaren ostean. FTIR saiakuntzetan, plastifikatzaileen gehipenak almidoia dituen hiru piku bereizgarrien desplazamendua dakarrela ikusi da, lotura fisiko berriak eratzen direlako plastifikatzaile eta almidoi molekula artean. Eta azkenik, DSC saiakeretan, TPS polimeroaren termograman ez da gelatinizazioari dagokion piku endotermikoa ikusten da. Ikusten den piku endotermikoa, gainazaleko uraren lurruntze beroari dagokio, beraz esan daiteke almidoia pikorrek gelatinizazioa jasan dutela era artotik eratorria den almidoia TPS polimeroan prozesatu dela.

Erreferentziak

1. Averous L., *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 44:231-262, 2004.
2. Dufresne A. and Vignon M.R., *Macromolecules* 31:2693-2696, 1998.
3. Curvelo A.A.S., de Carvalho A.J.F. and Agnelli J.A.M., *Carbohydr. Polym.* 45:183-188, 2001.
4. Dufresne A., Cavallé J.Y. and Vignon M.R., *J. Appl. Polym. Sci.* 64:1185-1194, 1997.
5. Hernandez-Medina M., Torruco-Uco J.G., Chel-Guerrero L. *et al.*, *Cienc. Tecnol. Aliment.* 28:718-726, 2008.
6. Chaudhary A.L., Torley P.J., Halley P.J. *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 78:917-925, 2009.
7. Majdzabeh-Ardakani K., Navarchian A.H. and Sadeghi F., *Carbohydr. Polym.* 79:547-554, 2010.
8. Yu J., Wang N. and Ma X., *Starch-Starke* 57:494-504, 2005.
9. Nakazawa Y. And Wang Y.L., *Carbohydr. Polym.* 57:327-335, 2004.
10. Motwani T., Seetharaman K. and Anantheswaran R.C., *Carbohydr. Polym.* 67:73-79, 2006.
11. Girones J., Lopez J.P., Mutje P. *et al.*, *Compos. Sci. Technol.* 72:858-863, 2012.
12. Corradini E., de Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S. *et al.*, *Mater. Res.* 10:227-231, 2007.
13. Ma X.F. and Yu J.G., *Starch-Starke* 56:545-551, 2004.
14. Yu J.G., Wang N. and Ma X.F., *Starch-Starke* 57:494-504, 2005.

POLIBINIL ALKOHOL/KITOSANO NAHASTE SISTEMAN OINARRITURIKO HIDROGEL TERMOSENTIKOR BERRIEN LORPENA ETA HAIEN EZAUGARRITZEA

A.Lejardi^{1,a}, J.R.Sarasua^{1,b}, A.Abasolo^{1,c}

¹*Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia Saila, POLYMAT, Bilboko Ingenieritza G.E.T, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, , Urkixo Zumarkalea z/g. 48013 - Bilbo*

^a ainhoa.lejardi@ehu.es, ^b jr.sarasua@ehu.es, ^c aabasolo004@ikasle.ehu.es

Gako-hitzak: Polibinil alkohola, kitosanoa, elkarrekintzak, hidrogelak.

Laburpena

Poli (binil alkohola), PVA, kimikoki modifikatua izan da azido laktikoarekin eta azido glikolikoarekin, esterifikazio prozesua bitarteko. Ondoren, ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC), espektroskopia infragorria (FTIR) eta erresonantzia magnetiko nuklearra (RMN) erabiliz, modifikatutako PVA ezaugarritu da. Hiru teknika ezberdin hauekin baieztatua gelditu da modifikazio kimikoa. Jarraian, hidrogel ezberdinak prestatu dira, horretarako glikolikoarekin eta laktikoarekin modifikatutako PVA eta kitosanoaren (KS) arteko nahasteak prestatu dira. Alderantzizko hodiaren irizpidea erabiliz ikusi da, glikolikoarekin modifikatutako laginen kasuan, erabilitako kontzentrazio tarte osoan hidrogel egonkorra lortzen dela tenperatura fisiologikoan. Bestalde, laktikoaren kasuan ez da posible izan hidrogela lortzea, prestatutako kontzentrazioekin.

¹Polibinil alkohola, PVA, garrantzi handiko materiala da medikuntzan, besteak beste biobateragarria delako eta uretan disolbatzeko duen gaitasuna dela eta. Polibinil alkoholean oinarritutako hidrogelak esanguratsuak dira egokitzen zaien propietate mekanikoengatik eta ura zurgatzeko daukaten gaitasunagatik, giro hezea mantenduz denbora luzean. PVA-an oinarritutako hidrokelek erabilpen anitzak eduki ditzakete medikuntzaren arloan, adib. ukipen-lenteetan, kartilagoen berreraikitzean, botiken askapenean, etab.

PVA-ak bere egituran dituen hidroxilo talde erreaktiborak, erreaktiboak dira eta esterifikazio bidez ester taldeak lortu daitezke. PVA-aren esterifikazioak beste polimero batzuekiko nahaskortasuna hobetu dezake; izan ere, txertaketaren ondorioz, hidroxilo taldeak urruntzen dira kate nagusitik, horrela autoasoziazioa ekidituz eta interasoziazioa bultzatuz.^{2,3} Bestalde, kitosanoaren, erabilera biomedikuntzan azken urteetan oso ikertua izan da. Polimero natural hau ere, biobateragarria eta biodegradakorra da. Hala ere bere gabeziak bat propietate mekaniko baxuak aurkezten dituela da; hori dela eta, erabilera jakin batzuetarako beharrezkoa da beste polimero batzuekin nahastea propietate horiek hobetzeko.⁴ Polimero naturalen eta sintetikoaren arteko nahasteak oso erabiliak dira gaur egun medikuntzan.

Hidrogelen erabileretako bat, medikuntzaren arloan, botiken askapen kontrolatua egiteko izan ohi da. Gaur egun, hainbat polimero erabiltzen dira sistema hauen garapenerako eta haien artean aurkitzen dira Poli(binil alkohola) (PVA) eta Kitosanoa (KS). Bi material horien nahasketaren ondorioz, posible da tenperatura fisiologikoan hidrogela eratzea. Hau da, nahaste honek tenperatura baxuetan disoluzio baten gisako portaera du; aldiz, tenperatura igotzean, hots, tenperatura fisiologikoan, hidrogela eraten da. Izan ere, tenperatura baxuetan hidrogeno zubiak sortzen dira bi polimeroen artean, eta tenperatura igotzean lotura horiek apurtu egiten dira eta elkarrekintza hidrofobikoak gertatzen dira, hidrogela eratzuz.

Ikusirik nahaste honetan elkarrekintzek duten garrantzia hidrogela eratzeko orduan eta gure lan taldean aurrez egindako ikerketak kontuan izanik, lan honen helburua da Polibinil alkohola kimikoki modifikatzea, eta hala, PVA kitosanoarekin nahastu eta gero, hidrogelaren eraketan izan dezakeen eragina aztertzea. Horretarako, hasiera batean PVA-a esterifikatu egingo da azido

laktikoa eta glikolikoa hidroxiazidoak erabiliz, eta ondoren hidrogela prestatuko da modifikatutako PVA-a KS-arekin nahaste sistema berri bat osatuz. Eraldaketa kimikoaren ondorioz, PVA-aren autoasoziazioa ekiditea eta KS-arekin interasoziazioa bultzatzea da xedea. Horrela, sistema berri hauekin posible izango da gorputzean barneratu beharreko polimero kantitatea gutxitzea.

Atal esperimentalak

Erabilitako materialak

Polibinil alkohola Sigma Aldrich etxekoa da. 13000-2300 arteko pisu molekularra du (M_w) eta % 98 hidrolisi maila aurkezten du.

Kitosanoa ere Sigma Aldrich etxekoa da, pisu molekular baxua eta %75 desazetilazio maila aurkezten ditu.

Erabilitako azido glikolikoa eta azido laktikoa ere Sigma Aldrich etxeok dira.

Teknikak

Izpi infragorrien espektroskopia (FTIR): Nicolet etxeko AVATAR370 aparatua erabili da saiakuntza hauek egiteko. Kitosanoa, PVA eta beraien arteko nahastez lortutako hidrogel lehorra ahuts eran nahastua izan da KBr-arekin 1:100 proportzioan, laginak lortzeko.

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC): Mettler etxeko 2920 kalorimetroa erabili da. 5 eta 10 mg bitarteko laginak neurtu dira, bakoitzari bi ekorketa burutuaz 20 eta 230°C tartean. Trantsizio termikoak bigarren ekortetan izan dira neurtuak.

Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR): Bruker Avance DPX 300 aparatua erabili da ^1H eta ^{13}C espektroak lortzeko 300.16 eta 75.5 MHz-tako frekuentziak erabiliz hurrenez hurren. Neurketak giro tenperaturan (30°C) burutu dira horretarako disolbatzaile gisa dimetil sufooxido deuteratua (DMSO-d6) erabiliaz.

Alderantzizko hodia: Nahasteak 4°C-tan hodi ezberdinetan prestatu dira, eta ondoren hodi hauek 37°C-tara mantendu dira 24 orduz. Jarraian hodiari buelta emanaz, hidrogelaren eraketa eta egonkortasuna aztertu dira.

Emaitzak eta eztabaida

Polibinil alkoholaren modifikazio kimikoa eta ezaugarritzea

PVA kimikoki modifikatua izan da azido laktikoaren eta glikolikoarekin^{6,7}. Horretarako hasiera batean PVA uretan disolbatzen da 100°C-tan, eta behin disolbatua dagonean azidoa gehitzen zaio kantitate ezberdinetan. Baldintza hauetan 2 orduz mantendu ondoren, uraren lurrunketa bultzatzen da, eta horren ondorioz PVA-aren esterifikazioa ematen da. Ondoren lortutako laginak purifikatu eta ezaugarritu egin dira. Hasiera batean espektroskopia infragorria erabiltzen da modifikazioa baieztatzeko, horretarako karbonilo banda aztertuaz. Jarraian RMN bitartez txertatutako katearen luzera eta ordezkapen maila neurtzen da eta azkenik kalorimetria bitartez trantsizio termikoak neurtzen dira. 1 taulan laburtzen dira lortutako emaitza garrantzitsuenak.

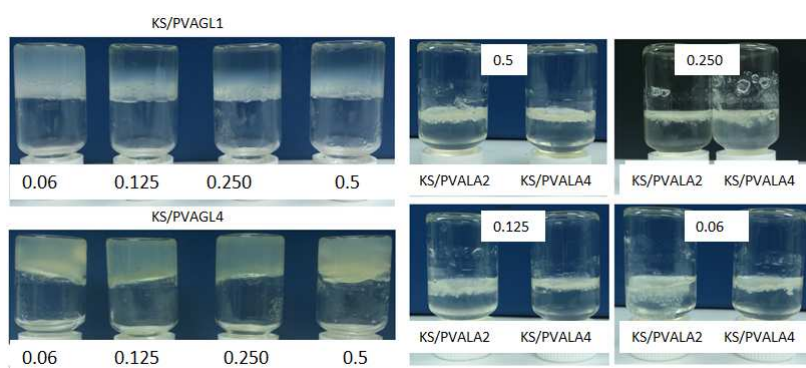
1. Taula PVA modifikatuaren OM, PM eta T_g

Kopolimeroa	Ordezkapena maila [OM]	Polimerizazio maila [PM]	T_g [°C]
PVAGL1	0.138	1.08	68
PVAGL2	0.141	1.01	65
PVAGL3	0.330	1.08	68
PVAGL4	0.338	1.08	63
PVALA2	0.226	1.05	70
PVALA4	0.317	1.05	72

Taula honetan ikusi daitekeen bezala ordezkapen maila handitzen da elikatze erlazioan hidroxiazido kontzentrazioa handitzen den heinean. Bestalde polimerizazio maila denetan berdintsua dela antzeman daiteke, hau da, kate nagusian txertatutako katearen luzera denetan batetik oso gertu dago. Eta trantsizio termikoen inguruan bi aldaketa nabarmendu behar dira. Alde batetik, aipatu behar da PVA-ak modifikatua izan ondoren, kristalinitatea galtzen duela, hau da, polimero erdikristalino izatetik guztiz amorfo izatera pasatzen dela, eta bestalde beira trantsizioari dagokionez, jeitsiera bat ematen dela.

Hidrogelen eraketa

Hidrogelak eratzeko, bi polimeroak 4°C-tan nahasten dira 50/50 proportzioa bolumenean erabiliz, horretarako hasiera batean PVA-uretan disolbatuz eta KS-a 0.1M azido kloridikotan disolbatuz.⁸ Nahastearen pH-a 6.8 ra doituz. Kitosanoaren kontzentrazioa %1-en mantentuz da nahaste guztientzako baina PVA-aren eta modifikatutako PVA-aren kasuan kontzentrazio ezberdinak erabili dira. Helburua da polimero kontzentrazio baxuena erabiliz tenperatura fisiologikoan hidrogela lortzea. Disoluzio nahaste horiek flasko ezberdinetan isuri ondoren, flasko horiek tenperatura fisiologikoan (37°C) mantentzen dira 24 orduz eta ondoren hidrogelaren eraketa eta egonkortasuna aztertzen dira, horretarako flaskoa biratuz. 1 irudian ikus daitezke sistema ezberdinetzako lortutako emaitzak. 1 irudian antzeman daiteke glikolikoarekin modifikatutako laginen kasuan, kontzentrazio tarte horretan nahaste denek eratzen dutela hidrogela. Bestalde laktikoaren kasuan kontzentrazio tarte osoan ez da hidrogelik eraten, nahasteak disoluzio eran aurkitzen dira eta horren ondorioz flaskoari bira ematean, nahaste disoluzioa beherantza erortzen da. Jakinik hidrogelaren eraketarako beharrezkoa direla hidrogeno zubiak desegitea eta elkarrekintza hidrofoboak bultzatzea, badirudi laktikoaren kasuan kontzentrazio hauetan tenperatura altuagoak behar direla hidrogeno zubi horiek apurtzeko. Bestalde az. glikolikoz modifikatutako PVArekin kasuan, PVA-rekin alderatuz, ikus daiteke polimero kantitate gutxiago behar dela tenperatura fisiologikoan hidrogela eratzeko. Izan ere, beste ikerlari batzuk egindako lanetan, ikusten da gutxienez nahastean PVA kantitatea % 2-koa izan behar dela 37°C-tan hidrogela sortzeko. Beraz, badirudi PVA-ri azido glikolikoa txertatzean, autoasozioa ekiditzen dela eta horren ondorioz hidrogeno zubi sendoagoak ematen direla eraldatutako PVA-aren eta KS-aren artean.



1. Ir. KS/PVAGL eta KS/PVALA nahasteak 37°C –tan 24 orduz mantendu ondoren lortzen diren hidrogelen egonkortasuna. KS-aren kontzentrazioa % 1-ean mantentuz da eta bestalde modifikatutako PVA-ren kontzentrazioa % 0.06 eta 0.5 bitartean aldatu da.

Ondorioak

Poli binil alkohola modifikatua izan da hidroxiazido ezberdinak erabiliz eta elikatze erlazioak aldatuz. Ikusten da, hidroxiazido kantitatea handitzen den heinean hidroxilo taldeen ordezkapen maila handitu egiten dela. Hala ere, txertatutako katearen luzera bera izaten jarraitzen du. Badirudi

kate nagusiko hidroxilo taldeak erreaktiboagoak direla hidroxiazido kateko OH taldeak baino. Bestalde, trantsizio termikoei dagokienez, DSC bitartez ikusi da, PVA-a modifikatzean polimeroa erdikristalinoa izatetik, guztiz amorfo izatera pasatzen dela.

Bestalde, hidrogelen eraketari dagokionez, PVA/KS sistema PVAGL/KS sistemarekin aldaratzen badugu, ikusi da, PVAGL/KS nahaste sisteman polimero kopuru baxuagoetan lortzen dela hidrogel egonkorren eraketa tenperatura fisiologikoan. Izan ere, glikolikoarekin modifikatutako PVA-aren kasuan, kontzentrazioa % 0.06-ra arte jeistea lortu da. Bestalde laktikoarekin modifikatutako PVA-aren kasuan ez da hidrogel egonkorra lortzen kontzentrazio tarte horretan. Badirudi, sistema honetan elkarrekintza sendoagoak ematen direla kitosanoaren eta PVALA-ren artean, eta horren ondorioz 37°C baino tenperatura altuagoak behar dira hidrogeno zubi horiek apurtu eta elkarrekintza hidrofoboak bultzatzeko.

Erreferentziak

1. Jiang S., Liu S., Feng W., *J mech Behav Biomed.* 4,7:1228-1233,2011.
2. Khor E., Lim L.Y., *Biomaterials.* 24, 13: 2339-2349,2003.
3. Gavhane N., Gurav S., Yadav V., *Int J Biomed Pharmaceut Sci.* 4, 1: 2229-3701, 2013.
4. Islam A., Yasin T., *Carbohydr Polym.* 88, 3: 1055-1060, 2012.
5. Syed G., Saphwan A., Glyn P., (2011). *Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*, Prof. Angelo Carpi (Ed.), ISBN: 978-953-307-268-5, InTech.
6. Lejardi A., Hernández R., Criado M., Santos J.I., Etxeberria A., Sarasua J.R., Mijangos C., *Carbohydr Polym.* 103: 267-273, 2014.
7. Lejardi A., Etxeberria A., Meaurio E., Sarasua J., *Polymer.* 53,1:50-59, 2012.
8. Tang Y., Du Y., Hu X., Shi X., Kennedy J.F., *Carbohydr Polym.* 67, 4: 491-499, 2007.

Esker onak

Lan hau Eusko Jaurlaritzak emandako ikerketa taldeentzako diru-kaguntzari esker egin ahal izan da partzialki (ref.: GIC12/161-IT-632-13). Bestetik eskertu baita ere Saiotek deialdia (ref.: S-PC13UN026).

KITOSANO/GRAFENO BIONANOKOPOSATUAK

M.D. Fernández^a, M.J. Fernández^b, B. González^c

Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

^aemaila, ^bemaila, bgonzalez019@ikasle.ehu.es^c

Gako-hitzak: Kitosanoa, grafenoa eta bionanokonposatuak.

Laburpena. Lan honetan, grafenoko oxidoa lortu da grafito natural oxidazio kimikoaren bitartez eta erradiazio ultrasonikoarekiko ondoko esfoliazioarekin. Grafeno oxidoa nanokarga bezala gehitu da kitosanoetako matrizean, CS/GO bionanokonposatuak soluzio-lurrunketa metodoarekin prestatu da. Nanokarga-edukiaren efektua estudiatu da CS-aren propietate termiko eta mekanikoetan. Grafeno-oxidoa bereizi da, bere konposizioa zehazteko espektroskopia infragorri (FTIR-a), fotoelektronika X izpietako (XPS-etakoaren), UV-visaren, Raman-en eta analisi termikoaren, ekorketako (DSC-etako) eta termogravimetría-ko (TGA-etako) kalorimetria diferentzialaren, bitartez.

X izpietako (XRD-etako) difrakzioa eta ekorketako (SEM-etako) eta indar atomikoko (AFM-etako) mikroskopía elektronikoa erabili dira grafenoaren deribatuen eta material nanokonposatuen morfologia zehazteko. Analisi termikoko teknikak eta tensila entseguak erabili dira nanokonposatuen propietate termiko eta mekanikoak estudiatzeko. CS puruarekin konparatzen denean, kitosanoan oinarritutako bionanokonposatuen propietate mekanikoak GO gehitzen hobetzen dira.

Sarrera

Kitosano-a (CS), talde funtzional asko dituen polimeroa, polisakarido natural ugarienatarikoa da. Material biobateragarri eta biodegradagarri taldean sailkatzen da. Hainbat hamarkadatan zehar aplikazio askotarako aztertu da; besteak beste, biosentsoreetan, medikuntzaren arloan, bereizketamintzetan, elikagaien ontzietako filmetan, itsasgarri gisa eta oihalgintzan. Hala ere, kitosanozko filmeek ez dute propietate mekaniko onik, eta uraren aurkako erresistentzia gutxi dute; beraz, material honen aplikazio-eremua mugatuta dago. Ezaugarri hauek hobetzeko metodorik eraginkorrena kitosano matrizean nanokargak gehitzea da.

Grafenoa karbonoaren alotropo bat da. Egitura hau sare hexagonala eratzen duten sp² hibridazioan oinarrituta karbono atomoen arteko lotura kobalenteetan datza. Aurkezten dituen ezaugarri onak direla eta, material berrien prestaketan interes handia piztu du.

Atal esperimentalak.

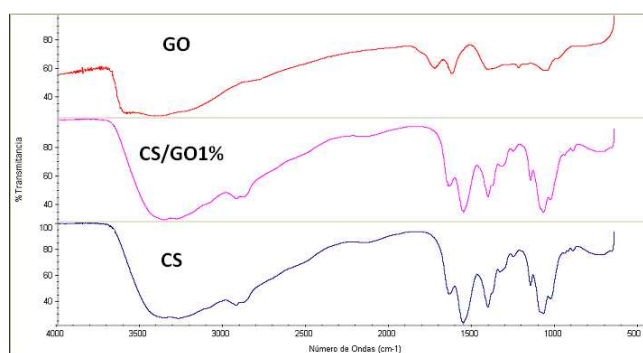
Materialak. Matrize polimeriko bezala Aldrich Sigmak hornitutako kitosanoa erabili zen (ez-azetilazioa-gradua: 75-85 %, Mw: 190.000-310.000). % 99.8aren purutasunarekin grafito naturala ezkaketan, nanokarga bezala erabilitakoa, Aesar Alfak hornitu zuen. Gainerako erreaktiboek Panreac-ek hornitu zuen.

Kitosano/grafeno-ko oxido nanokonposatu prestaketa. Grafeno oxidoa ezkaketako grafito naturaletik lortu zen, Hummers-en metodoari jarraituz. Esfoliazioa uretan sakabanatuta ultrasoinuekin bitartez egin zen. Nanokonposatuak soluzio-lurrunketa metodoa bidez prestatu ziren plaka petrietan CS-etako soluzioari GO gehituz. Bionanokonposatuak % 0.25- 2.5pisuko GO kantitateak gehituz, filmak prestatu ziren.

Karakterizazioa. Garatutako produktuen buruz karakterizazio konposizioa bat burutu zen FTIR-a espektroskopiaren, XPS-aren, UV-visaren eta Raman-en bitartez, analisi termikoagatik (DSC eta TGA)baita ere. Egiturazko eta morfologiazko karakterizazio egin zen XRD-a, Raman espektroskopia, SEM-a eta AFM-a erabiliz. Ezaugarri termikoak, trantsizio termikoak, egonkortasun termikoa eta deskonposizio-tenperaturak estudiatu ziren DSC-tekniken eta TGA-ren bitartez. Ezaugarri mekanikoak zehaztu ziren trakzio-entseguen bitartez nanokarga edukiaren arabera.

Emaitzak eta eztabaida.

GO-aren egitura kimika FTIR-rekin ikertu da. Espektroa agertu diren banda adierazgarrienak hauek dira: O-H taldeko tentsioa, C=O taldeko tentsioa, aromatiko C=C- etako eta O-H deformazioa, epoxy-a C-O taldeko tentsioa eta alcoxy-a C-O taldeko tentsioa.



1.Ir. FTIR espektrua.

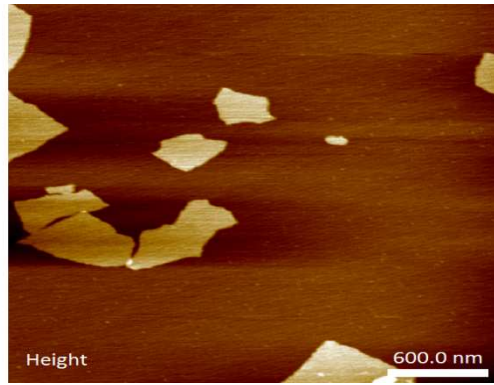
GO-aren UV-VIS espektroa absortzio pikoia 226nm-ean adierazita π - π^* tranzizioari dagokio, aromatiko C=C loturak direnak.

Raman espektroa GO-an gertatu diren aldaketak islatu ditu. Espektroa bi piko aurkeztu du, 1354 eta 1591 cm^{-1} aldera, D eta G bandari buruzkoak hurrenez hurren.

XPS espektroskopia karbonoaren oxidazio egoera analizatzeko erabili da. Oinarriko konposizioaren eta GO-aren talde funtzionalak tipoen zuzeneko ziurtasuna emanez. GO-ko XPS C1s espektroan adierazitako seinalea oxigenatutako karbonorekin erlazionatuta dago. C/O erlazio atomikoa 2 izan da, oxidazio sendo esperimentatutako duten material grafitoak erlazionatuta.

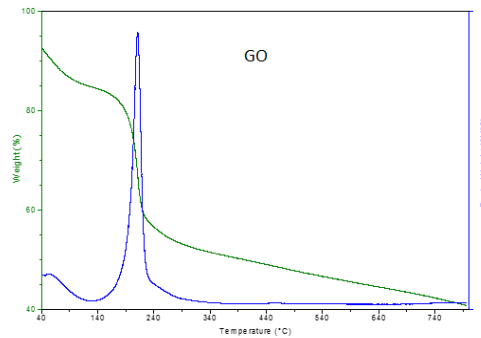
Grafito naturalak eta GO-ko X izpietako difraktograma bi piko bizi eta estuak adierazi du, $2\theta=26.5^\circ$ eta $y\ 2\theta=11.15^\circ$ -ean, bata 0.34nm distantzia interlaminara adierazi du eta bestea 0.79 nm . Honek erakutsi du grafitoa arrakastarekin oxidatu dela.

Morfologia eta GO-aren lodiera AFM-ek ikertu du. AFM irudiek GO-ko dispersioan grafito lamina isolatuak daudela adierazi du. Lodiera 1 nm inguruan izan da, guztiz esfoliatutako GO orri baten berezko balioa bezala.



2. Ir. GO-ko AFM irudiak.

GO-aren portaera termikoa TGA-an ikertu da, nitrogeno atmosferan eta 10°C/min abiadurarekin. TGA-aren kurba 130-330° temperatura artean %33ko pisu galdutako etapa bat adierazten du eta oxigenatutako taldeen ezabapenari erantsi zaio.

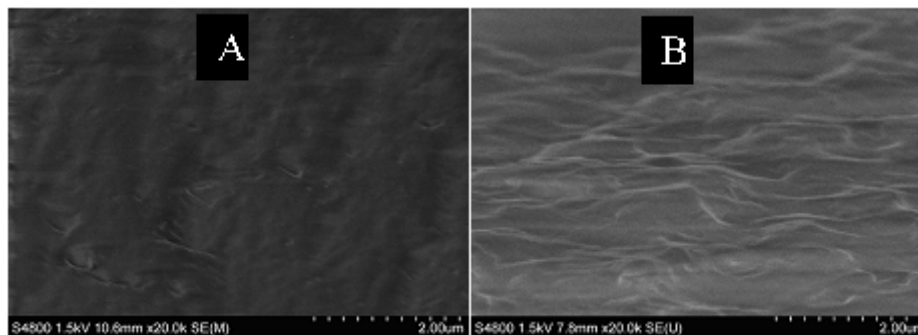


3. Ir. GO-ko TGA.

GO-ko DSC-etako termograma 218°C-etan piko exotermiko adierazi du, 754 J/g beroko liberazioarekin.

CS puruko X izpietako difraktogramak egitura kristalino eta amorfoaren berezko pikoak erakutsi ditu. CS/GO nanokonposatuetako difraktogramek CS puruaren berezko pikoak mantetzen dituztenez gero, GO gehitzeak ez dio kitosanoaren egitura kristalinoari eragin adierazgarri emanez.

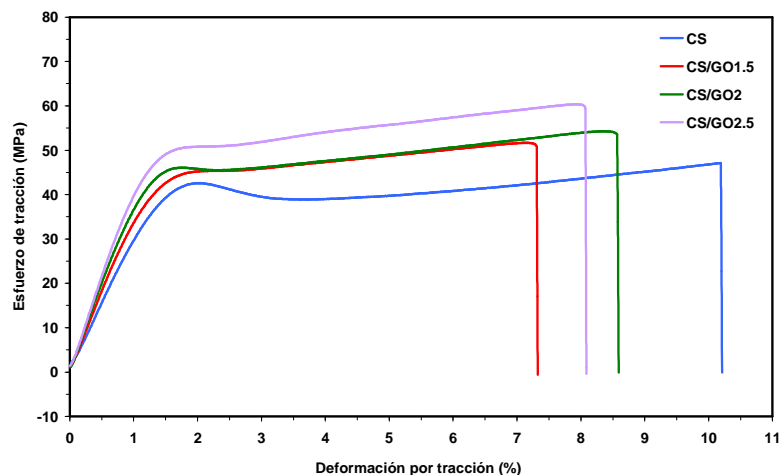
SEM-etako irudiak CS-eko eta CS/GO-eko azaletako haustura erakutsi du (4.Irudia). Polimero puruak azal haustura liso du eta CS/GO-ko nanokonposatuak zimurtsua. Ikusi da grafeno-oxido orriak CS-ak soluzioan tartekatuta daudela eta nanokonposatuan ondo esfoliatua dagoela, matrize polimerikoan nanokargaren sakabanatze homogeneoa eratuz.



4. Ir. SEM-ko irudiak (A) CS-koa y (B) CS/GO %1 pisukoa.

Analisi termograbitrikoak erakutsi du CS-matrizean GO gehitzea egonkortasun termikoan ez duela efekturik.

CS-etako eta GO-arekiko nanokonposatuetako esfortzu-formazio kurba tipikoak 5.Irudian erakusten dira. GO gehitzeak CS-matrizearen ezaugarri tensilak hobetu ditu eta ezaugarri mekanikoek handitu ditu GO-edukia handitzerakoan.



5.Ir. Nanokonposatuetako esfortzu-formazio kurbak.

Ondorioak.

GO-ak grafitotik aurrera prestatu dira, eta CS/GO-ko nanokonposatuek lurrunketa soluzio metodoagandik. Lortutako nanocomposites-ean GO-ko laminak dispersio eta esfoliazio ona aurkeztu dituzte. Emaitzek CS-etara grafeno oxido gehitzeak hobekuntza adierazgarria eragiten duela frogatu dute CS-aren ezaugarri mekanikoetan.

Erreferentziak.

1. M.Kumar, React. Funct. Polym. 46; 1-27, (2000).
2. A. K. Mishra, S. B. Mishra, A. Tiwari, Nanocomposites and their biosensor applications, en Biosensor Nanomaterials, Editores: S. Li, J. Singh, H. Li, I. A. Banerjee; Wiley, Weinheim (2011) p.255-268.

Eskerrak.

Egileek GV-ari (SAIOTEK 2013 SPE-13UN004) eta EHU/UPV-ari finantzaketa eskertzen dute.

GRAFENOAN OINARRITUTAKO POLIMERO NANOKONPOSITEAK

M.D. Fernández^{1,a}, M.J. Fernández^{1,b}, E. Pillado^{1,c}

¹ *Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

^amariadolores.fernandez@ehu.es, ^bmjesus.fernandez@ehu.es, ^ceneko.pillado@ehu.es

Gako-hitzak: Grafenoa, poli (binil alkohola), grafito oxidoa, propietate termikoak, nanokonpositeak.

Laburpena

Poli (binil alkohola) (PBA)/ grafeno (GS) nanokonpositeak prestatu ziren, nanoxaflen dispersio homogeneoa lortuz. Horretarako, PBA eta grafeno oxidoaren disoluzio-nahasketa metodoa erabiliz., *in-situ* erredukzioa gertatu zen eta disolbatzailearen lurrinketa egin zen. Nanokonpositeen egitura eta morfologia aztertzeko, X-izpien difrakzioa (XRD) eta ekortze-mikrokopia elektronikoa (SEM) erabili ziren. Propietate mekanikoak, trakzio saiakuntzaren bidez; propietate termikoak, azterketa termograbitmetrikoz (TGA) eta suarekiko portaera, errektuntza mikrokolorimetrokoz (MCC) aztertu ziren. Grafenoa gehituz, PBA-ren propietate mekanikoak eta termikoak hobetu ziren, eta sukoitasuna murriztu zen.

Sarrera

Azken urte hauetan, polimero nanokonpositeak interes handiko gaia bihurtu dira, nanokarga kopuru txiki bat polimero matrizean gehitzean erakusten dituzten ezaugarrien ondorioz¹. Gaur egungo nanokonpositeen ikerketaren arlo honetan, grafenoaren eta haren eratorrien ikerketa nabarmentzen ari da; hau da, material horien berezko propietateak eta polimero matrizean erakar ditzaketen ondorioak.

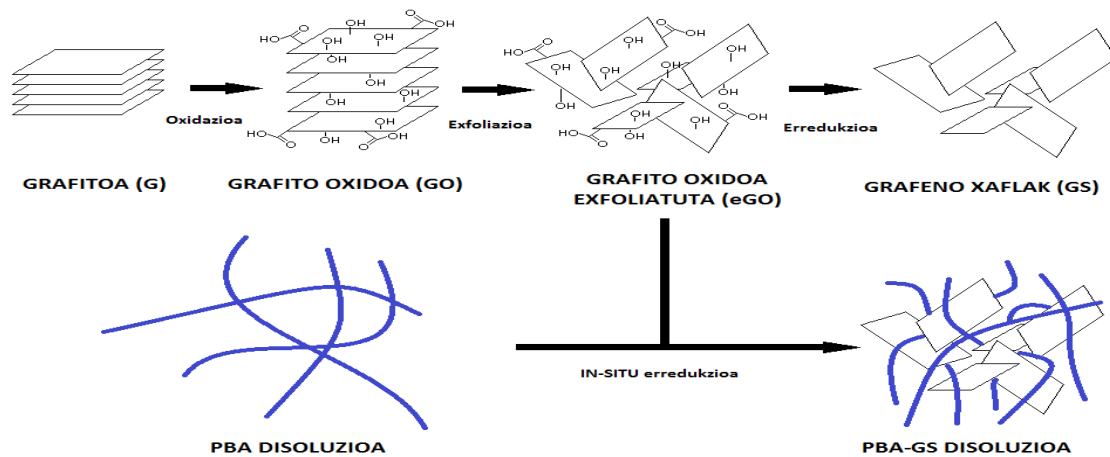
Grafitoaren egitura, bata bestearen gainean kokatutako grafeno xafla askoz osatuta dago, eta horren barruan atomoek gelaxka hexagonalak eratzen dituzte 1,42Å-eko lotura kobalenteen bidez. Sarean, karbono atomo bakoitzak π orbital bat du elektroien deslokalizazioan lagunduz, horrela, grafenoari izugarriko propietate elektriko, termiko, mekaniko eta kimikoak emanez. Grafitoz edo grafitotik eratorritako materialez lor daiteke grafenoa, adibidez grafito oxidotik (GO) banantze/exfoliazio prozesu baten ondorioz. Xafla grafitikoak bananduz exfoliatu daiteke GO, eta grafeno oxidoa lortu. Bai grafenoa eta bai grafeno oxidoa material apartak dira polimeroen prestakuntzak hobetzeko. Garatu eta komertzialki gehien erabiltzen diren polimero biodegradagarrien artean poli (binil alkohola) (PBA) dago².

Materialak eta metodoak

Materialak. Grafito naturala (325-ko sarea) Alfa Aesar etxeak hornituta. Erabilitako PBA (%99.7mol hidrolizatuta) Polyscience etxeak hornituta.

Sintesia. Grafenoa, bere prekursora den grafito oxidoaren (GO) erredukziotik lortu zen. GO grafito naturalaren oxidaziotik prestatu zen, Hummers metodoaren arabera. Grafito oxidoa jaso ondoren, soinukazio baten bitartez exfoliatu eta hidrotermalki erreduzitu zen grafeno xaflak (GS) lortzeko.

Nanokonpositeen prestaketa. PBA-GS nanokonpositeak lortzeko, PBA uretan disolbatu zen eta grafito oxidoaren portzentai ezberdinak gehitu ziren (%1, %3, %5, %7 eta %10), grafito oxidoa *in-situ* erreduzitu zen polimero disoluzioan.



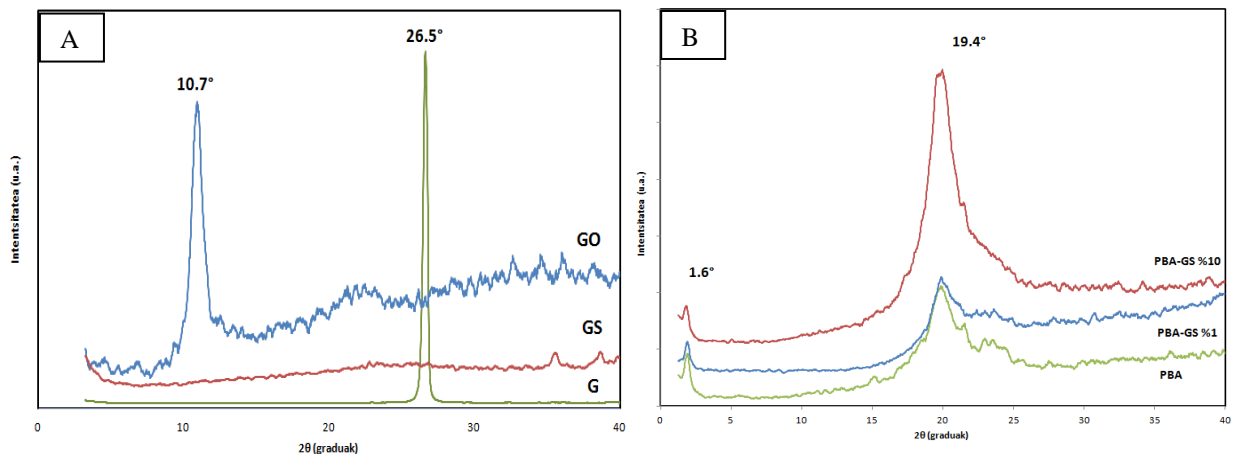
1. Ir. PBA-GS nanokonposite sistemen sintesiaren eskema.

Karakterizazioa.

Materialen egitura eta morfologia aztertzeko, X-izpien (XRD) eta ekortze-mikroskopia elektronikoa (SEM) erabili ziren. Halaber, propietate mekanikoak aztertzeko trakzio saiakuntzak erabili ziren, propietate termikoak TGA-az, eta suarekiko portaera, MCC erabiliz.

Emaitza esperimentalak

X-izpiak. X-izpien (XRD) bidez, nanokarga eta nanokonpositeen seinale garrantzitsuak aztertu ziren. Espektroak aztertuz, grafito xaflen kasuan paketatze altua ($2\theta = 26.5^\circ$), GO-aren kasuan paketatze baxua ($2\theta = 10.7^\circ$) eta nulua GS-aren kasuan ikusi ziren. Gainera, polimero zati kristalinoaren kateen antolaketa dela eta, PBA-k seinale bereizgarri bat zeukan ($2\theta = 19.4^\circ$). Aldi berean, nanokonpositeen espektroetan, GS eduki guztietan, grafitoaren eta GO-aren seinale bereizgarriak ez ziren ikusi, grafeno xaflen dispersio eta exfoliazio handia berrestetzen.

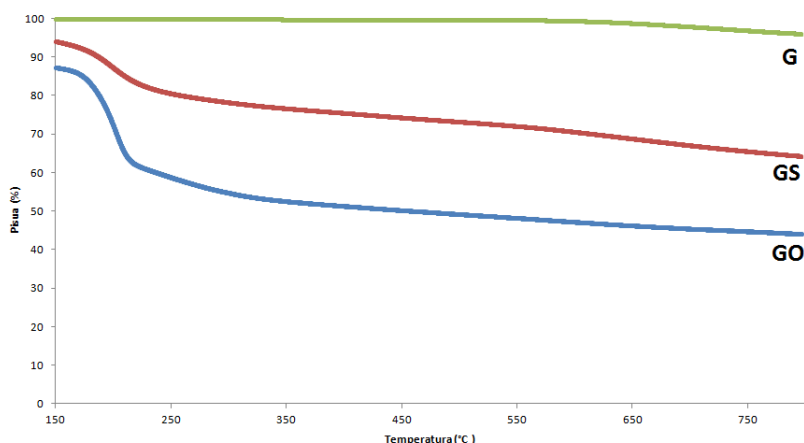


2.Ir. X-izpien difraktogramak. (A) G, GO eta GS ; (B) PBA, PBA-GS %1 eta PBA-GS %10.

Propietate mekanikoak.

Grafeno nanoxafilen dispersio onak trakzio propietateen hobekuntza sortu zuen. GS gehituz, PBA-aren Young modulua eta etadura tentsioa hobetu zen.

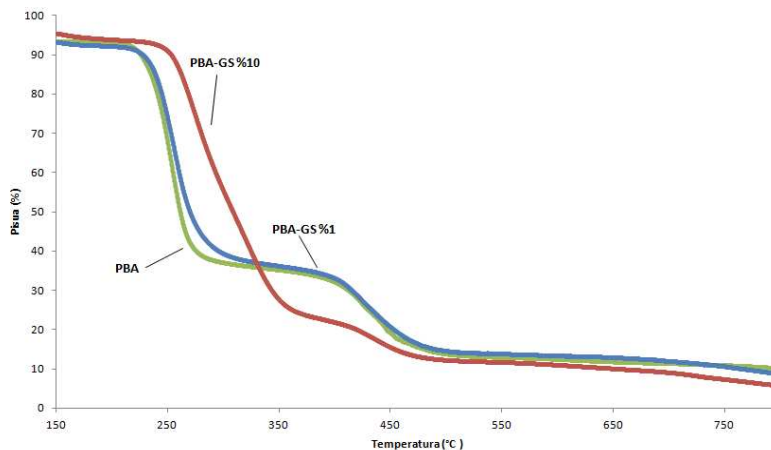
Propietate termikoak. Nitrogeno atmosferan egindako azterketa termograbitrikoaren bidez, nanogehigarriaren egonkortasun termikoa aztertu zen, baita polimero puruaren eta nanokonpositeena ere. Grafitoak ez zuen aurkeztu inongo deskonposizio etaparik, egonkortasun termiko altua nabarmenduz. Beste aldetik, GO-a 202°C-tan deskonposizio etapa bat zeukan, materialaren zati oxigenatuen deusestetzetik. Azkenik, GS-ak GO-aren etapa berbera aurkeztu zuen, baina etapa honen pisu galera txikiagoa zen. Horrek, zati oxigenatuen kopurua txikiagoa zela esan nahi zuen, eta beraz, egonkortasun termikoa handiagoa zela.



3. Ir. G-aren, GO-aren eta GS-aren nitrogeno atmosferan egindako azterketa termograbitrikoaren diagrama.

Nanokonpositeen kasuan, PBA puruarekin konparatuz, nanokargaren gehiketarako egonkortasun termikoa handitu zuen. Karga kopurua handituz egonkortasun hau hobetu zen. PBA puruaren hasierako deskonposizio temperatura 209,88°C-tik 234,01°C-tara handitu zen PBA-GS %10-aren kasuan.

Suarekiko portaera. MCC-ren bidez nanokonpositeen suarekiko portaeraren ikerketak eginez, PBAk osougarria zela ikusi zen. Hala ere, GS-aren gehiketarekin beroa kentzeko ahalmena (HRC) eta abiadura (PHRR) nabarmenki murriztu zen, eta murrizketa hori handiagoa zen nanokarga kopurua handituz.



4. Ir. PBA-aren, PBA-GS % 1-aren eta PBA-GS % 10-aren nitrogeno atmosferan egindako azterketa termograbitmetrikoaren diagrama.

Ondorioak

Grafenoa grafitotik eta PBA-GS nanokonpositeak, grafito oxidoaren *in-situ* erredukzioetik, arrakasta handiz prestatu ziren Prestatutako nanokonpositeek grafeno xafren dispertsio eta exfoliazio handia zuten. Emaitzek, PBA-an grafenoa gehitzeak su atzeratzaile bezala jarduten zuela erakutsi zuten, eta ondorioz, PBA-ren egonkortasun termikoa nabarmenduz, baita propietate mekanikoak ere.

Erreferentziak

1. Tapas Kuilla, Sambhu Bhadra, Dahu Yao, *et al.*, Progress in Polymer Science 35:1350-1375, 2010.
2. Tiannan Zhou, Feng Chen, Changyu Tang, *et al.*, Composites Science and Technology 71:1266-1270, 2011.

Eskerrak.

Egileek Eusko Jaurlaritzaren finantzaketa eskertzen dute (SAIOTEK 2013-S-PE13UN004) eta Euskal Herriko Unibertsitatearena ere (UFI 11/56). E.Pilladok Eusko Jaurlaritzak emandako bekagatik eskertzen du.

POLIURETANOEN UR DISPERSIO FOTOPOLIMERIZAGARRIAK

A. González^a, L. Irusta^b, Oihane Llorente^c

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

^collorete003@ikasle.ehu.es

Gako-hitzak: poliuretanoa, ur dispersioak, fotopolimerizazioa

Laburpena. Poliuretanoen (PU) ur dispersio polimerizagarriak lortu dira eta beraien saretze-prozesua aztertu da. Ur dispersio egonkorak lortzeko bi etapa dituen azetona bidezko prozesua garatu da. Sintesiaren lehenengo zatian poli (propilen glikola) (PPG), isoforona diisozianatoa (IPDI), azido 2,2-(hidroximetil) propionikoa (DMPA), trietilamina (TEA), 1,4-butanodiola (BD) eta 2-hidroxietil metakrilatoa (HEMA) erreakzionarazten dira azetona disolbatzaile bezala erabilia. Bigarren zatian, lortu den poliuretano/azetona disoluzioari ura gehitzen zaio fase inbertsioa egiteko, eta amaitzeko azetona lurruntzen da. Ur dispersioak argi ultramore bidez saretu dira eta hastarazle kantitate desberdinek eta tenperaturak konbertsioan duen eragina aztertu da. Temperatura eta hastarazle kantitatea handitzean saretze-abiadura handitu egiten da eta portaera berdina ikusi da PPG-ren pisu molekularra handitzen denean.

Sarrera

Poliuretanozko gainestaldurek dituzten desabantaila nagusienak hegazkortasuna eta toxikotasun altua dira. Horregatik, poliuretanoen sintesian konposatu organiko lurrunkorren kantitatea gutxitzeko, poliuretanozko ur dispersioak sintetizatu dira¹. Isozianato taldeek uretan duten errektibitate altuaren ondorioz, poliuretanozko ur dispersioak ezin dira emulsio edo suspentsio polimerizazio bidez lortu, horregatik azetona bidezko prozesua garatu da². Bestalde, azken urteetan, ultramore bidezko saretzearen teknologiak disolbatzaile bidez sortutako gainestaldura tradizionalen alternatiba bihurtu dira daukaten propietate bikainei esker, besteak beste, gogortasun altua eta erresistentzia kimikoa, akrilato taldeek sortzen duten saretzearen ondorioz¹. Lan honetan teknologia hauek erabili dira poliuretanoen ur dispersio fotopolimerizagarriak lortzeko.

Alde esperimentalak

Materialak. Poli (propilen glikola) (PPG 1000-2000g/mol), isoforona diisozianatoa (IPDI), azido 2,2-(hidroximetil) propionikoa (DMPA), trietilamina (TEA), 1,4-butanodiola (BD), 2-hidroxietil metakrilatoa (HEMA), dibutil eztainu diazetatoa (DBTDA), 1-hidroxiziklohexil fenil zetona eta azetona. Erreaktibo denak Sigma-Aldrich-ekoak dira.

Poliuretanoaren sintesia. 1.etapan poliola (PPG, 45 mmol), barne emulsifikatzailearekin (DMPA) eta honen azido talde guztiak neutralizatzeko TEA kantitate jakin batekin nahastu dira katalizatzailearekin batera (DBTDA, 800 ppm) azetona disolbatzaile bezala erabilia. Behin erreakzio-tenperatura 60°C-tara iristean, pixkanaka IPDI (113 mmol) gehitzen da. 2.etapan, BD gehitzen da geratzen den isozianato (NCO) askearekin erreakzionatzeko, eta NCO talde denak erreakzionatu duela ziurtatu eta gero, 3.etapan HEMA gehitzen da PU katean amai-talde akrilikoak edukitzeko. Erabilitako erreaktibo kantitateak 1 taulan laburbildu dira. Sintesia espektroskopia infragorritz (FTIR) jarraitu da isozianato taldeen desagertzea (NCO, absorbantzia 2235 cm⁻¹-en) eta karbonilo taldearen agertzea (CO, 1720 cm⁻¹-en) jarraituz.

1. Taula. Erabilitako errektibo kantitateak

	PPG Mn (g/mol)	DMPA (mmol/g)	PPG (mmol)	IPDI (mmol)	DMPA (mmol)	TEA (mmol)	BD (mmol)
PU1	1000	0.27	45	113	22	30	23
PU2	1000	0.38	45	113	33	44	12
PU3	1000	0.51	45	113	45	60	-
PU4	2000	0.17	45	113	22	30	23
PU5	2000	0.25	45	113	33	44	12
PU6	2000	0.35	45	113	45	60	-

Dispertsio prozesua. Poliuretanozko ur dispertsio egonkorak lortzeko, baldintza egokienak erabili dira²⁻³. Sintetizatutako poliuretanoen solido portzentaia doitu da eta errektore batean 400 rpm-ko irabiatze-abiadura batekin ura gehitu da 1 mL/min-ko abiadurarekin. Uraren adizioa amaitutakoan, disolbatzailea errotabaporean lurrundu da.

Saretze prozesua. Fotohastarazle (1-hidroxiziklohexil fenil zetona) kantitate desberdineko (%0.3, 0.9 eta 1.5) ur dispertsioak erabili dira. Horretarako proportzio bakoitzari dagokion kantitatea azetonan disolbatu ondoren ur dispertsioari gehitu zaio. Laginak labean lehortu eta gero, argi ultramore bidez saretu dira.

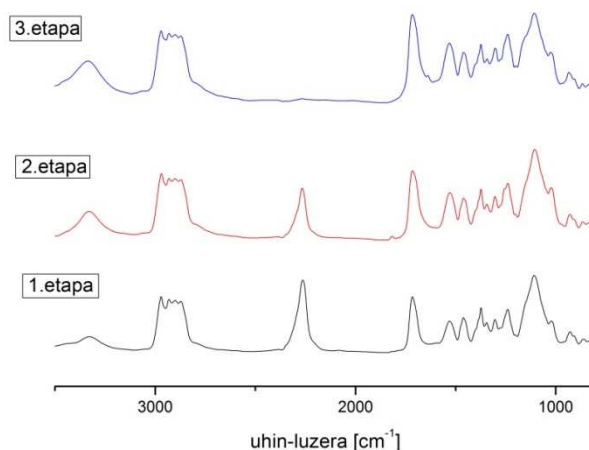
Instrumentazioa. Poliuretanoaren sintesiko etapak jarraitzeko espektroskopia infragorria (FTIR) erabili da. Espektrorik denak KBr pastillen gainean egin dira giro-tenperaturan eta 4 cm⁻¹ erresoluzioko Nicolet 6700 FTIR aparatu batean.

Saretze-prozesuaren jarraipena espektrorik infragorriekin egin da, denbora tarte jakinetan egindako erabateko erreflektantzia indargabetuaren (ATR) bidez. Espektrorik Nicolet Magna 560 aparatuan egin dira lagina 254 nm-ko uhin-luzera duen lanpara baten bidez kitzikatzen zen bitartean.

Ekorketa kalorimetria diferentzialarekin (DSC Q2000, TA instruments) batera 320-500 nm-ko uhin-luzera duen osagarri kalorimetriko bat (Omnicure S2000) erabili da laginak saretzeko. Neurketak modu isotermikoan egin ziren bi tenperatura desberdinetan (10 eta 30°C-tan).

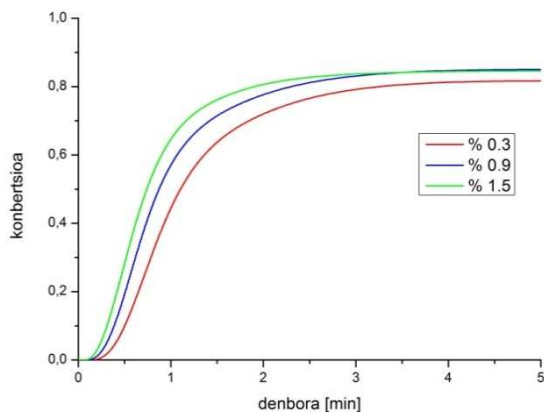
Emaitzak eta eztabaida

Erreakzioaren karakterizazioa. 1.irudian ikus daitekeen bezala erreakzioa aurrera doan heinean, 2200 cm⁻¹ uhin-luzeran agertzen den banda (NCO bibrazioei dagokiona) desagertu egiten da eta 1700 cm⁻¹-eko banda (CO taldeari dagokiona) handitu egiten da.

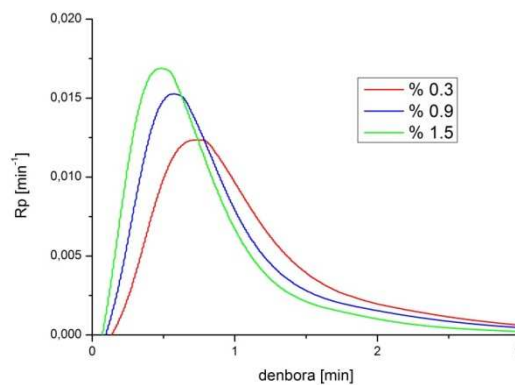


1. Ir. PU2-ren sintesiaren jarraipena infragorritz

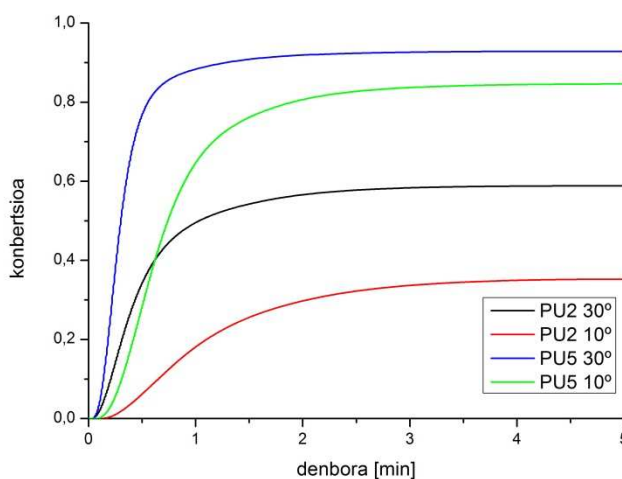
Saretze-prozesuaren jarraipena Foto-DSC erabiliz. Saretze-prozesua exotermikoa denez, askatzen den beroa DSC bidez kalkula daiteke. Konbertsioa kalkulatzeko piko exotermikoaren azalera metakrilatoaren entalpia teorikoarekin (ΔH_{teo}^0) zatitu da. Ondoren, hastarazle kantitateak konbertsioan eta saretze-abiaduran duen eragina (2. eta 3.irudiak) eta pisu molekularrak eta saretze-tenperaturak duten eragina aztertu da (4.irudia).



2. Ir. PU5-en konbertsioa hastarazle kantitate desberdinekin



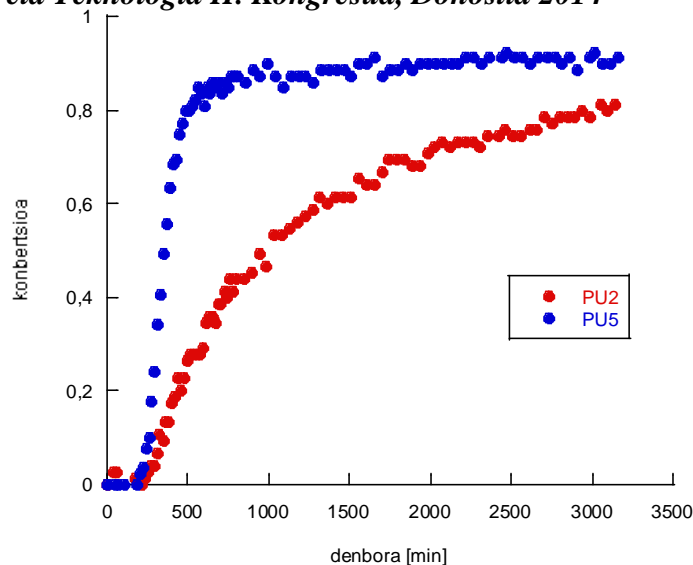
3. Ir. PU5-en saretze-abiadura hastarazle kantitate desberdinekin



4. Ir. Pisu molekularrak eta tenperaturak saretzean duten eragina

Ikusi da hastarazle kantitatea handitzen denean, saretzea azkarrago gertatzen dela (3.irudia). Saretze-tenperaturak eta katearen pisu molekularrak amaierako konbertsioan eragin berdina daukate, zenbat eta handiagoa izan orduan eta konbertsio handiagoa lortzen da.

Saretze-prozesuaren jarraipena infragorritz. Katearen pisu molekularrak saretzean duen eragina aztertzeko bi formulazio desberdinekin sintetizatutako bi ur dispersio aztertu dira, PPG 1000 eta 2000 g/mol-eko eta DMPA mmol/polimero gramoko proportzio berdineko laginak, hain zuzen. Infragorriko espektroetan saretze-prozesuaren ondorioz 815 cm⁻¹-eko bandaren (lotura bikoitzaren planoz kanpoko deformazioari dagokiona) txikitzea aztertu da eta konbertsioa kalkulatu da denboran zehar banda honen azalaren bitartez (5.irudia).



5. Ir. Pisu molekularrak duen eragina saretzean

Irudian ikusten den bezala, saretze-prozesua azkarragoa da pisu molekular altuena duen laginean, DSC-ko emaitzetan lortu den bezala.

Ondorioak

Hastarazle kantitatea, katearen pisu molekularra eta tenperaturak saretzean duen eragina aztertu da. Hastarazle kantitatea handituz, saretzea azkarrago gertatzen da, baina ikusi da hastarazle kantitateak ez duela eraginik amaierako konbertsioan. Temperatura altuagoetan ere saretzea azkarragoa da, pisu molekularrekin gertatzen den bezala, baina azken honek, amaierako konbertsioan ere eragina daukala ikusi da, azkarragoa izateaz gain, amaierako konbertsio altuagoa lortzen baita.

Erreferentziak

1. Hwang H.-D., Park C.-H., Moon J.-I., Kim H.-J., Masubuchi T., Progress in Organic Coatings 72:663-675, 2011.
2. Sardon H., Irusta L., Fernández-Berridi M. J., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E., J. Appl. Polym. Sci. 120:2054-2062, 2011.
3. Nanda A., Wicks D., Polymer 47:1805-1811, 2011.

POLIURETANOZKO ESPUMA MALGUEN SINTESIA KARBONO BERRIZTAGARRIEN KANTITATE ALTUKO POLIOLAK ERABILIZ

L. Ugarte^a, S. Gómez-Fernández^b, L. Martín^c, M. A. Corcuera^d, A. Eceiza^e

“Materialak+Teknologiak” taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^alorena.ugarte@ehu.es, ^bsandra.gomez@ehu.es, ^coli.martin@ehu.es, ^dmarian.corcuera@ehu.es, ^earantxa.eceiza@ehu.es

Gako-hitzak: Jatorri berriztagarriko poliolak, poliuretanozko espuma malguak, indar atomikozko mikroskopioa, *Peak Force Quantitative Nanomechanics*.

Laburpena. Lan honetan, jatorri berriztagarrietatik eratorritako polioletatik abiatuz, poliuretanozko espuma malguak sintetizatu eta ezaugarritu dira. Sintesisirako, errizinoliotik nahiz arto-sakarosatik eratorritako poliolak erabili dira nahaste proportzio desberdinetan, eta ura izanik erabilitako puze agente bakarra. Analisi termikoa, analisi mekanikoa, nahiz indar atomikoko mikroskopioa teknikak erabiliz, poliolkonposizioaren eragina aztertu da, espumen propietateetan nahiz mikroegituran. Teknika hauek erabiliz, sintetizaturiko poliuretanozko espumak ezaugarritu dira makro, mikro nahiz nano eskalako propietateak aztertuz.

Sarrera

Poliuretanozko espumetan poliola izanik osagairik ugariena, jatorri berriztagarrietatik eratorritako poliolen erabilerak ingurumenarekiko eragin txikiagoko materialak lortzea ahalbidetzen du¹, eta, era berean, petroliotik eratorritako errektiboen erabilpena murrizten da.

Espumen sintesian, bi erreakzio nagusi identifikatzen dira: puze eta gelazio erreakzioak. Puze erreakzioa isozianato eta uraren arteko erreakzioaren ondorio da eta urea loturak eta karbono dioxidoa sortzen dira, nahastearen baitan dauden aire burbuilak puzea ahalbidetuz. Gelazio erreakzioan, isozianato eta poliolen hidroxilo taldeek uretano lotura eratzen dute. Mikroegitura eta morfologia hainbat faktoreren menpe daude, hala nola, bi erreakzio nagusien arteko lehia, urea taldeen mugikortasuna, isozianato eta hidroxilo taldeen arteko erreakziotik sorturiko gurutzaketa kopurua edota poliolkonposizioaren arteko interakzio espezifikoak^{2,3}.

Prozedura esperimentalak

Poliuretanozko espuma malguak errizinoliotik eratorritako Lupranol Balance[®] poliolkonposizioa (P1) (1129 g/ekibalente, 49.69 mg KOH/mg) eta arto sakarosatik eratorritako politrimetileno eter glikol (P2) (706.3 g/ekibalente, 79.4 mg KOH/g) nahasteak erabiliz sintetizatu ziren. Hauetaz gain amina eta ezta in katalizatzaileak, surfaktantea eta ur destilatua erabili ziren formulazioaren A aldean. Bayer[®]-ek hornitutako Tolueno diisozianatoa (TDI) erabili zen formulazioaren B aldean. Espumak A eta B aldeak erreakzionaraziz sintetizatu ziren pauso bakarreko erreakzioan, P1 kantitatea %100-etik 80-ra eta P2 kantitatea 0-tik %20-ra aldatuz. Formulazioaren A aldean 2000 rpm-tara nahastu zen eta jarraian, isozianatoa gehitu zen abiadura berean nahastuz. Nahastea molde ireki batean hustu eta espuma libreki hazten utzi zen. Desmoldaketa aurretik espuma 24 orduz utzi zen giro tenperaturan.

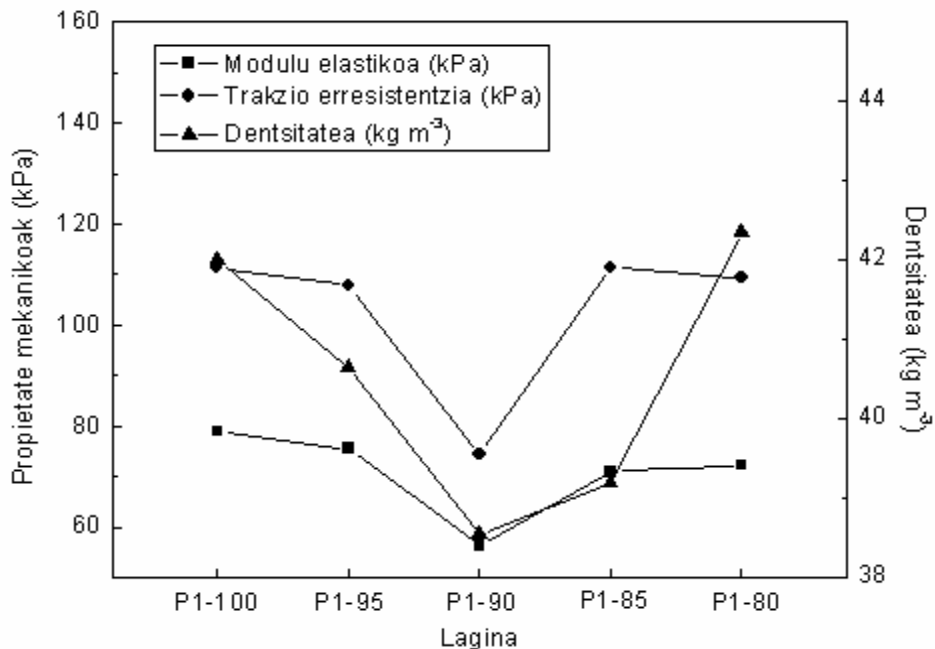
Indar atomikozko mikroskopiarako laginak prestatzeko, espuma zati txikiak biskositate baxuko epoxi erretxina batekin busti eta silikonazko moldetan jarri ziren. Espumen barruan harrapatutako aire burbuilak kentzeko, hutsune baxua aplikatu zen eta epoxi erretxina 24 orduz 60 °C-tara

mantendu zen erreakzioa burutu arte. Lortutako laginak Leica EM FC6 krio-ultramikrotomoa erabiliz moztu ziren, diamantezko aihotza erabiliz eta $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan, gainazal akabera leuna lortzeko.

Espumen propietateak makro, mikro eta nano eskalan neurtu dira analisi termograbitmetrikoa, saiakera mekanikoak, mikroskopia optikoa, indar atomikozko mikroskopia eta *peak force quantitative nanomechanics* teknikak erabiliz. Dentsitatea ASTM D-3574 prozedura jarraituz neurtu da.

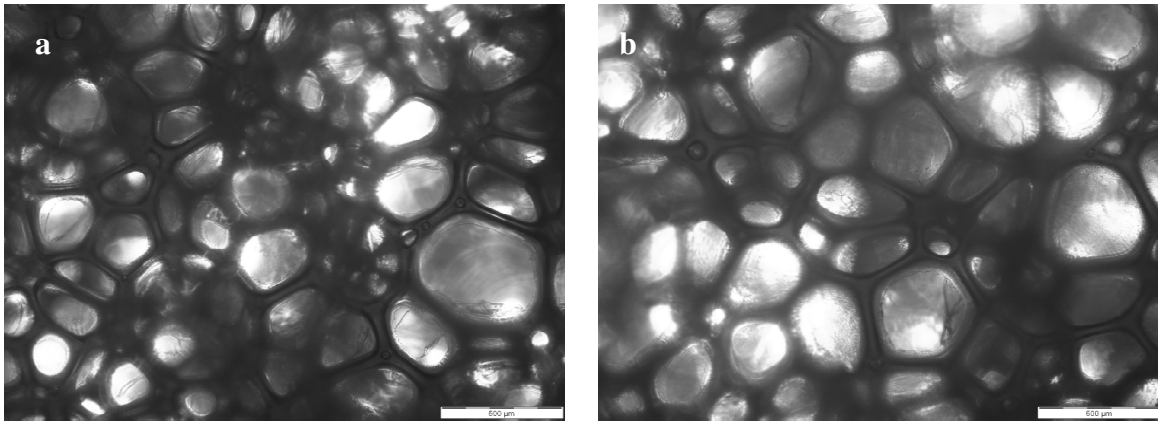
Emaitzak eta eztabaida

Makro eskalari dagozkion trakzioko propietateak zein dentsitate emaitzak 1. Irudian laburbiltzen dira. Grafikoan ikusten den bezala, espumen modulu elastikoa zein trakzio erresistentzia dentsitatearen menpeko dira. Zenbat eta dentsitate altuagoa izan, espumek propietate hobekiak erakusten dituzte. Propietate baxuenak P1-90 laginak erakutsi ditu, zeinak dentsitate baxuena duen. Analisi termikoan espumen degradazioa bi etapetan gertatzen dela ikusi da. Lehena, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan, urea eta uretano taldeen degradazioari atxikitzen zaio eta bigarrena, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan, poliolen degradazioari⁴.



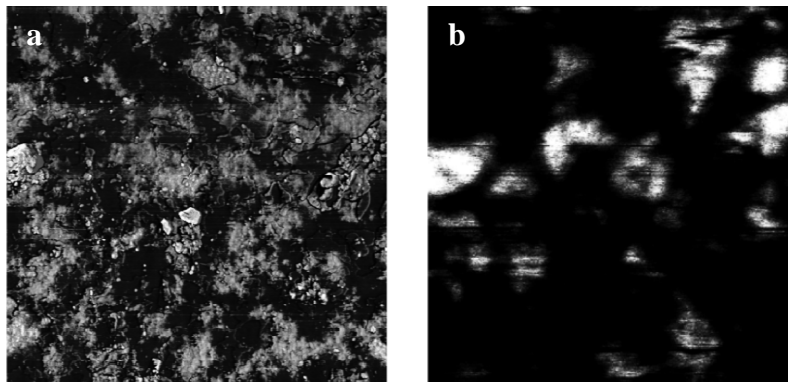
1. Ir. Sintetizatutako laginen modulu elastikoa, trakzio erresistentzia eta dentsitatea.

Espumen mikroegitura mikroskopia optikoa erabiliz aztertu da. Espumak malguak izanik, gelaxka irekiak dituztela ikusi da eta gelaxken batzbesteko neurria dentsitatearekiko zuzenki proportzionala dela. Batzbesteko neurria lortzeko, lagin bakoitzean 25 neurketa egin dira. 2. Irudian, P1-95 eta P1-85 laginen mikroegitura agertzen da.



2. Ir. (a) P1-95 eta (b) P1-85 laginen mikroegitura agertzen duten mikrografiak (Eskala barra: 500 μm).

Eskala nanometrikoko propietateak aztertzeko, indar atomikozko mikroskopia teknika erabili da espumen gelaxken paretetan. *Tapping Mode* teknika erabiliz, laginen fase irudiak lortu eta aztertu dira. Disipazio altuko eremuek kontraste iluna emango lukete, eremu zurrinak kontraste argiko zonaldeak bezala identifikatzen diren bitartean. Hau horrela izanik, urea taldetan aberatsak diren gunek polioletan aberatsak diren gunek baino argiago agertuko lirateke⁵. Emaitzak aztertuz, laginek fasetan banatutako nanoegituraketa dutela ikusi da, non urea taldetan aberatsak diren eremuak polioletan aberatsa den eremuan dispersaturik dauden. *Peak Force Quantitative Nanomechanics* teknikaren bidez, eskala nanometrikoko fase hauen modulu elastikoa aztertu da. Lortutako irudiak aztertuz, modulu altuko faseak modulu baxuko matrize batean dispersaturik agertzen direla ikusi da, fase irudietan ikusi den moduan. Poliolean aberatsa den matrizearen modulua batazbesteko balioa poliuretano termoplastikoentzat neurtu den balioekin bat datorrela ikusi da⁶, zeintzuk ez dauden urea taldeaz osatuak. 3. Irudian P1-100 laginaren fase eta modulu elastikoko irudiak agertzen dira.



3. Ir. P1-100 laginaren (a) fase irudia eta (b) modulu elastiko irudia (Irudien tamaina: 3 x 3 μm^2).

Polioletan aberatsak diren modulu baxuko zonaldeen batazbesteko modulua lortzeko, modulu elastikoko irudi bakoitzean eremu ilunen sei profil ezberdin irudikatu dira (distantzia vs modulu elastikoa) eta profil guztien balioen batazbestekoa kalkulatu da. Aztertutako laginen batazbesteko balioak 1. Taulan laburbiltzen dira.

1. Taula. P1-100 eta P1-80 laginen nanoeskalako eremu ilunen batzbesteko modulu elastikoa.

Lagina	Nanoeskalako modulu elastikoa [MPa]
P1-100	191 ± 44
P1-80	159 ± 10

Modulu elastikoko balioen arteko desberdintasunak, polioletan aberatsa den eremuaren purutasunari atxikitzen zaizkio. Horrela, P1-100 laginaren balio altuagoa, modulu baxuko eremuan aurkitzen diren urea ezpurutasunei atxikitzen zaie. Beraz, P1-80 laginaren faseak purutasun altuagoa dutela ondorioztatzen da.

Ondorioak

Jatorri berriztagarriko poliolak egokiak gertatu dira poliuretanozko espumen prestaketarako, bai %100 errizinoliotik eratorritako poliola duen espuman nahiz %20 arte arto sakarosatik eratorritako poliola gehitu den nahasketetan. Gelaxka irekiko egitura eta dentsitate onargarriak dituzten espumak lortu dira, pauso bakarreko erreakzioa erabiliz eta molde irekian lan eginez. Bio-espumek erresistentzia termiko egokia erakutsi dute, 220 °C-taraino egonkor mantenduz. Nanoegituraren azterketak fasetan banatutako egituraketa ezagutarazi du gelaxken paretetan. *Peak Force Quantitative Nanomechanics* teknika asebetegarri gertatu da poliuretanozko espumen fase banaketa balioesteko.

Eskertzak

Autoreek Euskal Herriko Unibertsitatea (PIFUPV047/2011), Eusko Jaurlaritza (IT776-13 eta S-PE13UN091), Ekonomia eta Konpetitibitateko Espainiako Ministerioa (MINECO) (IPT-2012-0728-420000) eta Europar Batasuna (PIRSES-2012-318996) erakundeek emandako babes ekonomikoa eskertzen dute. SGIker-ek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ESF) emandako laguntza teknikoa biziki eskertzen da.

Erreferentziak

1. Helling R.K., Rusell D.A., *Green Chem.* 11:380-389, 2009.
2. Heintz A.M., Duffy D.J., Nelson C.M., Hua Y. Hsu S.L., *Macromolecules* 38:9192-9199, 2005.
3. Li W., Ryan A.J., Meier I.K., *Macromolecules* 35:6306-6312, 2002.
4. Allan D., Daly J., Liggat J.J., *Polym. Degrad. Stab.* 98:535-541, 2013.
5. Aneja A., Wilkes G.L., *J. Appl. Polym. Sci.* 85:2956-2967, 2002.
6. Schön P., Bagdi K., Molnár K., Markus P., Pukánszky B., Vansco G.J., *Eur. Polym J.* 47:692-698, 2011.

UR-DISPERSIOAN OINARRITUTAKO POLIURETANOEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA

A. Santamaria-Echart^a, A. Arbelaz^b, A. Eceiza^c, M.A. Corcuera^d

Materialak+Teknologia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiroa Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^aarantzazu.santamaria@ehu.es, ^baitor.arbelaz@ehu.es, ^carantxa.eceiza@ehu.es, ^dmarian.corcuera@ehu.es

Gako-hitzak: Poliuretano ur-dispersioak, giro-tenperaturako berregosketa, propietate termiko eta mekanikoak

Laburpena. Lan honetan, segmentu zurrun desberdineko poliuretano ur-dispersio (WBPU) egonkorak sintetizatu dira, dispersio hauek ondoren 400 µm-tako filmen prestaketan erabili direlarik. Dispersioen partikula-tamaina argi-dispersioaren bidez neurtu da. Poliuretano filmeengan giro-tenperaturako berregosketak duen eragina aztertzeko, propietate termiko eta mekanikoak probeta prestatu berritan eta bost hilabetera neurtu dira.

Sarrera

Eguneroko bizitzan hain beharrezkoak ditugun materialen munduan, bereziki polimeroen munduan ematen ari den garapenari esker, material polimerikoen erabilpena etengabe ari da hazten. Kontsumoaren gorakada eta aldaketa klimatikoaren inguruan sortu diren kezak aintzat hartuta, ingurugiroarekin begirunea duten material eta sintesi-prozesuen ikerketak indarra hartu du. Horien artean, uretan sintetizatutako polimero-dispersioen ikerketak gorakada egin du, ingurune organikoan sortzen diren konposatu organiko lurrunkorrak saihestuz. Hauen artean, poliuretano ur-dispersioek familia garrantzitsua osatzen dute, bere amaierako propietateei esker aplikazio anitzetan erabiltzeko aukera eskaintzen dutelako¹. Dispersio egonkorak ahalbidetzeko², barne-emulsifikatzaile bezala diharduten talde hidrofiloak gehitzen dira sintesi-prozesuan. Dispersio hauetatik lortzen diren filmek poliuretano konbentzionalen filmen pareko propietateak dituzte.

Poliuretanoak segmentu zurrun (HS) eta segmentu malguez (SS) osaturiko blokeko kopolimeroak dira. Masa molekular baxuko diol eta isozianatoaren arteko erreakzioak segmentu zurruna osatzen du, eta masa molekular altuko diolak berriz, polioli ere deituak, segmentu malgua osatzen du. Hauen formulazioa eta egitura kimikoa kontuan izanik, fase zurrun eta malgu edukiera desberdinak lor daitezke, eta propietateak aztertzeko garaian kontuan hartu beharreko parametroak dira. Izan ere, morfologiak, propietate fisiko-kimikoak, termikoak eta mekanikoak, menpekotasun handia aurkezten baitute aldagai hauekiko.

Prozedura esperimentalak

Segmentu zurrun desberdineko poliuretano ur-dispersio egonkorak sintetizatu dira bi etapako polimerizazioaren bidez. Poli(ϵ -caprolaktona) diola (PCL) segmentu malgu moduan eta segmentu zurruna osatzeko berriz, isoforona diisozianatoa (IPDI), azido 2,2-bis(hidroxiometil)propionikoa (DMPA) eta 1,4-butanodiola (BD) aukeratu dira. Isozianato edukieraren eragina aztertzeko osagaien erlazio molarra aldatu da. Lehen etapan, PCLa, IPDIa eta DMPAa 90 °C-tan erreakzionarazi dira masan % 0,1 ez-tainu dilaurato katalizatzailea gehituz. Bigarren etapan, tenperatura berdinean BDa gehitu da. Bai lehenengo etapan, bai bigarrenengoan erreakzioak dibutilaminarekin egiaztatu dira, ASTM D 2572-97 araua jarraituz. Azkenik, tenperatura 25 °C-taraino jaitsi eta liskatasuna THF-arekin egokitu ondoren, talde azidoak neutralizatzen trietilamina gehitu da. Dispersioa ur-desionizatua tantaz-tanta gehituz prestatu da, eta gera daitekeen THF-a lurrundu ondoren, % 25-eko poliuretano edukiera duen dispersioa lortu delarik.

Filmak *casting* teknikaren bitartez prestatu dira. Horretarako, poliuretano ur-dispersioak Tefloizko moldeetan isuri dira eta kamera klimatiko batean 7 egunez lehortu dira. Ondoren, gera daitekeen ura

kanporatzeko, huts-labeen lehortu dira. Filmak prestatu berritan eta giro-tenperaturan bost hilabetez gorde ondoren berregosketaren eragina aztertzeke, karakterizatu dira.

Dispersioen partikula tamaina argi-dispersioaren (DLS) bidez aztertu da eta filmen propietate termiko eta mekanikoak ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC) eta trakzio saiakera mekanikoen bitartez analizatu dira.

Poliuretanoak izendatzeko WBPU laburduraren ondoren segmentu zurrunaren edukiera (% masan) adierazi da. Berregosketa jasan duten laginak izendatzeko, A azpiindizea erabili da filmen laburdura ondoren.

Emaitzak eta eztabaida

Poliuretano ur-dispersioak. Poliuretano ur-dispersioen partikula tamaina distribuzioak sistemak edukiko duen egonkortasuna auresan dezake. Orokorrean, partikula tamaina handiak ($> 1 \mu\text{m}$) partikula handien prezipitazioa dakar. Tamaina txikiagoak ordea, dispersio egonkorak luzaroan egonkor mantentzea ahalbidetzen dute. Polimeroaren sintesia ematen denean, poliuretano kateek ura gehitzen den heinean partikulak eratzen dituzte. Orokorrean, HSa talde ionikoak dituen osagaia izanik, oskol moduan jokatzen du partikulen gainazala eratuz, segmentu hidrofoboak aldiz (SS), babestua geratzen den partikularen nukleoa osatzen duelarik³. Hortaz, dispersio egonkorak lor daitezke partikulen gainazalean talde ioniko eta neutralizatailearen artean sortzen den geruza elektriko bikoitzak⁴ partikulen arteko aldentzea bermatzen duelako, hauen prezipitazioa saihestuz.

1. Taulan poliuretanoen partikulen tamaina aurkezten da eta bertan WBPUaren HS edukiera handitzean, partikula handiagoak sortzen direla ikus daiteke. Talde ionikoen alboko kateen malgutasunak, nanopartikulen formazioan eragiten duela adierazten du. Poliol kantitatea areagotzen den heinean, kateen malgutasuna handitzen da eta ondorioz, tamaina txikiagoko partikulen sorrera errazten du.

1. Taula Poliuretano dispersioen konposizio kimikoa eta partikula tamaina

Poliuretanoa	Partikula tamaina [nm]	Polidispersitatea
WBPU-38	$32,3 \pm 1,6$	$0,18 \pm 0,11$
WBPU-48	$52,3 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,05$

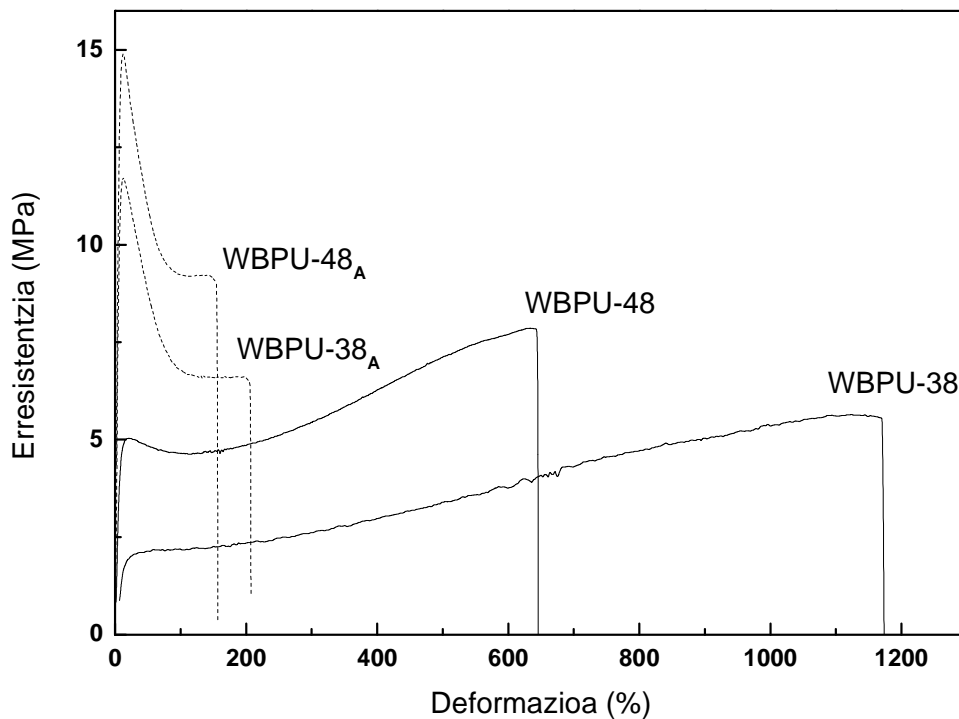
Poliuretano Filmak. Poliuretanoaren segmentu malguaren, hau da PCLaren kristaltasuna giro-tenperaturan jasandako berregosketaren ondorioz areagotu daiteke⁵. Hori dela eta, filmen propietate termiko eta mekanikoen garapena aztertu da, filmak prestatu berritan eta bost hilabetera.

2. Taulan, DSC teknikaren bidez filmen termogrametik lorturiko segmentu malguaren beira trantsizio tenperatura (T_{gSS}), fusio tenperatura (T_{mSS}) eta entalpia (ΔH_{mSS}) balioak biltzen dira. Segmentu zurrun edukiera areagotzean, ΔH_{mSS} -aren txikitzea ikus daiteke. Aldi berean, T_{gSS} -aren handitzeak fase nahasketa areagotzen dela adierazten du. Bestalde, filmen giro-tenperaturako berregosketaren eragina aztertuz, bi kasuetan kristaltasunaren areagotzea ikus daiteke, segmentu malgu edukiera handiagoa den kasuan (WBPU-38), nabarmenagoa izanik. Gainera, T_{gSS} -aren tenperatura handiagoak, kateen mugikortasunaren eragozpena adierazten du.

2. Taula Poliuretanoen propietate termiko eta mekanikoak filmak prestatu berritan eta berregosketa ondoren

Poliuretanoa	T _{gSS} [°C]	T _{mSS} [°C]	ΔH _{mSS} [J g ⁻¹]	σ _y [MPa]	σ _b [MPa]	E [MPa]	ε _b [%]
WBPU-38	-44,4	47,0	12,1	2,3 ± 0,1	5,5 ± 0,2	13,1 ± 2,0	1197 ± 41
WBPU-38 _A	-36,7	47,2	31,2	11,4 ± 0,5	6,3 ± 0,3	174,1 ± 17,1	210 ± 34
WBPU-48	-42,7	49,5	10,8	4,6 ± 0,3	7,9 ± 0,4	54,8 ± 5,7	735 ± 102
WBPU-48 _A	-36,7	50,7	20,1	14,1 ± 1,5	9,1 ± 1,1	212,2 ± 14,0	131 ± 41

Poliuretanoen propietate mekanikoek segmentu malgu eta zurrun edukierarekiko menpekotasuna dutela erakusten dute. Segmentu malgua malgutunaren erantzule den bitartean, segmentu zurrunak errefortzu moduan jokatu du. 1. Irudian eta 2. Taulan aurkezten den bezala, propietate mekanikoetan giro-tenperaturako berregosketak eragina duela ikusi da. Bertan, filmen fluentzia erresistentziak (σ_y), haustura uneko trakzio erresistentziak (σ_b), Young moduluak (E) eta haustura uneko deformazioak (ε_b) azaltzen dira. Segmentu zurrunaren edukiera handitzean, hidrogeno zubietan parte hartzen duten uretano taldeen kopurua handiagoa denez, poliuretanoen erresistentzia handiagoa eta deformazioa murriztu egiten da. Gainera segmentu malguetan, domeinu malgu amorfoak deformazioaren norabidean orientatzeko gai dira⁶ haustura uneko trakzio erresistentzia balioak fluentzia erresistentziakoak baino handiagoak lortuz. Bestalde, berregosketaren eragina dela eta, fluentzia erresistentzia eta Young modulu balio handiagoak eta deformazio portzentai baxuagoak lortu dira. Segmentu malguak kristaltzeko duen joerak, domeinu malgu amorfoek trakzio norabidean deformatzeko duten gaitasuna oztopatzen du.



1. Ir. Poliuretanoen propietate mekanikoak filmak prestatu berritan eta berregotzi ondoren

Ondorioak

Lan honetan partikula tamaina txikiko (30 eta 55 nm bitartean) poliuretano ur-dispersio egonkorak sintetizatu dira, segmentu zurrun edukiera handitzean partikula tamaina handiagoa lortu delarik. Filmengan eginiko saiakera termikoek berregosketak segmentu malguaren kristaltasuna handitzen duela erakutsi dute, eragin hau nabarmenagoa izanik segmentu zurrun edukiera baxuko sisteman. Ondorioz, berregotzi ondorengo laginetan Young modulu eta fluentzia eta trakzio erresistentzia balio handiagoak neurtu dira, aldiz, haustura deformazio txikiagoak.

Eskertzak

Egileek *Universidad del País Vasco*/Euskal Herriko Unibertsitateari (PIF/UPV/12/201) eta Eusko Jaurlaritzak (IT776-13 Talde Kontsolidatuen esparruan) erakundeak emandako babes ekonomikoa eskertu nahi dute. SGIker (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ESF), emandako laguntza teknikoarengatik ere esker ona erakutsi nahi dute.

Erreferentziak

1. Jiang X., Yu F., Wang Z., Li J., Tan H., Ding M., Fu Q., *J. Biomat Sci* 21:1637-1652, 2010.
2. Hsun-Tsing L., Sheng-Yen W., Ru-Jong J., *Colloid Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 276:176–185, 2006.
3. Mequanint K., Sanderson R., *Eur. Polym. J.* 42:1145–1153, 2006.
4. Bullermann J., Friebel S., Salthammer T., Spohnholz R., *Prog. Org. Coat.* 76:609–615, 2013.
5. Čulin J., Andreis M., Šmit I., Vekšli Z., Anžlovar A., Žigon M., *Eur. Polym. J.* 40:1857–1866, 2004.
6. Fernández-d’Arlas B., Ramos J.A., Saralegi A., Corcuera M., Mondragon I., Eceiza A., *Macromolecules* 45:3436–3443, 2012.

POLIURETANO TERMOERANTZULEEN SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA

T. Calvo-Correas^a, A. Saralegi^b, B. Fernández-d' Arlas^c, M.A. Corcuera^d, A. Eceiza^e

Materialak+Teknologia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^atamara.calvo@ehu.es, ^bainara.saralegi@ehu.es, ^cborja.fernandezdarlas@ehu.es, ^dmarian.corcuera@ehu.es, ^earantxa.eceiza@ehu.es

Gako-hitzak: poliuretanoak, iturri berriztagarriak, forma-oroimena, termoerantzulea.

Laburpena. Lan honetan, forma-oroimen propietateetan segmentu zurrunaren edukiak duen eragina, iturri berriztagarrietatik eratorritako poliuretano segmentatu termoplastiko sistema batean, aztertu da. Karakterizazioa analisi mekaniko-dinamikoa, ekorketa diferentzialeko kalorimetria, trakzio saiakera mekanikoak eta saiakera ziklo termo-mekanikoen bidez burutu da.

Forma-oroimen propietate onak dituzten materialak lortu dira. Segmentu zurrun edukiera areagotzen den heinean, forma-finkatze balioak handitzen diren bitartean, forma-berreskuratze balioak txikitzen dira. Forma-finkatzea segmentu zurrunaren menpe dagoela ikusi den bitartean, forma-berreskuratzea segmentu malguaren menpe dago.

Sarrera

Forma-oroimena duten polimeroak deformazio bat jasan ondoren, bere hasierako forma oroitzeko eta berreskuratzeko gai dira kanpo estimulu bat aplikatu ondoren, non estimulua beroa, hezetasuna, argia edota eremu magnetiko bat izan baitaiteke¹. Temperatura estimulu erabilienetarikoa da, materialen aldaketa tenperatura (beira-trantsizio edota fusio-tenperatura) gainditu ondoren, forma-oroimena aktibatzen da. Forma-oroimena duten polimeroen artean poliuretano segmentatuak garrantzitsuenetarikoa dira, eskaintzen duten aniztasuna dela eta, aplikazio ezberdinetan erabil baitaitezke, industri aeroespazialek biomedikuntzaraino². Poliuretano segmentatuak segmentu zurrunaz (HS), zein diisozianato eta masa molekular baxuko kate luzatzaile batez osatuta dago, eta masa molekular altuko diolak (poliol deitua) osatzen duen segmentu malguaz (SS), osatuta daude.

Bestalde, baliabide ez-berriztagarrien eskasia eta prezioen igoera eta aldaketa klimatikoaren inguruan sortu diren kezkak direla eta, baliabide berriztagarrietatik eratorritako polimeroen erabilera gorakada handia jasaten ari da³.

Lan honetan, poliuretano segmentatu termoplastiko sistema bat sintetizatu da, segmentu zurrun edukiera aldatuz. Segmentu zurrunaren beira-trantsizioa aldaketa tenperaturatzat erabili da. Forma-oroimen propietateetan segmentu zurrunaren edukiak eta berreskuratze-tenperaturak duten eragina aztertu da.

Prozedura esperimental

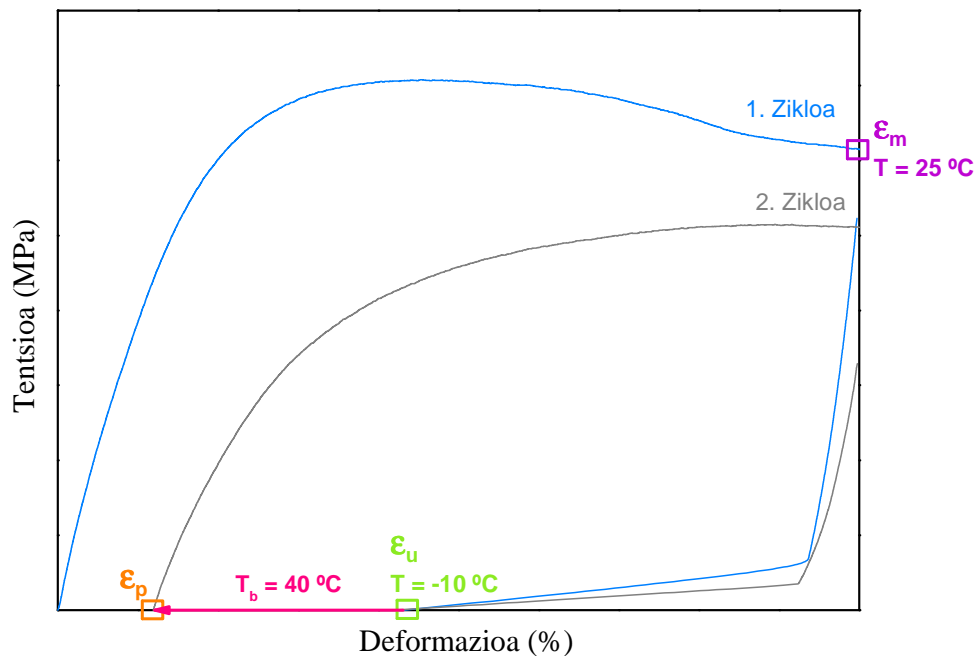
Poliuretanoen sintesian kastore oliotik eratorriko polioliol bat erabili da, butilendioliol polisebakatoa, zeinen masa molekularra ASTM D 4274-05 arauaren bidez zehaztu den, 3500 g/mol-ekoa izanik. Karbono berriztagarri edukia %69ekoa da eta beira-trantsizio eta fusio-tenperaturak -52 °C eta 65 °C-eko dira, hurrenez hurren. Etil ester L-lisina diisozianatoa (LDI) eta 1,3-propanodiola (PD) kateluzatzailea erabili dira, segmentu zurrun osagai bezala.

Poliuretanoen sintesia bi etapako sintesi-prozedura jarraituz burutu da, konposizio guztietan NCO/OH erlazio molarra 1.01-koa mantenduz. Poliuretanoak PUPD-x bezala izandatu dira, non x HS edukiera masa %-tan den. Lehen etapan, polioliola eta diisozianatoa 5 orduz eta 100 °C-tan erreakzionarazi dira, aurre-polimero bat lortuz. Jarraian kate luzatzailea gehitu eta 15 minutuz

bortizki irabiatu ondoren lortzen den likido likatsua 1,5 mm-ko tartez banatuta eta Tefloiez babestuta dauden bi plaka metalikoren artean isuri da, 100 °C eta 50 bar-eko presiopean, 10 orduz erreakzio polimerizazioa osatu delarik.

Sintetizatutako materialen propietate termikoak ekorketa diferentzialeko kalorimetriaz eta analisi mekaniko-dinamikoaz analizatu dira. Propietate mekanikoak ikertzeko, ordea, trakzio saiakera mekanikoak burutu dira. Poliuretanoen forma-oroimen saiakerak deformazio-kontrolpean egin dira. Laginak aldaketa-temperaturaraino berotu dira, 25 °C, zein segmentu zurrunaren beira-trantsizio-temperaturaren gaitetik eta segmentu malguaren fusio-temperaturaren azpitik aurkitzen den. Ondoren lagina %50-eko deformazioraino deformatu da eta kargapean 10 minutuz mantendu da. Jarraian lagina hoztu, -10 °C-tara, eta kanpo-karga erretiratu da. Behin-betiko forma lagina 40 °C-tara (T_b) berotuz berreskuratu da. Lagin bakoitzeko ondoz ondoko 5 ziko termo-mekaniko burutu dira.

1. Irudian, termikoki aktibatutako forma-oroimen propietateen azterketarako, urrats ezberdinak biltzen dituen lehenengo eta bigarren trakzio ziklo termo-mekanikoak azaltzen dira.



1. Ir. Lehenengo eta bigarren trakzio ziklo termo-mekanikoen eskema.

Forma-finkatze (R_f) eta forma-berreskuratze (R_r) balioak kalkulatzeko 1. eta 2. Ek. erabili dira, hurrenez hurren.

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_m} \times 100. \quad (1)$$

$$R_r = \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_p}{\epsilon_m} \right) \times 100. \quad (2)$$

non, ϵ_m trakzio saiakeran aplikatutako deformazio maximoa den, ϵ_u karga erretiratu ondorengo deformazioa den eta ϵ_p forma berreskuratu ondorengo deformazioa den.

Emaitzak eta eztabaida

1. Taulan segmentu malguaren eta zurrunaren beira-trantsizio-tenperaturak (T_{gSS} eta T_{gHS}) eta segmentu malguaren fusio-tenperatura (T_{mSS}) eta fusio entalpiaren (ΔH_{mSS}) balioak azaltzen dira.

Ikus daitekeenez, lortutako poliuretanoen T_{gSS} -ak polioli puruarena (-52 °C) baino altuagoak dira eta ez dira segmentu zurrun edukiarekin ia aldatzen. Polioli puruarekiko ikusi den handitzea segmentu zurrun kate txikiak malguan tartekatzen direla adierazten du. Poliuretanoen T_{gHS} -a segmentu zurrun edukiera areagotzen den heinean handiagoa bihurtzen da, segmentu zurrun kate luzeagoak, fasetan banatzeko gaitasun handiagoa erakutsiz⁴.

Segmentu zurrun edukiera handitzean, segmentu malguk kristalak eratzeko gaitasun txikiagoa dute, ΔH_{mSS} balio txikiagoak erakutsiz. Segmentu zurrunak ez du fase kristalinorik erakusten. LDI diisozianato alifatikoaren egitura ez-simetrikoak eta alboko etil ester taldeak segmentu zurrunen arteko antolaketa eraginkorra oztopatzen dute⁵.

1. Taula. Sintetizatutako poliuretanoen T_{gSS} , T_{gHS} , T_{mSS} eta Δm_{SS} balioak.

Sistema	T_{gSS} [°C] ^a	T_{gHS} [°C] ^b	T_{mSS} [°C] ^a	ΔH_{mSS} [J/g] ^a
PUPD 20	-43,41	2,49	66,05	92,00
PUPD 30	-41,78	14,44	65,39	88,29
PUPD 40	-	19,67	65,53	73,12

a T_{gSS} , T_{mSS} eta Δm_{SS} balioak DSC bidez neurtuak

b T_{gHS} balioak DMA bidez neurtuak

Segmentu zurrun edukiera ezberdineko poliuretanoen forma-oroimen propietateak 2. Taulan azaltzen dira.

Ikus daitekeen bezala, segmentu zurrun edukiera areagotzean R_f balioa handitzen da. Izan ere, segmentu zurrunaren beira-trantsizioak forma-finkatzea bermatzen du. Behin T_{gHS} gainditzean segmentu zurrunaren domeinu amorfoak mugitzeko gai dira eta trakzioaren norabidean orientatuko dira. T_{gHS} azpiko ondorengo hoztean, egitura izozten da. Segmentu zurrun edukiera areagotzen den heinean, egitura mantentzeko ahalmena handitzen da⁶. R_r balioa, aldiz, segmentu zurrun edukiera areagotzean txikitzen da. Forma-berreskuratzearen arduraduna segmentu malgua da eta honen kantitatea txikitzean, frakzio kristalinoa gutxitzen da eta honekin batera errekuperazioa burutzeko ahalmena ere⁷. Aldi berean, lagin guztiak fluentzia puntua baino gehiago deformatu dira, plastikoki deformatuz, hasierako formaren erabateko berreskuratzea galarazten delarik. Hala ere, material guztiak %90-an forma berreskuratzeke gai dira, forma-oroimen propietate onak erakutsiz.

2. Taula. Ziklo termo-mekaniko bakoitzean lortutako R_f eta R_r balioak.

Sistema		Zikloa				
		1	2	3	4	5
PUPD 20	R_f [%]	78,13	78,67	79,47	80,33	79,80
	R_r [%]	95,60	94,87	93,20	92,87	91,13
PUPD 30	R_f [%]	81,00	81,80	81,87	82,27	82,47
	R_r [%]	92,67	91,07	91,00	90,73	90,67
PUPD 40	R_f [%]	90,13	91,13	92,13	92,20	92,33
	R_r [%]	90,53	89,27	88,73	88,53	88,27

Ondorioak

Forma-oroimen propietate onak dituzten materialak lortu dira. Forma-finkatzea eta berreskuratzea segmentu zurrun edukierarekiko menpekoa da. Horrela, segmentu zurrun edukiera handitzen den heinean R_f balioa handiagoak lortu dira, forma-finkatzea segmentu zurrunaren beira-tranzizioaz baldintzatua baitago. R_r balioari dagokionez, segmentu zurrun edukiera handitzean

txikitzen da, forma-berreskuratzea bultzatzen duen segmentu malguaren kristal kopurua murrizten baita.

Eskertzak

Egileek Euskal Herriko Unibertsitatea (PIF/UPV/12/200), Eusko Jaurlaritza (IT776-13) eta Europar Batasuna (PIRSES-2012-318996) erakundeek emandako babes ekonomikoa eskertzen dute. SGiker-ek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ESF) emandako laguntza teknikoa ere eskertzen da.

Erreferentziak

1. Xu J. eta Song J., Thermal responsive shape memory polymers for biomedical applications. In: Fazel R., editor. Biomedical Engineering – Frontiers and challenges. In Tech, 2011. p. 125-142.
2. Leng J. Lan X., Liu Y., Du S., Prog. Mater. Sci. 56:1077-1135, 2011.
3. Lligadas G., Ronda J.C., Galià M., Cádiz V., Biomacromolecules. 11: 2825-2835, 2010.
4. Rueda-Larraz L., Fernández-d'Arlas B., Tercjak A., Ribes A., Mondragon I., Eceiza A., Eur. Polym. J. 45: 2096-2109, 2009
5. Skarja G.A., Woodhouse K.A., J. Appl. Polym. Sci. 75:1522-1534, 2000.
6. Hu J.L., Ji F.L., Wong Y.W., Polym. Int. 54: 600-605, 2005.
7. Jeong H.M., Song J.H., Chi K.W., Kim I., Kim K.T., Polym. Int. 51: 275-280, 2002.

POLIBINIL ALKOHOLA ETA B-LAKTOGLOBULINA NAHASTEETAN OINARRITURIKO FILMEN LORPENA

N. Monasterio¹, J.R. Leiza², E. Meaurio³, J.R. Sarasua³

¹*Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Meatze eta Herri Lanen I.T.U.E, Rafael Moreno "Pitxitxi" pasealekua 2 z/b, 48013 Bilbo.*

²*POLYMAT, Kimika Aplikatua saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa hiribidea 72, 20018 Donostia.*

³*Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU eta POLYMAT, Bilboko Ingeniaritza G.E.T., Alameda de Urquijo s/n, 48013 Bilbo.*

nuria.monasterio@ehu.es, joseramon.leiza@ehu.es, emiliano.meaurio@ehu.es, jr.sarasua@ehu.es

Gako-hitzak: polibinil alkohola, β -laktoglobulina, film, casting-metodoa.

Laburpena. Lan honetan β -laktoglobulina eta polibinil alkohol nahasteek egoera ezberdinen menpean, filmak sortzeko duten ahalmena aztertu da. Fabrikazio-prozesua *casting*-metodoa, zeina disolbatze-lurruntze prozedura bat baita, erabiliz burutu da osagaien ur-disoluzioetatik abiatuz eta honako aldagaiak kontutan izanik: osagaien arteko kantitate erlatiboak, PVA-ren pisu molekularra, ur-disoluzioen pH-a eta proteinaren desnaturalizazio termikoa.

Sarrera

β -laktoglobulina (β lg) esne-industrian lortzen den *serum*- edo gazura-proteina bat da. Azpiproduktu moduan gaztaren fabrikazioan proteina-kopuru handiak dituzten hondakin ugari sortzen dira. Behin berreskuratze-prozedurak aplikatu ostean, material berriak egiteko aukera aurreikusten zaio β lg-ri, bilgarri biodegradagarrien sektorean, filmen osagai moduan batik bat. Era honetan, produktu bideragarri bat lortzekotan, industria honen etekin ekonomikoaren hazkuntzan ekarpen bat izango litzateke lan hau.

Ikerketa honen helburu nagusia β -laktoglobulinan oinarritutako filmak lortzea izan da. Laborategian produktu hauek sortzeko erarik errazena *casting*-metodoa izanik, hauxe aukeratu izan da lagin ezberdinak fabrikatzeko. Proteina honek, bere kabuz, ezin du filmik sortu produktu plastikotzaileak erabiltzen ez badira. Hau horrela, Sothornvit eta Krochta¹-k egindako lanaren ildotik abiatuz, plastikotzaile bat aukeratu da. Aipaturiko egile hauek pisu molekular txikiko produktuak aukeratu zituzten funtzio hau burutzeko: glizerola eta sorbitola besteak beste, eta arrakasta izan zuten filmen lorpenean. Lan honetan, funtzio hau betetzeko, polibinil alkohola (PVA) aukeratu da. Polimero hau ez-toxikoa eta biodegradagarria izanik, hainbat pisu molekularretan komertzialki eskura daiteke eta propietate mekaniko interesagarriak ditu. Gainera beste proteina batzuen plastifikazioan ere erabilia izan da: gelatina² edo albumina³ filmak egiteko, besteak beste. Beraz, PVA-k beste proteina horiekin film baliogarriak lortzeko erabilgarria bada pentsa daiteke β lg-ren plastifikazioan ere emaitza egokiak eman ditzakeela, eta hipotesi hori frogatzea izan da lan honen helburua.

PVA eta β lg nahasteetan oinarritutako filmak egiterako orduan hainbat aldagaiek eragina dutela oharturik, fabrikazioa hurrengo aspektuak kontutan izanik burutu da: alde batetik, bi osagaien arteko proportzio aldakorrak erabili dira. Bestetik disoluzioaren pH-a ere aldakorra izan da: muturreko bi pH erabili dira (2.5 eta 10), pH neutroa duena bestea (7) eta, azkenik pH 5.5, proteinaren puntu isoelektrotik gertu dagoen pH bat aukeratu nahian. Bestalde, PVA-ren pisu molekularra ere aldatu da, horrela proteinarekiko pisu molekular altuko, ertaineko eta txikiko hiru PVA ezberdin hautatu dira. Eta azkenik, proteinaren desnaturalizazio termikoak filmen sorkuntzan

izan dezakeen eragina aztertzeko asmoz, film batzuk β lg-ri tratamendu termikoa eginez ekoiztu dira eta beste batzuk tratamendu hori aplikatu gabe. Hau horrela, aipaturiko aldagai guztiak kontutan izanik, denetara 120 bat lagin ezberdin ekoiztu genituen.

Materialak eta fabrikazio-prozesua

Lan hau egiteko Sigma-Aldrich etxeko β -laktoglobulina komertziala erabili da, hauts eran, behi esnetik lortutakoa eta A eta B barietate nagusien nahasketa dena. Proteina honek 18400 gmol^{-1} -ko pisu molekularra dauka.

Bestalde, polimeroari dagokionez, hiru PVA ezberdin erabili dira hurrengo ezaugarriekin:

a) Pisu molekular altuko PVA

Material honen hornitzailea Sigma-Aldrich izan da, produktu honen hidrolisi-gradua % +99 da eta bere batezbesteko pisu molekularra M_w 130000 gmol^{-1} .

b) Pisu molekular ertaineko PVA

Material honen hornitzailea Sigma-Aldrich izan da. Produktuak % 98ko hidrolisi-gradua du eta bere batezbesteko pisu molekularra M_w 13000 eta 23000 gmol^{-1} tartean kokatuta dago.

c) Pisu molekular txikiko PVA

Produktuaren hornitzailea Acros Organics izan da. Bere hidrolisi-gradua % 75 izanik, bere pisu molekularra M_w 2000 gmol^{-1} -koa da.

Fabrikazioaren lehenengo pausuan, laginen amaierako pisu totala ezarri da: 250 mg, alegia. Lortu beharreko film-konposizioaren arabera, PVA kantitate egokiak pisatu egiten dira. Horrela, adibidez, % 100ko PVA film bat lortzeko produktu honen 250 mg pisatzen dira eta % 80 PVA eta % 20 β lg film bat lortzeko 200 mg PVA.

PVA disolbatzeko, konposizio guztietako filmetan, beti ur destilatuko kantitate berdina gehitzen zaie, lurrunketa-denbora berdina izateko lagin guztietan. Gero agitazio magnetikoa erabiliz eta $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperaturak lortu arte berotuz disolbatzen da.

Behin PVA disolbatuta dagoenean uretan, laginak hoztu egiten dira giro tenperatura arte. Honen ostean, proteina kantitate egokiak gehitzen dira fabrikatu behar den konposizioaren arabera. Hau horrela, % 80 PVA eta % 20 β lg konposizioko film bat lortzeko 50 mg proteina pisatu eta PVA ur-disoluzioari gehitzen zaio, filmaren 250 mg-ko masa totala betez behin egoera lehorrean dagoenean. Era honetan prestaturiko nahasketak ordu betez agitazio magnetikoan mantentzen dira homogeneizatu arte. Gero pH-a doitu egiten da 10, 7, 5.5 edo 2.5ra.

- Desnaturalizatu gabeko filmak

Behin konposizio bakoitzeko pH-a doitu eta gero, disoluzioak beste ordu batez agitazio magnetikoan mantentzen dira euren nahasketa egokia ziurtatzeko.

Honen ostean, disoluzioak Petri-ren plateretan isurtzen dira disolbatzailea lurruntzeko asmoz. Etapa hau, giro tenperaturan burutua, hiru egunetan egin eta filmen desmoldeaketarekin bukatutzat ematen da. Laginak labe batean gordetzen dira $30 \text{ }^\circ\text{C}$ eta % 40ko hezetasunean.

- Film desnaturalizatuak

Behin pH-aren doiketa egin dagoenean, aurreko kasuan bezala, disoluzioak ordu betez agitazio magnetikoan mantentzen dira euren nahasketa egokia ziurtatzeko.

Disoluzio homogeneoak lortu ostean, termostato programagarri batean sartzen dira proteinaren desnaturalizazioa egiteko. Erabilitako beroketa-programa hauxe da pH 10, 7 eta 2.5ko disoluzioekin: beroketa $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -tik $90 \text{ }^\circ\text{C}$ -tara $1.5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ -ko abiaduraz, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan 30 min-ko isoterma eta hozketa $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -tara $4.5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ -ko abiadurarekin.

pH 5,5ko filmen fabrikazioan erabilitako desnaturalizazio-tenperatura $70 \text{ }^\circ\text{C}$ izan da, pH hori proteinaren puntu isoelektrikotik oso hurbil dagoenez, prezipitatzeko joera handia dauka homogeneotasun gabeko filmak sortuz. Arazo hau konpontzeko tratamenduaren tenperatura txikitzea erabaki da.

Desnaturalizazioa egin ostean, disoluzioak Petri-ren plateretan isurtzen dira disolbatzailearen lurrunketa burutzeko, prozesu hau hiru egunetan gertatzen da. Aurreko kasuan bezala, filmak desmoldatu ostean, labe batean gordetzen dira 30 °C eta % 40ko hezetasunean.

Emaitzak

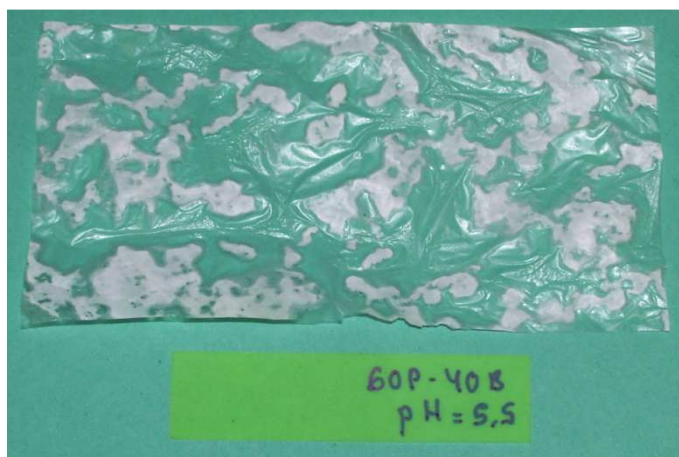
Aldagai guztiak kontutan izanik, emaitza oso ezberdinak lortu dira fabrikazio-etapetan hartutako erabakien funtzioan. Filmek azaltzen duten arazorik nabarmenenak itxura-irregularitasuna eta hauskortasuna dira. Azken hau, arazo larria izan daiteke batez ere laginak moldetik ateratzeko orduan.

a) Proteina-kantitateak daukan efektua

Proteina-kantitatea bere agregazio-ahalmenean baldintza klabea da kontzentrazio jakin bat gainditzen den unean. Hau horrela, filmen amaierako pisuaren % 30 baino β lg kantitate handiagoak gehitzen direnean proteinaren agregazioa ikusten da film irregularrak lortuz, ikus 1.Ir.

b) Disoluzioaren pH-ak daukan efektua

Muturreko pH-ekin, hau da, 10kin eta batez ere 2.5kin emaitza onenak lortu dira, elastikotasun handiagoko eta zurruntasun txikiagoko filmak lortuz, desmoldeaketa-prozesua eta erabilera erraztuz. pH neutroan eta batez ere 5.5ean proteinari agregatzeko joera handia ikusten zaio film irregularragoak eta hauskorragoak lortuz, ikus 1. Ir.



1Ir. % 60 PVA-% 40 β lg konposizioko filma. M_w altuko PVA eta pH 5.5 erabiliz eta proteinaren desnaturalizazio-prozesua aplikatuz lortua.

c) PVA-ren pisu molekularrak daukan efektua

Filmek hauskortasuna asko murrizten da pisu molekular altuko PVA erabiltzen denean, desmoldeaketa erraz egiten da eta elastikotasun-maila ona lortzen dute laginek, ikus 2.Ir.. Emaitza okerrenak pisu molekular ertaineko polimeroa erabiliz lortu dira. Kasu honetan bi osagaien bateragarritasuna okerrena dela ikusi da.

d) Proteinaren desnaturalizazio-prozesuak daukan efektua

Tratamendu termikoaren eragina txikia izan da pisu molekular altuko eta txikiko PVA erabili denean, desmoldeaketa eta erabilera eragina ez da azpimagarria izan. Baina pisu molekular ertaineko polimeroa erabili denean, desnaturalizazioak hauskortasuna txikitzen du eta proteina eduki handiagoak onartzen dituzte filmak desmoldeaketa-prozesuan apurtu gabe.



2Ir. % 80 PVA-% 20 β lg konposizioko filma. M_w altuko PVA erabiliz eta β lg-ren desnaturalizazio-prozesua aplikatuz. Film gardena pH 2.5rekin lortu da eta zurixka pH 5.5ekin.

Ondorioak

Sintetizaturiko filmen edozein aplikaziorako oinarritzkoa izango litzateke euren propietateen homogeneotasuna lortzea, eta horretarako beharrezkoa da egiturari osagaien dispersio erregularra egotea.

Ikerketa honetan lorturiko emaitzen arabera, oinarritzko lau aspektu daude dispersio erregular horretan eragina dutenak: osagaien kantitate erlatiboa, filmak lortzen direneko disoluzioaren pH-a, proteinan aplikaturiko tratamendu termikoa eta sintesian erabilitako PVA-mota. Parametro guzti hauek filmen izaeran, desmoldeaketa egiteko erraztasunean eta erabileran eragin zuzena daukate eta filmen propietateen aldakortasuna sortuko dutela aurreikusten da ere. Lorturiko emaitzen ostean, β lg kantitatea % 30 baino txikiagoa erabiliz, PVA-ren pisu molekularra handia hartuz eta fabrikazioan erabiltzen den disoluzioaren pH-a 10ra eta, batez ere, 2.5ra doitzuz film erregularrenak eta maneiatzeko erraztasun handiena dutenak lortzen direla ondoriozta daiteke.

Erreferentziak

1. Sothornvit, R., Krochta, J.M., Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 2001, vol.50. pp. 149-155.
2. Su, R., et al. Phase Behavior and Properties of Polyvinyl alcohol/gelatin Blends with Novel pH-Dependence. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, vol. 47. pp. 239-247.
3. Ragab, H.S., et al. Study of Electrical Properties of Albumin/Poly(Vinyl Alcohol) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol.114. pp. 1748-1757.

BAKTERIZIDA GAINESTALDURAK HORTZEETAKO INPLANTEENTZAT

I. Goñi¹, M. Gurruchaga¹, L. Sanz, B. Palla¹

¹POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

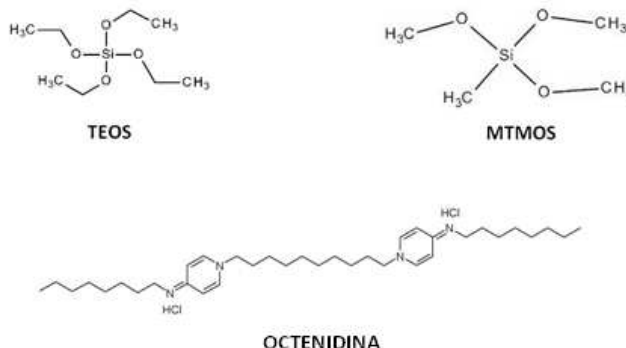
beatriz.palla@ehu.es

Gako-hitzak: Sol-gel, hortzetako inplanteak, infekzioak, bakterizida.

Laburpena. Gaur egun hortzetako inplanteen erabilera oso zabalduta dago gizartean. Bete behar duten baldintza garrantzitsuenetako bat bere osteointegratio¹ gaitasuna da, hau da, errefusa saihesteko ahalmena. Hala ere, inplanteen arazo larriena bakteriak eragindako infekzioak dira (adibidez, periinplatitis²), batzuetan inplanteen eliminazioa sortarazten dutenak. Horregatik garrantzi handia du gainestaldura bakterizida berrien lorpena, eta aldi berean, eragile bakterizidaren askapenak denboran.

Sarrera

Lan honen helburua *sol/gel*³ erreakzioaren bidezko gainestaldura alkoxisilanoen prekursorrekin garatzea da, konkretuki Tetraetilortosilikate (TEOS) eta Metiltrimetoxisilano (MTMOS) eta, -Si-O-Si- sarean bakterizida bat sartzea (*octenidina dihydrochloride*) (1. Ir).



1.Ir Prekursoreen eta farmakoaren estruktura kimikoa.

Prekursore alkoxisilanoak erabili dira, frogatuta dagoelako edukitzen duten Silizioa osteoinduktorea dela eta inplanteen osteointegratioa bultzatzen duela⁴.

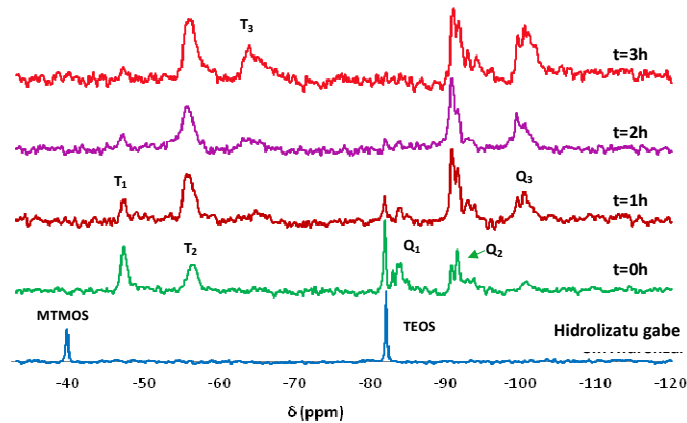
Emaitza esperimentalak.

Sarea karakterizatzeko hainbat teknika erabili dira, adibidez ²⁹Si RMN egoera likidoan, *degradazio hidrolitiko*a, octenidinaren askapena UV bidez eta azkenik bere eragin bakterizida egiaztatzeko “*In Vitro*” *entseguak* egin dira.

²⁹Si Erresonantzia Magnetiko Nuklearra.

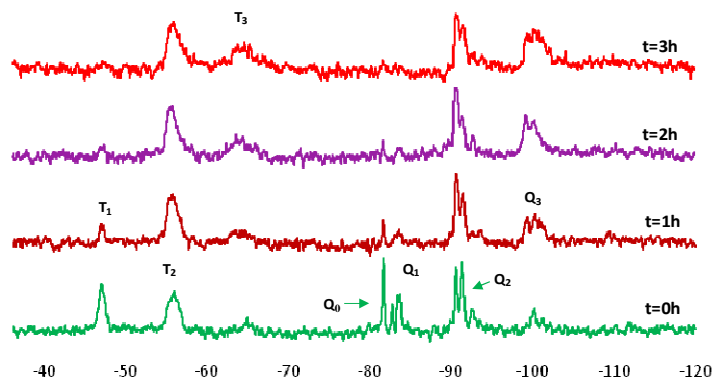
²⁹Si RMN-en bidez erreakzioaren zinetika estudiatu ahal da, hidrolisiko eta kondentsazio erreakzioen bidez, eta baita ere nola eraldatzen duen farmakoa osatutako sare polisiloxanikoa. Hau egiteko sol-gel erreakzioa RMN-ko hodian egiten da eta “Hidrolizatu gabe” izeneko espektroa erregistratzen da, hau da prekursorrekin seinalak baseak. Gero ur azidoa botatzean (HNO₃ 0.1N erreakzioa katalizatuz), t=0h izeneko espektroa erregistratzen da eta gero t=1h, 2h, 3h espektroak,

erreakzioa aurrera egiten duela ikusiz (2.Ir eta 3.Ir). Kontutan hartu behar da erabilitako nomenklatura, hau da, T MTMOS prekursoreen espezieak izango dira eta Q TEOS-ekoak; zenbakiak espezie honen kondentsazio maila adieraziko du (Lippmaa y col.)⁴.



2.Ir: ²⁹Si RMN egoera likidoan 40MTMOS-60TEOS sisteman.

Ikusten den bezala erreakzioa aurrera egiten du eta lehenengo espektroran espezieak kondentsatu gabe dira ugariak baina denboraren poderioz erreakzioa ematen da, eta azkenean gehien kondentsatu diren espezieen seinaleak ikusten dira. Octenidinaren sarrerarekin (%7.5wt), sare polisiloxanikoa ere osatzen da eta espezieen hidrolisia eta kondentsazioa ikus daiteke. Hala ere, nabaritzen da bakterizidaren sarrera erreakzioa moteltzen duela eta horregatik espezie kondentsatuen intentsitatea txikiagoa da.



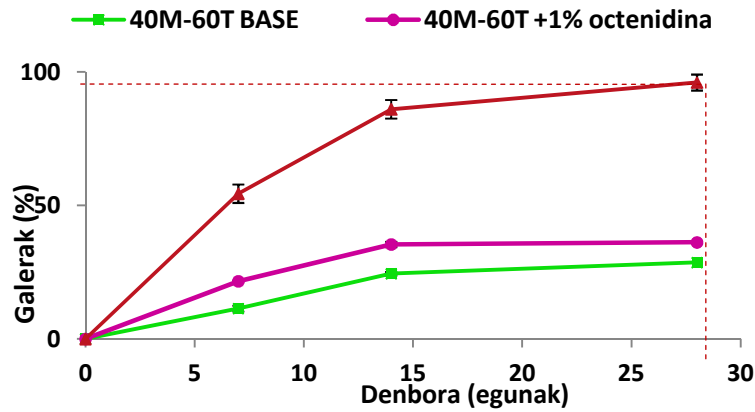
3.Ir: ²⁹Si RMN egoera likidoan 40MTMOS-60TEOS sisteman %7.5 octenidinarekin.

Degradazio hidrolitiko.

Neurri honen bidez gainestalduraren degradazioa neurtzen da denboran zehar ur destilatuan. Neurri hau beharrezkoa da estruktura apurtzean bakterizida saretik ateratzen delako bere eginkizuna betetzen. Degradazio azterketa octenidina % ezberdinekin egingo da (4.Ir).

Grafikoan ikusten da octenidinaren kantitatea handituz gero, degradazioa askoz handiagoa da, eta %7.5 octenidinarekin %100 galerak lortzen dira hilabete batean, hau da gainestaldura osoa degradatzen da. Gertaera honek adierazten du octenidina sarean harrapatuta geratzen dela porositatea handituz eta ur gehiago sartzen dela, sare polisiloxanikoa azkarrago degradatzen.

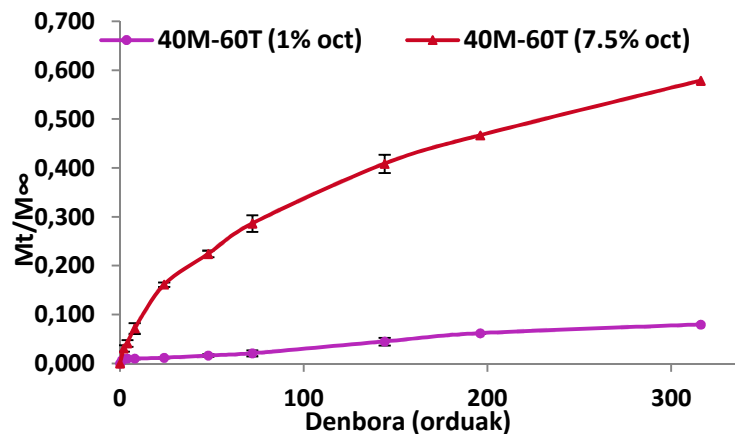
Datu hauek berresten dira kontaktu angeluan ere; octenidinaren kantitatea gehitzen estalduren hidrofilia gora egiten du.



4.Ir: Gainestalduren galerak vs. denbora degradazio hidrolitikoaren entseguan.

Octenidinaren askapena UV-tan.

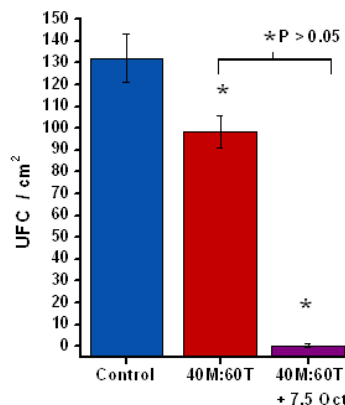
Oso garrantzitsua da octenidinaren askapena sare polixilosanikoaren barrena denboran eta horretarako askapen hau neurtu da ur destilatuan. Gainestaldurak 37°C gordetzen dira eta alikuotak ateratzen dira denbora konkretuan. Askapena UV-tan neurtzen da ($\lambda=282$ nm).



5.Ir: Octenidinaren askapena denboran.

Grafikoan ikusten den bezala octenidinaren askapena degradazioa hidrolitikoarekin erlazionatuta dago. Bakterizida denboran zehar askatzen da saretik, honek degradatzen delako. Portaera hau oso garrantzitsua da, bakterizidaren askapen kontrolatuta eta mailakatuta lortzeko denboran.

“In Vitro” entseguak



6.Ir: “In Vitro” bakterizida entseguak.

“In Vitro” entseguan konparatu da bakterizidarik gabeko gainestaldura, octenidina % altuena duen gainestaldurarekin, bakterizidaren eraginkortasuna frogatzeko. Ikusten denez octenidinako gainestaldurak toxikoak ez izateaz gain bakterizidak dira eta ez dute *Staphylococcus aureus* bakterien hazkundera uzten bere gainazalean.

Ondorioak

Posible da *sol-gel* erreakzioaren bidez alkoxisilano prekursoreen gainestaldura garatzea (-Si-O-Si- sare inorganikoa osatuz) eta sarean bakterizida sartzea. Bakterizidaren sarrerarekin gainestaldurek beren propietateak mantentzen dituzte eta, hala ere, eragin bakterizida handia erakusten dute, *Staphylococcus aureus* izeneko bakteriak kanporatuz bere gainazaletik.

Erreferentziak

1. Albrektsson T., Brånemark PI., Hansson HA., Lindström J. Osseointegrated titanium implants requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta orthop. scand.* 155:70-52, 1981.
2. Mombelli A. Microbiology and antimicrobial therapy of peri-implantitis, *Periodontology* 2000, 177:189-28, 2002.
3. Schubert U., Hüsing N., Lorenz A. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chem. Mater.* 2010:2027-7, 1995.
4. Shirotsaki Y., Tsuru K., Hayakawa S., Nakamura Y., Gibson I. R., Osaka A., Effects of Si(IV) Released from Chitosan-Silicate Hybrids on Proliferation and Differentiation of MG63 Osteoblast Cells, *Bioceramics Development and Applications* 1; 4 pages; 2011.
5. Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer AR. Structural studies of silicates by solid state high resolution ^{29}Si NMR spectroscopy., *Journal of American Chemical Society*; 4889:4893-102, 1980.

HORTZ-TXERTAKETAKO BIOBATERAGARRITASUNA HOBETZEKO SILIZE-GELATINA ESTALDURAK

M. Martinez-Ibañez¹, I. Goñi¹, M. Gurruchaga¹, I. Aldalur¹

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

ialdalur003@ikasle.ehu.es

Gako-hitzak: Biobateragarritasuna, osteointegrazioa, sol-gel prozesua, gelatina.

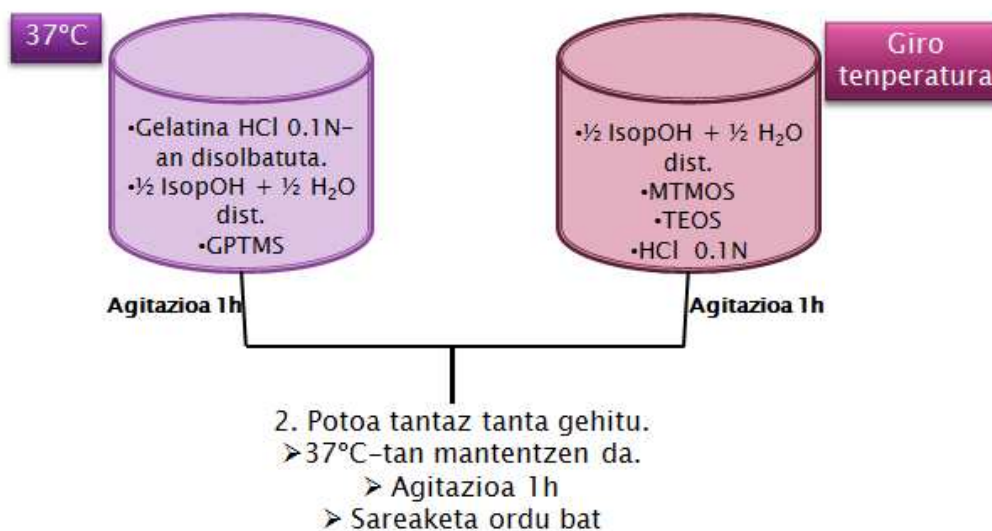
Laburpena. Hortz inplanteen osteointegrazio goiztiarra hobetzea zen gure helburua. Asmo hau kontuan harturik, sol-gel prozasuaren bitartez lortutako silize-gelatina hibrido desberdinak izan ziren aukeratutako materialak. Sol-gel erreakzioa ²⁹Si erresonantzia magnetiko nuklearra (²⁹Si-NMR) erabiliz aztertu zen. Filmaren biodegradagarritasuna, 37°C-tan fosfato gatz tanpoi batean (PBS) murgildutako laginen pisu galera denboraren funtsean neurtuz azter daiteke. Hibridoen disolbatze ezaugarriak frogatzeko, silize eta gelatina askapena denboraren funtsean aztertu zen. Honetaz gain, estaldura hauen medikamendu askapen sistema bezala jokatzeko gaitasuna aztertu zen, eta baita bere in vitro jokaera.

Sarrera

Bere biobateragarritasuna eta erresistentzia dela eta, Titanioa da hortz inplanteen ekoizpenean gehien erabiltzen den metala. Inplantearen tratamendua arrakastatsua izan dadin, Titanioaren osteointegrazioa eragiteko gaitasuna erabakigarria da. Giza hezur-ehunean hortz inplanteen txertaketa lortzeko beharrezkoa den denbora 4 eta 6 hilabete bitartekoa da normalean. Hortz inplanteen osteointegrazio goiztiarra hobetzeko, sol-gel prozesuaren bitartez lortutako silize-gelatina hibrido desberdinak izan dira aukeratutako materialak. Aipatutako material hauek, hezuraren hazkuntza eragiteko behin-behineko substratu bat hornituko dute. Bere biobateragarritasuna dela eta, hezur berritze estrategietan, medikamendu askapenean eta zementuetan Silizez oinarritutako biomaterialak erabiltzen dira. Gainera, osteoblastoen bereiztasuna eta osteobateragarritasuna hobetzen dituzten Si ioiak askatzen dituzte². Bestalde, bere zelula itsaspen gaitasunarengatik eta ondorioz, bere osteobateragarritasun ahalmena dela eta, aukeratu zen gelatina³.

Materialak eta metodoak

Sintesia. Sol-ak katalisi azidoaren bidez lortu ziren. Erreakzio honetan, metiltrimetoxisilanoa (MTMOS), tetraetoxisilanoa (TEOS) eta glizidoxipropiltrimetoxisilanoa (GPTMS) Silize prekursore bezala, isopropanola disolbatzaile bezala, azido klorhidrikoa 0,1M eta gelatina portzentai desberdinak (%0, %0.2, %0.9 eta %2 wt) erabili ziren. Gelatina silize sarean lotura kobalente baten bidez lotu dadin, GPTMSa aurrehidrolizatu beharra dago. Denbora tarte zehatz baten ondoren gela sortu zenez, euskarri metalikoa estali zen eta 80°C mantendu zen estaldura lehortu eta sareatu zedin.



1. Ir. 35M:35G:30T sistemaren sintesiaren eskema.

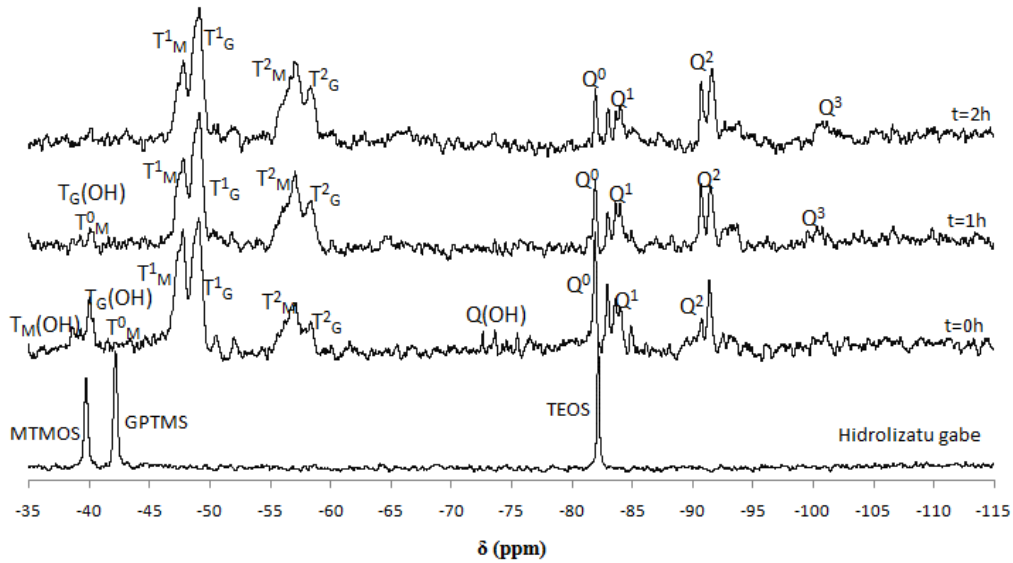
Karakterizazioa. Estalduraren konposizio kimikoa espektroskopia infragorriaren (FT-IR) eta ²⁹Si erresonantzia magnetiko nuklearraren (²⁹Si-NMR) bidez aztertu zen. Bestalde, estalduraren hidrofobia kontaktu angeluaren teknikaren bidez aztertu zen.

Biodegradagarritasuna. Estalduraren biodegradagarritasuna, 37°C-tan ur distilatuan murgildutako laginen pisu galera denboraren funtsean neurtuz aztertu zen. Hibridoaren disoluzio ezaugarriak aztertzeko, Silizio eta gelatina askapena denboraren funtsean neurtu zen.

Medikamendu askapena. Medikamendu askapenaren saiaketa baldintzak degradazio hidrolitikoan erabilitako baldintzen antzekoak izan ziren. Simvastatina zuten estaldurak 37°C-tan PBS-an murgildu ziren⁴. Aldez aurretik ezarritako maiztasun batean laginak atera ziren, eta espektrofotometria ultramore bidez askatzen zen medikamendu kantitatea neurtu zen.

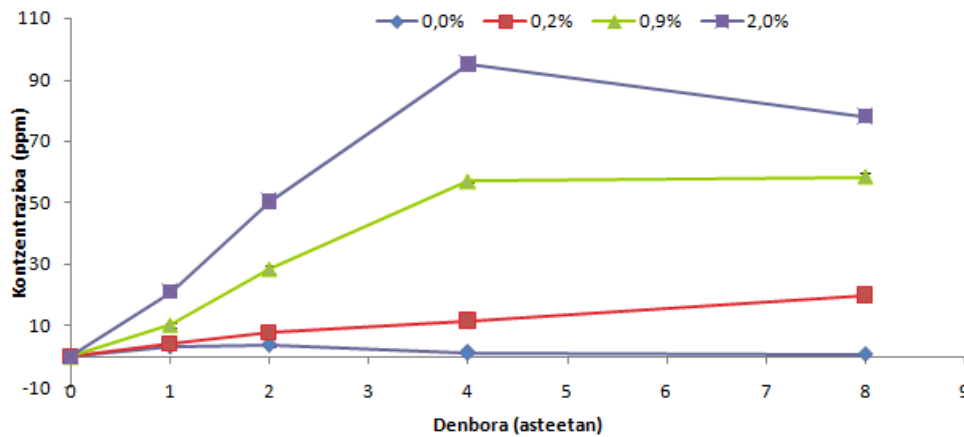
Emaitza esperimentalak

FT-IR karakterizazioak Si-O-Si seinaleen bidez (1115, 1090 eta 780 cm⁻¹), sare inorganikoaren sorrera baieztatu zuen. ²⁹Si-RMNari esker sortzen ziren espezieen identifikazioa eta erreakzioaren jarraipena egin zen. Denborak aurrera egin ahala, espezie kondentsatuen kopurua handitu egiten zela baieztatu zen (2.Ir.). Horretaz gain, sareaketa prozesuaren ondorioz sortutako espezie nagusien koantifikazioa erraztu zuen.



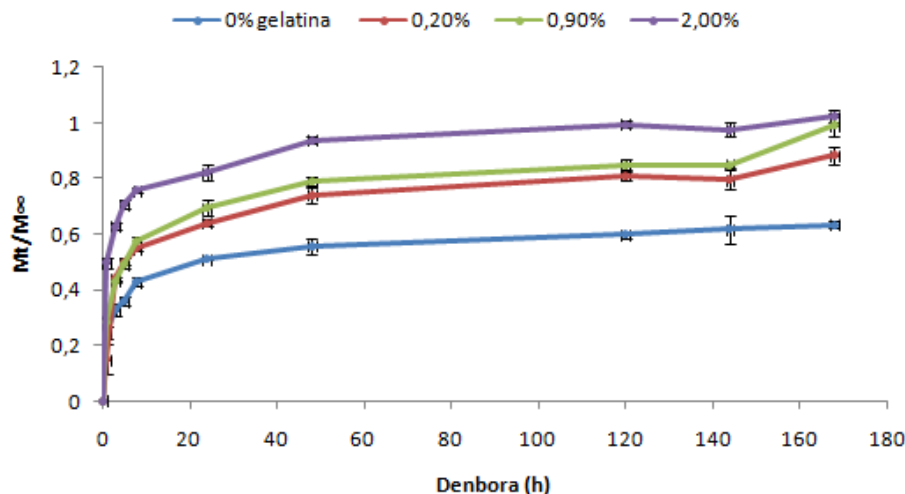
2. Ir. 35M:35G:30T sistemaren erreakzioaren jarraipena ²⁹Si-RMN likidoaren bidez.

Si ioien askapenari dagokionez, gelatina gehien zuten estaldurek Si ioi gehiago eta azkarrago askatzen zituzten (3.Ir.). Emaitza hauek filmaren biodegradagarritasunarekin bat zetozen, gelatina gehien zuten estaldurak azkarrago degradatzen baitziren. Horretaz gain, eta espero zen bezela, emaitza berdinak lortu ziren gelatinaren askapenean.



3.Ir. 35M:35G:30T (%2 gelatina) sistemaren Si ioien askapena.

Medikamendu askapenaren ikerketa gelatina portzentai desberdina zuten estaldura askeetan egin zen. Bi faktore ziren askapena kontrolatzen zutenak: Simvastatinaren difusioa materialean zehar eta matrizearen degradazioa. Beraz, askapenean lortu ziren emaitzak eta biodegradagarritasunean lortu ziren emaitzak erlazionatuta zeuden. 4. Irudian ikusten den bezala, zenbat eta gelatina portzentai handiago eduki, orduan eta Simvastatina gehiago askatzen zen.



4. Ir. Simvastatina askapena 35M:35G:30T sistemarentzat gelatina portzentai desberdinekin.

Ondorioak

Ikerketa honen emaitzek silize-gelatina hibridoak hortz implanteetarako estaldura bioreabsorbatzaile eta osteobateragarrigile bezala erabiltzera bultzatzen gaitu. Gelatina sarean itsastea lortu zen, eta beraz, osteobateragarritasuna hobetzea eta medikamendu askapenerako egokia zen estaldura bat lortzea posible izan zen. Bestalde, gelatina portzentai desberdinek degradagarritasun ezaugarrietan eta medikamendu askapenean eragina zuten.

Erreferentziak

1. Hansson S. Toward, Ellingsen JE, Lyngstadaas SP eds. Bio-Implant Interface. Improving materials and tissue reactions. Florida: CRC Press LLC (2003), 39-52.
2. Osaka A. *et al.*, Bioceramics Development and Applications (2011), 1: 1-4.
3. Jones J.R. *et al.*, Silica-gelatin Hybrids with Tailorable Degradation and Mechanical Properties for Tissue Regeneration (2010) 20, 3835-3845.
4. Jun-Beom Park. The use of simvastatin in bone regeneration. (2009) Sep 1; 14 (9): e485-8.

**EGITURA-ERRENDIMENDU ERLAZIOAK SOLUZIOAN
PROZESATUTAKO ETA HETEROAZENOTAN OINARRITUTAKO
EGUZKI-ZELULA ORGANIKOETAN**

M. Urdanpilleta^{1,2}, H. Kast², A. Mishra², E. Mena-Osteritz² eta P. Bäuerle²

¹*Fisika Aplikatua I saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Unibertsitate Eskola Politeknikoa, Europa plaza 1, 20018 Donostia.*

²*Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien, Ulm Unibertsitatea, Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm, Alemania.*

marta.urdanpilleta@ehu.es

Oligomeroen sintesia Elektronika Organikoko aplikazioetarako dagoen egituren aniztasuna zabaltzeko estrategia interesgarria da. Oligomerotan oinarritutako eguzki-zelulek garrantzia hartu dute sistema polimerikoekin konparatuta, bere arazketa errazagoa, sorten arteko homogeneousuna eta hortaz dispositiboen erreproduzigarritasun handiagoa direla eta. %6.9-ko Potentzia-Bihurketa Efizientziak (PCE) lortu izan dira hutsean prozesatutako¹ eta %9 soluzioan prozesatutako^{2,3} oligomeroen juntura-bateko eguzki-zelulako dispositiboetan. Hauetan, Indar Atomikoko Mikroskopiak efizientziarako erabakigarria den geruza fotoaktiboko emaile eta hartzaile faseen banaketaren morfologiari buruz informazioa eman dezake.

Azenoak and heteroazenoak interesa handia erakartzen ari dira ez bakarrik materiala berrien diseinuan, baita ere eremu-efektuko transistore organiko eta eguzki-zelula organikotan dauzkaten aplikazioengatik. Adibidez, pentazenoak hutsune-mugikortasun handia erakutsi du bolumenean, 5 cm² V⁻¹s⁻¹ bitarte, eta kristalean ere 40 cm² V⁻¹s⁻¹ bitarte.⁴

Ekarpen honetan, hartzaileekin ordezkaturako heteroazenoak emaile gisa dauzkaten eguzki-zelulen dispositiboan gainazal-propietateak aztertu dira AFM Indar Atomikoko Mikroskopiaren bidez, eguzki-zelularen errendimenduak zelularen gainazal-egiturarekin daukan korrelazioa ikertuz.

1. Fitzner R., Mena-Osteritz E., Mishra A. *et al*, J. Am. Chem. Soc., 11064-134, 2012
2. Zhou J., Wan X., Liu Y. *et al*, J. Amer. Chem. Soc., 16345-134, 2012
3. Gupta V., Kyaw A. K. K., Wang D. H. *et al*, Sci. Rep. 1965-3, 2013
4. Mei J., Diao Y., Appleton A. L. *et al*, J. Am. Chem. Soc. 6724-135 (2013)

KAUTXU BIRZIKLATUAREN KARAKTERIZAZIOA

I. Uriarte¹, T. Guraya², I. Garitaonandia³

¹*Ingeniaritza Mekanikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Bilboko Industria Ingeniaritza Teknikoko Unibertsitate Eskola, Rafael Moreno "Pitxitxi" pasealekua 3, 48013 Bilbo.*

²*Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Bilboko Industria Ingeniaritza Teknikoko Unibertsitate Eskola, Rafael Moreno "Pitxitxi" pasealekua 3, 48013 Bilbo.*

³*Ingeniaritza Mekanikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Bilboko Meatzeen eta Herri Lanen Ingeniaritza Teknikoko Unibertsitate Eskola, Rafael Moreno "Pitxitxi" pasealekua 2, 48013 Bilbo.*

irantzu.uriarte@ehu.es, www.ehu.es

Kautxu birziklatuan oinarrituriko materiala garatu da errepideetako errailetan estaldura babesgarrizat erabilia izateko, motoristen segurtasuna kolpeen aurrean hobetzeko asmoz. Material hau erabilitako pneumatikoetatik eratorritako kautxuan oinarrituta dago, estrusioaren bitartez dentsitate baxuko polietilenoa itsasgarrizat erabiliz. Birziklaturiko materialaren dentsitate desberdinetarako konpresiozko saiakuntzak egin dira, deformazio abiadura handien pean ezaugarri mekanikoak guztiz defintzeko helburuarekin ($0.057-57 \text{ s}^{-1}$ tartean), eta eredu osagarri bat erabili da portaera hau karakterizatzeko. Ereduaren parametroak lortu dira, eta auresandako emaitzek korrespondentzia ona erakutsi dute emaitza esperimentalekin alderatuz.

SIMULAZIOA ETA MODELIZAZIOA

POSITROI-EZAUGARRIEN KALKULUA HAINBAT METALEN HUTSUNE-MULTZOETAN

J. M. Campillo-Robles^{1,a}, F. Plazaola^{2,b}, N. de Diego^{3,c}

¹*Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Saila, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, 20500 Arrasate, Euskal Herria.*

²*Elektrizitatea eta Elektronika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU, 48080 Bilbao.*

³*Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.*

^ajmcampillo@mondragon.edu, ^bfernando@we.lc.ehu.es, ^cnievesd@fis.ucm.es

Gako-hitzak: Positroi-bizidena, lotura-energia, akats kristalinoak, LDA, GGA.

Laburpena. Hainbat metalen akats kristalinoetan positroiaren bizidena eta lotura-energia kalkulatu ditugu ondo finkatutako *ab-initio* metodoak erabiliz. Egitura kubiko eta hexagonaleko hainbat metal aztertu dugu, Pd, Pt, Fe, Zn, Mg eta Zr alegia. Analizatutako akatsak bi motatakoak izan dira: bolumen- eta plano-akatsak. Kalkuluetan gainezarmen atomikoaren metodoa erabili dugu BN eta GGAREN hurbilketekin. Gainera, Zn eta Zr-ren kasuan posizio atomikoak erlaxatu ditugu positroi-ezaugarrien gaineko eragina aztertzeko.

Sarrera

Ezaguna denez, metal guztiek akatsak dituzte¹. Akatsak mota askotakoak izan daitezke. Batzuk egitura kristalografikoari datxezkion eskala atomikoko akatsak dira; eta beste batzuk, berriz, askoz handiagoak dira. Akats kristalinoek eragin handia dute egiturarekiko sentikorrek diren ezaugarri fisikoetan², esaterako, difusio atomikoan, ezaugarri mekaniko eta plastikoetan,... Akatsekiko menpekotasunik ez duten ezaugarri gutxi daude, adibidez, urtze-puntua eta modulu elastikoa. Hori dela eta, oso garrantzitsua da interes teknologikodun materialen garapenerako akats kristalinoen sorrera eta dinamika aztertzea.

Gauzak horrela, positroiak erabiltzen dituzten neurketa-teknikak oso egokiak dira akats kristalinoen azterketarako³. Alde batetik, teknika ez-suntsitzaileak dira, eta bestetik, oso sentikorrek dira. Adibidez, metaletan 10^7 atomoen artean hutsune bat detektatzeko sentikortasuna daukate.

Neurketa esperimentalen emaitzak egiaztatzeko, beharrezkoa da aurretik ikerketa teorikoa egitea. Lan honetan, simulazioak burutu ditugu hainbat metalen positroi-ezaugarriak ezagutzeko. Kalkuluetan aztertutako metalak hauek izan dira: Pd, Pt, Fe, Zn, Mg eta Zr.

Kalkulu-metodoa

Aipatutako metalen akats kristalinoetan positroi-bizidena eta lotura-energia kalkulatu ditugu. Horretarako, Puska eta Nieminen-en gainezarmen atomikoaren metodoaz baliatu gara⁴. Metodo oso sinplea eta ez-autobateragarria izanagatik ere, emaitza egokiak ematen ditu konputazio-esfortsu txikiarekin. Hori dela eta, akatsak dituzten egiturak aztertzeko egokia da, eta sarritan erabiltzen da.

Bestaldetik, positroiaren eta elektroien arteko elkarrekintzen efektuak korrelazio-energian eta gehikuntza-faktorean azaltzen dira, eta horiek simulatzeko bi eskema erabili ditugu:

- Dentsitate Lokalaren Hurbilketa (ingelesez *Local Density Approximation*, LDA)

LDAren baitan Boroński eta Nieminen-ek garaturiko adierazpenak erabili ditugu⁵. Eskema honekin lorturiko emaitzak BN laburdurarekin izendatu ditugu.

- Gradiente Orokortuaren Hurbilketa (ingelesez *Generalized Gradient Approximation*, GGA)

GGAREN baitan Barbiellini-k eta bestek garaturiko adierazpenak erabili ditugu⁶. Eskema honetako emaitzek GGA izendapena daramate.

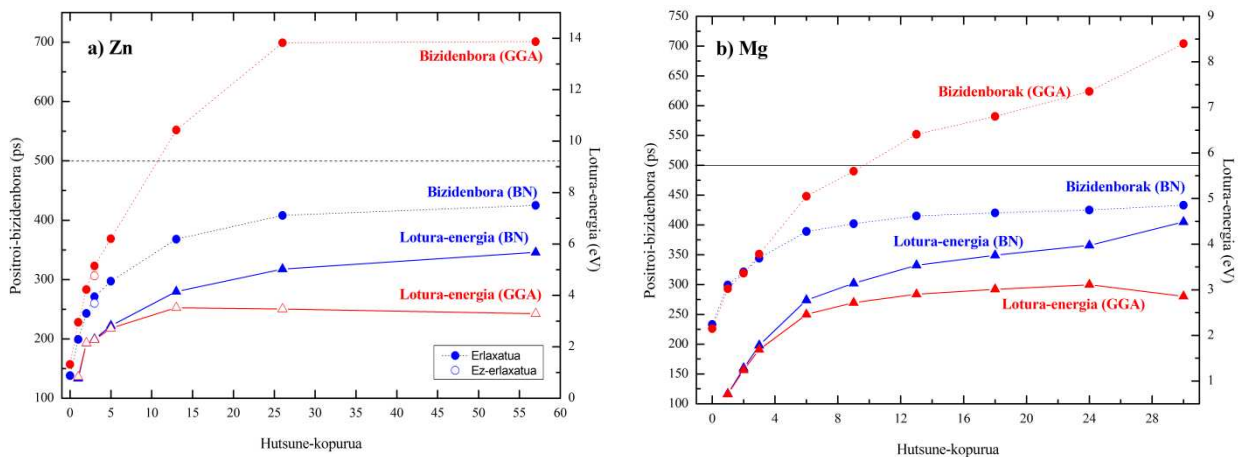
Simulazioetan supergelaxkaren metodoa erabili dugu. Hau da, supergelaxkaren tamaina handitu dugu akats bakoitzean positroi-bizidenboraren aletasuna lortu arte (ikus 1. Taula). Supergelaxketan positroiaren uhin-funtzioa iteratiboki kalkulatu dugu espazio errealeko sare kubiko batean. Sare horren puntu-dentsitatea finkatzeko, oinarrizko gelaxkaren sare-parametroan 16 puntu hartu ditugu. Horrela, puntuen arteko distantzia 0,179-0,325 Å tartean dago elementuen arabera, hau da, unitate-atomikoko 3,0-1,6 puntu daude. Dena den, hainbat elementutan puntu-dentsitatea handitu dugu, konbergentzia lortuta dagoela ziurtatzeko. Erabilitako kalkulu-metodoaren inguruko informazio gehiago bibliografian aurkitu daiteke⁷⁻⁹.

1. Taula. Simulazioetan erabilitako datu esanguratsuenak.

	Egitura	Sare-parametroa (Å)	c/a	Akats mota	Hutsune-kopuru maximoa	Atomo-kopuru maximoa supergelaxkan
Fe	BCC	2,87		bolumen	51	676
Pd	FCC	3,89		bolumen	43	858
Pt	FCC	3,92		bolumen	43	858
Zn	Hex	2,66	1,86	bolumen	57	1.600
Mg	Hex	3,21	1,62	bolumen	30	1.024
Mg	Hex	3,21	1,62	plano	27	1.024
Zr	Hex	3,23	1,59	plano	19	670

Ikerketa honetan akats mota bi aztertu ditugu: bolumen- eta plano-akatsak. Bolumen-akatsak sortzeko kendu diren atomoak, hutsuneak alegia, egitura ia esferikoetan antolatuta daude. Plano-akatsetan, berriz, hutsuneak plano berean daude, eta disko itxura hartzen dute.

Akats bolumetrikoak

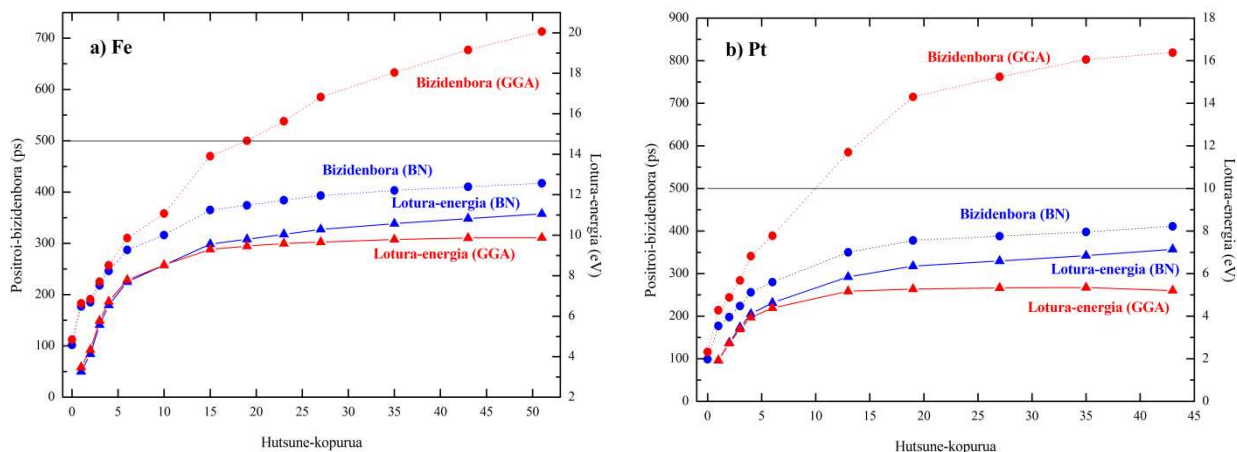


1. Irudia. Positroi-ezaugarriak metal hexagonalen bolumen-akatsetan: a) Zn (erlaxatua) eta b) Mg (ez-erlaxatua).

Lehenengo eta behin, egitura hexagonaleko bi elementuen bolumen-akatsak aztertu ditugu. Zn-en kasuan, positroi-ezaugarriak kalkulatu aurretik posizio atomikoak erlaxatu ditugu⁸. Nolanahi ere, soilik 3 hutsuneko kasuan ageri da erlaxatze atomiko esanguratsua, bertan 1. auzo-atomoez kanporanzko % 9,7ko erlaxatzea baitaukatete. Jakina, efektu hau positroi-bizidenboren balioetan nabari da (ikus 1. Irudia a)). Hau ikusita, Mg-ren bolumen-akatsak ez erlaxatzea erabaki dugu (ikus 1. Irudia b)).

1. Irudian ikusten denez, akatsaren hutsune-kopurua gehiagotzean positroi-bizidenbora eta lotura-energia handitzen dira. Positroiaren lekutzea akatsean areagotzen dela adierazten du honek. Hori bai, positroiaren bi ezaugarri hauek asetasunera ailegaten dira hutsune-kopuru batetik aurrera. Kalkulu-metodoei dagokionez, bi elementuetan GGaren positroi-bizidenborak 500 ps-ko muga gainditzen du, fisikoki zentzurik ez duten balioak lortuz. Aurretik GGaren hurbilketak elektroidentitate txikitako sistemetan hutsu egiten duela frogatu da⁹, eta kalkulu hauetan hori bera egiaztatu dugu berriro ere. BNren bizidenborekin hori ez da gertatzen.

Elektroiz irradiaturiko Zn-en positroi-bizidenboraren neurketa esperimentalak burutu dira¹⁰. Emaiza esperimental horiek lan honetako kalkulu teorikoekin erkatzean, ondorio argi batera ailegatu gara. Elektroiz irradiaturiko Zn-en ez dago bolumen-akatsik.



2. Irudia. Metal kubiko ez-erlaxatuen bolumen-akatsetako positroi-ezaugarriak.

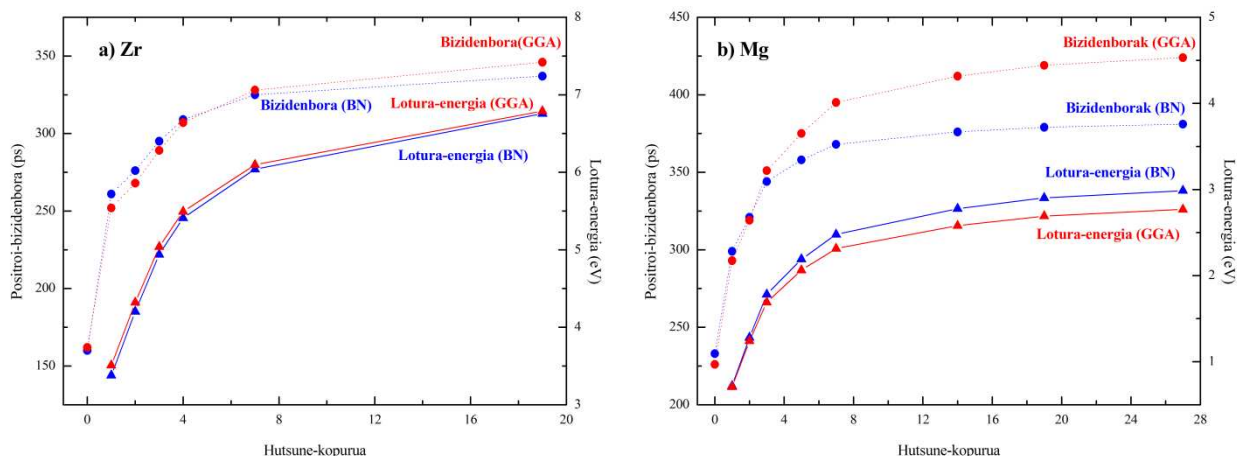
Hainbat metal kubikoen bolumen-akatsetan ere kalkulatu ditugu positroi-ezaugarriak, Fe-n, Pt-n eta Pd-n alegia. Fe eta Pd-ren emaitzak 2. Irudian adierazi ditugu. Bertan ageri den jokaera aurretik aztertutako metal hexagonaletakoaren berdina da. Pd-ren emaitzak ez dira 2. Irudian adierazten. Pt-ren egitura elektronikoa eta kristalino berdina dauka Pd-k, eta horregatik, emaitzak berdintsuak dira.

BCCeko metal bakarrean, Fe-an alegia, GGaren bizidenborak 20 hutsuneko akatsa behar du 500 ps-ko muga gainditzeko. FCCeko metaletan eta metal hexagonaletan, berriz, 10 hutsune behar dira. Izan ere, FCC egiturak eta egitura hexagonalak paketatze-ratio antzekoa daukate, 0,74, eta gorputzean zentratutako egitura kubikoan, berriz, 0,68. Hau da, BCCeko egitura ez da hain trinkoa eta zailagoa izaten da bertan positroia lekutzea.

Plano-akatsak

Ikerketarekin amaitzeko, bi metal hexagonalen plano-akatsak aztertu ditugu (ikus 3. Irudia). Zr-ko plano akatsean posizio atomikoak erlaxatu ditugu positroi-ezaugarriak kalkulatu aurretik. Hala ere, erlaxatze atomikoak ez ditu sortzen aldaketa nabarmenik emaitzetan. Horren ondorioz, Mg-ren akatsetan ez dugu erlaxatze atomikorik gauzatu.

Akats mota honetan ere, akatsaren tamaina handitzean positroi-bizidenbora luzatzen da, lotura-energia handituz. Hori bai, plano-akatsetan, bolumen-akatsetan ez bezala, GGaren positroi-bizidenborak ez du 500 ps-ko muga gainditzen, eta asetasunezko balio batera jotzen du. Azken finean, plano-akatsetan dentsitate elektronikoa ez da horrenbeste txikitzen, inguruko atomoen hurbiltasunagatik.



3. Irudia. Metal hexagonalen plano-akatsak positroi-ezaugarriak: a) Zr (erlaxatua) eta b) Mg (ez-erlaxatua).

Ondorioak

Ikerketa-lan honetatik honako ondorioak lortu ditugu:

- 1.- Aztertutako metaletan akatsen erlaxatze atomikoak ez du aldaketa nabarmenik sortzen positroiaren deuseztapen-ezaugarrietan.
- 2.- GGAREN hurbilketa ez da egokia dentsitate elektroniko txikiko sistemak deskribatzeko. Hori dela eta, hutsune-multzoko handietan dentsitate elektronikoa asko txikitzen denez GGAK fisikoki zentzurik ez duten emaitzak ematen ditu.
- 3.- Plano-akatsetan GGAK ez du hutsik egiten, dentsitate elektronikoa ez delako horrenbeste txikitzen.
- 4.- Emaitza teoriko hauek neurketa esperimentalekin alderatzean, elektroiz irradiaturiko Zn-en hiru dimentsioko hutsune-multzorik ez dagoela ondorioztatzen dugu.

Erreferentziak

1. Kovács I., El Sayed H., Journal of Materials Science vol. 11, issue 3: 529-559, 1976.
2. Grimvall G., Thermophysical properties of materials, Elsevier 1999.
3. Dupasquier A., Mills A. P. jr., editors. Positron spectroscopy of solids. IOS Press, Amsterdam, 1995.
4. Puska M. J., Nieminen R. M., J. Phys. F: Met. Phys. **13**: 333-346, 1983.
5. Boroński E., Nieminen R. M., Phys. Rev. B **34**: 3820-3831, 1986.
6. Barbiellini B., Puska M. J., Torsti T., Nieminen R. M., Phys. Rev. B **51**: 7341-7345, 1995.
7. Campillo-Robles J. M., Akatsen karakterizazioa positroien kalkulu teorikoak erabiliz. Tesia, EHU, 2011.
8. Campillo J. M., Plazaola F., de Diego N., J. Phys.: Condens. Matter **12**: 9715-9723, 2000.
9. Campillo Robles J. M., Ogando E., Plazaola F., J. Phys.: Condens. Matter **19**: 176222-176242, 2007.
10. Hidalgo C., de Diego N., Moser P., Appl. Phys. A **40**: 25-28, 1986.

MONTE KARLO SIMULAZIOAK, KAUTXU ERREFORTZUEN 3D-KO MODELIZAZIOAKO

M. Iturrondobeitia¹, A. Okariz¹, T. Guraya¹, F. Garrido², J.M. Eguzkitza¹, I. Lecubarri¹, P. Jimbert¹, J. Ibarretxe^{2,a}

¹*Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Rafael Moreno Pitxitxi pasealekua 3, IITUE, 48013 Bilbo*

²*Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Rafael Moreno Pitxitxi pasealekua 2, MHLITUE, 48013 Bilbo*

^ajulen.ibarretxe@ehu.es, www.emerg.es

Gako-hitzak: Monte Karlo simulazioak, 3D-ko modelizazioa, kedarra, mikroegitura.

Laburpena. Material konposatuen propietate mekaniko, elektriko eta kimikoak egituraren morfologiaren menpekoak direnean, haiek ulertzeko, ezinbestekoa gerta daiteke materialaren mikroegitura hiru dimentsiotan (3D) karakterizatzea. Materialen egituraren morfologia 3D-tan aztertzeke, transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TME) burutu daitekeen tomografia elektronikoa (TE) tresna eraginkorra da. Aztertutako egituraren informazio kualitatiboaz gainera, TE teknika erabiliz datu kuantitatiboak ere lor daitezke, aztergai diren objektuen bolumena edota gainazal-azalera, esaterako.

Sarritan, premiazkoa izaten da egituraren barrualdeko morfologiaren ulermen zehatzagoa, eta gerta liteke informazio hori TE teknika bidez lortu ezin izana. Kasu horren adibide argia kautxuaren barruan nahastutako kedar (karbono beltz) partikulena da. Kedar partikulen oinarritzko egitura esferikoa da, eta partikula horiek beren artean kimikoki lotzen dira morfologia ezberdineko agregatuak sortzeko, ondoren kautxuzko matrizearekin nahastuko direnak, hain zuzen. Beraz, kedar agregatuen ezaugarri morfologikoak, beste zenbait faktorearen artean noski, materialaren bukaerako propietateen erantzule dira. Horrela, TE bidez lor ezin daitezkeen, kedar agregatuan zehar oinarritzko partikula esferiko bakoitzaren tamaina, posizioa eta haien arteko gainezarpen maila zehaztuz, elementu finituen bidezko kalkuluak eta materialen eredu iragartzaileak garatzeko informazio baliogarria lortzen da. Hortaz, kedar agregatuen oinarri diren esferen posizioa eta tamaina inplementatuta dituen 3D-ko eredu errealek sortzen dira, TE-tik lortutako informazioa osatuz.

Lan honetan, aurretiaz argitaratutako metodoen alternatiba gisa, Monte Karlo simulazioetan oinarritutako kedar agregatuen 3D-ko ereduak sortzeko metodologia aurkezten da. Metodologia garatu ahal izateko, asmatutako kedar agregatu zein errealek erabili dira, lehenak prozedura egoki bat lortzeko eta bigarrenak berriz, ET ereduaren metodoaren erabilpena balioztatzeko. Horrez gainera, agregatu batentzat proposatzen dugun 3D-ko metodologia, zenbait agregatuk hartzen duten bolumen handiagoetara ere zabaldu da. 3D-ko ereduaren eskala zabaltzearen helburu nagusia makro-mailan materialaren propietateekin zuzenean erlazionatutako emaitzak lortzea da.

Sarrera

Gaur egun polimeroak indartzeko industrian maneiatzen diren errefortzuen artean kedarra erabilienetarikoa bat da. Kedarra batez ere karbonoz eratutako partikula esferikoz osotuta dago. Partikula hauek kimikoki lotzen dira kedar itxura ezberdinetako agregatuak sortuz. Errefortzuaren itxurak bere eraginkortasuna determinatzen du, eta ondorioz baita konpositearen propietate mekanikoak ere^{1,2}. Beraz, errefortzuaren karakterizazio zuzena ezinbestekoa da bere mikroegituraren eta indartze efektuaren arteko erlazioa bilatu ahal izateko³.

Lan honen helburua errefortzu modura erabilitako kedarraren morfologiaren azterketa sakona da. Karakterizazio hori zehazten duen ASTM norma bat³ existitzen den arren, bertan azaldutako metodologiak bi dimentsiotako (2D) informazioa soilik (transmisiozko mikroskopia elektronikoko

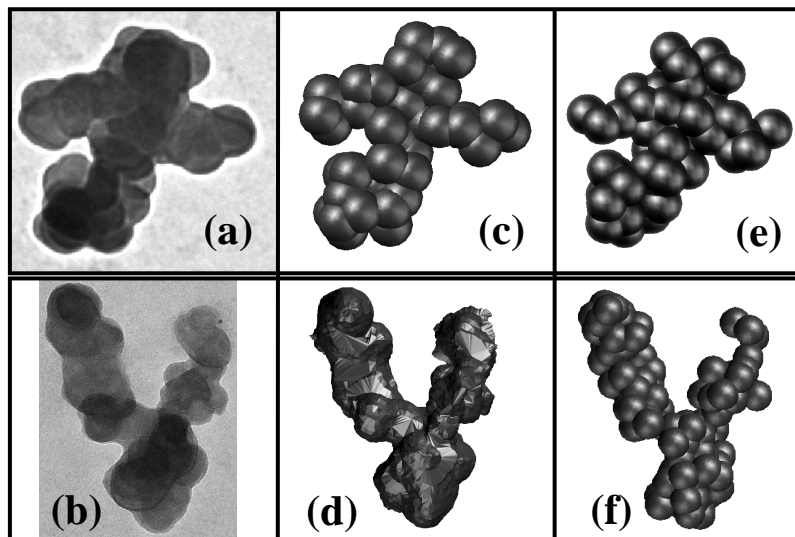
— TME — irudietan oinarrituta) erabiltzen du, emaitzen esangura murriztuz. Analisi hori hiru dimentsiotara (3D) zabaltzeko asmoz, azken urteotan 3D-ko karakterizazio eta analisia egiteko ahaleginen bat argitaratu da⁴. Gaur egungo teknika esperimentalen artean 3D-ko karakterizazio zehatza nano mailan egiteko egokienetarikoa bat tomografia elektronikoa (TE) da. Honen erakusle, Kohjiya eta bere lankideek errefortzu ezberdinen morfologiaren (matrize elastomerikoan) TE bidez, 3D-ko analisiaren argitaralpenak^{5,6,7} dira.

TE-tik lor daitekeen informazioa osotzeko, hemen Monte Karlo simulazioak erabiliz kedar agregatuen 3D-ko modelo zehatzak (agregatua osotzen duten esferen kokapen eta erradioa ezagunak dituztenak) kalkulatzeko metodologia bat proposatzen dugu. Simulazioak agregatuen gainazala erabiltzen du abiapuntutzat, emaitza modura modeloaren parametro morfologiko garrantzitsu asko emateko gero: Esfera kopurua, esferen kokapena agregatuaren barnean, modeloaren bolumena eta bere gainazalaren azalera. Lan honen helburuak Monte Karlo simulazioak konposite elastomerikoen 3D-ko mikroegitura era eraginkor batean lortzeko baliagarriak direla frogatzea eta horretarako metodologia bat garatzea dira.

Modeliziorako metodologia

Modelizazio metodologia 3D-ko gainazal bat (kedar agregatuari dagokiona) esferekin betetzean datza. Horretarako, ondoren azalduko diren hiru pausu ezberdinak jarraitzen dira.

3D-ko objektuak sortzea. Proposatutako metodologiak hasierako datu modura agregatu baten gainazala behar du. Gainazal horiek bi modutan lortzen dira; alde batetik gainazal errealak TE-tik zuzenean lortzen dira eta bestalde, asmatutako gainazalak, 2D-tako TME-ko irudietan oinarrituz esferak elkartzuz sortzen dira. 1. Irudian hemen erabiliko diren bi objektuak aurkezten dira. Irudiaren ezkerreko zutabeetan, Ir. 1a eta b agregatu biren TME-ko irudiak erakusten dira. , 1c Irudian, 1a irudia oinarritzat hartuta asmatutako agregatua ikus daiteke eta 1d irudian berriz, 1b Irudiari dagokion TE-tik lortutako gainazala. Lan honetan aurkezten den metodologia jarraituz lortzen diren modeloak 1e (1c-ri dagokiona) eta 1f Irudietan (1d-ri dagokiona) erakusten dira



1. Irudia. 2D-ko TME-ko irudiak — (a) eta (b) —; dagozkien gainazalak — (c) agregatua asmatuz sortutakoa eta (d) tomografiat lortutakoa —; eta hemen proposatutako Monte Karlo simulazioetan oinarritutako metodologia erabiliz sortutako modeloak (e eta f).

3D-ko objektuen ebaketa. Hurrengo pausuan gainazalaren ebakidura paraleloak (aukeratutako ardatz batekiko elkarzut) kalkulatu dira, gainazalaren plano horien gaineko perimetroa lortuz. 2a Irudiak tomografiat lortutako gainazalaren ebaketak erakusten ditu.

Monte Karlo metodoaren bidezko betetzea. Azkenik, ebakiduretan kalkulatuako perimetroek definitzen duten bolumena esferekin betetzen da. Betetze horretan esfera bakoitzaren posizioa

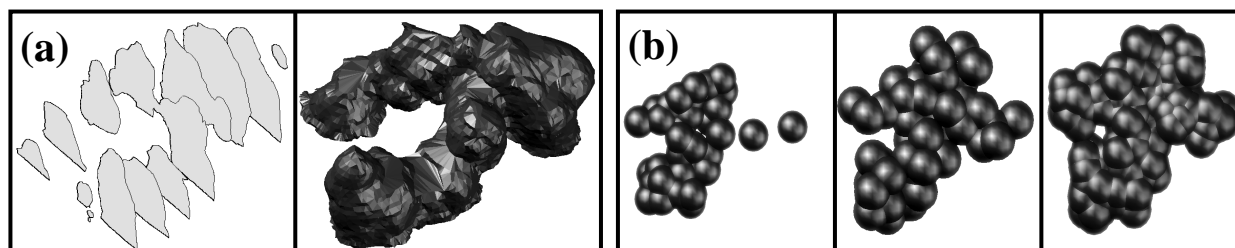
zorizkoa da, ezarritako arau batzuk errespetatuz. Algoritmo hau Jinnai eta bere lankideek proposatutakoan⁸ oinarrituta dago, baina Jinnairen metodologian objektuaren adierazpen laua (2D-koa) erabiltzen zuten eta hemen ordea 3D-koa da objektuaren ebakidura multzo bat erabiliz.

Objektua geruzaka betetzen da, alde batetik hasi eta banan-banan plano guztiak bete arte beste alderaino helduz. Lehenengo planoan kalkulaturako perimetroa planotik zorizko X, Y, Z posizioetan jarritako esferekin betetzen da. Esferen zentroa planotik gehienez R (esferen erradioa) distantziara egon daiteke. Esfera berri bat jartzen den bakoitzean baldintza bi bete behar dira; lehenik, esfera horren eta ondokoen arteko gainezartzeak ezin du simulazio horretarako definitutako gehienezko gainezarpena gainditu, eta bestetik esferaren zati bat perimetrotik kanpo balego, azaleratze hori simulazio horretarako definitutako gehienezko azaleratzea baino txikiagoa izan behar da. Baldintza biak betetzen badira esfera berria onartu egiten da, eta bestela baldintza biak beteko dituen posizio berri bat bilatzen da. Plano baten esfera gehiago onartzen ez denean hurrengo plano bat betetzeari ekiten zaio, horrela plano guztiak bete arte. Metodo honetan simulazio bakoitzeko zenbait parametro definitu behar dira: Esferaren erradioa, ebaketen orientazioa, ebaketen arteko distantzia, plano bat beteta dagoela erabakitzeke onartu gabeko esferen kokapen kopurua, esferen arteko gehienezko gainezarpena eta esferen perimetroarekiko azaleratzea.

Emaitzak

1e. eta 1f. Irudietan ikusten den modura, hemen proposatutako Monte Karlo metodoetan oinarritutako simulazio metodologia gai da jatorrizko objektuen antza handia daukaten modeloak sortzeko. Lan honetan objektu birekin lortutako emaitzak bakarrik azaltzen badira ere, beste itxura batzuk dauzkaten objektu ezberdinekin ere lortutako emaitzak berdintsuak izan dira.

Hala ere, 1. Irudiko modeloak beste emaitza askoren artean aukeratutakoak dira, eta kasu askotan beste emaitzen itxura jatorrizko objektuarekin nabarmen aldentzen da. Izan ere, simulaziorako definitutako parametroen arabera, lortutako emaitza asko alda daiteke, 2b. Irudiak adierazten duen modura. Irudi horretan agregatu batentzat lortutako hiru modelo ezberdin erakusten dira, eta irudietatik ondoriozta daiteke gainezarpena eta azaleratzea txikitzen direnean — ezkerreko modeloa — sortzen den modeloa osotu barik gelditzen dela, eta gainezarpena eta azaleratzea handitzen direnean — eskumako modeloa — lortzen den modeloak bolumen handiegia eta esfera gehiegi dauzkala.



2. Irudia. (a) Gainazal bat eta dagozkion ebaketak. (b) Asmatutako agregatutik abiatuta simulazio parametro ezberdinak (esferen arteko gainezartzea, eta kanpoaldeko azaleratzea) erabiliz lortutako hiru modelo ezberdin. Ezkerreko modeloa gainezartzea % 55-ekoa eta azaleratzea % 15-ekoa dira, erdiko modeloa % 55 eta % 25, eta eskumako modeloa % 70 eta % 35, hurrenez hurren.

2. Taulan hemen aurkeztutako agregatu bientzat egindako bederatzina simulazioetako baldintzak (esferen arteko gainezarpena eta perimetroetatik azaleratzea) eta emaitzak (bolumen, gainazalen azalera eta esfera kopurua) erakusten dira. Emaitzei begira argi ikusten da lehenago adierazitakoa; simulaziorako aukeratuta parametroak aldatuz, lortzen den modeloen itxura asko aldatzen da.

Horrez gain, behin-behineko emaitza hauek aztertuz, agregatu bientzat egindako simulazioetan emaitzarik onenak (esfera kopurua, bolumena eta azalera jatorrizko agregatuarekin konparatuz) 7. eta 8. simulazioetan lortzen direla eman lezake, hau da, simulazioetarako baldintza jakin

batzuetarako. Honela, emaitza horiek beste agregatu batzuentzat ere errepikatzen badira posible izango da simulazio baldintza optimo batzuk definitzea eta agregatu berrien kasuan zuzenean parametro horiek erabiltzea simulazioetarako. Bestalde, agregatuaren arabera simulazio parametro optimoak ezberdinak badira, optimizazio prozesua objektibo/automatiko bihurtzeko estrategia garatzea eskatuko du modelizazio metodologia honek, pertsonak gaineratutako/eragindako subjektibotasuna (parametroak aukeratzeko orduan) ekiditeko.

2. Taula. Simulazioetarako erabilitako parametroen balioak (lehen bi zutabeak), eta simulazioen emaitzak (azken hiru zutabeak).

Gainez. [%]	Azalera. [%]	Objektua / simulazio zenbakia	Asmatutakoa			Tomografiaz lortua		
			Jatorrizko agregatua	Esfera Kopur.	Bolum. [Pixel ³]	Azalera [Pixel ²]	Esfera Kopurua	Bolum. [Pixel ³]
			47	116	219	Ezezaguna	429	513
70	15	1	128	155	231	637	517	553
70	25	2	160	180	247	725	566	583
70	35	3	195	207	268	819	614	604
63	15	4	65	130	225	328	462	550
63	25	5	82	155	244	374	506	569
63	35	6	102	183	266	426	555	599
55	15	7	39	101	192	187	393	531
55	25	8	52	130	223	221	454	578
55	35	9	63	244	150	244	491	605

Ondorioak

Lan honetan kedar agregatuen 3D-ko modeloak lortzeko Monte Karlo simulazioen bidezko metodologia bat aurkeztu da. Behin-behineko emaitzek erakusten duten legez, proposatutako metodoa jatorrizko objektuarekin antzekotasun handia mantentzen duten modeloak sortzeko gai da. Sortutako modelo horiek aurretik ezaguna diren agregatuaren ezaugarriak mantentzeaz gain (itxura, bolumena eta gainazalaren azalera), konpositearen propietate mekanikoak aztertu eta ulertzeko interesgarriak diren objektuaren beste ezaugarri batzuk (esferen kokapena, euren arteko gainezarpena) ezagutarazten dituzte.

Hala ere, emaitzek argi erakusten dute simulazio parametroen arabera sortutako modeloak oso ezberdinak izan daitezkeela, eta beraz parametro horien optimizazio bat ezinbestekoa izango da metodo hau aplikatzerakoan emaitza fidagarriak lortzeko.

Erreferentziak

1. Kohls, D.J. & Beaucage, G., *Current Opinion in Solid State and Material Sciences*, 2002, 6, 183-194.
2. Fukahori, Y.: *Rubber Chemical Technology*, 2003, 76 548-566.
3. ASTM D3849 – 07: Standard Test Method for Carbon Black-Morphological Characterization of Carbon Black Using Electron Microscopy.
4. Gruber, T., Zerda, T. & Gerpacher, M., *Rubber Chemical Technology*, 1994, 67, 280-287.
5. Kohjiya, S., Katoh, A., Shimanuki, Hasewaga, T., J & Ikeda, Y., *Polymer*, 2005, 46, 4440-4446.
6. Kohjiya, S., Katoh, S., Suda, T., Shimanuki, J. & Ikeda, Y., *Polymer*, 2006, 47, 3298-3301.
7. Kohjiya, S., Katoh, A. & Ikeda, Y., *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 979-997.
8. Jinnai, H., Shinbori, Y., Kitaoka, T., Akutagawa, K, Mashita, N & Nishi, T., *Macromolecules*, 2007, 40, 6758-6764.

KIMIKA KUANTIKOAREN ERABILERA MATERIALEN ZIENTZIAN: POLIMERIZAZIO-ERREAKZIOETATIK TRANTSIZIO-METALEN AGREGATUETARA

A. Pascual^{1,a}, A. Veloso^{1,b}, H. Sardon^{1,c}, J. M. Ugalde^{2,d}, I. Infante^{2,e}, D.
Mecerreyes^{1,3,f}, F. Ruipérez^{1,g}

¹*POLYMAT, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Etorbidea 72, 20018 Donostia.*

²*Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU and Donostia International Physics Center (DIPC), P. K. 1072, 20018 Donostia.*

³*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao*

^aana.pascualg@ehu.es, ^bantonio_veloso001@ehu.es, ^charitz.sardon@ehu.es, ^djesus.ugalde@ehu.es, ^eiinfant76@gmail.com, ^fdavid.mecerreyes@ehu.es, ^gfernando.ruiperez@polymat.eu

Gako-hitzak: kimika kuantikoa, polimerizazioa, organokatalisia, trantsizio-metalak.

Laburpena. Honako lan honetan, kimika kuantikoko *ab initio* metodoetan oinarritutako bi ikerlan aurkezten dira, kimika kuantikoak materialen zientzietan izan dezakeen potentziala nabarmentzen dutenak. Alde batetik, laktona makrozikliko baten katalizatutako eraztun-irekitze polimerizazio (ROP, ring-opening polymerization) erreakzioaren mekanismoa aztertzen da. Horrek, hobekien egokitzen den katalizatzailearen zentzuzko diseinua egiteko aukera emango digu. Beste alde batetik, bigarren aplikazio gisa, kromoaren taldeko trantsizio-metal dimeroen egitura elektronikoa eta lotura ikertzen da. Metal dimeroen erabilerak, interpretazioa korapilatuko luketen ligandoen presentziarik gabeko propietate molekularren ikerketa sakona egiteko aukera ematen du eta esfortzu konputazionala arintzen du.

Sarrera

Handituz doan simulazioaren botereak teorialarien garrantzia azpimarratu du, material polimeriko berrien sintesi, prozesatze eta diseinu molekularren gidari gisa. Hori dela eta, materiaren egitura elektronikoa aurreikusteko tresna berriak garatzeko ikerketa, materia kondentsatuan adituak diren fisikarietatik laborategira bideratutako kimikari organikoetara elkartzen dituen zientziaren eremu bizi-bizia da. Ikerketa esperimantalaz gain, ikerketa teorikoek ere izugarritzko garrantzia dute, ez bakarrik gure ulermena zabaltzeko duten gaitasunagatik, baita bere botere iragarleagatik ere, azterlan esperimentalarentzat osagarri erabilgarria bihurtuz. Honako lan honetan, kimika kuantikoko *ab initio* metodoetan oinarritutako bi ikerlan aurkezten dira, kuantikak materialen zientzietan izan dezakeen potentziala nabarmentzen dutenak. Alde batetik, ester zikliko baten organokatalizatutako eraztun-irektize polimerizazio (ROP) erreakzioaren mekanismoa aztertzen da eta bestetik, kromoaren taldeko trantsizio-metal dimeroen egitura elektronikoa eta lotura ikertzen dira.

Polimeroen sintesian eginiko azken esfortzuak, metaletan oinarritutako katalisia ordezkatu dezaketen organokatalizatzaile berrien diseinuan fokalizatu dira. Karbeno, tiourea eta guanidina (TBD adibidez) bezalako molekula organiko txikiek hainbat polimerizazio gidatzeko gaitasuna ageri dute, selektibitate ona, tasa erlatiboki altua eta talde funtzionalakiko tolerantzia bikaina ahalbidetuz. Ester zikliko eta karbonatoen organokatalizatutako eraztun-irekitze polimerizazio ondo definitutako polimeroak sintetizatuzko erabiler anitzeko estrategia dela frogatu da.^{1,2} (Poliester alifatikoak polimero mota garrantzitsu bat dira, beraien propietateak nabarmen eta degradazio errazari esker aplikazio ugari dutenak, oihal eta paketatzetik, mikroelektronika eta botika askapenera). Honako lan honen lehenengo zatia, lurrin industrian musketa usai gisa gehien

erabiltzen den makrolaktona baten, hain zuzen, etileno brasilato baten ROP erreakzionaren mekanismoa aztertzeraz zuzenduta dago.

Trantsizio-metal txikien agregatuen inguruko jakin-mina izugarri hazi da azken urteotan, katalisia, optika, biomedikuntza eta ingurunea bezalako eremu ezberdinetan izan dezaketean aplikazio sorta zabala dela eta.^{3,4} Horretaz gain, trantsizio-metal agregatuak material makromolekular eta nanomaterialen arteko zubi izan daitezke, espermentalki eskuragarri eta aldi berean, eredu teoriko zehatzen bidez maneiagarri direnez gero. Nanoagregatu hauetan, mota ezberdinetako metalak ageri dira, agregatu homonuklearrak edo estruktura heteroatomikoak sortuz eta horietan, propietate elektroniko, estruktural, kimiko edo katalitiko interesgarriak sorrarazi daitezke. Metal agregatu txikien lotura kimikoaren ikerketa funtsezkoa da, benetako taimainadun nanomaterialen portaera ulertu eta aurreikusi ahal izateko. VI-garren taldeko dimero homonuklearrak espermentalki eta teorikoki ondo karakterizatu diren arren (Cr_2 , Mo_2 and W_2),⁵⁻¹¹ talde bereko dimero heteronuklarren ikerketa oso eskasa da. Lan honetan¹² CrMo, CrW eta MoW dimeroen propietate elektronikoak hobeto ulertzeko aukera ematen duen *ab initio* azterketa teorikoa burutzen da, etorkizuneko ikerkuntza esperimentalarentzat erabilgarri izan daitezken datuak eskeiniko dizkigunak.

Kalkuluen xehetasunak

Lan honetan, DFT kalkulu guztiak Gaussian 09¹³ programaren bidez egin dira, meta-GGA trukatzeko korrelazio funtzional hibridoa den M06-2X¹⁴ erabiliz. Egituren optimizazioak gas fasean eta 6-31+G(d) baseaz¹⁵ baliatuz gauzatu eta frekuentzia bibrazional harmonikoak maila teoriko berdinean lortu dira, gradienteen diferentziazio analitikoaren bitartez, egiturak minimoak edo trantsizio egoerak diren zehaztu ahal izateko. Ondoren, frekuentzia horiek zero-puntuko energia bibrazionala (ZPVE) ebaluatzeko eta entalpia eta Gibbs-en energia askeari korrekzio termikoak egiteko, $T = 298\text{K}$ -tara eta osziladore harmonikoaren hurbilketa bidez, erabili dira. Azkenik, energia elektronikoa bere kalkulatu egin da 6-311++G(d,p) basearekin¹⁶ single-point kalkuluak burutuz. Trantsizio-metal dimeroen ikerketan spin-free kalkuluak erabili dira, bigarren-mailako Douglas-Kroll-Hess-en Hamiltondarrak^{17,18} eta atomo guztientzat \square -laukoitz kalitatezko ANO-RCC¹⁹ baseen bidez egin direnak. Uhin funtzioa CASSCF/CASPT2 kalkuluen²⁰⁻²⁴ bitartez lortua izan da, non espazio aktiboa 12 elektroi *nd* eta $(n+1)s$ motatako orbital atomikoen bidez osatutako 12 orbital molekularren antolaketaren bidez definitua dagoen. Spin-orbita aklopmenduaren kalkulua RASSI-SO-ren bidez zuzendutako CASPT2²⁵ metodoarekin egin da. Uhin funtzioan oinarritutako kalkulu guztiak MOLCAS 7.4.²⁶ programaren bitartez egin dira.

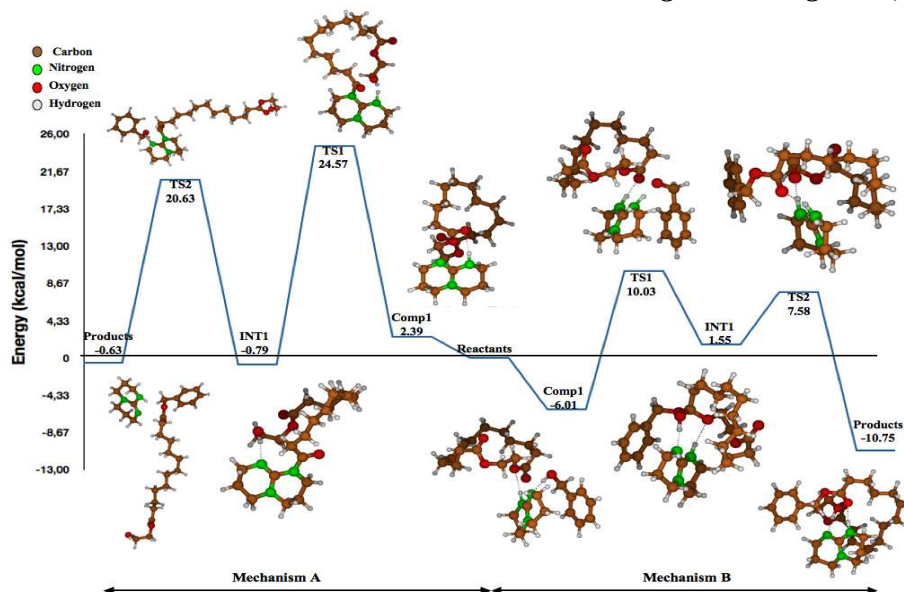
Emaitzak

Organokatalisia. 1. irudiak TBDren bidez katalizatutako etileno brasilatoaren eraztun-irekitze erreakzioa erakusten du. Bi mekanismo miatzen dira:

A mekanismoan (ezkerrean), lehenengo urratsak iminako nitrogenoaren karboniloarekiko eraso dakar. Ondoko protonatutako nitrogenea guztiz egokia den posizioan dago alkoxidoari protoi transferentzia egin eta TBD amida sortzeko. Gero, alkoholaren hidrogeno loturen aktibazioak esterifikazioa errazten du, esterra askatuz eta TBDa birsortuz.

B mekanismoan (eskuinean), alkohola TBDren bitartez desprotonatua izango da, alkoxido baten aurretik karbonato baten sorrera eta ondorengo protonazioa erratuz, honela alkohol terminala ekoiztu eta katalizatzailea berreskuratzen delarik.

B mekanismoan ikus daitekeenez, alkohola lehenengo pausotik tartean egotea onuragarriagoa da eta erreakzioa, energia baxuagoetan kokatuta dauden trantsizio egoeratik zehar abiatzen da. Hori guztia dela eta, erreakzioa exotermikoa izango dela aurreikusten da eta eraztun-irekitako produktua $\Delta G = -10.75 \text{ kcal/mol}$ -tan kokatzen da ($\Delta G = -0.63 \text{ kcal/mol}$ A mekanismoan).



1. Ir. TBDren bidez katalizatutako etileno brasilatoaren eraztun-irekitze mekanismoaren energia potentzialaren gainazalak.

Trantsizio metalen dimeroak. VI. taldeko heterodimeroek 12 balentzia elektroi daukate, oinarrizko egoeran, sei orbital lotzailetan parekatuta daudenak, eta $^1\Sigma^+$ egoera elektronikoa sortzen dutenak. Guztiek oinarrizko egoeraren izaera multikonfigurazional nabarmena dute, erreferentzia bakarreko metodoak erabiltzea eragotziz.

1. Taula: Konstante espektroskopikoak eta lotura ordena efektiboa (EBO). Oreako lotura luzeera (R_e) Å-tan, frekuentzia bibrazionala (ν_e) cm^{-1} -tan, disoziazio energia (D_e), ionizazio potentziala (IP) eta afinitate elektronikoa (EA) eV-tan.

	Egoera	R_e	ν_e	D_e	IP	EA	EBO
CrMo	$^1\Sigma^+$	1.859	419	2.62	8.06	0.25	4.70
CrW	$^1\Sigma^+$	1.919	348	3.19	6.75	0.42	4.37
MoW	$^1\Sigma^+$	1.992	414	5.41	7.52	0.58	5.17

Dakigunez, ez dira ezagutzen molekula horientzako balore esperimentalak, CrMo-aren oreako loturaren luzeera izan ezik²⁷ (1.818 Å), gure emaitz zehatzarekin bat datorrena. Oreako lotura luzeera gora doa taldean beherantz goazen heinean, metal astunagoen tamaina handiagoa dela eta. Disoziazio energia handituz doa seriean zehar, eta, ondorioz, lotura multiplizitatea eta lotura ordena efektiboa (EBO) ere handitzen dira, CrW-an izan ezik. Dimero honetan, EBOa txikiagotu egiten da orbital molekular lotzailleetatik anti-lotzailleetara dagoen energia transferentzia handiagoa dela eta, $d\delta$ orbital populazioan islatzen dena: CrMo-an 3.29 den bitartean, CrW-an 2.93 bakarrik da. Lotura kimikoaren multiplizitatea ikasteko honela definitzen den EBOa erabiltzen dugu: $\sum (\eta_a - \eta_{ab})/2$, non η_a eta η_{ab} orbital natural lotzaile eta anti-lotzaileen betetzea hurrenez-hurren, diren. EBO-a zenbaki oso bat da eta loturaren multiplizitatea definitzeko orduan, EBOa baino handiagoa den zenbaki oso txikiena erabili beharko litzateke. Honela, CrMo eta CrW-ak lotura boskoitza eta MoW-ak lotura seikoitza dute, trantsizio metal dimeroen artean lortutako lotura orden altuena dagokiona.

Ondorioak

Etileno brasilatoaren TBDren bidez katalizatutako eraztun-irekitze mekanismoaren ikerketa xehea burutu da. Hurrengo pausoa, katalizatzaile ezberdinak erabiliz erreakzio beraren

mekanismoaren azterketa egitea izango litzateke, honek hobekien egokitzen den katalizatzailearen zentzuzko diseinua egiteko aukera emango digularik.

Trantsizio metal heterobimetalikoen loturek erronka sintetikoetara aurre egin behar diete eta, hori dela eta, lotura luzeera, disoziazio energia, ionizazio potentziala edo afinitate elektronikoa bezalako ezaugarri espektroskopikoen azterketak etorkizuneko ikerketa esperimentalak gidatzeko tresna baliotsu gisa erabil daitezkeen emaitzak ematen dizkigu eta halaber, teorikoki kalkulaturako parametro espektroskopikoen espezietan berri exotikoen lan esperimentaletan erabiltzeko aukera irekitzen digute.

Erreferentziak

1. Nederberg F., Connor E. F., Glauser T., Hedrick J. L., *Chem. Commun.* 2001:2066-2067, 2001.
2. Nederberg F., Connor E. F., Möller M., Glauser T., Hedrick J. L., *Angew. Chem., Int. Ed.* 40:2712-2715, 2001.
3. Baletto F., Ferrando R., *Rev. Mod. Phys.* 77:371-423, 2005.
4. Barden C. J., Rienstra-Kiracofe J. C., Schaefer H. F., *Chem. Rev.* 100:637-678, 2000.
5. Casey S. M., Leopold D. G., *J. Phys. Chem.* 97:816-830, 1993.
6. Ruipérez F., Aquilante F., Ugalde J. M., Infante I., *J. Chem. Theory Comput.* 7:1640-1646, 2011.
7. Roos B.O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68:265-274, 2003.
8. Lombardi J. R., Davis B., *Chem. Rev.* 102:2431-2460, 2002.
9. Borin C. A., Gobbo J. P., Roos B. O., *Chem. Phys.* 343:210-216, 2008.
10. Hu Z., Dong J. G., Lombardi J. R., Lindsay D. M., *J. Chem. Phys.* 97:8811, 1992.
11. Borin C. A., Gobbo J. P., Roos B. O., *Chem. Phys. Lett.* 490:24-28, 2010.
12. Ruipérez F., Ugalde J. M., Infante I., *Inorg. Chem.* 50:9219-9229, 2011.
13. Gaussian 09, Revision A.1, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
14. Zhao Y., Truhlar D. G., *Theor. Chem. Acc.* 120:215-241, 2008.
15. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* 56:2257, 1972.
16. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* 72:650, 1980.
17. Douglas M., Kroll N. M., *Ann. Phys. (N.Y.)* 82:89-155, 1974
18. Hess B. A., *Phys. Rev. A* 33:3742-3748, 1986.
19. Roos B. O., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Veryazov V., Widmark P.-O., *J. Phys. Chem. A* 109:6575-6759, 2005.
20. Roos B. O., Taylor P. R., Siegbahn P. E. M., *Chem. Phys.* 48:157-173, 1980.
21. Siegbahn P. E. M., Heiberg A., Roos B. O., Levy B., *Phys. Scr.* 21:323-327, 1980.
22. Siegbahn P. E. M., Heiberg A., Almlöf J., Roos B. O., *J. Chem. Phys.* 74:2384, 1981.
23. Andersson K., Malmqvist P.-Å., Roos B. O., Sadlej A. J., Wolinski K., *J. Phys. Chem.* 94:5483-5488, 1990.
24. Andersson K., Malmqvist P.-Å., Roos B. O., *J. Chem. Phys.* 96:1218, 1992.
25. Malmqvist P.-Å., Roos B. O., Schimmelpfennig B., *Chem. Phys. Lett.* 357:230-240, 2002.
26. Aquilante F., De Vico L., Ferré N., *et al.*, *J. Comput. Chem.* 31:224-247, 2010.

PROZESAKETA

ALEAZIO BAXU ETA KARBONO ERTAINEKO ALTZAIRUEN ESFEROIDIZAKETARAKO AURREPROZESAKETA ERA DESBERDINAK

J. Arruabarrena^a, B. Lopez^b, J.M. Rodriguez Ibabe^c

CEIT eta Tecnun (Nafarroako Unibertsitatea), Manuel de Iardizabal paseabidea 15, 20008 Donostia.

jonarruabarrena@ceit.es, blopez@ceit.es, jmribabe@ceit.es

Gako-hitzak: esferoidizaketa, suberaketa-tratamendua, altzairuen konformagarritasuna.

Laburpena. Lan honetan hotzeko konformazioaren aurretik karbono ertaineko altzairuei aplikatzen zaien suberaketa-tratamenduen ondorioz gertatzen diren biguntze eta esferoidizaketa-prozesuak aztertu dira. Hasierako ferrita-perlita mikroegitura desberdinen eta mikroegitura horien deformazio bidezko egokitzeak, propietate mekaniko eta esferoidizaketa-maila desberdineko mikroegitura gama zabala lortzea ahalbidetzen dute. Esferoidizaketa-zinetiken areagotzea, zementitaren apurketa-mekanismo gehigarrien aktibazioaren eta ale-muga zein matrizea bitarteko difusioaren azkartzearekin erlazionatua dago. Azpigoztutako austenita edo perlitaren epeleko deformazioak ($\epsilon=0.3/1s^{-1}$) zementitaren esferoidizaketa nabarmenki handitzen du. Deformazio-teknikak suberaketa-tratamendu luzeekin konbinatzean, materialaren konformagarritasunaren hobekuntza lor daiteke mikroegituraren gogortasuna gehiegi handitu gabe, eta ondorioz konformatze-prozesuetan erabiltzen den tresneria bera erabili ahalko litzateke eragozpenik gabe.

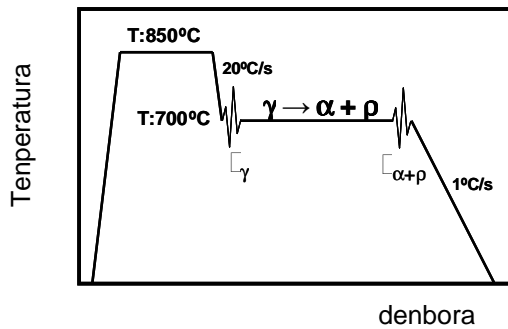
Sarrera

Karbono edukiera ertain eta altuko altzairuak, askotan, hotzeko konformazio-prozesuetan erabiltzen dira, erresistentzia altuko torlojuak eta automobilgintzako hainbat osagai fabrikatzeko. Hotzeko konformazioari begira, altzairuak harikortasun, biguntasun eta konformazio-propietate aproposak izan behar ditu, azken produktuan pitzadurak eta fluxu plastikoarekin erlazionaturiko heterogeneotasunak ager ez daitezen. Hau dela eta, altzairu hauek normalean biguntze-suberaketa tratamenduen bidez egokitu beharra daude. Tratamenduan zehar perlita koloniaren deskonposizioa zementita-xaflen esferoidizaketa eta ferrita-matrizearen biguntzea lortzen da, eta hauekin batera, altzairuaren konformazio-gaitasuna handitu^{1,2,3}. Normalean tratamendu denbora luzeak behar dira eta honek prosezua askoz garestiagoa egiten du^{4,5}. Ildo honetan austenitaren deformazioa tenperatura interkritiko zein azpikritikoetan (DIT teknologia) egitea aplikatu beharreko tratamenduen denbora murrizteko alternatiba bezala agertzen da. Teknologia honen aplikazioak nukleazioa areagotu eta ferrita eta perlitaren transformazioa indusitzen ditu^{6,7,8,9}. Honez gain, tenperatura epeletan burututako perlitaren deformazio sakoneko teknikek (HWD teknologia), esferoidizaketa-zinetikak bizkortzen dituztela ikusi da^{10,11,12}. Teknika hauen bidez, esferoidizaketa-prozesurako lagungarriak diren akats-kristalografikoak sortzen dira bai zementita-xafletan, zein ferrita matrizean^{13,14}.

Esperimentala

Ikertutako materiala karbono ertaineko kromodun altzairua da, konposizioa ondoko hau izanik, % 0.40 C, % 0.78 Mn, % 1.02 Cr, % 0.17 Si, % 0.01 P eta % 0.027 S (masa portzentaian). Azterketa berotan ijetzitako 25 mm-ko diametroan barratik mekanizatutako lagin zilindrikoetan burutu da. Laginak 15 minutuz 850 °C-tan austenizatuak eta 20 °C/s abiaduran hoztuak izan dira 700°C arte. Azpigoztutako austenitaren deformazioan oinarritutako teknologia ikertzeko, deformazioa, lagina 700°C-ra hoztean aplikatu da. Deformazio sakoneko tekniken efektua aztertzeko berriz, laginak 12 minutuz 700 °C-tan mantendu dira eta ondoren deformatu. Kasu guztietan laginak motel hoztu dira (1 °C/s) giro tenperatura arte. Ziklo termomekanikoa 1.Ir.-an

ikusi daiteke. Deformazio-prozesua 0,3ko konpresioa eta 1 s^{-1} -eko deformazio-abiadura erabilia egin da. Esferoidizaketa-tratamenduak $720 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperaturan burutu dira.



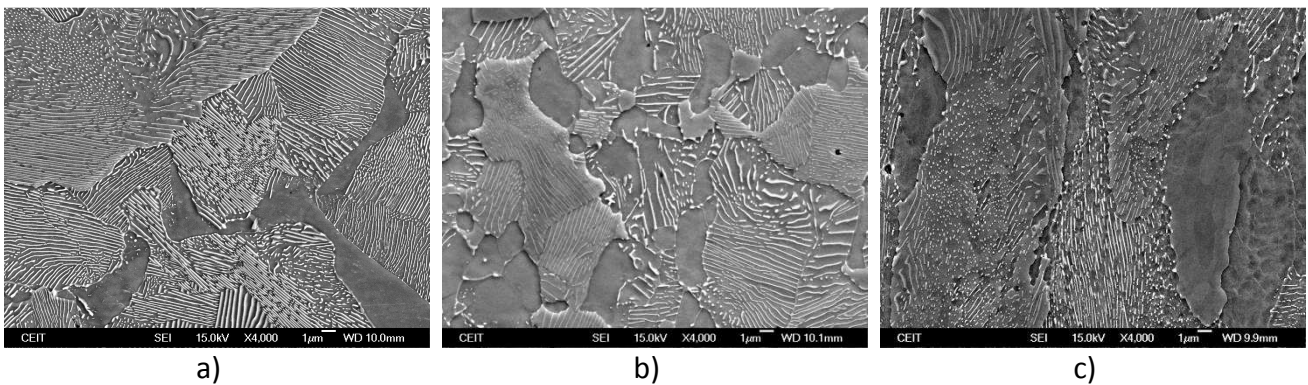
Konbentzionala	Deformaziorik ez
DIT	σ_{γ}
HWD	$\sigma_{\alpha+\rho}$
DIT+HWD	$\sigma_{\gamma} + \sigma_{\alpha+\rho}$

1.Ir. Mikroegiturak sortzeko jarraitutako ziklo termomekanikoa.

Lorturiko mikroegituren behaketa metalografikoa FEG-SEM analisi bitartez burutu da. Irudi-analisi teknika erabilia esferoidizaketa-maila kuantifikatu da, 3 baliotik beherako itxura erlazioa duten zementitak esferoidizatuta daudela kontsideratuz. Esferoidizaketa-maila, esferoidizatutako zementita-frakzioa eta esferoidizatutako zementiten azalera-frakzioa bezala kalkulatu da. Propietate mekanikoei dagokienez, mikrogogortasun saiakuntzak egin dira Vickers indentatzailea erabilia.

Emaitzak eta eztabaida

Ziklo termomekanikoaren ondoren lorturiko mikroegiturak 2. Ir.-an ikus daitezke. 2.Ir.a mikrografia deformatu ez deneko kasuari dagokio. Mikroegitura ferritiko-perlitiko klasikoa nabarmendu daiteke, non perlita kolonietako zementita-xaflen forma luzatua eta ordenamendu paraleloa bereiz daitekeen. Fase aldaketa aurretik austenita deformatzean berriz, nukleazioa asko areagotzen da, eta honekin batera ferrita proeutektoide kantitatea handitu (2.Ir.b). DIT teknikaren ondorioz austenitan metatzen den deformazioak ondoren ematen den perlitaren transformazioan eragin zuzena du. Izan ere, zementita-xaflen forma ondulatua sarri ikusten da, seguraski fase aldaketan zehar transformazio-fronteak austenitan aurkitzen dituen dislokazio eta defektu planarren eraginez. Honez gain xafla arteko distantzia ere handitu egiten da hainbat kolonietan. 2.Ir.c mikrografian ikus daitekeenez, HWD teknikak perlita kolonien apurketa mekanikoa sortzen du. Perlita koloniek fluxu plastikoaren norabidean orientatzeko joera erakusten dute, eta zementita-xafletan akats ugari sortzen dira (zuloak, kurbatura altuko gunek, ...).



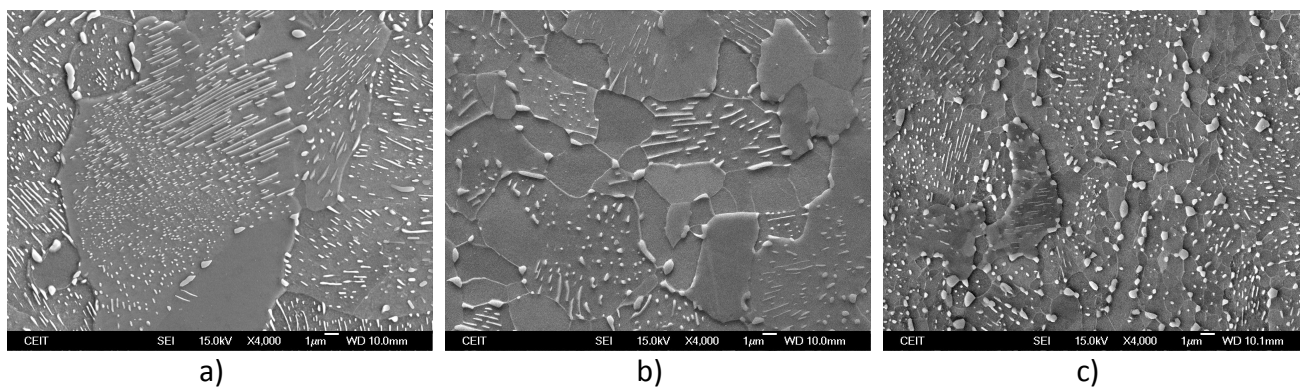
2. Ir. Ziklo termomekanikoa aplikatu ondoren lorturiko mikroegiturak, a) konbentzionala (ez deformatua), eta b eta c) DIT eta HWD aplikatu ostekoa, hurrenez hurren.

3. Ir.-an suberaketa tratamendua aplikatu ostean lortzen diren mikroegitura esferoidizatuak ikus daitezke aurrez ikusitako prozesaketa era bakoitzerako. Kasu guztietan esferoidizaketa-fenomenoen ondoriozko xaflen apurketa eta zementita forma globularren areagotzea ikus daiteke. Hala ere,

aurreprozesaketaren arabera mikroegituren artean aldeak daude. Prozesaketa konbentzionalaren kasuan (3.Ir.a), kolonia askotan hasierako perlita egitura mantentzen da eta oraindik itxura-erlazio altuko xafla ugari bereizten dira. Kolonia ertzetan kokatzen diren zementitak loditze handiagoa jasaten dute, izan ere, ale-mugen zehar solutu difusio azkarra ematen baita⁴.

DIT aplikatu deneko kasuan esferoidizaketa hobe lortzen dela ikusten da (3.Ir.b). Xafla luze eta zuzenek ez bezala, tratamendu aurreko xafla ondulatuak unitate txikiagoetan apurtu dira. Puntu ondulatuak kurbatura handiko guneak dira, eta ondorioz esferoidizaketa kontrolatzen duten masa-transferentzia prozesuak bereziki azkartzen dira puntu hauetan (Gibbs-Thompson efektua dela medio), xaflen apurketa areagotuz. Prozesaketa konbentzionalarekin alderatuta, zementiten disoluzio eta loditzea errezago ematen da ale-mugen dentsitate altuagoak lagunduta.

HWD prozesaketa burutu den kasuan xafla ia guztien apurketa oso efektiboa lortzen da (3.Ir.c). Deformazioaren ondorioz zementita-xaflatan garatutako akatsek xaflen berehalako apurketaren eragile dira. Ostwald ripening efektua bereziki aktibatua dago HWD bidez prozesatutako mikroegituretan, honela apurketa mekanikoaren ondorioz sorturiko zementita txikiak bizkor disolbatzen dira matrizean, eta aldi berean energetikoki kokapen egokiagoa duten zementitak (puntu hirukoitz edo ale-mugetan) handitu. Beste bi prozesaketekin alderatuta, matrizean aldaketak ematen dira HWD mikroegitura suberatzean. Esferoidizaketa altua eta tamaina txikiko zementita dentsitate baxuko guneetan matrizea birkristaldu egiten da. Birkristalpen hau era jarraian ematen da zementita-xaflen esferoidizaketak aurrera jo ahala, eta mikroegituraren finketaren erantzule da.

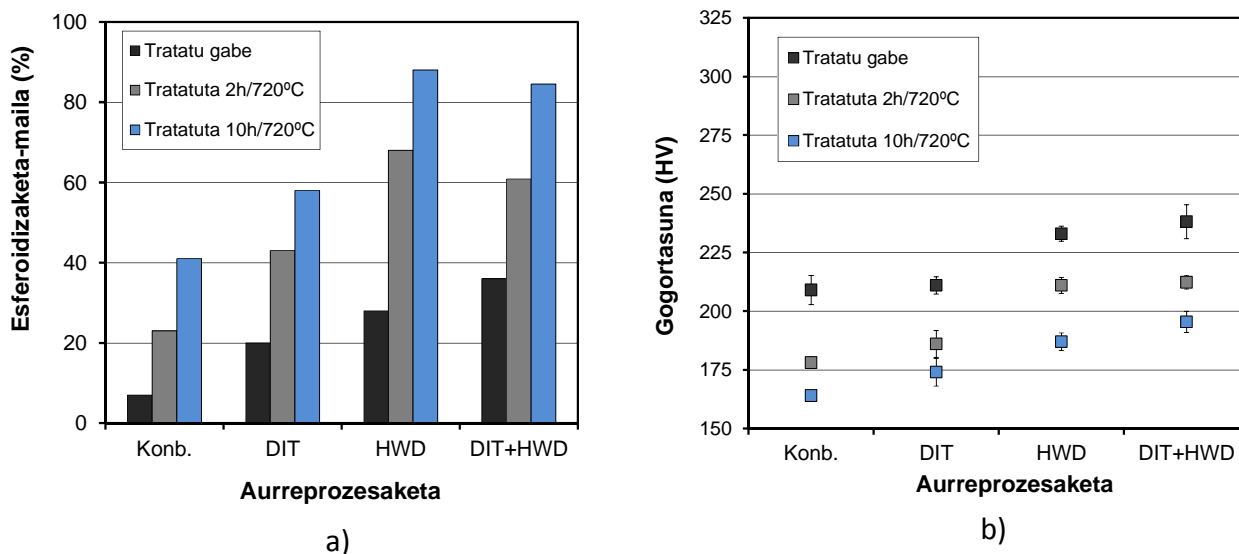


3. Ir. Suberaketa tratamendua aplikatzean garatutako mikroegitura esferoidizatuak hasierako ziklo termomekanikoaren arabera, a) konbentzionala (ez deformatua), eta b eta c) DIT eta HWD aplikatu ostekoa, hurrenez hurren.

Esferoidizaketa-mailaren eboluzioa 4.Ir.a-n ikus daiteke aztertuko aurreprozesaketa kasuetarako, non DIT eta HWD prozesaketa teknikak konbinatzen dituen kasuaren emaitzak ere kontsideratu diren. Ikus daitekeenez edozein deformazio-teknika erabilita ere, prozesaketa konbentzionalan baino esferoidizaketa-maila altuagoak lortzen dira. Kasu hauetan 2h-ko suberaketa nahikoa izango litzateke, prozesaketa konbentzionala eta 10h-ko suberaketa ostean lortzen den maila bera erdiesteko. DIT eta HWD teknikak sekuentzi berean aplikatzeak ez du HWD teknika soilik aplikatzearekiko abantailik ematen. Gainera ferrita frakzioa handitzean, perlitaren deformazioa ez da horren efektiboa eta esferoidizaketa-maila pixkat baxuagoa lortzen da.

4.Ir.b-ko grafikaren eboluzioa irudikatu da. Aplikaturiko suberaketa-tenperaturaren matrizearen berrizatzea oso bizkor ematen da, eta ondorioz mikroegitura asko biguntzen da tratamendu denbora tarte laburrean. Epe luzean gertatzen den biguntze gehigarria, esferoidizaketa bera eta Ostwald ripening prozesuekin erlazionatzen da. Orokorrean esan daiteke, prozesaketa konbentzionalarekin alderatuta, deformazioaren aplikazioan oinarritutako teknikak gogortasun handiagoko mikroegiturak sortzen dituztela. Efektu hau nahiko nabaria da HWD teknika bitartez lortutako mikroegituraren kasuan, non deformazioak birkristaldu ez duten zonaldeetan metatuta jarraitzen duen suberaketa tratamendua eta gero. Hau dela eta, nahiz eta esferoidizaketaren ikuspuntutik HWD teknologia emaitz hobeak lortzen dituen, esferoidizaketa-maila eta

gogortasuna, emaitza konbinatuak kontsideratuz gero, DIT teknologia egokiagoa suerta daiteke zenbait aplikazioetarako.



4. Ir. Esferoidizaketa-mailaren a) eta gogortasunaren b) eboluzioa aurreprozesaketa eta tratamendu denboraren funtzioan.

Ondorioak

Esferoidizaketa-denborak asko laburtzeaz gain deformazio bidezko mikroegituren egokitzapenak esferoidizaketa-maila altuagoak lortzeko aukera ere ematen du, eta gainera ez du gogortasunaren aldetik desabantaila larriegirik. Honez gain, nukleazioa areagotzean, DIT teknologiaren kasuan, zein birkristalpen jarraitua bultzatzean, HWD teknologian, ale finagoko mikroegitura esferoidizatua sortzen da eta honela zailtasun hobetua duten mikroegiturak.

Eskerrak

Eskerrak Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministeritzari lan hau burutzeko eskeinitako laguntzagatik (CICYT MAT2010-17672 proiektua).

Erreferentziak

1. Karadeniz E., *Mater. Design*, 29: 251-256, 2008.
2. Nam W.J., Bae C.M., *Scr. Mater.*, 41: 313-318, 1999
3. Kamyabi-Gol A., Sheikh-Amiri M., *J. Iron Steel Res.*, 17:42-52, 2010.
4. O'Brien J.M., Hosford W.F., *Metall. Mater. Trans. A*, 33A:1255-1261, 2002.
5. Hernandez-Silva D., Morales R.D., Cabañas-Moreno J.G., *ISIJ Int.*, 32:1297-1305, 1992
6. Hurley P.J., Hodgson P.D., *Mater. Sci. Eng. A*, 302:206-214, 2001.
7. Li Z.G., Yang Z.G., Zhang C., Liu Z.Q., *Mater. Sci. Eng. A*, 527: 4406-4411, 2010.
8. Chung J.H., Park J.K., Kim T.H. *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, 527:5072-5077, 2010.
9. Dong H., Sun X., *Current Opin. Sol. Mater. Sci.*, 9:269-276, 2005.
10. Handa K., Kimura Y., Yasumoto Y. *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, 527:1926-1932, 2010.
11. Tsuji N., Maki T., *Scr. Mater.*, 60:1044-1049, 2009.
12. Storoyeva L., Ponge D., Kaspar R., Raabe D., *Acta Mater.*, 52:2209-2220, 2004.
13. Arruabarrena J., Uranga P., López B., Rodríguez-Ibabe J.M., *I. Steel Tech.*, 9:122-128, 2012.
14. Arruabarrena J., López B., Rodríguez-Ibabe J.M., *Met. Trans. A*, 45:1470-1484, 2014.

TRATAMENDU KRIOGENIKO ZIKLIKOAK ALTZAIRUZKO ERREMINTEN KASUAN

P. Jimbert¹, T. Guraya¹, M. Iturrondobeitia¹, J. Ibarretxe¹, R. Fernandez-Martinez¹, A. Calzada², M. Gonzalez²

¹*EMERG taldea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Bilboko IITUE, Rafael Moreno "Pitxitxi" Pasealekua 3, 48013 Bilbo.*

²*Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Bilboko IITUE, Rafael Moreno "Pitxitxi" Pasealekua 3, 48013 Bilbo.*

pello.jimbert@ehu.es

Tratamendu kriogenikoak duela 30 urte ari dira garatzen materialen hainbat ezaugarri mekanikotan duten hobekuntza dela medio. Nahiz eta industrian erabiliak izan, tratamendu hauen hainbat puntu argitzeke daude oraindik. Tratamendu kriogenikoak fabrikazio prozesuaren zer unetan gertatu behar duen ez dago guztiz argi literaturan. Ikerkuntza batzuek diote uradura tasa txikienak kriogenikoa tenplaketa eta iraketa tratamenduen artean gertatzen denean lortzen direla¹. Beste batzuek, ordea, azken iraketaren ondoren aplikatzen denean lortzen dituzte uradura tasa txikienak².

Ikerkuntza honetan, tratamendu kriogenikoek 4 altzairuzko erremintetan duten influentzia aztertu da. Horretarako, alde batetik laborategiko Pin-on-disk entsegu tribologikoak egin dira tratamendu kriogenikoek uradura-erresistentzian duten eragina aztertzeko. Ildo berean, mikroegituren azterketa ere egin da karburuen prezipitazioen inguruan beren tamainak aztertuz mikroskopio elektronikoan lorturiko irudiak erabiliz. Azkenik, X izpien difrakzio teknikaz altzairuen barne tentsioak neurtu dira. Esan beharra dago ikerkuntza honetan tratamendu kriogeniko ziklikoak erabili direla, garatu berriak eta etorkizun handiko erantzunak ematen ari direnak³. Lan hau ikerkuntzaren lehenengo parteari dagokio. Hemen aurkeztutako erantzunak tratamendu kriogenikoa bukaeran emandako probei dagozkie. Abian daude oraindik kriogenikoa tenplearen ondoren emandako probak.

1. Yan X.G., Li D.Y., Effects of the sub-zero treatment condition on microstructure, mechanical behaviour and wear resistance of W9Mo3Cr4V high speed steel, *Wear*, Vol. 302, 2013. p. 854-862.

2. Molinari A., Pellizzari M., Gialanella S., Straffelini G., Stiasny K.H., Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 118, 2001. p. 350-355.

3. Barbero J.I., Peña B., Fernandez A., Uemit T., Caliskanoglu D., Elvira R., Pizarro R., Pellizzari M., Improvement of automotive tools and components through the applications of deep cryogenic treatments (CRYO), NO RFSR-CT-2007-00026, European Union, 2012.

PROPIETATE MEKANIKOEN ETA MIKROEGITURAREN ARTEKO ERLAZIOA NIOBIO-MOLIBDENO ALTZAIRU MIKROALEATUETAN

D. Jorge-Badiola^{1,a}, P. Uranga^{1,b}, N. Isasti^{1,c}

¹*CEIT eta Tecnun (Nafarroako Unibertsitatea), Manuel Lardizabal 15, 20018 Donostia*
^a*djbadiola@ceit.es*, ^b*puranga@ceit.es*, ^cnisasti@ceit.es

Gako-hitzak: Nb-Mo altzairu mikroaleatuak, propietate mekanikoak, EBSD.

Laburpena. Erresistentzia-zailtasun altuak nahitaezkoak direnean, karbono baxuko Nb-Mo altzairu mikroaleatuek propietate interesgarriak aurkeztu ditzakete, mikroaleatzaileen arteko sinergieiei esker. Altzairu hauek, austenitan metatutako deformazioa areagotzearekin batera, bukaerako mikroegituraren ale-tamaina fintzen dute. Molibdenoaren presentziak mikroegitura bainitikoaren sorrera bermatzen du, honek dakarren erresistentzia-igoerarekin. Honakoa, azpiegituraren sorrerarekin eta dislokazio-dentsitatearen areagotzearekin lotu daiteke. Ikerketa honetan, EBSD (Atzera Barreiatutako Elektroi Difrakzioa, Electron Backscattered Diffraction) teknikaren bidez, mikroegituren analisia gauzatzen da, unitate kristalografikoen ale-tamainak, ale-mugen desorientazioak eta dislokazio-dentsitateak neurtuz. Angelu baxu eta altuko ale-mugei dagozkien unitate-tamainak, erresistentzia eta zailtasun propietateen joerak aztertzeke erabakigarriak dira. Era berean, hauspeatze finaren bidez lortzen den gogortzea estimatzeko, transmisio bidezko mikroskopioan hauspeakinen analisia burutu da. Alde batetik, gogortze-mekanismo ezberdinek limite elastikoan duten eragina ebaluatu da, mikroegituraren parametro ezberdinen eta propietateen arteko erlazioan sakonduz. Bestetik, zailtasunaren propietateei dagokienez, mikroegituraren heterogenotasunaren eta fase gogorren presentziaren eragina aztertu da, hauskortasun-harikortasun trantsizio-tenperatura (DBTT) aurrerako baliagarri den ekuazio bat proposatuz.

Sarrera

Aplikazio estrukturaletako beharrianak asetzeko, esaterako, gas-garraiobideetan, petrolio-eremuetan zein ontzigintzan, altzairuek erresistentzia-zailtasun konbinazio egokia aurkeztu behar dute. Aipatutako propietate hauek erdiesteko, altzairuaren konposizio kimikoaren eta aplikatutako sekuentzia termomekanikoaren azterketa ezinbestekoa da. Erresistentzia propietateen kontrola, gogortze-mekanismo ezberdinen bidez gauzatzen da, besteak beste, ale-tamaina, soluzio solido, hauspeatze zein dislokazio bidezko gogortzearen bitartez¹. Kontextu honetan, Nb-Mo altzairu mikroaleatuak aproposak dira, aldi berean erresistentzia altua eta harikortasun-hauskortasun trantsizio-tenperatura baxuak eskuratu baitaitezke. Fase ez poligonal konplexuen presentzia nabarmena denean, EBSD teknika karakterizazio-tresna ezinbestekoa bilakatu da, unitate kristalografikoen tamaina ezagutzeko garaian. Berriki argitaratutako ikerketetan oinarrituz, 2º azpiko desorientazio-angelua duten ale-mugek dislokazio bidezko gogortzean eragina dutela eta desorientazio altuagoa duten ale-mugek ale-tamainaren ekarpenarekin lotura daukatela kontsideratu da². Angelu baxuko unitate-tamainak ($2^\circ < \theta < 15^\circ$), erresistentzia mekanikoarekin erlazionatu daitezke eta angelu altuko unitateek ($\theta > 15^\circ$), berriz, zailtasunarekin lotura dute³.

Prozedura esperimentalak

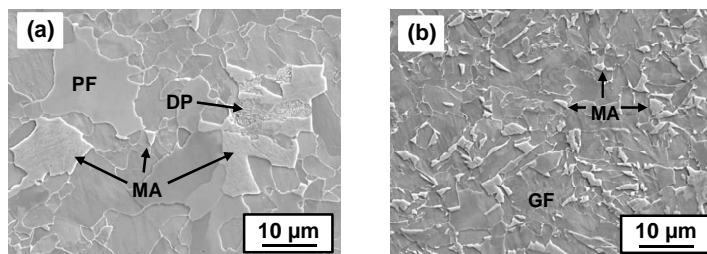
Nb eta Nb-Mo altzairu mikroaleatu ezberdinen konposizio kimikoak 1. Taulan aurkezten dira. Ziklo termomekanikoetan, 1250 °C-tan 5 min-ko mantentzea eta ondorengo tenplaketa gauzatzen dira. Segidan, 1050°C arte berotzen da (5 min mantentzea) eta transformazio aurretiko austenitak metatutako deformazioa izan dezan, laginak 900 °C-tara deformatzen dira konpresio lauko makinan ($\square=0.4$, 1 s^{-1} abiaduran). Ondoren, 10 °C/s-ko hozte jarraitua ezartzen da 450°C eta 650°C bitarteko bobinaketa-tenperatura jakin batera arte (ordu batez mantendu eta 1°C/s-tan hozten da).

1. Taula. Altzairuen konposizio kimikoa (% pisuan).

Altzairu	C	Mn	Si	Nb	Mo	Al	N
3NbMo0	0,05	1,6	0,06	0,029	0,01	0,028	0,005
3NbMo31	0,05	1,57	0,05	0,028	0,31	0,028	0,005
6NbMo0	0,05	1,56	0,05	0,06	0,01	0,028	0,004
6NbMo31	0,05	1,57	0,05	0,059	0,31	0,031	0,005

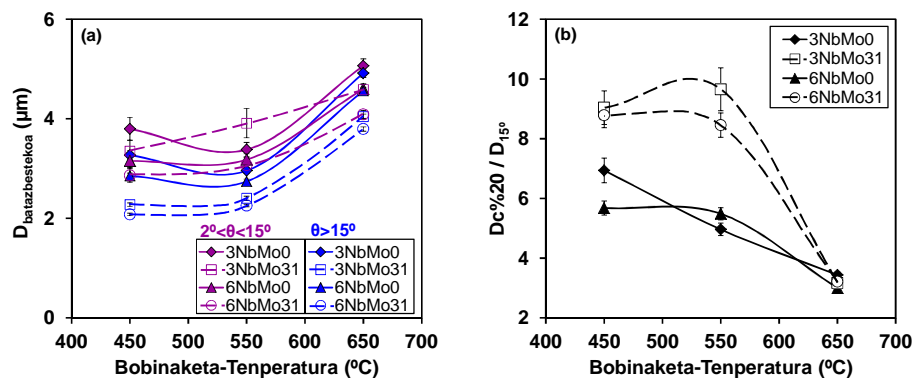
Emaitzak eta eztabaida

Mikroegituraren karakterizazio sakon bat burutu da, konposizio guztientzat eta bobinaketa-tenperatura tarte osoan zehar⁴. Nb-rekin mikroaleatutako altzairuen kasuan, 650°C-tan ferrita poligonalaren (PF) eta perlitaren (DP) sorrera bermatu daiteke. Bobinaketa-tenperatura jaisten den heinean (550 °C eta 450 °C), QF-ren (ferrita kuasipoligonal) eta GF-ren (ferrita granularra) arteko konbinazioak sortzen dira. Hala ere, Nb-Mo altzairuen mikroegituretan, aipatutako faseez gain, MA (martensita-austenita) irlak nabarmendu daitezke 650 °C eta 550 °C-tan (ikus 1. Ir.).



1. Ir. 3NbMo31 altzairuari dagozkion FEG-SEM mikrografiak: (a) 650 °C eta (b) 550 °C.

Honako ikerketan, Iza-Mendiak eta kol. proposatutako modeloarekin bat eginik; **Error! Marcador no definido.**, angelu baxuko (2°) eta angelu altuko (15°) unitate-tamainak neurtu dira (ikus 2a. Ir.). Batetik, bobinaketa-tenperatura jaistearekin batera, batazbesteko unitate-tamainak txikiagotzen direla ikus daiteke. Era berean, ia kasu guztietan, Nb maila handiago batek eta Mo-ren gehikuntzak, *D_{batazbestekoa}* baxuagoak lortzea ahalbidetzen duela antzeman daiteke.



2. Ir. (a) *D_{batazbestekoa}* eta (b) *D_{c%20}/D_{15°}* ratioa bobinaketa-tenperaturaren arabera.

Mikroegituraren heterogenotasunak propietate mekanikoetan duen eragina aztertzeko helburuarekin, ale handien frakzioaren efektua ebaluatzeko baliagarria den *D_{c%20}/D_{15°}* parametroaren analisia burutu da (ikus 2b. Ir.). *D_{c%20}* ale-tamainaren distribuzio batean azalera frakzioaren % 80-ari dagokion ale-tamaina limitea da; **Error! Marcador no definido.** Bobinaketa-tenperatura 650 °C-etik 550 °C-ra jaisten denean, ratioaren igoera nabarmena antzeman daiteke, mikroegituraren eraldaketarekin (poligonaletik ez poligonalera) zerikusia duena. Nb-Mo altzairuekin konparatuz, Nb altzairuetan sortutako mikroegiturek homogenotasun hobea azaltzen dutela ikus daiteke.

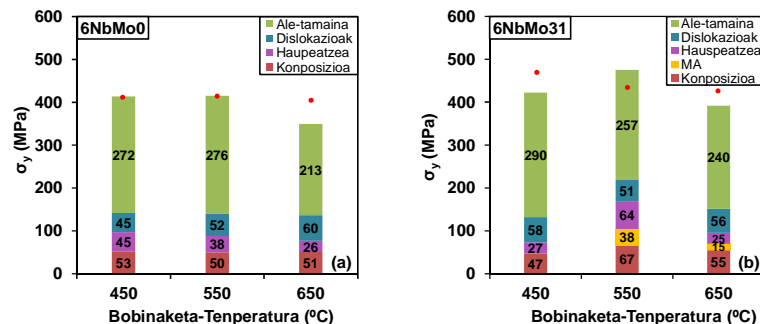
Limite elastikoaren auresatea. Karbono baxuko altzairu mikroaleatuei dagokien limite elastikoa ekarpen ezberdinen konbinazio bidez ebaluatu daiteke. Literaturan adierazpen matematiko ezberdinak aurki daitezke eta kasu honetan, Yakubtsov-ek proposatutako ekuazioa erabili da⁵ (1. Ek.). Gogortze-mekanismo bakoitzaren ekarpenei dagozkien ekuazioak 2. Taulan ageri dira (2. Ek. - 8. Ek.). 4. Erreferentzian azterketa honen inguruko xehetasun gehiago aurki daitezke.

$$\sigma_y = ((\sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{haus} + \sigma_{MA})^2 + \sigma_\rho^2 + \sigma_{ale}^2)^{0,5} \quad (1)$$

2. Taula. Gogortze-mekanismo bakoitzaren ekarpenak.

SOLUZIO SOLIDOA (σ_{ss}) $\sigma_{ss} = \sigma_0 + 32,3Mn + 83,2Si + 11Mo + 354 (\%N_{askea})^{0,5} \quad (2)$ σ_0 : frikzio-tentsioa; Konzentrazioak % pisuan		ALE-TAMAINA (σ_{ale}) $\sigma_{ale} = 1,05\alpha M\mu\sqrt{b} \left[\sum_{2 \leq \theta_i \leq 15^\circ} f_i \sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}} \sum_{\theta_i \geq 15^\circ} f_i \right] \cdot d_2^{-0,5} \quad (3)$ α : konstantea; M : Taylor-en faktorea; μ : ebakidura-modulua; b : Burgers-en bektorea; ϑ , eta f_i : batzbesteko desorientazio- angelua i tartean eta frekuentzia erlatiboa, hurrenez hurren; d_2 : batzbesteko unitate-tamaina (2 ^o -ko irizpidea)
MA IRLAK (σ_{MA}) $\sigma_{MA} = 900 f_{MA} \quad (4)$ f_{MA} : MA frakzioa	DISLOKAZIOAK (σ_ρ) $\sigma_\rho = \alpha M \mu b \sqrt{\rho} \quad (5)$ $\rho = \frac{2\vartheta}{ub} \quad (6)$ ρ : dislokazio-dentsitatea u : luzera-unitatea ϑ : kernela (EBSD bidez)	HAUSPEATZEA (σ_{haus}) $\sigma_{haus} = 10,8 \frac{f_v^{0,5}}{x} \ln \left(\frac{x}{6,125 \cdot 10^{-4}} \right) \quad (7)$ $f_v = k \frac{\pi}{6} N_s (x^2 + \sigma^2) \quad (8)$ f_v : frakzio bolumetrikoa; x : batzbesteko diametroa [μ m]; k : zuzenketa-faktorea; N_s : partikula-kopurua azalera-unitateko; σ : desbideratze estandarra x -ekiko

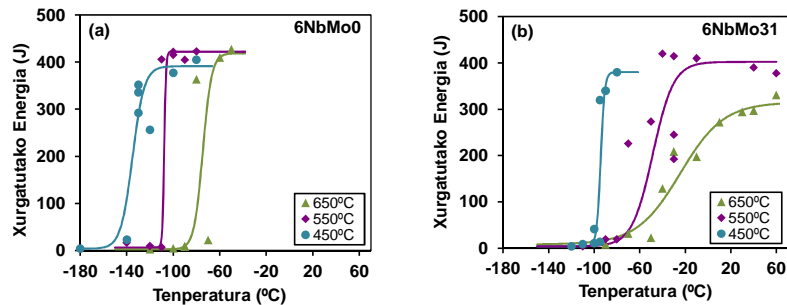
Mekanismo bakoitzak gogortzean duen ekarpena kontsideratuz eta Yakutsov-en; **Error! Marcador no definido.** ekuazioan behar bezala konbinatuz (1. Ek.), limite elastikoak (σ_y) kalkulatu daitezke. Adibide bezala, 3. Ir.-n barretan kalkulaturako ekarpen guztiak azaltzen dira eta balio esperimentalak ikur zirkularrekin adierazten dira, Nb altuko altzairuentzat. Modeloa limite elastikoak auresateko gai dela eta gogortze-mekanismo nabarmenena ale-tamainari dagokiona dela antzeman daiteke.



3. Ir. Balore esperimentalen eta kalkulatuaren arteko konparazioa eta ekarpen bakoitzaren pisua 1. Ek.-ren arabera: (a) 6NbMo0 eta (b) 6NbMo31.

Zailtasunaren propietateak. 4. Ir.-n 6NbMo0 eta 6NbMo31 altzairuei dagokien xurgatutako energia ageri da saiakuntza-tenperaturaren funtzioan. Batetik, bobinaketa-tenperaturaren jaitsiarekin inpaktu trantsizio kurbak temperatura baxuagoetara desplazatzen dira, zailtasunaren ikuspuntutik propietate hobeak lortuz. Nb altzairuek trantsizio-tenperatura baxuagoak aurkezten

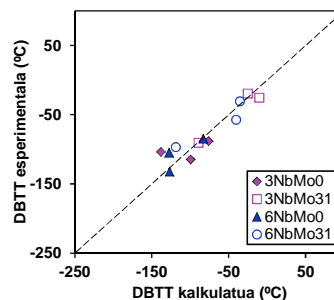
dituzte, Nb-Mo altzairuekin konparatuz. Honako diferentziak, Nb-Mo altzairu mikroaleatuetan ohikoa den MA fase gogorren sorrerarekin, erresistentziaren igoerarekin (dislokazioen eta hauspeatzearen eragina) eta heterogenotasun handiago batekin arrazoitu daitezke. Literaturan Charpy inpaktu trantsizio-tenperaturak aurrerako erabilgarriak diren erlazio ezberdinak proposatu dira⁶. Ikerketa honetan, adierazpen hauen eraldaketaren beharrezana ikusi da, heterogenotasunaren ($Dc\%20/D_{15^\circ}$) eta MA irlen sorreraren (frakzioa eta tamaina, $\%MA$ eta D_{MA} , hurrenez hurren) eragina kontuan hartzen dituen ekuazio bat proposatu delarik (ikus 9. Ek.).



4. Ir. Xurgatutako energia saiakuntza-tenperaturaren funtzioan: (a) 6NbMo0 eta (b) 6NbMo31.

$$DBTT (^\circ C) = -11Mn + 42Si + 700(N_{askea})^{0,5} + 15(\%perlita + \%MA)^{1/3} + 0,5\Delta\sigma_y - 14(D_{15^\circ})^{-0,5} + 39\left(\frac{Dc\%20}{D_{15^\circ}}\right)^{0,5} + 23(D_{MA})^{0,5} \quad (9)$$

non $\Delta\sigma_y$ gain, hauspeakin finek eta dislokazioek limite elastikoaren igoeran duten eragina kontsideratzen den. 5. Ir.-n proposatutako ekuazioa trantsizio tenperaturak aurrerako gai dela ikus daiteke.



5. Ir. DBTT esperimentalen eta 9. Ek. bidez aurrerandako balioen arteko konparazioa.

Ondorioak

Batetik, mikroegituraren karakterizazio-prozedura jakin bat proposatu da, limite elastikoaren baloreak aurrerako balagarria dena. Molibdenoaren gehikuntzak eta bobinaketa-tenperaturaren jaitsierak, azpiegituraren sorrera, mikroegituraren fintzea zein dislokazio-dentsitatearen areagotzea bermatzen ditu. Gainera, trantsizio-tenperatura aurrerako erabilgarri den ekuazio bat proposatu da, mikroegituraren heterogenotasuna eta fase gogorren presentzia (MA irlak) kontuan dituen.

Eskerrak

Espainiako MICINN-i (MAT2009-09250 eta MAT2012-31056) eta Eusko Jaurlaritzari (PI2011-17 proiektua) eskerrak eman lan hau aurrera eramateko emandako laguntzarengatik.

Erreferentziak

1. Lu J., Omotoso O., Wiskel J.B., Ivey D.G., Henein H., Metall. Mater. Trans. A 43: 3043-3061, 2012.
2. Iza-Mendia A., Gutiérrez I., Mater. Sci. Eng. A 561: 40-51, 2013.
3. Isasti N., Jorge-Badiola D., Taheri M.L., Uranga P., Metall. Mater. Trans. A 44: 3552-3563, 2013.
4. Isasti N., Pereda B., López B., Rodríguez-Ibabe J.M. and Uranga P. In: 2nd International Symposium on Mo and Nb Alloying in High Performance Steels, Jeju Island, Korea, 2013.

5. Yakubtsov I.A., Boyd J.D., Liu W.J., Essadique E. In: 42nd Mechanical Working and Steel Processing Conference, Iron and Steel Society/AIME, Toronto, Ontario, 429-439, 2000.
6. Gutiérrez I., Mater. Sci. Eng. A 571: 57-67, 2013.

KARBONO-ZUNTZEZ OSATUTAKO PREFORMA BATEN KONPRESIOAREN KARAKTERIZAZIO ESPERIMENTALA

M. Baskaran¹, I. Ortiz de Mendibil^a, M. Sarrionandia^a, J. Aurrekoetxea^a

¹ *Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Departamentua, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate - Mondragon.*

^a(maider.baskaran@alumni.mondragon.edu, www.mondragon.edu)

Gako-hitzak: Karbono-zuntz, konpresio, preforma, karakterizazio.

Laburpena. Zuntzez indartutako polimero bat ekoizteko orduan, preforma deformatu eta konpaktatu egiten da, honela nahi diren propietateak, akabera eta zuntz edukia lortuz. Gaur egun fabrikazio prozesuetarako erabiltzen diren simulazio metodologietan, preformak portaera elastiko ez-lineala duela suposatzen da. Baina, deformazio biskoelastiko eta iraunkorra ere badagoela frogatu da. Informazio hau oso garrantzitsua da moldeen diseinu estrukturalean zein prentsaren ixte-indarra aukeratzeko orduan.

Lan honetan aglutinanteak ehundu gabeko 50k-ko karbono-zuntzezko preforma lehorren portaera mekanikoan duen eragina aztertuko da.

Aglutinanteak eragin handia duela frogatu da, deformazio elastiko eta iraunkor handiagoak gertatzen bait dira. Bestalde, orain arteko karakterizazio teknikan lortutako emaitzak errealitatearekin bat ez datozela frogatu da, neurketak egiteko aluminiozko plakak erabiliz gero berez direnak baino deformazio txikiagoak ematen dituelako.

Sarrera

Materiale konpositeak prosezatzeko orduan, fabrikazio prozezu anitz garatzen ari dira, hainbat aplikazioetara bideratuta; itsas, azpiegitura, automozio eta aeroespazial aplikazioak beste askoren artean. Prozesu hauetariko askok zuntzen osaturiko preformaren konpresio fase bat behar dute piezak zehaztutako geometria eta propietateak izan ditzan.

Bestalde, fabrikazio prozesuetarako erabiltzen diren simulazio metodologietan, preformak portaera elastiko ez-lineala duela suposatu izan da¹, baina, deformazio biskoelastiko eta iraunkorra ere badagoela frogatu da². Beste ikerketa batzutan ikusi ahal izan da konpresio parametroek azken preformaren zuntz-arkitekturarengan eragin zuzena dutela³. Konformatua ostean, preformamoldetik prozesu-moldera robotez desplazatu behar da, eta geometria galdu ez dezan aglutinanteak gehitzen zaizkio.

Lan honen helburu nagusia, preformaren portaera mekanikoa aztertzea da, duen errekupeazio elastiko, biskoso eta iraunkorra kuantifikatuz. Horretarako bi entsegu mota egin dira; aglutinantearekin eta gabe. Azterketa honek, simulazio ereduak garatu eta preforma-prentsa dimentsionatzeko potentzial handia du.

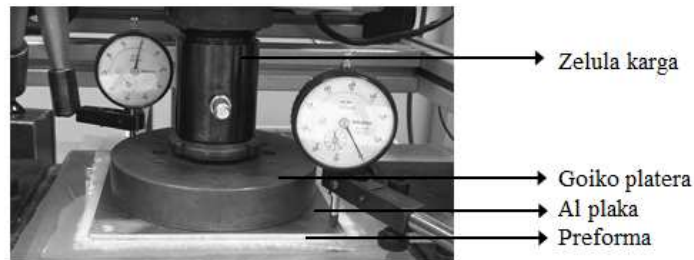
Prozedura esperimentalak

Preforma

Preforma ehundu gabeko 50k-ko karbono-zuntzekoz ($0^\circ/90^\circ$ orientazioak eta 610 g/m^2 -ko dentsitatea) 6 kapaz osatuta dago. Preformak $150 \times 140 \text{ mm}^2$ -ko azalera du. Aglutinantea *spray* bidez aplikatzen da.

Konfigurazioa esperimentalak

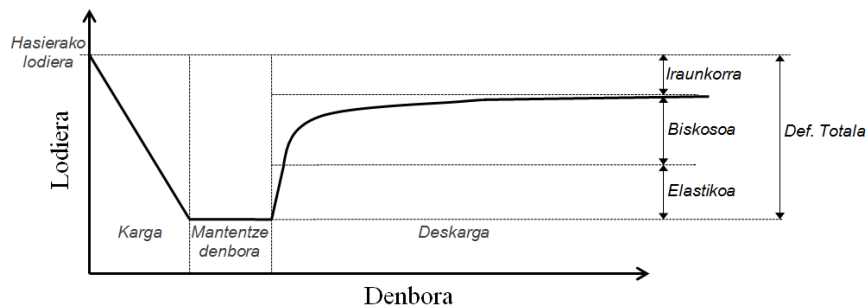
Preforma era homogeneo baten deformatu ahal izateko eta desplazamendua neurtu ahal izateko prefomaren gainean aluminiozko plaka bat jartzen da⁴. Plaka honek $151 \times 140 \text{ mm}^2$ -ko azalera eta 3 mm-ko lodiera duenez, 300 Pa-eko karga bat eragiten du, lagin guztietan hasierako deformazioa berdina ziurtatzen duelarik. Prefomaren deformazioa neurtzeko, aluminiozko plakaren desplazamendua neurtzen da LVDT bat eta erloju konparatzaile baten bidez (1.Ir.). Desplazamendua puntu desberdinetan neurtuz, prefomaren deformazioa homogeneoa dela ziurta daiteke. Preforma konpaktatzeko 5 kN-eko zelula kargaz ekipaturiko entsegu makina unibertsal bat erabiltzen da.



1.Ir. Entseguaren eskema.

Ziklo bakarrekoko konpaktazioa

Entsegu hasieran, aluminiozko plakaren eraginez, prefomaren lodiera 7 mm-koa da. Konpaktazioa 50 mm/min desplazamendu abiaduraz egiten da 3 mm-ko lodierara iritsi arte. Behin puntu honetara iristerakoan desplazamendua gelditu eta 30 segundo mantentzen da. Ondoren 50 mm/min abiaduraz deskargatzen da. Ziklo guztian desplazamenduaren neurketak berreskuratze elastikoa, biskoelastikoa eta deformazio iraunkorra zenbatekoak diren karakterizatzea ahalbidetzen du. Parametro guzti hauen irudikapen grafiko bat 2. Irudian ikus daiteke.



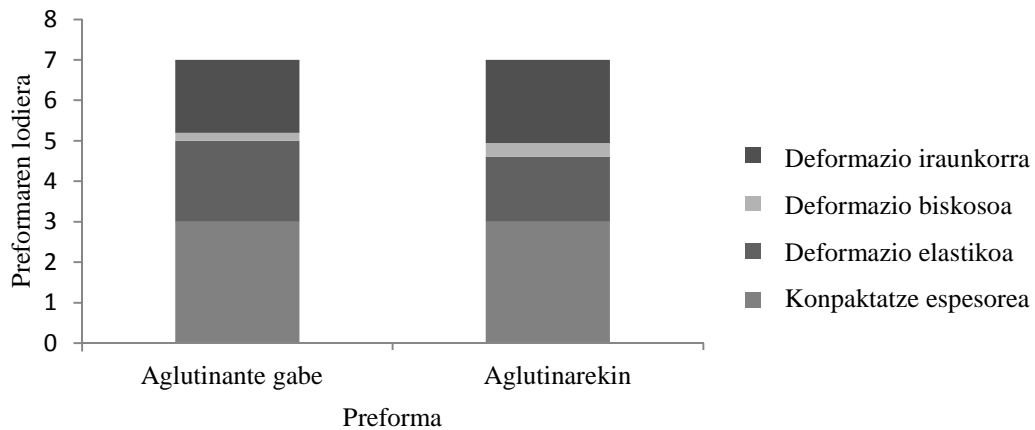
2.Ir. Prefomaren portaera

Deskarga fasean, deformazio elastikoa guztiz berreskuratzen den bitartean, aluminiozko plakaren eta entsegu makinaren artean kontaktua mantentzen da eta preforma kargapean dago. Eredu hau deskarga faseko lehen zati lineala da. Behin kontaktua galduta, preformaren portara biskoelastikoa adierazten Deformazio elastikoa, lehenengo 2-3 segunduetan gertatzen goiko plakakin kontaktua galtzen duenean. Deformazio biskosoa, zona elastikoaren bukaeran eta zona iraunkorraren hasieraren bitartean jasaten da. Zona iraunkorra, 4. minututik aurrera jasaten da, deformazio oso txikiak jasotzen bait dituelako puntu hortatik aurrera (1%).

Emaitzak

Aglutinantearen eragina

Aglutinatzailearen erabilerarekin preformaren portaera aldatzen dela ikusi da. 3. Irudian deformazio elastiko, biskoso eta iraunkorraren portaerak ikus daitezke, aglutinatzailea erabiliaz edo ez.



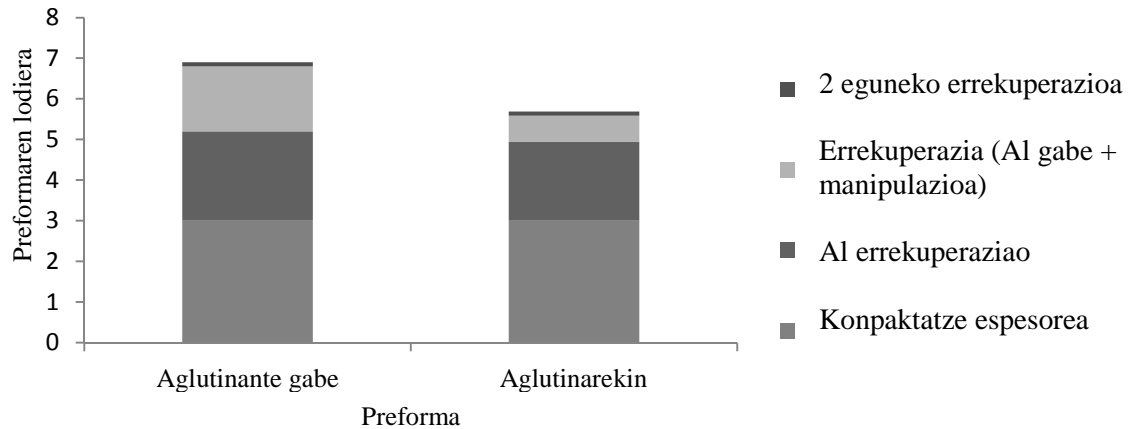
3. Ir. Preformaren portaeran aglutinantearen eraginaren arabera.

Aglutinatzailea ez baldin bada erabiltzen, deformazio iraunkorra 45% izango da, baina erabiliz gero 52%-koa. Deformazio iraunkor txikiago horren arrazoi, izan duen errekuerazio elastiko handia da. Ikus ahal izan da, aglutinanteak errekuerazio elastikoa galarazten duela. Bestalde, deformazio biskosoaren inguruan ez da aldaketa handirik ikusi bi kasuen artean.

Beste ondoretako bat, aglutinante gabeko probetek erakusten duten dispersio altua da. Beraz, preformak, aglutinatzailearekin ekoizteak zehaztasun handiagoa duela esan daiteke.

Al plakaren eragina

Lortutako erantzunak aplikazio errealean erabili ahal izateko, aluminiozko plakak eragiten duen indarraren efektua kendu behar da, baita ere, linea industrial bateko robotak, preformak manipulatzeko eragindako efektua. Hori dela eta, behin aluminiozko plaka kenduta preformak berriz neurtu dira eta azkenengoz, bi egun pasatakoan, preformaren lodiera totala neurtzen da.



4.Ir. Aluminiozko plakaren eragina

4.Irudian ikus daitekenez, aluminiozko plakaren errekupeazioa, aglutinatzailearekin eta gabe antzekoak dira, baina aluminiozko plaka hori manipulatu eta kentzerakoan ikus dezakegu aglutinatzaile gabeko preformak deformazio gehiena berrezkuratzen duela. Aglutinatzaile duna ordez, 0.5mm besterik ez ditu berrezkuratzen.

Ondorioak

Aglutinanteak preforman duen eragina aztertu da, bai deformazio elastiko, biskoso eta iraunkorra. Ikusi izan ahal da, aglutinatzailearen erabilerak deformazio iraunkor altuagoa duela, manipulazioarekiko erresistentzi altuagoa eta errepikortasun tasa altuagoa. Honela ondorioztatuz, aglutinanteak preformak egiteko orduan, zehaztasun handiagoa erakusten duela.

Erreferentziak

1. Pham X.T, *et al.*, Simulation of compression resin transfer molding with displacement control. J. Reinf. Plast. Compos. 17:1525–56, 1998.
2. Bickerton S, *et al.*, The viscoelastic compression behavior of liquid composite molding preforms. Compos Part A Appl Sci Manuf 34:431–44, 2003.
3. Chen B, Chou T-W. Compaction of woven-fabric preforms: nesting and multi-layer deformation. Comps Sci Technol 2000;60:2223-31.
4. Somashekar A.A., *et al.*, An experimental investigation of non-elastic deformation of fibrous reinforcements in composites manufacturing. Composites: Part A. 37:858–867, 2006.

INPREGNAZIO AZKARREKO RTM-A AUTOMOZIO SEKTORERAKO

M. Baskaran¹, I. Ortiz de Mendibil¹, M. Sarrionandia¹, J. Aurrekoetxea¹

¹Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Departamentua, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate - Mondragon.

(jaurrekoetxea@mondragon.edu)

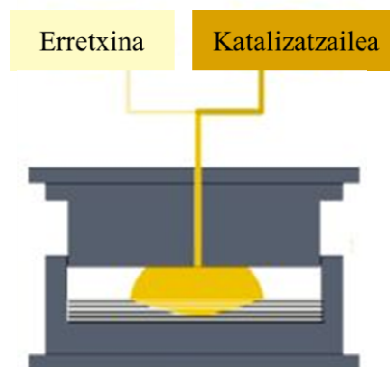
Gako-hitzak: Karbono-zuntzez indartutako konpositea, Prozesaketa, Automozioa.

Laburpena. Erretxinaren likatasun eta ontze zinetika, zein preformaren iragazkortasuna kontutan hartuta karrozeri pieza handi baten produktibitatea aztertu da simulazio bidez. Darcy-n legea oinarritzat hartuta hiru estrategia aztertu dira; 1) injekzio presioa handitzea (*High-Pressure* RTM, HP-RTM), 2) preformaren iragazkortasuna handitzea (*Compression* RTM, CRTM) eta 3) erretxina fluxuak egin beharreko distantzia murriztea injekzio puntu bat baino gehiago jarritz. Guztietan eraginkorrena eta merkeena CRTMa da, inpregnazio denbora motzagoa denez, moldearen tenperatura altuagoa izan daitekeelako, eta ondorioz ziklo totalaren iraupena HP-RTM-arena baino zortzi aldiz azkarragoa delako.

Sarrera

Zuntzez (karbonozkoa, beirazkoa, naturalezkoa) indartutako polimeroak aproposak dira pisua murrizteko eta ondorioz automobilen efizientzia energetikoa hobetzeko. Material mota hauen erabilpena hedatzeko dagoen arazorik handienak koste altuak eta produktibitate baxuak dira. Konpositezko piezen kostea aztertzerakoan prozesuaren eragina %60 baino handiagoa dela ondorioztatzen da¹. Beraz, prozesu berrien garapena ezinbestekoa da automobilen industriarako, eta erretxina transferentzia bidezko moldeaketa (Resin Transfer Moulding, RTM) aukeratu dute etorkizuneko teknologia bezala.

RTM arruntean zuntzezko preforma lehorra moldean sartzen da, eta behin moldea guztiz itxi denean, erretxina injektatzen da (2-6 bar). Iragazkortasuna baxua denez, betetze denbora luzea da, eta ondorioz erabili daitezkeen erretxinaren ontze zinetika motela da. Beraz, produktibitatea handitu eta automozioaren beharretara egokitzeko inpregnazio azkarreko sistemak garatu behar dira. Gaur egun bi teknologia daude; injekzio presioa handitzea (HP-RTM²), edo injekzioa moldea erdi itxita dagoela egitea (1. Ir.) preformaren iragazkortasuna handituz (CRTM³).



1. Irudia. CRTM injekzio fasearen eskema.

Modeloa

RTM prozesuan preforma lehorra moldean sartu, hau itxi eta hutsunea aplikatu ostean erretxina injektatzen da. Fluxua deskribatzeko ohikoena Darcy-n legea erabiltzea da (Ek. 1):

$$v = \frac{-K \cdot \nabla P}{\mu} \quad (1)$$

non v [m/s] fluxu frontearen desplazamendu abiadura, μ [Pa·s] erretxinaren likatasuna, K [m²] preformaren iragazkortasuna eta P [Pa] injekzio presioa diren. Iragazkortasuna preforma osatzen duten zuntz-bolumena eta orientazioaren menpe dago. Likatasuna txikia beharrezkoa da inpregnazio azkarra izateko, baina ontze maila handitu ala likatasuna ere handitzen da, eta 1 Pa·s muga gainditzen duenean fluxua zaildu eta moldea gehiago ezin dela bete suposatzen da. Ontze erreakzioa hasten denetik likatasun kritiko honetara iritsi arte dagoen denbora tarteari gel denbora (t_{gel}) deitzen zaio. Ontze tenperatura (T_{ontze}) eta t_{gel} arteko menpekotasuna Arrhenius-en legeaz kuantifika daiteke⁴ (2. Ek.):

$$t_{gel} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_{ontze}}\right) \quad (2)$$

non E_a [J/mol] aktibazio energia, A [s] konstante zinetikoa eta R gasen konstante unibertsala diren. Azkenik, polimerizazio abiadura (R_α) Kamal-Sourour-eren legeaz kalkula daiteke⁴ (3. Ek.):

$$R_\alpha = \left[A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot \alpha^{m_1} \right] \cdot (1 - \alpha)^{m_2} \quad (3)$$

non A_1 eta A_2 konstanteak [s⁻¹] diren, E_1 eta E_2 aktibazio energiak [J/mol] diren, m_1 eta m_2 konstante katalitikoak diren, eta T tenperatura absolutua den. Darcy-n, gel denboraren eta Kamal-Sourer modeloen parametroak 1. Taulan aurkezten dira⁴. Datu hauek epoxi erretxina arrunt baterako lortutakoak dira.

CRTM-an preforma eta moldearen artean tarte bat uzten da (h_g [mm]), eta bere iragazkortasuna (K_g) ondorengo ekuazioz kalkula daiteke⁵:

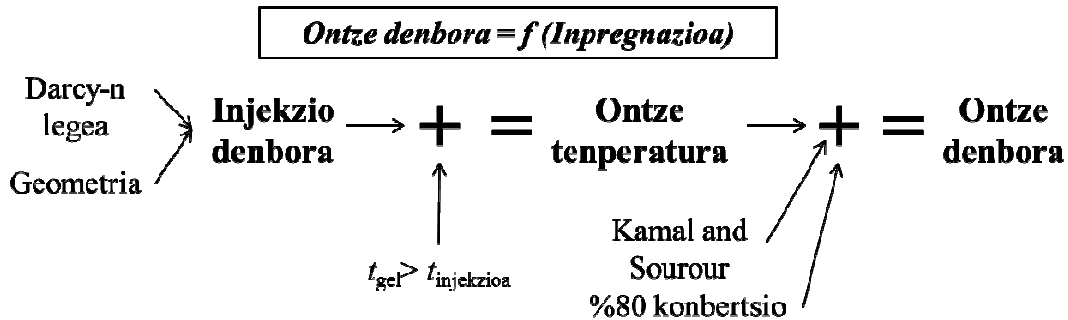
$$K_g = \frac{h_g^2}{12} \quad (4)$$

1. Taula. RTM prozesuaren simulazioan erabiliko diren erretxinaren eta preformaren parametroak.

Iragazkortasuna		Gel denbora		Ontze zinetika	
K_{xx}	1×10^{-10} [m ²]	E_a	51377 [J/mol]	A_1	0.5963 [s ⁻¹]
K_{yy}	1×10^{-10} [m ²]	A	3.23×10^{-5} [s]	A_2	57526.44 [s ⁻¹]
K_{zz}	1×10^{-11} [m ²]			E_1	21514.78 [J/mol]
K_g	$1,2 \times 10^{-7}$ [m ²]			E_2	49435.55 [J/mol]
				m_1	0.5874
				m_2	3.2

Azterketa egiteko aukeratu den erreferentziako pieza hirian ibiltzeko kotxe txiki baten sabaia da, 1900×2150 mm² azalera du.

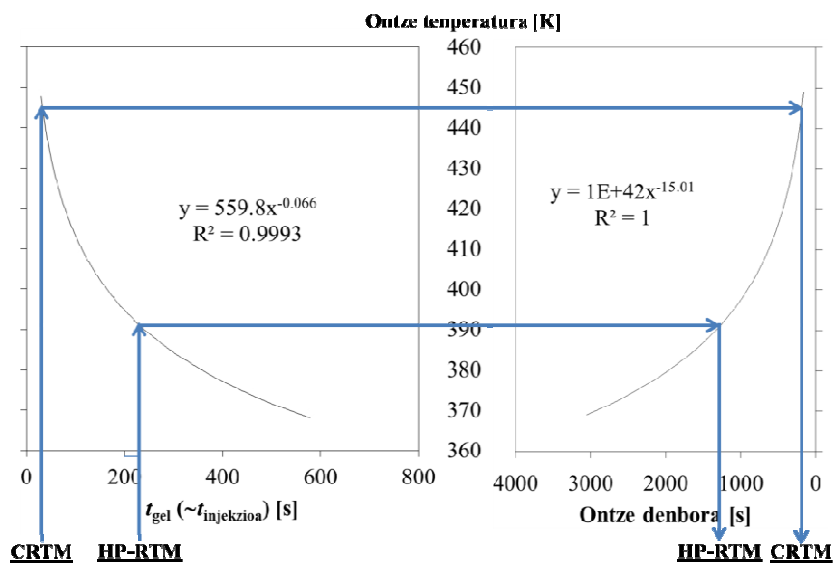
Simulazio metodoaren lehen pausoa (2.Ir.) piezaren geometriaz eta Darcy-ren legeaz baliatuz injekzio denbora kalkulatzeko da. Bigarren pausoa ontze tenperatura finkatzeko da, horretarako injekzio denborak ($t_{injekzioa}$) gel denbora baino txikiagoa izan behar duela bete behar da. Azkenik, Kamal-Sourour-eren legea eta %80-ko konbertsio maila erreferentzia bezala harturik, ontze denbora kalkula daiteke.



2. Irudia. Ziklo denbora kalkulatzeko metodologia.

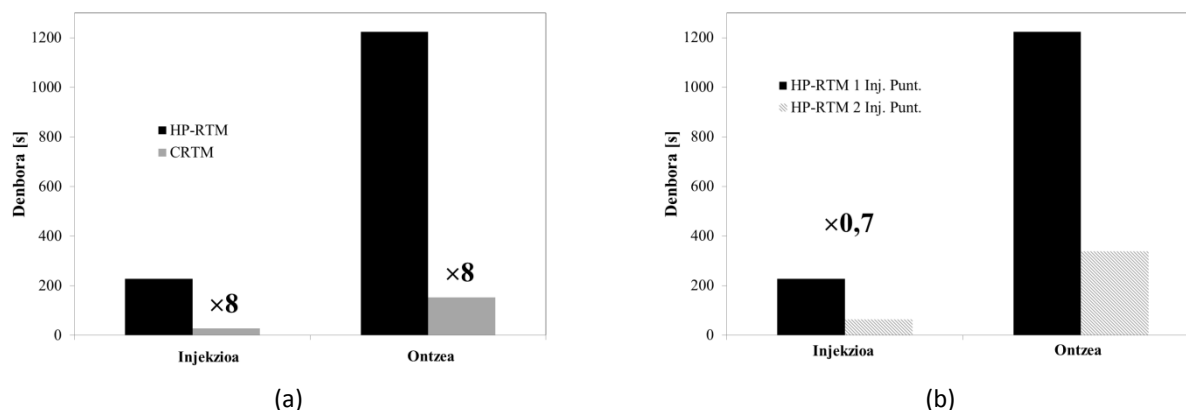
Emaitzak

Inpregnazio azkar bat lortu ahal izateko, Darcy-n legea kontutan harturik (1. Ek.), presioa handituz (HP-RTM) edo preformaren iragazkortasuna handitu (CRTM) daitezke. Bi prozesuak simulatzerako orduan injekzio puntu bakarra eta posizio berdinean jarri dira. CRTM prozesuan inpregnazioak 28 s irauten du, eta HP-RTM-an 228 s. CRTM zein HP-RTM prozesu-denboren kalkulua era grafikoan 3. Ir. aurkezten da. Injekzio denborak erabiliz, ontze tenperatura CRTM-arentzako 450 K izango litzateke, eta HP-RTM-arentzako 390 K. Azken emaitza, garrantzitsuen, ontze denbora da. CRTM kasurako 153 s behar dira %80-ko konbertsio mailara iristeko, eta HP-RTM kasuan 1225 s.



3. Irudia. Injekzio denboratik abiatuz, ontze denboraren kalkulua era grafikoan.

4.a. Ir. injekzio zein ontze tenperaturen arteko konparaketa ikus daiteke. Inpregnazioa CRTM-an HP-RTMa baino zortzi aldiz azkarragoa dela ondorioztatzen da, eta ontze denboran ere proportzio berdina mantentzen dela ikus daiteke. Aukeratutako erretxina ontze motelekoa izateak linealtasun hau mantentzea justifikatzen du. CRTM-arentzako ontze azkarreko erretxina erabili izanez gero proportzionaltasun hau handiagoa izango litzateke. Beste diferentzi aipagarria moldearen barnean sortzen diren presioak dira. CRTM-an 1 bar nahikoa da inpregnazio azkarrak lortzeko, eta HP-RTM-an 60 bar erabili behar dira. Honek injekzio makina, molde eta prentsa sendoagoak eta garestiagoak erabili behar direla suposatzen du. Badago hirugarren bide bat inpregnazioa azkartzeko, erretxina fluxuak egin behar duen luzera murriztea injekzio puntu kopurua handituz. HP-RTM kasurako emaitzek erakusten duten bezala (4.b. Ir.) inpregnazio denbora %70 txikiagoa izan daiteke, baina injekzio sistema, moldea eta hutsune sistema konplexuagoak eta garestiagoak eskatzen ditu.



4. Irudia. Aztertutako bi prozesuen injekzio eta ontze denborak injekzio puntu bakarreko moldea erabiltzen denean (a), eta HP-RTM kasuan injekzio puntu bat edo bi erabiltzearen eragina (b).

Ondorioak

Konpositeak material estrategikoak dira automozio sektorerako, baina kaleratu ahal izateko produktibitate handiko prozesuak garatu behar dira. Erretxina transferentzi bidezko moldeaketa (Resin Transfer Moulding, RTM) eraginkorra izan dadin inpregnazio azkarreko prozesuak garatu behar dira. Lan honetan aztertu diren hiru estrategia desberdinetatik CRTM-a, non preformaren iragazkortasuna handitzen den, teknologi interesgarriena da, inpregnazio denbora motzenak ahalbidetzen dituelako eta inbertsio txikienak (prentsa, molde, injekzio makina...) ere eskatzen dituelako. Esate baterako CRTM inpregnazio eta ontze denbora HP-RTM-an behar dena baino zortzi aldiz txikiagoa da.

Erreferentziak

1. Bader M.G., *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 33:913–934, 2002.
2. Chaudhari R., *et al.*, 15th ECCM, Venice (Italy) 24–28 June 2012.
3. Aurrekoetxea J., *et al.*, *J. Compos. Mater.* 46:43–49, 2013.
4. Gupta A., *et al.*, *Compos. Part A* 43:2221–2229, 2012.
5. Bhat P., *et al.*, *Compos. Part A* 40: 431–441, 2009.

KOBRETIK GABEKO BALAZTA-PASTILLEN GARAPENA PISU ARINEKO AUTOMOBILETAN

A. Martinez^{1,a}, J. Etxeberria^{1,b}, A. Di Loreto^{2,c}, M. Zanon^{3,d}

¹CEIT, Ikasketa eta Ikerkuntza Teknikoen Zentroa, *Manuel de Lardizabal paseabidea 15, 20018 Donostia.*

²GAMA S.p.A., *Balazta-pastillen fabrikatzailea, Ancarano, Italia.*

³POMETON Powder S.p.A., *Venecia, Italia.*

^aammartinez@ceit.es, ^bjjecheberria@ceit.es, ^cricerca_sviluppo@gamamaster.com, ^dresearch@pometon.com

Gako-hitzak: balazta-pastilla, kobrea, AK-Master prozedura.

Laburpena. Ikerkuntza-lan honek kobrea %10ean (masan) duen formulazio-base batean oinarrituz eta, Pometonek produzituriko hauts-metalikoak erabiliz (burdin-esponja, zink-a edota bereziki diseinaturiko burdin-aleazio berriak), kobretik gabeko balazta-pastillen diseinua erakusten du. Era berean, lorturiko materialen propietateak zein balaztatze eta higadura konportamendua aztertu egin dira. Balaztatzean gertaturiko erreakzio kimikoak aztertuz eta materialen arloan izandako jakintzaz baliatuz, kobre gabeko formulazio bat garatzea lortu da propietate- eta frikzio-konportamendu egokiak izanik.

Sarrera

Kotxetan erabiltzen diren balazta-pastilla organikoek 10 osagai baino gehiago dituzten material konplexuak dira, osagai horietako bat kobrea izanik. Kobreak alde batetik, balaztatzean sorturiko beroa errazago askatzen laguntzen du balazta-pastillen konduktibitate termikoa igoaraziz eta, bestalde, metal biguna denez temperatura altuetan lubrifikatzaile bezela jarduten du bai diskoaren zein balazta-pastillaren higadura-erresistentzia handitzen eta balaztatzean sorturiko zarata gutxiagotuz¹. Hala nola, azkenengo urteetan zeinbat lanek kobre-partikulen presentzia egiaztatu dute balaztatzean disko ta balazta-pastilla artean sorturiko transferentzia-geruzan^{2,3}. Transferentzia-geruza balaztatzean diskotik eta pastillatik askaturiko partikulen eta lubrifikatzaileen atxikidura eta konpresioaren bidez sortzen den geruza da⁴. Aldi berean, geruza honen presentziak balazta-pastillak duen frikzio-konportamenduarekin erlazio estua gordetzen du, transferentzia geruza baita balaztatze-koefiziente konstantea mantentzeko arduraduna².

2021. urtean bai Kalifornian zein Washingtonen (EEBB) sartzea espero den ingurugiro-arloko lege berriak kobreak erabilpena zalantzan jarri du balazta-pastilla organikoetan. Izan ere, lege honek kobreak kantitatea hasiera batean % 5era (masan) eta jarraian % 0,5 arte jaistea du helburu. Hori dela eta, Europako balazta-pastillen ekoizleak arduratzen hasiak dira eta kobrea ordezkatzeko dezakeen materialaren bilaketan jarri dute euren esfortzua. Hala ere, kontuan izanik kobreak balazta-pastillei aportatzen dizkien propietate berdingabeak, egun ez da ezagutzen kobrea ordezkatu eta propietate berdinak eman ditzakeen materialik —metal preziatuen salbuespenarekin—; beraz, material berrien zein formulazio berrien ikerketa beharrezkoa da arlo honetan.

Ondorioz, ikerkuntza-lan honek kobre gabeko formulazio bat garatzea du helburu ingurugiroarekin begirunetsuagoa den balazta-pastilla lortuz, Pometonek fabrikaturiko hauts-metalak erabiliz. Lan honek lubrifikatzaile solidoaren eta hauts-metalikoen arteko erreakzioa-kimikoak ere aztertu nahi ditu. Kolaborazio lan honetan Pometon (hauts fabrikatzailea), Gama (balazta-pastilla fabrikatzailea) eta CEIT-ek parte hartzen dute.

Prozedura esperimentalak

Formulazio-base bat diseinatu da 13 osagairekin, non %10 (masan) kobrea den eta erabilitako lubrifikatzaile-solidoa Sb₂S₃ den. Horretan oinarrituz, beste hainbat formulazio diseinatu dira Pometonek fabrikaturiko burdina-esponja, zink edota bereziki diseinaturiko burdina-aleazio berriak erabiliz kobrea ordezkatzeko. Nahasteak prestatu eta pastillak ekoitzi dira berotan konpaktatuz (170°C eta 35MPa) eta tratamendu termiko bat aplikatuz (200°C, 6 orduz). Balazta-pastillen dimentsioak 137mm x 58mm x 9mm izan dira.

Jarraian, balazta-pastillei karakterizazio fisiko, termo-fisiko eta mekanikoa egin zaie hasierako propietateak ezagutzeko asmoarekin. Frikzio-konportamendua aztertzeko, AK-Master test prozedimendua jarraitu da Gama enpresak duen inertzia-dinamometro bat erabiliz, non abiadurak, presioak eta tenperaturak *frikzio-koefiziente*an (μ) duten eragina aztertu den. Erabilitako diskak fundizio grisekoak izan dira. Ondoren, frikzio-gainazalen mikrostruktura SEM-EDS teknologien bidez karakterizatu da bai pastilletan zein diskoetan. Horrez gain, FIB (*Focus Ion Beam*) teknologia ere erabili da diskoaren sekzioak prestatzeko eta balaztatzean sorturiko transferentzia-geruza aztertzeko.

Emaitzak eta eztabaida

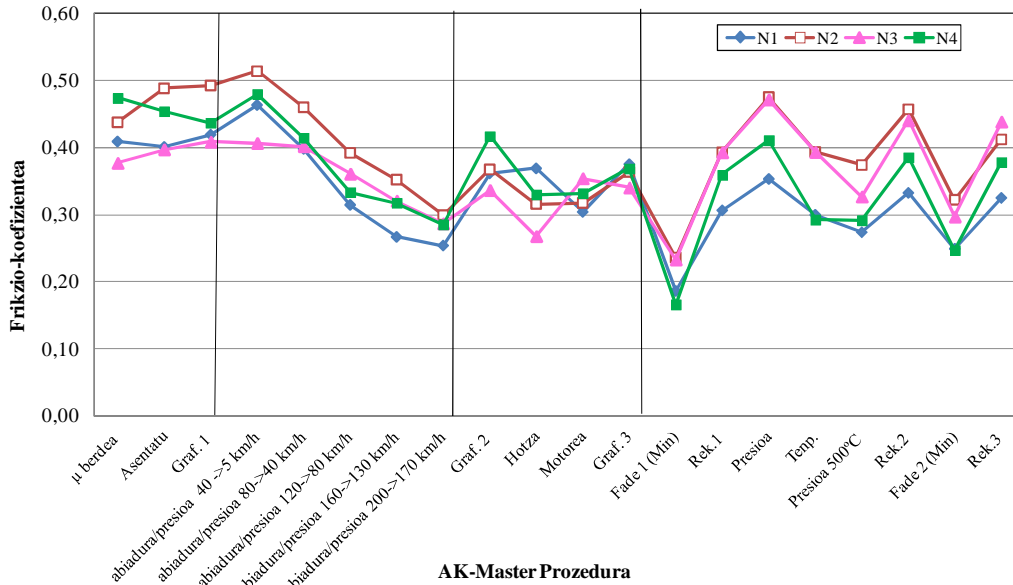
1.go Taulak ikerturiko 4 formulazioen propietateak aurkezten ditu AK-Master (SAE-J2522) test-a egin aurretik. Bertan ikus daitekeenez kobrea burdin-esponja (N2) edota zink-arengatik (N3) ordezkatzeko lorturiko porositateak altuagoak izan dira eta horrek eragina izan du gogortasuna eta flexiorako-erresistentzia txikiagotuz. Burdin-aleazioa berezia erabiltzerakoan aldiz, kobreak antzeko porositatea, gogortasuna eta baita konduktibitate-termikoa lortu dira. Azpimarratu beharra dago konduktibitate-termikoa balazta-pastilletan duen garrantzi handia, balaztatzean sorturiko beroa ahalik eta azkarren kanpoarazi behar baita. Konpresioaren eraginez partikulak lerrokatu egiten dira. Hori dela eta, konduktibitate-termikoa konpresioarekiko norabide perpendikularrean neurtzean beti balio altuagoa ematen du. Kontuan izan behar da konduktibitate-termikoa ere formulazioan dagoen altzairu fibra kantitate handiak duela eragina.

1.go Taula: Balazta-pastillen propietate fisiko, termiko eta mekanikoak.

Formulazioa	d_{ap} (g/cm ³)	Porositatea (%)	Gogortasuna (HRS)	Flexio- erresistentzia (MPa)	Konduktibitate-termikoa (W/(m·K))	
					Paralelo	Perpendikular
N1 (Cu)	3,43	6,2	98	67	4,2	7,1
N2 (Fe)	3,32	7,2	90	42	2,6	6,4
N3 (Zn)	3,33	10,2	89	43	2,7	6,4
N4 (Fe aleazioa)	3,22	6,7	101	55	3,5	7,9

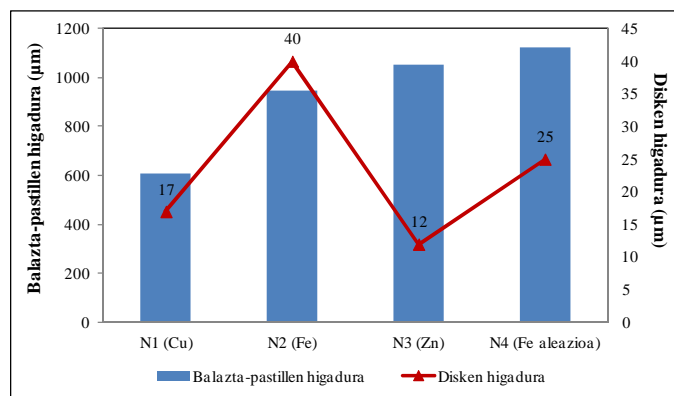
1.go Irudiak AK-Master prozedura jarraituz inertzia-dinamometroan lorturiko emaitzak erakusten ditu. Bertan, bi alde nabarmen daitezke hasiera batean hotzean egindako balaztak eta bestalde, tenperatura altuetan egindakoak. Hotz-atalean, μ abiadura (40,80,120,160 eta 200km/h) eta presio ezberdinetan zehar neurtu egiten da. Oso garrantzitsua da μ -k aldaketarik gutxien erakustea atal honetan, gidariak balaztatze-nibel berdina espero baitu edozein egoeratan. Tenperatura baxuko atal honetan, zink-formulazioa (N3) da abiadura eta presio ezberdinetarako erresistentzia altuena adierazten duena, μ ea aldaketarik gabe mantenduz. Hori horrela izanik, pentsa daiteke Zn-ak Cu-aren antzeko gaitasuna duela transferentzia-geruza osatzeko eta μ kontsate mantentzeko izan ere, antzeko gogortasuna dute biek. Bestalde, “fade” atalean edo tenperatura altuetako atalean,

(500°C-tik gora) μ -aren jeitsiera aztertu da. Temperatura altuetan garbi dago kobreak jarraitzen duela konportamendurik egokiena izaten, konduktibitate-termiko altuari esker beroa erraz kanporatu eta μ konstante mantenduz. Burdin-aleazioari dagokionez, honek ere konportamendu egokia erakusten du bai temperatura baxutan zein altuetan, orokorrean denen artean kobre-formulazioari gehien hurbiltzen zaiona izanik.



1. go Irudia: AK-Master prozedura emaitzak inertzi-dinamometroan lortuak Gama enpresan.

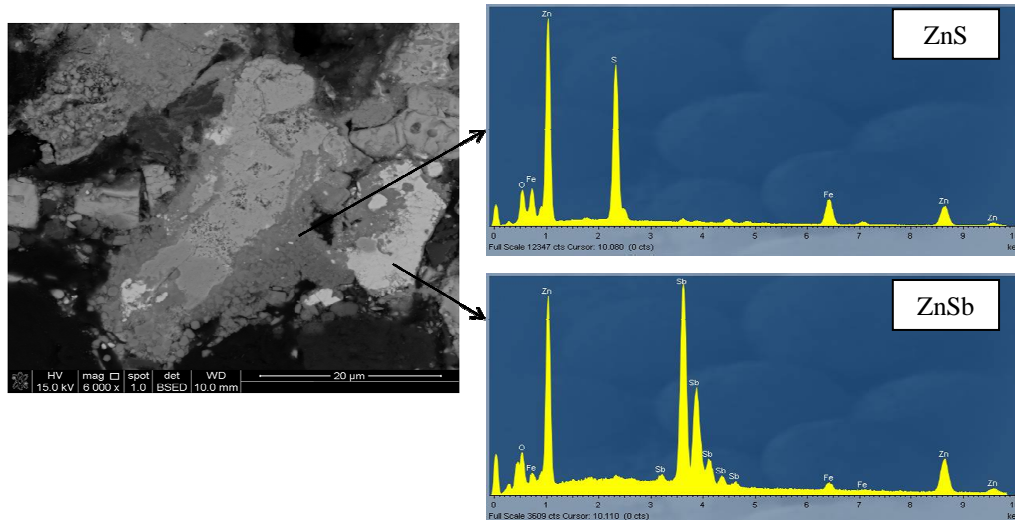
Higadurari dagokionez, balaztatzean gertatzen diren higadura-mekanismoak fenomeno konplexuak dira eta ez daude bakarrik diskaren eta balazta-pastillen konposizioaren esku, baizik eta transferentzia-geruzaren konposizioaren eta balaztatze-parametroen (abiadura, presioa, temperatura) menpe ere bai. Gehien bat diska eta pastillaren arteko tenperaturak jokatzeko du paper garrantzitsua higaduran. Hori dela, eta konduktibitate-termikoa esan bezala oso parametro erabakigarria da.



2. Irudia: Higadura-erresistentzia balazta-pastilla eta diskoetan.

Kasu honetan, 2.irudiak erakusten duen moduan, argi dago kobrea duen nahasteak higadura-erresistentziarik altuena erakusten duela konduktibitate-termikoa altuena izanik, eta Zn-formulazioak (N3) gertutik jarraitzen duela. Izatez, frogatu egin da zinkak ere kobreak duen transferentzia-geruza egonkor bat sortzen duela, diskaren higadura-erresistentzia handituz. Hala ere, N1-ekin konparatuz gogortasun baxuagoa duenez, balazta-pastillaren higadura handiagoa da. Bestalde, nahiz eta burdin-aleazioaren nahasteak (N4) konduktibitate-termiko altuko balazta-pastilla izan, N3 formulazioarekin konparatuz higadurarako-erresistentzia nahiko antzekoa du, baxuagoa diskoari dagokionez. Bukatzeko, N2-ak burdin-esponjarekin oso higadura handia sortzen du diskan. Ondorioz, transferentzia-geruzaren formakuntza ez dela faboratu pentsa daiteke.

Frikzio-proba egin ondoren balazta-pastillen eta diskoen gainazalak aztertu dira non transferentzia-geruza ikusi den kasu guztietan gainazala ia guztiz estaliz. SEM-EDS analisien bidez geruza honen konposizio-kimikoa gehiengoa burdin oxidoa dela eta gainontzekoa balazta-pastilletik askaturiko osagai ezberdinak direla ikusi da. Aldi berean, balaztatzean lortutako tenperatura altuak direla eta, transferentzia-geruzan lubrifikatzaile-solidoaren (Sb_2S_3) eta metal-hautsen (Cu, Fe, Zn, burdin-aleazioa) arteko erreakzio kimikoa eman da kasu guztietan. Erreakzio-produktu bezala sulfuro metalikoak eta fase intermetaliko bat sortu dira (ikusi 3.irud). Beste ikerketa-lanetan Cu^5 eta burdinak⁶ Sb_2S_3 -arekin erreakzionatzen zutela ikusi zen tenperatura altuetan. FIB-a erabiliz diskak eta balazta-pastillak sekzioan aztertu dira eta erreakzio-kimikoaren presentzia ikusi ahal izan da.



3. Irudia: Lubrifikatzaile solidoaren eta Zn metalaren arteko erreakzio kimikoa balazta-pastillan.

Ondorioak

Kobrearen ordezkapena Pometonek produzitutako burdin-aleazio baten bidez lortu da kobrerik gabeko balazta-pastilla bat diseinatzuz formulazio-basearen antzeko propietate fisiko-mekanikoak dituelarik eta baita frikzio konportamendu egokia erakutsiz. Horrez gain, formulazio-industrial bat prestatu ahal izan da diseinaturiko formulazioan oinarriturik.

Lubrifikatzaile solidoaren eta hauts-metalikoen arteko erreakzio-kimikoak aztertu dira eta fase intermetalikoa eta sulfuro metalikoak sortzen direla ikusi da. Erreakzio hauek transferentzia-geruzan eragina daukatela ikusi ahal izan da.

Erreferentziak

1. Österle W., Prietzel C., Kloß H., Dmitriev A.I., Tribol.Int. 43 (2317), 2010.
2. Österle W., Tribol.Int. 39 (401), 2006.
3. Kumar M., Bijwe J., Wear 270 (269), 2011.
4. Cho M.H., Cho K.H., Kim S.J., Kim D.H., Jang H., Tribology Letters 20 (101), 2005.
5. Filip P., Weiss Z., Rafaja D., Wear 252 (189), 2002.
6. Matějka V., Lu Y., Matějková P. *et al.*, Applied Surface Science 258 (1862), 2011.

UV ONTZEA KARAKTERIZATZEKO TEKNIKA. ERRETXINAREN ETA KONPOSITEAREN ARTEKO DESBERDINTASUNA

I. Tena^a, M. Sarrionandia^a, J. Aurrekoetxea^a, J. Torre^b

^a *Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Departamentua, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate - Mondragon.*

^b *Irurena S.A., Ctra. de Tolosa s/n, 20730 Azpeitia.*
(masarrionandia@mondragon.edu, www.mondragon.edu)

Gako-hitzak: UV ontzea, monitorizatzea, poliesterra, beira-zuntza.

Laburpena. Lan honek poliester eta beira-zuntzez osatutako konpositearen ontzea aztertzen du. Erradiazio ultramorez gogortzen den erretxina baten ontzearen jarraipena egin da bi teknika desberdin erabiliz, batetik, foto-DSCa, UV iturri bat akoplatuta duen Ekorketa Diferentzialeko Kalorimetria, eta, bestetik, materialaren erresistentzia elektrikoan oinarritzen den sentsore elektriko bat. Foto-DSCak ez dituen kontutan hartzen UVz ondutako material konpositearen lodiera, matrize/zuntzaren argi xurgapena, argitara duen aurpegiaren ontzea eta kontrako aurpegiarena, eta abar, ez du ondo adierazten konpositearen barnean erretxinak duen ontzea, hori dela eta, teknika hau jarraituz lortutako ontze-maila bera erakusten duten bi matrize desberdinek, erresistentzian oinarritzen den teknikarekin, %50eko diferentziak erakutsi dituzte ontze-mailan. Sentsore elektrikoa erabiliz UV LED erradiazioz ontzeko matrizeak ere formulatu dira.

Sarrera

Egungo fabrikazio-prozesu konplexu eta garestiek asko mugatu dute material konpositeen erabilera industrialak. Hau dela eta, esfortzu handia egin da errentagarriak diren ordeko fabrikazio prozesuak bilatzen; hauetariko bat UV-z ontzea da. Vinilester, epoxi eta poliester erako erretxinak, aproposak diren foto-hastarazleekin konbinatuz, UV argiaren eraginez minutu gutxitan ondu daitezke, termikoki ondutakoen pareko ezaugarri mekanikoak lortuz. Jakina denez, erradiazio UVa, erradiazio honekiko gardenak diren materialetan baino ez da sartzen, eta materialean gertatzen den xurgapen edota difrakzioa dela-eta, argiaren intentsitatea gutxitu egiten da lodiera handitu ahala; ontze eraginkorra lortzeko izan daitekeen lodierarik handiena 8 eta 13 mm artean dago^{1,2}.

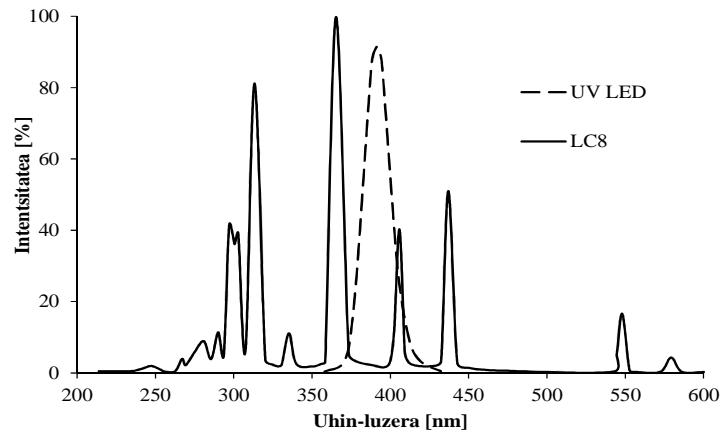
Foto-ontze sistema batean 3 dira kontrolatu beharreko arlo nagusiak: aplikazioa edo produktua, formulazioa eta UV iturria, eta beharrezkoa da ontzean eragina duten aspektu hauek denbora errealean monitorizatzen dituen metodo bat erabiltzea.

Lan honetan erradiazio UV-z ondu daitekeen poliester erretxina eta beira-zuntzez osatutako konposite baten ontze-prozesua monitorizatu da, materialaren erresistentzia elektrikoaren aldaketa detektatzen duen eta iraunkorra den sentsore elektrikoa erabiliz. Era honetan lortutako emaitzak foto-DSC teknikarekin lortutakoekin alderatu dira. Sentsore elektriko hau erabiliz matrizeen formulazio desberdinak landu dira.

Materialak eta karakterizazio-teknikak

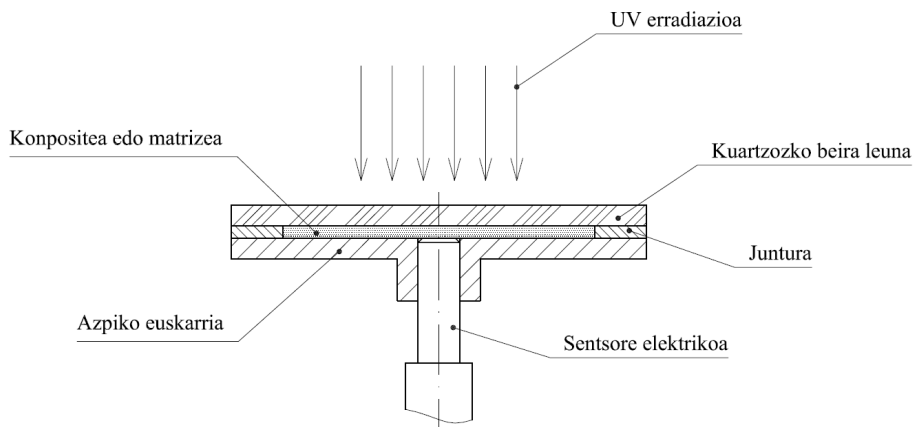
Materialak. IRURENA SA-ren foto-ongarriak diren poliester erretxinak. Beira-zuntza ia norabide bakarrean orientatuta dagoena (0°-tan dauden zuntzak lotuta mantentzeko 90°-tan orientatuta dauden gutxi batzuk ditu) 300 g/m²-ko gramajearekin. UV erradiazioen iturriak bi izan dira, IR-ekiko iragazkia duen Hamamatsu enpresako LC8-a 75 mW/cm²-ko emisio intentsitatearekin eta UV LED Phoseon Fireflex, 8 W/cm²-koarekin. Foto-hastarazle bezala Darocur 1173 eta Lucirin TPO konbinazioa (1 formulazioa), lodiera txikiko ontzeentzat diseinatuta dagoena, eta Irgacure 2022 (2 formulazioa), konpositeen ontzerako aproposa dena; bata zein bestea LC8 lanpararekin aktibatu dira. UV LED lanpararentzat^{3,4} Irgacure 819 eta Irgacure 379-en nahaste

desberdinak erabili dira matrizea ontzeko formulazio aproposena lortzeko; 1. Ir.-an ikusten den bezala LED erako emisioaren uhin-luzera 395 nm-tan zentratzen den piko estua baita.



1. **Irudia.** LC8 eta UV LED iturrien emisio espektoak

Karakterizazio-teknikak. Konpositearen edo matrizearen ontzearen segimendua egiteko beraien erresistentzia elektrikoa jarraitu da, berau materialaren ontze-mailarekin erlazionatuz. Honetarako Synthesites Innovative Technologies Ltd. Etxeko Optimold sentsore elektrikoa eta Barcol durometroa erabili dira. UV ontzearen saiakuntzetan erabilitako muntaia 1. Ir.-an ikus daiteke. Sentsorea, UV erradiazioak eragiten duen aurpegiaren aurkakoan jarrita dago, bertan neurtzen baita konpositearen erresistentzia elektrikoa.



2. **Irudia.** Konpositearen ontzearen monitorizatzeko sistemaren eskema

Ontze-maila zehazteko sentsorea jarrita dagoen gainazalaren gogortasuna, lortutako gainazal-gogortasun maximoarekin erlazionatzen da. Gogortasuna neurtzeko Barcol durometroa erabili da⁵. Sentsorea kalibratu beharra dago eta horretarako, esposizio-denbora bakoitzarentzat, 6 beira-xafla erabiliz, 1,5 mm-ko lodiera duten 3 probeta erabili dira eta bakoitzean erradiazioaren kontrako aurpegian erresistentzia elektrikoa eta gogortasuna neurtu dira. Foto-DSCa eta sentsore elektrikoa aldaratzeko konpositearen lodieraren eragina handitu nahi izan denez, 12 beira-xafla erabili dira lodiera bikoiztuz. Matrizearen formulazioa LED erako iturrira egokitzeko 50 x 50 x 3 mm³-ko matrize-probetak egin dira.

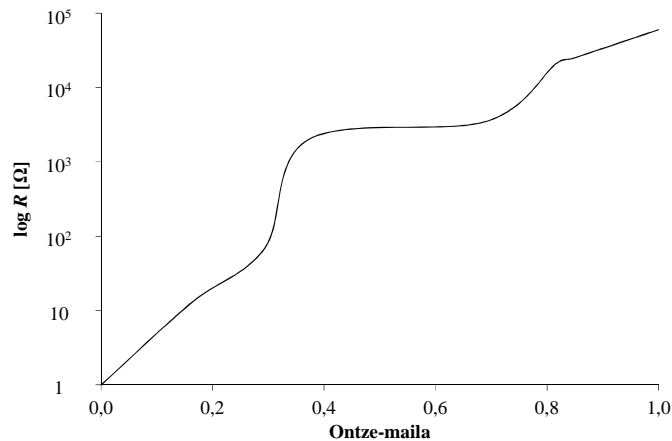
Emaitzak

Sentsore elektrikoaren kalibraketa. Probetetan, esposizio-denbora bakoitzeko, neurtutako gogortasunekin ontze-maila zehaztu da (ikusi 1. Taula).

1. Taula. Esposizio-denbora eta ontze-mailaren arteko erlazioa

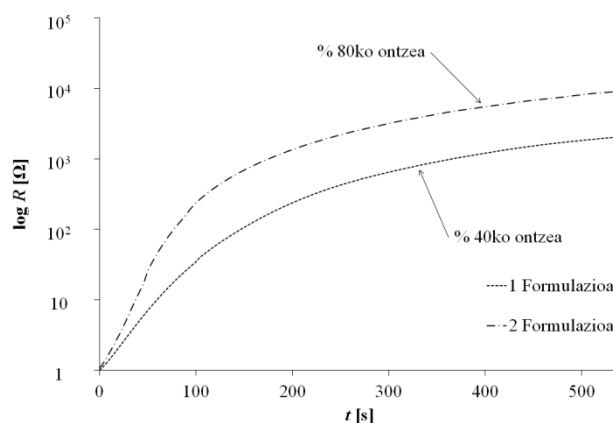
$t_{\text{esposizio}} [s]$	Ontze-maila [%]
20	16,08
30	29,33
60	37,21
90	69,08
180	81,72
240	84,85

Aztertutako konpositearen kalibraketa-kurba lortu da, 3. Ir., eta prozesuan zehar, ontze-mailaren egoeraren berri izan daiteke erresistentziaren neurketa jarraituz.



3. Irudia. Kalibraketa kurba

Monitorizatzeko-tekniken konparaketa. Bi formulazio erabili dira, 1 formulazioa, lodiera txikiko ontzeentzat diseinatuta dagoena eta 2 formulazioa, konpositeen ontzerako diseinatutakoa. Foto-DSCan, biezako, lortutako emaitzak parekoak diren heinean, sentsore elektrikoarekin, 3 mm-ko lodiera duen konpositearen ontzean lortutakoak desberdinak dira (ikusi 4. Ir.). Konpositeen ontzerako diseinatutako hastarazleekin lortutako ontze-maila handiagoa da, hau foto-DSCak ez du erakusten.



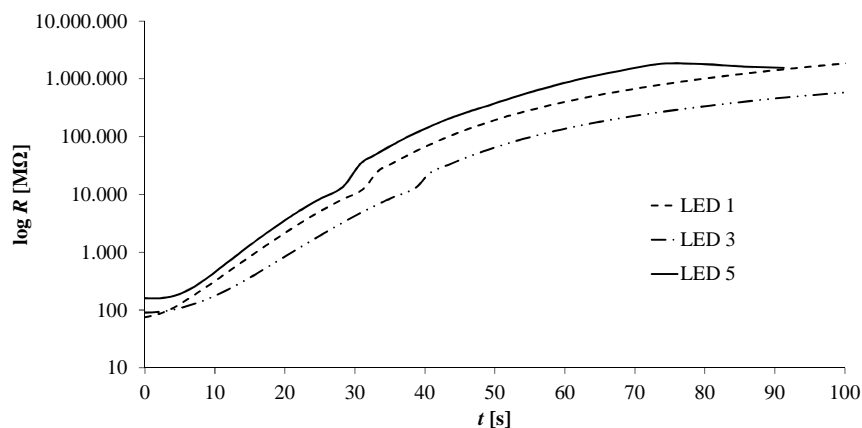
4. Irudia. 3 mm-ko lodiera duen konpositearen monitorizazio elektrikoa

Matrizeen diseinua UV LED erako erradiazio-iturrietzat. LED erako emisioa uhin-luzera tarte estuan gertatzen denez, foto-hastarazleak tarte txiki horretan aktibatzen diren gai izan behar dira eta formulazio berriak landu dira. 2. Taulan agertzen dira aztertu diren foto-hastarazleen konbinaketak.

2. Taula. Aztertutako formulazioen hastarazle portzentajeak

IZENA	FOTO-HASTARAZLEA [%]		Totala [%]
	IRGACURE 819	IRGACURE 379	
LED 1	0,4	2,4	2,8
LED 3	0,6	2,0	2,6
LED 5	0,4	1,2	1,6

5.Ir.-ak, aztertutako matrizeen erresistentzia elektrikoaren monitorizazioa erakusten du, eta LED 5 formulazioko hastarazle sistemari dagokion kurba da malda handienekoa, ondorioz ontzeko behar duen denbora laburragoa da.



5. Irudia. 3 mm-ko lodiera duen konpositearen monitorizazio elektrikoa

Ondorioak

Erresistentzia elektrikoaren aldaketan oinarritzen den sentsoreak ondo monitorizatzen du konpositearen ontzea, zuntzaren izaera, konpositearen lodieraren, hastarazlearen izaera eta halako faktoreen eragina kontuan hartuz. Matrizeen formulazioa diseinatzeko ere sentsore egokia da.

Eskerrak

I. Tenak Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza sailak emandako beka predoktorala eskertzen du (FI 2011-228). Egileek Eusko Jaurlaritzako Industria sailak, GAITEK programan (PULTR-UV, IG-2013/0000447) emandako diru laguntza eskertu nahi dute.

Erreferentziak

1. Endruweit A., Johnsos M. and Long A., *Polymer Composites*, 27, no. 2, 2006.
2. Endruweit A., Ruijter W., Johnsos M. and Long A., *Polymer Composites*, 29, no. 7, 2008.
3. Kenning, N., Ficek, B., Hoppe, C. and Scranton, A., *Polymer International*, 57, no. 10, 2008.
4. Green, W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. CRC Press, 2010.
5. ASTM D 2583 - Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor.

POLILAKTIDA OINARRI DUTEN INPLANTE ETA 3D ZELULA-EUSKARRI BIODEGRADAGARRIEN FABRIKAZIOA ETA PROPIETATEEN AZTERKETA OHIKO TRANSFORMAKUNTZA TEKNIKAK ETA 3D INPRIMATZEA ALDERATUZ

I. Rementeria^{1,a}, A. M. Varela^{1,b}, J. M. Ugartemendia^{1,c}, J.R.Sarasua^{1,d}

¹ Euskal Herriko Unibertsitatea (EHU-UPV), Meatzte-Metalurgia eta Materialen Zientzia Saila. POLYMAT. Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoa. Urkixo zumardia z/g 48013 Bilbo

^a irementeria009@ikasle.ehu.es, ^b amvarela001@ikasle.ehu.es ^c jone.munoz@ehu.es, ^d jr.sarasua@ehu.es

Gako-hitzak: 3D inprimaketa, poli-L-laktida, zelula-euskarriak, inplanteak, propietate mekanikoak.

Laburpena: Lan honetan, transformakuntza metodo arrunten bidez eta 3D inprimaketa bidez fabrikaturiko lagin zurrunen (inplanteen antzera) eta lagin porotsuen (zelula-euskarrien antzera) propietateen alderaketa gauzatu da. Aukeraturako materiala poli(L-laktida) (PLLA) polimero biodegradagarria izan da.

Sarrera

3D inprimaketa medikuntza arlorako etorkizun oparoko teknologia berrizaitzat aurkezten da gaur egun. Nahiz eta arlo honetan ekar ditzakeen onurak zabalak izan, transformakuntza teknika honen indargune nagusia neurritan egindako inplanteen eta ehun ingeniartzan hain garrantzitsuak diren 3D zelula-euskarrien (*scaffold*) prototipatze eta fabrikazioan aurki daiteke. Orokorrean, merkatuan aurkitzen diren inplante estandarizatuak prozesu kirurgiko eta paziente gehienek baldintzak eta beharrak betetzen dituzte. Hala ere, hainbat kasutan neurritan egindako inplanteen beharra ezinbestekoa da. Gaur egun, badira jada material biodegradagarri edo/eta biobateragarriak erabiliz 3D inprimagailuarekin fabrikaturiko hainbat inplante. Esate baterako, masailezurra¹, burezurra², eta duela ez asko arnasbide gaixotasun bat zuen ume baten trakea³ simulatzen zuen inplante bat fabrikatzeko erabili da 3D inprimaketa. Zelula-euskarrien kasuan, 3D inprimaketak hainbat onura ekar ditzake. Zelula euskarriak fabrikatzeko erabiltzen diren beste teknikekin alderatuz, teknologia honek ez ditu disolbatzaile toxikoak erabiltzen, eta poro kopuru eta hauen tamainaren gaineko kontrola hobetua da. Azken parametro honek garrantzi handia dauka zelula-ugalketarako, izan ere behar den elikagai eta oxigeno kantitatea estruktura guztian zehar ondo barreiatu behar da. Honen inguruan, argitaratu dira jada poli(ϵ -kaprolaktona) (PCL) oinarri duten zelula-euskarri biodegradagarrien diseinuari buruzko lanak, esate baterako, hezur-ehunen birsorkuntzarako^{4,5}.

Medikuntza arloan aurki daitezkeen ohiko polimero artean poli(L-laktida) (PLLA) aurkitzen da. PLLA iturri berriztagarrietatik lortu daitezkeen polimero erdikristalino biodegradagarria da. Bere zurruntasun eta erresistentziari esker oso erabilia da hezur-berreraikuntzan. Azken 25 urteetan, polilaktidaz (PLA) eginiko eta PLA oinarri duten inplantei buruzko lan kopurua esponentzialki hazi da⁶. Lan hauen artean, hezur hausturak konpontzeko erabiltzen diren hagaxka, plaka, orratz edo torloju itxurako inplanteak nabarmentzen dira.

Hala eta guztiz ere, 3D inprimagailuaz fabrikaturiko produktuak erabilgarriak izan daitezten, aplikazio espezifiko bakoitzak eskatzen dituen baldintzak bete behar dituzte. Sorturiko piezaren portaera, propietate mekanikoak, eta bukaerako piezaren kalitatea 3D inprimagailuaren parametroekin zuzenki lotuta daude. Beraz, 3D inprimagailuaren parametroak optimoki doitu behar dira produktuaren funtzionalitatea bermatzeko. Hau guztiagatik, ezinbestekoa da 3D inprimagailuaren erabilpenaren mugak non dauden aztertzea. Inprimaketa geruzen altuera, inprimatze abiadura, edo inprimaketa tenperatura bezalako parametroak doitu behar diren propietate mekaniko

desberdinak lortu daitezke bukaerako piezan. Hau dela eta, aplikazio bakoitzerako inprimaketa parametroak aldatu eta aztertu beharreko elementuak dira.

Lan honen helburua ohiko transformakuntza tekniken eta 3D inprimaketa bitartez lorturiko PLLA oinarri duten lagin zurrun eta porotsuen fabrikazio eta propietateen azterketan datza. Horretarako lehen urrats bezala, ohiko moduan lortzen diren laginen eta 3D inprimagailuz lortzen diren laginen propietate mekanikoak alderatuko dira.

Material eta metodoak

Lagin zurrunak eta porotsuak poli(L-laktida) (PLLA) polimero biodegradagarria erabiliz fabrikatu dira. Lehenengo kasurako Form Futura etxeak hornituriko 2,95 mm \pm 0,1 mm diametroko filamentua erabili da eta bigarren kasurako colorFabb etxeak hornituriko 2,95 mm \pm 0,05 mm diametroko filamentua.

Lagin zurrunak injekzioz transformatu dira (AB Machinery) 195 °C-tan eta 700 kPa-ko presiopean hamar segundoz.

Lagin porotsuak disoluzio-lurruntze/partikulen iragazketa metodoa (DLPI) teknikaren bitartez lortu dira (*Solvent casting/Particulate leaching*). Horretarako % 90 bolumenean gatza eta % 10 bolumenean polimero disoluzioa duen nahastea prestatu da. PLLA disoluzioarentzat kloroformoa erabili da disolbatzaile gisa (CHCl₃). Gatz aleen tamaina 200-300 mikra ingurukoa da. Nahastea Tefloizko 80 mm luze 80 mm zabal eta 1mm altuerako ontzi batean jaurti da eta hiru egunez giro tenperaturan utzi da. Behin kloroformoa guztiz lurrunduta, xafla honetatik propietate mekanikoak neurtzeko erabiliko diren laginak lortu dira trokel baten bitartez. Lagin hauek, ur distilatuan bi egunez murgildurik egon ondoren gatza disolba dadin, airean egun batez eta huts-ganbaran bi egunez eduki dira. Bukaeran lorturiko porotasuna % 70-koa izan da.

Erabili den 3D inprimagailua 0,4 mm-ko pitadun Tumaker Voladora (Grupo K35) izan da. Inprimaturiko geruza-erresoluzioa 100 mikrometrokoa da eta geruza-altuera minimoa 0,06 mm-koa. Lagin zurrunak, 195 °C-tan eta lagin porotsuak 200 °C-tan (% 70-eko porotasunekoak hauek ere) inprimatu dira. Bi kasuetan geruza altuera 0,1mm-koa izan da.

Kasu guztietan 25 mm luze, 4 mm zabal eta 1 mm lodierako laginak lortu dira. Lagin hauek propietate mekanikoak neurtzeko erabiltzen diren laginen itxura daukate eta ISO 527-2 /5A/ 5 araua jarraitzen dute.

Ekortze Diferentzialeko Kalorimetria (DSC) saiakuntzak, indio eta zafiroz kalibratutako Q200-DSC-an (TA Instruments) egin dira. Ekortze abiadura 20 °C min⁻¹ izan da eta laginen pisua 5 eta 10 mg tartekoa kasu guztietan.

Analisi Termograbitrikoak (TGA) Q50 analizatzailean (TA Instruments) egin dira. Berotze abiadura 5 °C min⁻¹ izan da.

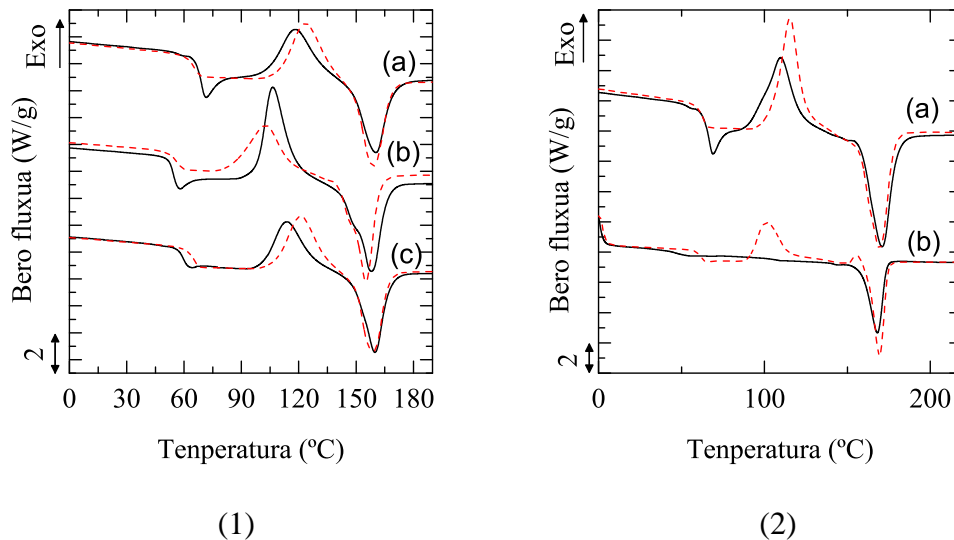
Propietate mekanikoen saiakuntzak Instron 5565 trakzio makinan egin dira giro tenperaturan ISO 527-2 /5A/ 5 araua jarraituz. Lagin zurruntzat 500N-eko karga-zelularekin egin da lan eta lagin porotsuentzat 10N-eko karga-zelularekin.

Emaitzak

Lehenik eta behin, laginak fabrikatzeko erabili diren filamentuak DSC eta TGA-z karakterizatu dira. 1. Irudian erabilitako filamentuen DSC kurbak ikus daitezke eta 1. Taulan trantsizio termikoen balioak. Bi kasuetan neurturiko trantsizio termikoak poli(L-laktida)-ren (PLLA) trantsizioekin bat datoz. Beira trantsizio tenperatura (T_g) 62 °C-tan kokatzen da bi kasuetan eta urtze tenperatura (T_u) 155 °C eta 169 °C-tan lagin zurrunarentzat erabilitako filamentuaren eta lagin porotsuentzat erabilitako filamentuaren kasuan, hurrenez hurren. Kristaltasun maila (X_k) 1. Ekuazioa aplikatuz kalkulatu da kasu bietan, non ΔH_u eta ΔH_k esperimentalki lortutako urtze eta kristalizazio entalpiak diren eta ΔH_u % 100 kristaldutako polimeroaren urtze entalpia teorikoa. PLLA-ren kasuan ΔH_u balioa 106 J/g-koa izan da⁷.

$$X_k = (\Delta H_u - \Delta H_k) / \Delta H_u \quad (1)$$

Bestalde, TGA-ren emaitzek filamentuen karga inorganiko kopurua oso txikia dela baieztatu dute. Lagin zurrunk egiteko erabili den filamentuak soilik % 0,53-ko karga inorganiko kopurua aurkeztu du eta lagin porotsuak egiteko erabili den filamentuak % 1,55.



1. Irudia. DSC kurbak (1) Lagin zurrunk non (a) filamentua, (b) lagin injektatua (c) 3D inprimagailuz lortutako lagina. (2) lagin porotsuak non (a) filamentua (b) disoluzio-lurruntze/partikulen iragazketa metodoaz lorturiko lagina. Lehen ekorketa beltzez eta bigarrena gorritz adierazita dago.

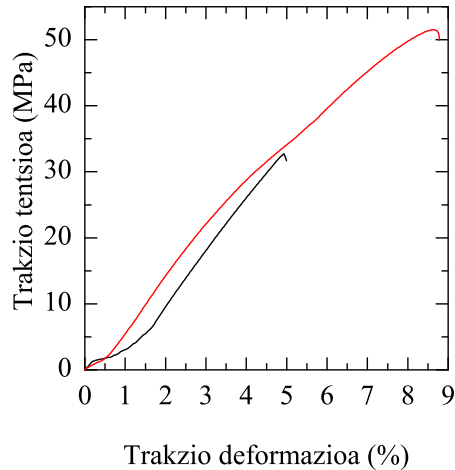
1. Taula. Ohiko eran fabrikatutako eta 3D inprimagailuaren bidez fabrikaturiko laginen trantsizio termikoak.

		T_g [°C]	T_k [°C]	T_u [°C]	ΔH_k [J/g]	ΔH_u [J/g]	X_k [%]
Lagin zurrunka	Filamentua	62	120	155	26,0	27,4	1,3
	Injekzioa	60	106	157	25,5	36,5	10,4
	3D	62	118	156	25,5	29,8	4,0
Lagin porotsua	Filamentua	62	116	169	36,7	40,3	3,4
	DLPI	61	101	168	27,2	32,9	5,3
	3D	-	-	-	-	-	-

Laginei dagokienez, bi kasuetan, bai ohiko eran transformaturiko laginen eta 3D inprimaketa bitartez lortutako laginen trantsizio termikoak antzekoak izan dira (ikus 1. Taula).

2. Irudiak eta 3. Taulak injektaturiko eta 3D inprimaketaz lorturiko lagin zurrunen propietate mekanikoak laburtzen dituzte. Ezberdintasun nagusia erresistentzia eta luzapenean aurkitzen da. Dirudienez, 3D inprimaketaz lorturiko laginek % 47 tentsio gehiago jasan dezakete eta hautsi aurretik gehiago luzatzeko gaitasuna aurkezten dute. Ziurrenik ezberdintasun onen arrazoi nagusia geruzaz-geruza inprimaturiko zuntzen 60 °-ko norabidean aurki daiteke.

Lagin porotsuen kasuan, 3D inprimagailuaren lan baldintzak direla eta, ezin izan dira 3D lagin porotsurik inprimatu oraingoan eta beraz propietate mekanikoak lortu. Ikerketa taldeak 3D inprimagailuaren parametroen doikuntzan dihardu lanean hemen laburbilduz azaltzen den lana osatzeko.



2. Irudia. Lagin zurrunen trakzio saiakuntza kurba adierazgarrienak (beltzez) injektatutako lagina (gorriz) 3D inprimagailuan fabrikaturiko lagina.

3.Taula. Lagin zurrunen propietate mekanikoak. E(Young-en modulua), σ_{\max} (erresistentzia) eta ϵ_u (hautsi aurretiko luzapena)

Lagin zurrunak	E [MPa]	σ_{\max} [MPa]	ϵ_n [%]
Injekzioa	1120±49	34±6	5±0,5
3D	986±70	50±1	9±0,25

Ondorioak

Lan honetan, ohiko transformakuntza tekniken eta 3D inprimaketa bitartez lorturiko PLLA oinarri duten lagin zurrun eta porotsuen fabrikazio eta propietateen azterketa gauzatu da. Ezberdintasun nagusia lagin zurrunek aurkeztutako propietate mekanikoetan aurkitu da. 3D inprimagailuz fabrikaturiko laginek erresistentzi altuagoa eta luzapen handiago aurkeztu dute injektatutako laginekin alderatuz.

Esker onak

Hegoi Amestoy eta Aitor Larrañagari, beren laguntzagatik. Lan hau Eusko Jaurlaritzak emandako ikerketa taldeentzako diru-laguntzari esker egin ahal izan da partzialki (ref.: GIC12/161-IT-632-13).

Erreferentziak

1. Singare S, Liu Y, Li D, Lu B, Wang J, He S., J Prosthodont ,17:135–140, 2008.
2. Suwanprateeb, J.; Thammarakcharoen, F.; Wongsuvan, V.; Chokevivat, W., Journal of Porous Materials19:623-632, 2012.
3. Zopf, David A.; Hollister, Scott J.; Nelson, Marc E.; Ohye, Richard G.; Green, Glenn E., Journal of Medicine, 368: 2043-2045, 2013.
4. Park S, Kim G, Jeon Y, Koh Y, Kim W., J Mater Sci Mater Med., 20: 229–234, 2009.
5. Hollister SJ., Nat Mater.,4:518–524, 2005.
6. Middleton, J.C.; Tipton, A.J. Biomaterials, 21:2335-2346, 2000.
7. Sarasua,J.R.; Prud'homme, R.E.; Wisniewski, M.; Le Borge, A.; Spassky, N. Macromolecules, 12: 3895-3905,1998.

BANADIOAREN FUNTZIOAK ALTZAIRU PERLITIKOETAN

A. Iza-Mendia^{1,a}, B. López^{1,b}, J.M. Rodríguez Ibabe^{1,c}

¹CEIT eta Tecnum (Nafarroako Unibertsitatea), Manuel Lardizabal 15, 20018 Donostia

^aaiza@ceit.es, ^bblopez@ceit.es, ^cjmrribabe@ceit.es

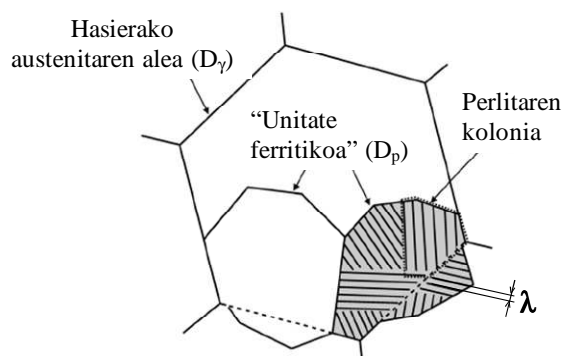
Gako-hitzak: altzairu perlitikoak, banadioa, erresistentzia mekanikoa, zailtasuna.

Laburpena. Mikroegitura perlitikoa duten altzairuei gero eta ezaugarri mekaniko altuagoak eskatzen zaizkie. Erresistentzia mekanikoa igotzeko prozedura desberdinak dauden bitartean, zailtasunaren hobekuntzaren ikuspuntutik aukera gutxi izaten da. Egoera honetan, bi propietate horiek batera areagotzeko banadioaren mikroaleazioa azaltzen da aukera bezala. Banadioaren erabilpena erresistentzia igotzeko ezaguna eta ohikoa den moduan, ez da gauza bera gertatzen zailtasunari dagokionez. Idazlan honetan altzairu perlitikoen kasuan banadioaren mikroaleazioak ematen dituen aukerak kontuan hartuko dira.

Sarrera

Altzairu perlitikoek erabilera industrial askotarikoak dituzte. Kasu gehienetan, erresistentzia mekanikoa eta zailtasun minimoa konbinazio egokiak behar dituzten aplikazioetara bideratzen dira. Erresistentziari dagokionez, perlitaren laminen arteko distantzia ahal den txikiena lortzea bide egokiena da (ikus 1. Ir.). Hori konposizio kimikoa doitu eta transformazio perlitikoa zehar hozketa-abiadura egokiak erabiliz lor daiteke¹. Hala ere, prozedura honek praktikan zenbait muga izaten ditu. Kasu horietan, banadioaren mikroaleazioa erabil daiteke. Elementu hau nitrogenoarekin eta karbonoarekin konbinatuz, perlitaren ferritan tamaina nanometrikoak dituzten partikulen hauspeatzea lor daiteke. Partikula hauek perlitaren erresistentzia igo dezakete nabarmenki².

Bestalde, banadio nitruroak beroko konformaketan zehar sortzen bada, austenitaren birkristaltzea eragozten dute. Kontuan hartu behar da austenita deformatu batek, ondorengo hozketan zehar, perlitaren unitate kristalografikoa findu egiten duela. Unitate horrek perlitaren zailtasuna kontrolatzen duenez^{3,4}, prozedura hau sistema egokia izan daiteke altzairuaren zailtasuna igoarazteko. Beraz, banadioa era egokian erabiltzen bada, perlitaren erresistentzia mekanikoa eta zailtasuna batera hobetu daitezke. Hala ere, hau praktikara eramatea ez da erraza izaten eta idazlan honetan hobekuntza horietan diharduten faktore desberdinak aztertuko dira.



1. Ir. Altzairu perlitiko baten mikroegiturazko ezaugarri garrantzitsuenak: zementitaren laminen arteko distantzia (λ), koloniaren tamaina eta orientazio kristalografikoa berdina duen unitate ferritikoak (D_p).

Erresistentziaren igoera V(C,N)-ren hauspeatze bidez

Perlitaren erresistentzia mekanikoa (σ) zementitaren laminen arteko distantziaren (λ) menpekoa da 1. Ek.an adierazten denez:

$$\sigma = \sigma_{\text{sol}} + k \cdot \lambda^{-0.5} + \sigma_{\text{hausp}} \quad (1)$$

non σ_{sol} soluzio solidoan dauden elementuek sortutako gogortzea (Mn eta Cr, adibidez) eta k konstante bat baitira. Ekuazio horretan ere hauspeatze egoki baten bidez erresistentzia mekanikoan igoera adierazten da.

Banadioaren kasuan, hauspeatze hori egokia izateko partikulen fintzean parte hartzen duten aldagai guztiak kontuan hartu behar dira. Banadioaren edukiaz gain, nitrogeno ere garrantzitsua da V(C,N) partikula xeheak lortzeko. Gainera, austenitatik hoztean, hauspeatzeak 700°C-tik behera izan behar du. Temperatura altuagotan gertatzen bada, sortzen diren partikulak larriegiak dira eta ez dute altzairuaren erresistentzia nabarmenki igoko. Aldiz, hozte-abiadura azkarregi bada, banadioaren proportzio handia gainsaturatuta gera daiteke. Kasu horretan, altzairuari gehitutako banadioa partzialki galtzen da, bere ekarpena erresistentziari soluzio solidoan dagoenean oso murrizta delako. Faktore guzti hauek ondoko ekuazioaren bidez kuantifika daitezke⁵:

$$\sigma_{hausp}(\text{MPa}) \propto (5(\%N) + (\%V)) \cdot (2.2 + 0.7 \log(\text{CR})) \quad (2)$$

Adierazpen honetan N eta V nitrogeno askea (hau da, beste elementuekin konbinatu gabekoa) eta banadioaren edukia dira eta CR hozte-abiadura transformazioan zehar (°C/s-tan). Ikusten denez, hozte-abiadura igotzeak eragin positiboa dauka erresistentzian. Hala ere, lehen aipatu denez, abiadura azkarregi bada, banadioak ez dauka nahikoa denbora hauspeatzeko eta soluzio solidoan gelditzeko arriskua dago. Muga hori CR= 10°C/s-tan dago eta balio horretatik gora 2. Ek.a ezin da erabili, errealitatean izango den erresistentzi igoera ekuazioak aurrezaten duena baino txikiagoa izango delako.

Tratamendu termomekanikoen erabilpena zailtasuna hobetzeko

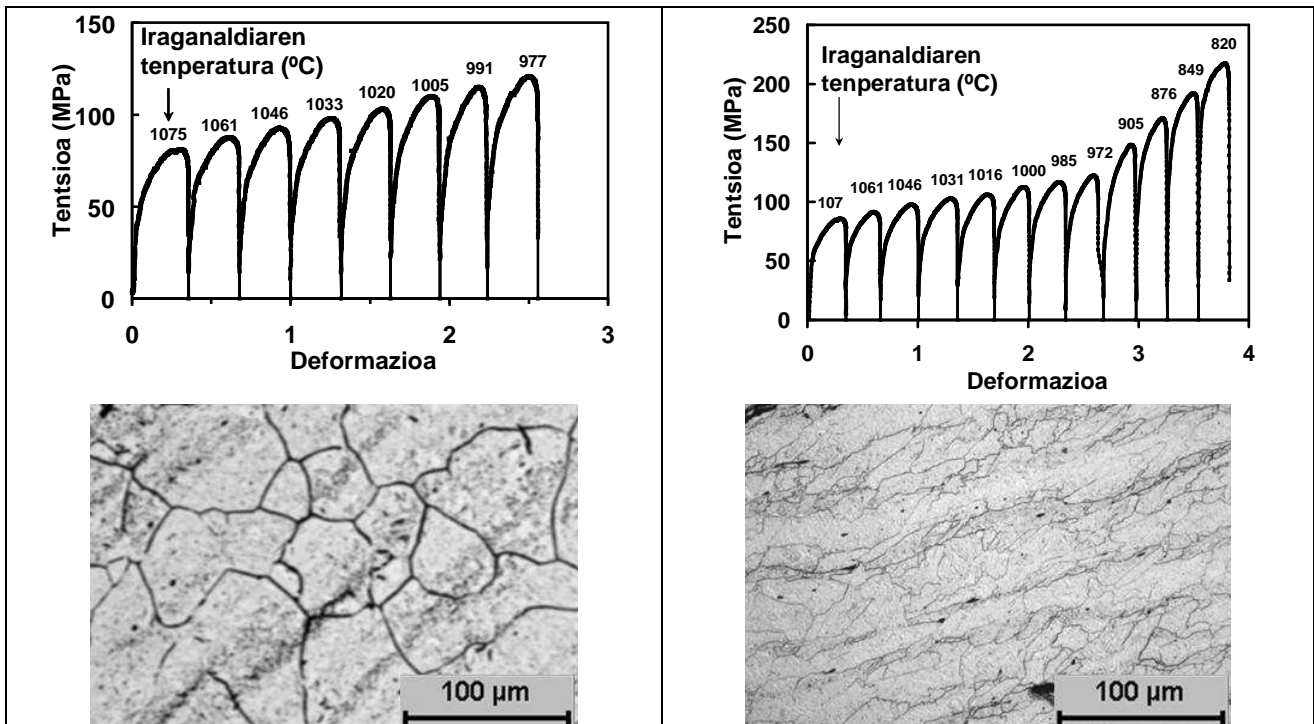
1. Ir.-an mikroegitura perlitiko baten ezaugarriak adierazi dira. Haien artean, zailtasunaren ikuspuntutik garrantzitsuena “unitate ferritiko” da³. Perlitaren haustura hauskorra galerazteko unitate hori findu behar da. Parametro hau austenitaren ale-tamainaren menpekoa da. Gainera, karbono urriko altzairuekin gertatzen den bezala, tratamendu termomekanikoak aplikatzen badira, posible izango litzateke, transformazioa hasi baino lehen, austenitan deformazioa metatua edukitzea. Austenita birkristaldua ordeztu deformatuta badago, hoztean sortzen den perlitita “unitate ferritiko” xehegoez osatuta izango da⁶. Hala ere, altzairu eutektoideetan ez da ohikoa izan teknologia hau aplikatzea.

2. Ir.-an laborategian egindako iraganaldi anitzeko saiakuntza termomekanikoa erakusten da⁵. Iraganaldi batetik bestera deformazio-tenperatura jaitsi egin da, industriari ohiko ijezketan gertatzen den bezala. Azken iraganaldia tenperatura altuetan aplikatzen bada, austenita guztiz birkristaltzen da (ale ekiaxikoak). Aldiz, bukaerako iraganaldiak tenperatura baxuagotan aplikatzen direnean, iraganaldiz iraganaldi deformazioa metatzen doa. Ondorioz, austenita ez da birkristaltzen eta bere geometria guztiz desberdina da irudiaren mikrografian ikusten denez (ale luzatuak).

Ohiko C-Mn altzairu baten kasuan, bukaerako iraganaldien tenperatura nabarmenki jaitsi behar da deformazioa metatzeko eta hori ez da erraza izaten baldintza industrialetan. Aldiz, altzairu perlitikoak banadioa badauka, egoera nabarmenki alda daiteke. VN partikulak sortzen badira iraganaldien artean, partikula hauen tamaina eta kopurua egokia badira, austenitaren birkristaltzea eragozten dute. Ondorioz, deformazioa metatzen hasten da ohiko altzairuetan gertatzen dena baino tenperatura altuagotan. Hori nabarmenki errazten du prozesu industrialak.

Horretarako ondoko balditzak bete behar dira:

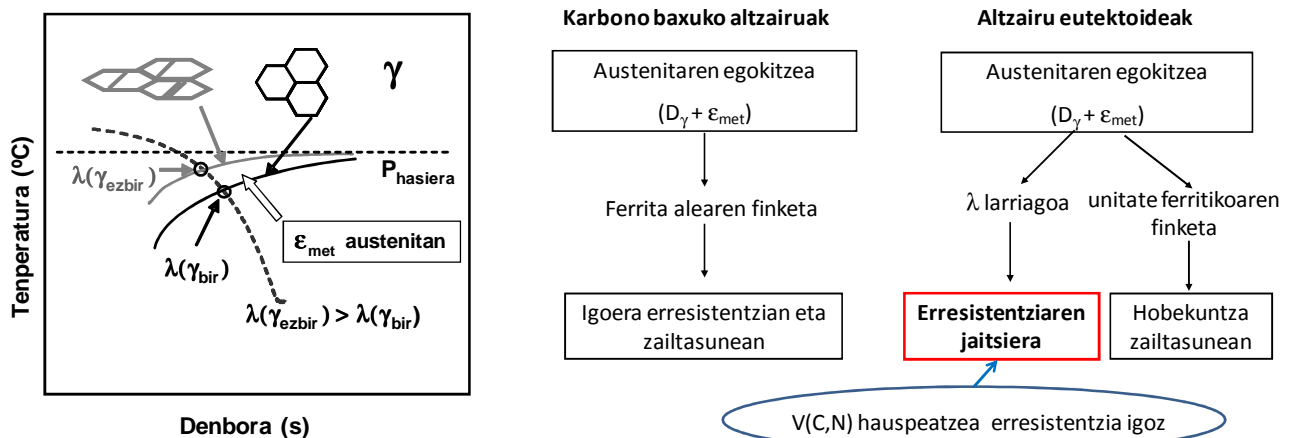
- Banadioa ijezketa hasi baino lehen soluzio solidoan eduki behar da (beroketa 1100°C-tik gora).
- VN hauspeatzea errazteko ijezketan zehar, banadioz gain altzairuak ere nitrogeno minimo bat eduki behar du. Gero eta nitrogeno gehiago eduki, deformazioaren metatzea tenperatura altuagotan hasiko da.
- Iraganaldien arteko denbora kontrolatu behar da. Denbora luzeegia bada, partikulen hazkundera gerta daiteke eta haien eragina birkristaltzea galerazteko galdu egingo da.



2. Ir. Altzairu eutectoideekin egindako saiakuntza termomekanikoak. Bukaerako deformazioa altua denean, austenita birkristaltzen da. Aldiz, azken iraganaldietan temperatura jaisten bada, deformazioa hasten da metatzen eta aleak luzatuta ikus daitezke deformazio norabidean zehar⁵.

Erresistentziaren eta zailtasunaren arteko oreka

Aurreko atalean aipatutako abantailak badauka eragin negatiboren bat perlitaren erresistentzia mekanikoan. Austenitan deformazioa metatzen denean, perlitaren transformazioa temperatura altuagotan gertatzen da (ikus 3. Ir.) eta ondorioz, λ laminen arteko distantzia handitu egiten da. 1. Ek.-aren arabera, horrek erresistentziaren jaitsiera ekarriko luke.



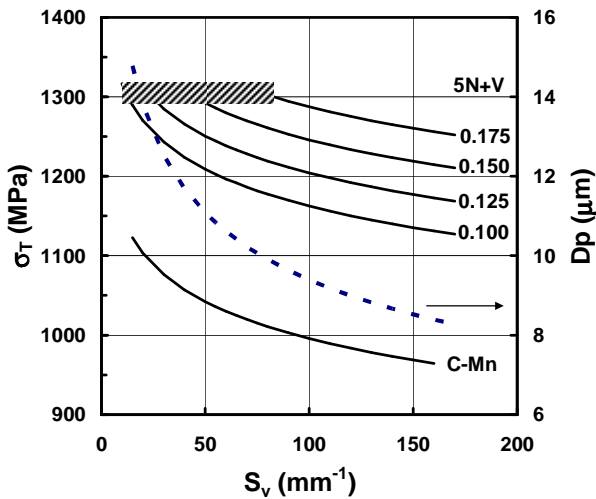
3. Ir. Birkristaldutako eta ez-birkristaldutako austeniten arteko konparaketa perlitaren transformazioaren ikuspuntutik. Bere eragina erresistentzia mekanikoan eta zailtasunean.

3. Ir.-an tratamendu termomekanikoek altzairu urriko eta altzairu perlitikoen artean eragiten dituzten desberdintasunak erakusten dira. Lehenengo kasuan ferrita-alearen finketa lortzean erresistentzia eta zailtasuna batera hobetzen diren bitartean, altzairu perlitikoetan erresistentzia mekanikoa galdu egiten da lehen aipatutako arrazoiagatik. Galera hori orekatzeko, ijeketatik

ateratzerakoan altzairua hoztean banadioaren hauspeatzea eragin daiteke ondoren adierazten den bezala.

Ijezketan zehar austenitaren birkristaltzea eragozteko behar den banadioaren hauspeatzea (VN bezala) oso kopuru txikia izaten da. Beraz, altzairuaren V-ren edukia %0,05-tik gora bada, banadio asko soluzio solidoan izango da ijezketaren bukaeran. Ondorioz, hoztean zehar V(C,N) partikula xeheak sor daitezke perlitaren erresistentzia nabarmenki igoaraziz 2. Ek.-aren arabera.

D_p unitate ferritikoan austenitaren ale-tamainak eta metatutako deformazio-kopuruak duten eragina S_v parametro geometrikoaren bidez kuantifika daiteke (hozte-abiadura baterako). Parametro hori gero eta handiagoa denean, lortutako unitate ferritikoak xeheagoa izango da. Hori kontuan hartuta, 4. Ir.-an erresistentzia mekanikoaren eta D_p -ren arteko konbinazioa S_v parametroaren funtzio bezala erakusten dira. S_v parametroaren balio baterako, D_p konstante mantentzen den bitartean, erresistentzia mekanikoa egoki daiteke nitrogenu eta banadio-edukiak aldatuz (5N+V irudian). Beraz, ohiko altzairu eutektoide batekin konparatuta (C-Mn bezala adierazita irudian), mikroaleazioak banadioarekin aukera berriak ematen ditu erresistentzia mekaniko altu bat zailtasun egoki batekin batera lortzeko.



4. Ir. Trakzio-erresistentziaren eta D_p unitate ferritikoaren arteko konbinazioak S_v parametroaren eta 5N+V kopuruaren arabera (kontsideratutako hozte-abiadura: 6°C/s)⁵.

Ondorioak

Banadioaren mikroaleazioa bide egokia izan daiteke altzairu eutektoideen erresistentzia mekanikoa eta zailtasuna batera hobetzeko. Horretarako, banadio edukiaz gain, nitrogenu-kopurua, ijezketaren parametroak eta hozte-baldintzak transformazioan zehar era egoki batean kontrolatu behar dira. Hori lortuta, banadioaren hauspeatzea ijezketan zehar (VN bezala) eta hoztean (V(C,N) bezala) gertatuko da. Lehenengoak zailtasuna kontrolatuko du eta bigarrenak erresistentzia.

Erreferentziak

1. Jaiswal S., McIvor, I.D., Ironmaking and Steelmaking, 16:49-54, 1989.
2. Han K., Edmonds D.V., Smith G.D.W., Metall. Mater. Trans., 32A:1313-1324, 2001.
3. Alexander J., Bernstein I.M., Metall. Trans., 13A:1865-1868, 1982.
4. Taleff E., Lewandowski J.J., Poursadian B., JOM, 54(7):25-30, 2002.
5. Jorge-Badiola D., Iza-Mendia A., Rodriguez-Ibabe J.M., López B., ISIJ Int., 50:546-555, 2010.
6. Jorge-Badiola D., Iza-Mendia A., López B., Rodriguez-Ibabe J.M., ISIJ Int., 49:1615-1623, 2009.

**MATERIALEN PROPIETATE
FISIKO-KIMIKOAK ETA TEKNIKOAK**

POLIMERO BIODEGRADAGARRIEN KONPOSATUAK ERRADIO-OPAZITATEA SUSTATZEKO

N. Sadaba, I. Martínez de Arenaza, J. R. Sarasua, E. Zuza

Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU eta POLYMAT, Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoa, Urkixo Zumarkalea z/g, 48013 Bilbo
(ester.zuza@ehu.es)

Gako-hitzak: *implanteak, biodegradagarria, erreadio-opakoa, polilaktida.*

Laburpena. Polilaktidan oinarrituriko polimero biodegradagarriak (bat kristalinoa, polilaktida (PLLA) eta bestea amorfoa, polilaktida-kaprolaktona (PLCL)) pisuko % 0, 10, 20, 30 eta 40 bario sulfato karga erreadio-opakoarekin nahasten dira. Konposatuen ezaugarri fisiko-kimikoak DSC eta TGA teknikaz aztertzen dira, hala nola propietate mekanikoak trakzio saiakuntzan neurtzen dira. Oro har, ongi dispersatutako konposatuen emaitzak lortzen dira, kargaren presentziak kristalinitatea eta egonkortasun termikoa areagotzen baititu. Beraz, polilaktida eta bario sulfatoaren nahastea inplate biodegradagarri eta erreadio-opakoak egiteko baliogarriak dira.

Sarrera

Azken hamarkadan inplante medikuen industriak sarrera ekonomikoen igoera bikoitza baino gehiago handitu du. Etorbizunean, munduko geldialdi ekonomikoa izanda ere, hazkuntza aurreikusten da % 25eko sarreren handipen batekin. Handipen honi laguntzen dioten faktoreen artean ondorengoak aipatu daitezke: biztanleriaren hazkuntza eta zahartzea, inbasio gutxiko kirurgia erabilera eta infekzio-gaixotasunen hazkuntza¹.

Gailu medikuetan material metalikoak eta zeramikoak erabili ohi dira²⁻⁴, baina polimeroek bere diseinu-malgutasuna, dentsitate baxua eta gardentasunaren bezalako ezaugarriei esker aukera-sorta zabaldu dute¹⁻⁵. Hauen artean polimero bioirentsigarrien familia, gorputzean degradatzeko gaitasunari esker, ehun-ingeniaritza arloan nabarmenki garatu da inplante, partxe, sutura eta botika askatze kontrolatuko gailutzat⁶⁻¹⁰.

Gorputzean sartutako polimeroak ez dira ikusten X izpien erradiografietan, erradiazio mota hauekiko gardenak baitira. X izpiekiko opakoak izateko bario sulfatoa, bismuto gatzak, tantalioa edo tungstenoa bezalako gehigarriekin nahasten dira^{1,11,12}. Gehien erabilitako eta kalitate/prezio hobereneko kargak bario sulfatokoak dira, 330°Cra arte termikoki egonkorak, azido eta basekiko erresistikorrak eta oso ongi dispersatzeko gaitasuna dutelako.

Orain arte gailu medikuetarako erabiliko diren karga erreadio-opako eta sintesiko polimeroez osaturiko konposatuak sakonki aztertu dira; PVC-ak, fluoropolimeroak, silikonak, poliuretanoak eta poliamidak gehien bat¹¹⁻¹². Material biodegradagarrietan karga hauen azterketa oso interesgarria izan daiteke biodegradazio prozesua dela-eta. Oso aurreratua dagoen etapa batean hasierako inplantea pieza txikitik puskatzen da eta gorputzak irensten du. Markatzaile erreadio-opakoen gehipenak puskatutako piezei jarraipena egiteko balio du, beste ebakuntzaren beharrik gabe. Behin gorputzak polimeroa irentsita, markatzaile hauek dispersatuta eta inguruarekin kontaktu zuzenean geratzen dira. Ondorioz, markatzaileek, gutxienez, eduki behar dute betekizun ezinbesteko bat: biobateragarriak izatea, hau da, zelulen hazkuntza eta diferentziarekiko kutsakorak ez izatea. Hainbat ikertzailek bario sulfatoko kargak aplikazio biomedikuetan erabiltzeko aztertu dituzte, beraz, markatzaile hauen biobateragarritasuna ziurtatuta dago¹¹⁻¹³.

Karga hauen presentziak polilaktidan oinarrituriko polimeroetan duen eragina aztertzea da lan honen helburua.

Atal esperimentalak

Erabilitako materialak. Poli(L-laktida) Purac etxeak hornitua da. PLCL kopolimeroaren sintesia laborategian egin da, monomeroen proportzioa %80 (DL-laktida) (Purac) eta %20 (α -kaprolaktona) (Purac) erabili da eta 130°C-tan 72 orduz polimerizatu da. Hauspeaketa eta purifikazioa metanolean egin da eta hutsuneko labean lehortu da. Bario sulfatoa Sigma-Aldrich etxekoa da eta polimeroarekin nahastean kargaren proportzioak % 0, %10, %20, %30 eta %40-koak dira (1. Ir).



1. Irudia. PLLA/BaSO₄ sistemaren %0,10,20,30 eta 40-ko konposizioak.

Laginen prestaketa

Filmak. Bario sulfatoa 15 minutuz dispersatzen da kloroformoan %40ko anplitudearekin sonikatzailan (Vibra Cell 75115, 500 W, Bioblock Scientific), ondoren kloroformoan disolbatutako polimeroa gehitzen da eta beste 15 minutuz sonikatzen dira. Ondoren lagina 40°C-tan labean sartzen da eta hutsunea egiten da. Lortutako filmeei kloroformoak eragindako akatsak ekiditzeko tratamendu termiko bat ematen zaie. Horretarako prentsan 200°C eta 240 bar-etan 2 minutuz egiten dira.

Probetak. DSM markako 2 torloju errotatiboekin lan egiten duen extruzio bertikalean nahasten dira polimeroak eta bario sulfatoa, ondoren ziztaketa modulora pasatzen da eta ASTM-... arauak zehazten duen bezala 5A motako trazio probetak ateratzen dira.

Erabilitako teknikak.

Erresonantzia Magnetiko Nuklearra. Bruker 400 WB Plus espektometroa erabili da giro tenperaturan.

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria. Mettler etxeko 2920 modeloa erabili da. Nitrogeno gasa 50 mm/min-ko fluxuarekin eta 20°C/min-ko ekorketarekin egin dira. Laginen pisua 5-8 mg tartekoa da.

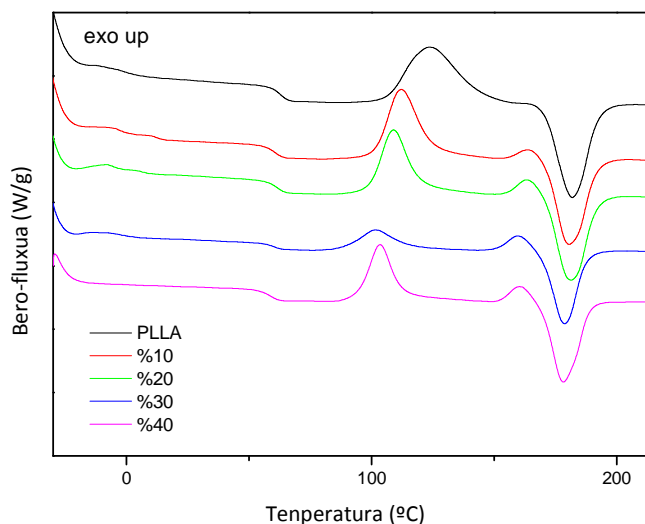
Analisi termograbitrikua. TGA Q50 TA Instruments etxeko modeloa, non nitrogenoa 50mm/min-ko fluxua pasarazten da. Ekorketak 10°C/min-ko abiadurarekin egin dira giro tenperaturatik 500°C-taraino.

Propietate mekanikoak. Laginak Instron makinan giro tenperaturan eta 5mm/min-ko abiadurarekin hausturara arte teinkatzen dira.

Emaitzak eta eztabaida.

Kopolimeoaren sintesia. PLCL-ren sintesian egitura errepikakorren unitateak ausaz kokatuta daudela zehazten du RMN teknikak. DSC-aren bitartez T_g-a 20°C-ko ingurukoa dela eta ez duela urtze punturik adierazten da.

Ezaugarri fisiko-kimikoak. Material konposatueta gertatzen den bezala, bario sulfatoaren proportzioa handitzen den heinean polimeroaren ezaugarri fisiko-kimikoak aldatzen dira. Polimero kristalinoetan aldaketa hauek nabariagoak direnez, 2. Irudian PLLAren DSC kurbak erakusten dira. Honetan beira trantsizioa eta urte-tenperatura balioak ia ez dira aldatzen, baina karga gutxi dituzten konposizioetan beira trantsizioko bero-ahalmenaren jauzia altuagoa da eta jauzi txikiagoa %30 eta %40-ko kargak daudenean. Beraz, bario sulfatoaren presentziak kristalinitatea handitzen duela adierazten da. Horrez gain, polilaktidaren kristaltzeko gaitasuna karga kopuruarekin handitzen da eta beira egoera zurruna/beira egoera mugikorraren arteko erlazioa handitzen da.



2. Irudia. PLLA/BaSO₄ sistemaren DSC kurbak.

Analisi termograbitrikoa aztertzean konposatuaren polimero/karga proportzioak betetzen direla eta polilaktidaren egonkortasun termikoa zerbait handitzen dela erakusten da.

Propietate mekanikoak

Elastikotasun modulua 2 GPa-etik gora mantentzen da konposizio guztientzat. Bestetik, bario sulfatoa gehitzean tentsio gorenaren balioak handitzen dira eta haustura-deformazio balioak ere handitzen dira *cold-drawing*-a erakusten dituzten konposizioak. Beraz, bario sulfatoaren eragina propietate mekanikoetan oso handia da.

Ondorioak

Bario sulfatoaren presentziak polilaktidaren kristalinitatean eragina zuzena du, egoera kristalinoa areagotzen baitu. Honek propietate mekanikoen emaitzetan erantzuna zuzena du eta hala erakusten da. Bario sulfatoa ongi dispersatzen denez, polilaktidan oinarrituriko polimeroekin batera sistema konposatuak egiteko baliogarria da eta baita ere biokonpositearen erradio-opazitatea sustatzeko gaitasuna duela erakusten du.

Esker onak

Ikerlariak EHU-k (SAI13/230) eta Eusko Jaurlaritzak (GIC13/161-IT-632-13) emandako diru-laguntzak eskertu nahi dituzte.

Erreferentziak

1.- Sastri V.N., *Plastics in Medical devices: properties requirements and applications*. Ed. Elsevier 2010.

- 2.- Luwigson D.C., *Met.Eng. Q.* 1965, 5(3), 1-6.
- 3.- Williams D.F., Roaf R., *Implants in surgery*. Ed. W.B Saunders, 1973.
- 4.- Vallet-Regi., M. *J.Chem. Soc. Dalton Trans* 2001, 97-108.
- 5.- Lanza R., Langer R., Vacanti, J.. *Principles of Tissue Engineering*. Ed. Elsevier, 3rd Ed. 2007
- 6.- Hollinger JO, Schmitz JP. *J Oral Maxillofac Surg* 1987;45:594–600.
- 7.- Ueda H., Tabata Y., *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2003, 55,501–518.
- 8.- Blackwood K. A., McKean R., Canton I. *et al.*, *S. Biomaterials* 2008, 29, 3091–3104.
- 9.- Clavert P., Warner J. J. P., *Arthrosc. J., Relat. Surg.* 2005, 21, 200–203.
- 10.- Vega E., Gamisans F., Garcia M. L. *et al.*, *J. Pharm. Sci.* 2008, 97, 5306–5317.
- 11.-Chang P., *Biometaterials* 1981, 2(3), 151-155.
- 12.- Silberman-Hazonny R.. *Radiopaque polymers*. In: Mark, Bikales, Overberger, Menges, editors. *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, 1988, 14, 1-8.
- 13.- van Hooy-Corstjens C.S., Bulstra S.K., Knetsch M.L, *et al.* *J. Biomed. Mater. Res. B Appl Biomater.* 2007 Feb, 80(2), 339-44.

PLA-REN HAUSKORTASUNA HOBETUZ

J. Urquijo, G. Guerrica-Echevarría, I. Eguiazábal

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

jon.urquijo@ehu.es

Gako-hitzak: PLA, polimero-nahasteak, kautxuak, harikortasuna, talka-erresistentzia

Laburpena. Lan honetan poli(azido laktikoaren) (PLA) hauskortasuna hobetzeko hiru bide desberdin proposatu ditugu egoera urtuan prestatutako nahasten zientzian eta teknologian oinarrituta, betiere PLA osagai nagusia izanik. Alde batetik PLA guztiz biodegradagarriak diren poli(ϵ -kaprolaktonarekin) (PCL) eta poli(butilen adipato-co-tereftalato) (PBAT) nahastu dugu eta bestetik Polietileno okteno-Etil-glizidil metakrilato (PEO-EGMA) elastomero termoplastiko nahaste batekin. Aztertutako nahaste guztiak ez-nahaskorak izan dira eta dispersatutako partikulen tamaina orokorrean txikia izan da. Hiru modifikatzaileak gehituta PLAREN trakzio-deformakortasuna ~ 3 tik > 100 era igotzea lortu dugu faseen arteko itsaspen maila altuari eta dispersatutako partikulen tamaina txikiari esker. Talka-saiakuntzei dagokionez elastomeroa da hiru modifikatzaileen artean eraginkorrena, PLAREN hozkadadun talka erresistentzia (10-15 J/m) 200 J/m-raino igoarazi duelarik.

Sarrera

PLA iturri berriztagarrietatik ekoizten den eta guztiz biodegradagarria den polimero termoplastiko bat da. Ingurugiroarentzako hain onuragarriak diren ezaugarri berezi hauek aurkezteaz gain PLA-k propietate termiko eta mekaniko interesgarriak dauzka, eta ondorioz, azken urteotako polimerorik ikertuenetariko bat bilakatu da. Hala eta guztiz ere, trakzio- eta talka-saiakuntzen aurrean erakusten duen berezko hauskortasunak^{1,2} bere erabilera mugatu egiten du hainbat industria-sektoretan aplikatua izan dadin, hala nola filmak edota sendotasun altua eskatzen duten materialak egiteko. Polimero baten propietateak moldatzeko biderik merkeena, errazena eta erabiliiena egoera urtuan polimero ezberdinen arteko nahasteak egitea edota polimeroei karga organiko zein ezorganikoak gehitzea da; zehazki, polimero hauskorren deformakortasun eza edo/eta talka erresistentzia baxua hobetzeko biderik eraginkorrena polimero harilkorrekin edo kautxuekin nahastea da.

PCL eta PBAT petroliotik eratorriak izan arren %100an biodegradagarriak diren bi polimero termoplastiko harilkor eta sendo dira³. PLA/PCL eta PLA/PBAT nahaste bitarrak beraz material %100 biodegradagarriak dira eta gainera, hiru polimeroak poliesterrak direla kontuan hartuta, aukera handiak egongo dira bateragarriak izan eta ondorioz propietate mekaniko onak izateko. Hala eta guztiz ere, bibliografiako datuetan oinarrituta, jotze- eta trakzio-propietateen balantzerik egokienak erakusten duten nahasteak PLA eta elastomero termoplastikoen artekoak dira. Kautxu hauek ez dira ez jatorri naturaletatik eratorriak ez eta biodegradagarriak, eta beraz ahalik eta kopuru txikiena gehitzea komeni da PLA-k erakusten dituen ingurunearekiko onurak ahalik eta gutxien kaltetzeko. Polie(etileno-oktenoa) (PEO) oso erabilia izan da poliestarren sendotasuna igotzeko, baita PLA-rena ere. Dena den, PLA/PEO nahasteak ez dira bateragarriak eta beraz hirugarren osagai bat gehitu beharra zaie bai PLA-n dispersatutako kautxu-partikulen tamaina txikitzeko zein bi faseen arteko itsaspen-maila handitzeko. Etil-glizidil-metakrilato (EGMA) elastomero termoplastikoa gehitzea da PLA/PEO nahasteak bateragarritzeko bide bat, PEO-rekin nahaskorra delako eta dauzkan epoxi taldeak PLA-rekin erreakzionatzeko gai direlako⁴.

Lan honetan egoera urtuan prozesatutako PLA/PCL, PLA/PBAT eta PLA/(PEO-EGMA) nahaste ezberdinak aztertuko ditugu. Nahasteen faseen egitura, morfologia eta propietate mekanikoak

aztertu ondoren hiru modifikatzaileak elkarrekin alderatuko ditugu PLA-ren hauskortasuna hobetzeko duten baliagarritasuna kontutan hartuta.

Atal esperimentalak

PLA/PCL, PLA/PBAT eta PLA/(PEO-EGMA) nahasteak bi torlojudun estrusore batean (L/D = 30) nahastu ditugu 80 rpm-ko abiaduran eta 180°C-tan. Ondoren, trakzio- eta jotze-frogeta estandarizatuak lortu asmoz lortutako pikorrak injenkzioz moldeatu ditugu tenperatura beran. PLA/PCL eta PLA/PBAT nahasteen proportzioak 90/10, 80/20, 70/30 eta 60/40 izan diren bitartean, PLA/(PEO-EGMA) nahaste hirukoitza 80(15-5) proportzioan prestatu dugu. Nahasteen faseen-egitura saiaketa termiko-mekaniko-dinamiko (DMTA) eta ekorketze-kalorimetria diferentziala (DSC) erabiliz aztertu dugu. Nahasteen morfologia ekortze-mikroskopia elektronikoa (SEM) batekin eta trakzio- zein jotze-saiaketak trakzio saiaketa makina unibertsal eta jotze-gailu banatan burutu ditugu hurrenez hurren. Neurtutako propietate mekanikoak elastikotasun-modulua, hausturako-erresistentzia eta hozkadadun talka erresistentzia izan dira.

Emaitzak eta eztabaida

1. Taulan aztertutako nahasteetan PLA-k eta bigarren osagaiak dauzkaten beira-trantsiziozko tenperaturak (Tg) azaltzen dira, DMTA bidez determinatuak izan direnak. Nahaste bitar guztietan PLA-ri eta bigarren osagaiari dagozkien Tg seinaleak atzeman ditugu. PCL-n eta (PEO-EGMA)-n oinarritutako nahasteetan Tg-en balioak konstante mantendu diren bitartean, PLA/PBAT nahasteetan bi seinaleen posizioek elkar hurbiltzeko joera txiki bat erakusten dute PBAT proportzioa igo ahala, 1. Taulan ikus daitekeen bezala. Datu hauetan oinarrituta, PLA/PCL eta PLA/(PEO-EGMA) guztiz nahastezinak direla esan daiteke, eta PLA/PBAT nahasteak partzialki nahaskorrak baina oso maila baxuan.

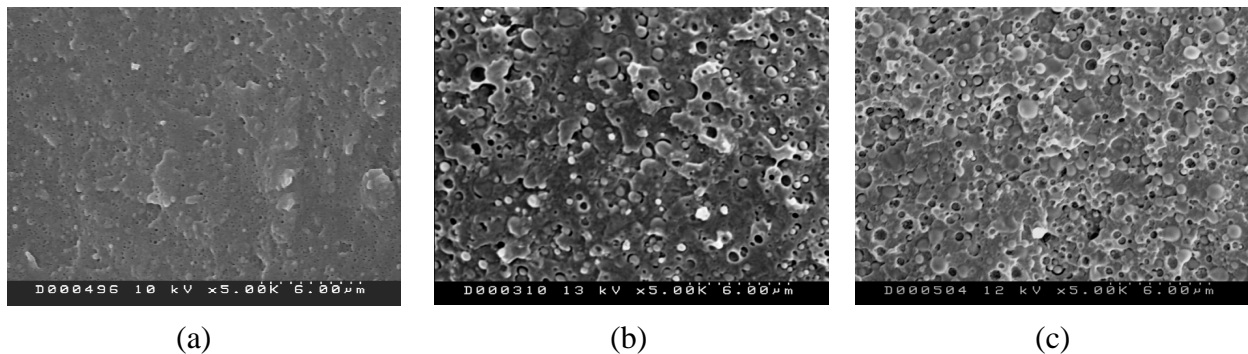
1. Taula: PLA-ren eta bigarren osagaiaren Tg balioak aztertutako nahasteetan

Nahastea	PLAren Tg-a [°C]	Bigarren osagaiaren Tg-a [°C]
PLA hutsa	61	-
PLA/PCL (80/20)	60.9	-44.6
PLA/PCL (60/40)	61.9	-43.8
PLA/PBAT (80/20)	59.7	-13.6
PLA/PBAT (60/40)	58.3	-10.6
PLA/(PEO-EGMA) (80/20)	60.6	-42.2

DSC-tik lortutako emaitza kalorimetrikoei dagokienez, PLA hutsa material %100 amorfoa suertatu da guk prozesatutako baldintzetan, ez baitu kristalak osatzeko denbora nahikoa izan injekzio prozesua jasan osteko hozte-denboran. Hori dela eta, polimeroaren kristaltzeari dagozkion datuak kristaltze hotza aztertuz kalkulatu ditugu. PLA hutsaren kristaltze hotza 130°C inguruan ematen da eta kristalaren fusioa 155°C inguruko tenperaturan ikusi da kasu guztietan. Nahaste guztietan PLA-ren kristaltze hotzari dagokion tenperatura 10°C baino gehiago jaitsi da eta fusio entalpia nabarmenki igo, hiru modifikatzaileek PLA-ren kristalak nukleatzeko joera dutela argi erakutsiz. Dena den, elastomero termoplastikoak ez du PLA-ren kristaltze mailan inolako eraginik eta PCL-ren zein PBAT-ren presentzian ere ez da guztiz kristaltzen, nahiz eta bi hauen kasuan igoerak %9-rainokoak eta %20-rainokoak izan hurrenez hurren.

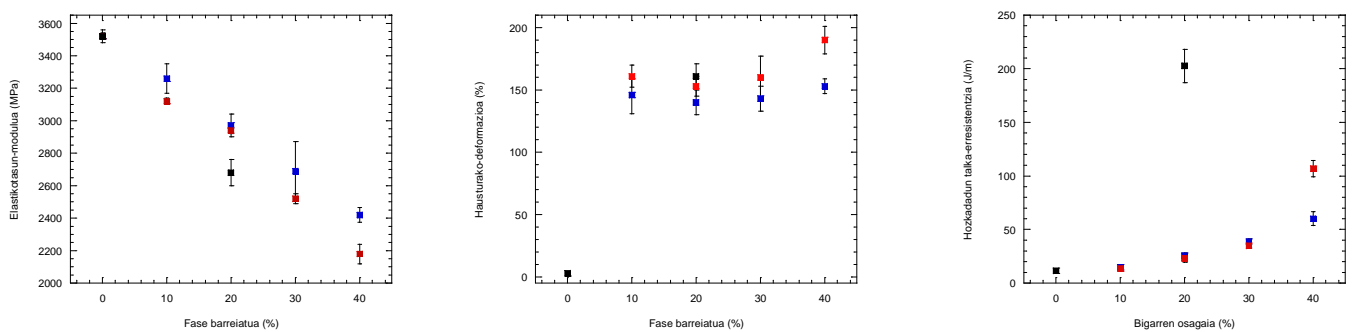
1. Irudian PLA/PCL (a), PLA/PBAT (b) eta PLA/(PEO-EGMA) (c) nahastei dagozkien morfologiak agertzen dira. Irudiak SEM bidez lortu ditugu eta nahasteen proportzioa 80/20 izan da. Hiru kasuetan partikulak homogeneoki barreiatuta daude PLA-n eta itsaspen maila altua atzeman daiteke matrizearen eta barreiatutako fase ezberdinen artean. Beraz, eta sarreran aipatu bezala, nahasteen morfologia aztertuta PCL-k, PBAT-k eta (PEO-EGMA)-k bateragarriak ematen dute PLA-rekin. Partikulen tamainari dagokionez, PBAT eta (PEO-EGMA)-renak nahiko antzekoak dira, batzbeste mikrometro baten neurrikoak gutxi gora behera. Aldiz, irudian argi atzematen daiteke PCL-partikulak askoz txikiagoak direla, batzbeste 500 nanometro baino txikiagoak hain

zuzen ere. Gainerako PLA/PCL nahasteetan ere 1. (a) Irudian ikusitako partikulen tamaina txikia mantendu egiten den bitartean, PLA/PBAT nahasteen kasuan 60/40 konposizioa faseen-inbertsiotik hurbil dago eta morfologia jarraia du.



1. Irudia: PLA/PCL (a), PLA/PBAT (b) eta PLA/(PEO-EGMA) 80/20 nahasteen morfologia

2. Irudian PLA/PCL (■), PLA/PBAT (■) eta PLA/(PEO-EGMA) (■) nahastei dagozkien propietate mekanikoak azaltzen dira. Modifikatzaileen presentziak PLA-ren elastikotasun-moduluaren jaitsiera lineala dakar kasu guztietan berauen kautxu-izaeraren ondorioz eta nahaste desberdinen artean ikusten diren aldeak fase barreiatuaren elastikotasun-moduluaren arabera dira. Bestalde, prestatutako nahasteen hausturako-deformazioa PLA hutsarena (~%3) baino askoz handiagoa da, guztiak materialen haustura gertatu aurretik %140 baino gehiago luzatu direlarik. Beraz, hiru modifikatzaileak baliagarriak dira PLA-ren trakziopeko hauskortasuna hobetzeko. Deformagarritasunaren igoera 1. Irudian ikusten den faseen arteko itsaspen-maila altuarekin eta barreiatutako partikulen tamaina txikiarekin erlazionatuta dago. Azkenik, PEO-EGMA elastomeroa beste bi modifikatzaileak baino askoz ere eraginkorragoa suertatu da PLA-ren talka-erresistentzia hobetzeko. 2. Irudian argi ikus daitekeen bezala, PLA/(PEO-EGMA) nahastearen talka-erresistentzia (~200 J/m) PLA/PCL eta PLA/PBAT 80/20 nahasteena baino 8 aldiz handiagoa da eta ez da berdintzen PCL-aren edota PBAT-aren proportzioa %40-ra igota ere. Desberdintasun hauek faseen arteko itsaspen mailarekin, barreiatutako partikulen tamainarekin eta partikulen izaera mekanikoarekin daude erlazionatuta ziur aski⁵.



2. Irudia: Fase barreiatuaren kopuruaren arabera irudikatutako PLA/PCL (■), PLA/PBAT (■) eta PLA/(PEO-EGMA) (■) nahasteen propietate mekanikoak

Ondorioak

Egoera urtuan prestatutako PLA/PCL, PLA/PBAT eta PLA/(PEO-EGMA) nahasteek guztiz bereizgarriak diren bi fase dituzte. Nahasteek matrize/barreiatutako partikula morfologia erakusten dute jarraia den PLA/PBAT 60/40 konposizioa salbu. Nahasteek bateragarriak ematen dute faseen arteko itsaspen maila altua delako eta barreiatutako partikulen tamaina, bereziki PCL-n oinarritutako nahasteen kasuan, oso txika. Propietate mekanikoei dagokienez, nahaste guztien elastikotasun-moduluak PLA-renak baino baxuagoak dira, hausturako deformazio balio oso altuak erakutsi dituzte faseen arteko bateragarritasunaren ondorioz eta kontutan hartzeko talka-erresistentzia PLA/(PEO-EGMA) nahastearen kasuan. Emaidza hauek ikusita lortutako material berriek industria-mailan izan dezaketen baliagarritasuna aipatu nahiko genuke. PLA/PCL eta PLA/PBAT nahasteak, nahiz eta talka-propietate nahiko eskasak izan, baliagarriak izan daitezke besteak beste filmak, ontziak edota egunerokotasunean erabiltzen ditugun hainbat tresna egiteko, erakusten dituzten trakzio-propietate egokiei materialen biodegradagarritasuna gehitu behar zaielako. PLA/(PEO-EGMA) nahasteak oso talka-propietate onak erakusten ditu PLA/PCL eta PLA/PBAT nahasteekin alderatuta eta beraz talka-erresistentzia nahiko altua eskatzen duten hainbat gailu egiteko baliagarria izan daiteke. Nahastea ez da biodegradagarria eta beraz erabilera-denbora luzea izango duten materialak egiteko baliagarria izan daiteke, jostailuak edota gailu elektronikoen estalkiak esate baterako. Azkenik, nahaste hauek oso abiapuntu interesgarriak izan daitezke nanokonposatu hirutar berriak egiteko, bai dauzkaten propietate mekanikoak hobetuz zein propietate espezifikokoagoak emanez, erdieroankortasuna zein gasen aurreko barrera-propietate onak kasu.

Erreferentziak

1. Kfoury G., Raquez J-M, Hassouna M. *et al.*, *Front. Chem.* 1:32, 2013.
2. Hongzhi L., Jinwen Z. *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 49:1051-1083, 2011.
3. Fernández-Pan I., Maté J. I. Biopolymers for Edible Films and Coatings in Food Applications. In: David Plackett, editor. *Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2011. p. 233-254.
4. Oyama H. T. *Polymer* 50:747-751, 2009.
5. Gaymans R. J. Toughening of Semicrystalline Thermoplastics. In: Paul D. R., Bucknall C. B., editors: *Polymer Blends Volume 2: Performance*. New York, USA: John Wiley & Sons Inc, 2000. p. 177-224.

ISOFORONA DIISOZIANATOAN OINARRITUTAKO POLIURETANOZKO APAR MALGUEN SINTESIA ETA SUAREKIKO JARRERA

I. Eceiza^{1,a}, MJ. Fernández-Berridi^{1,b}, L. Irusta^{1,c}, A. Barrio^{2,d}

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*TECNALIA R&I, Eraikuntza Jasangarri Dibisioa, Anardi Area 5, 20730 Azpeitia.*

^aizaskun.eceiza@ehu.es, ^bmj.fernandezberridi@ehu.es, ^clourdes.irusta@ehu.es, ^daitor.barrio@tecnalia.com

Gako-hitzak: Poliuretanozko apar malgua, Isoforona diisozianatoa, Sugar-atzeratzaileak, Kono kalorimetrikoa, NBS-FTIR kamera.

Laburpena. Isoforona diisozianatoan oinarritutako poliuretanozko apar malgu berriak pauso bakarrean prestatu ziren automatizatutako makina bat (FOAMAT) erabiliz. Gainera apar mota hauek lortzeko baldintza esperimentalak, hau da, katalizatzaile eta surfaktante kopurua eta erreazio tenperatura, zehaztu ziren gainerako lanetan horrelako daturik ez baita agertzen.

Aparren eraketan gertatutako erreazio kimikoak erabateko erreflektantzia indargabetua (ATR)-espektroskopia infragorria (FTIR) teknikaren bidez zuzenean jarraitu ziren. Aldiz, aldaketa fisikoak (tenperatura, presioa, polarizazio dielektrikoa eta altura aldaketa) FOAMAT sistemaren bidez monitorizatu ziren. Suarekiko jokaera kono kalorimetrikoaren bidez aztertu zen, eta askatutako keen toxizitatea, berriz, infragorri bati akoplatutako keen dentsitatea neurtzeko NBS kamerarekin. Morfologia eskaneatze mikroskopia elektroniko (SEM) bidez karakterizatu zen, eta dentsitatea ASTM D1662-98 jarraituz neurtu zen.

Sarrera

Gaur egun poliuretanoak eguneroko bizitzan sarritan erabiltzen diren materialak dira. besteak beste koltxoi, eserleku, hozkailu eta teilatuetan asko erabiltzen baitira. Beraien desabantailak sukoiak eta sua beste materialetara azkar zabaltzen dutela dira. Urtero kalte material eta heriotza ugari poliuretano aparrek su hartzen dutelako gertatzen dira. Ondorioz, industria kimikoa eta ikertzaileak sugar-atzeratzaile ezberdinak garatzen ari dira arazo honi aurre egiteko.

Lan honetan ildo bera jarraitu nahi izan da. Lehenengo helburua poliuretanozko apar malguak sintetizatzea izan da eta gero, beraien suarekiko propietateak hobetzea sugar-atzeratzaile ezberdinak (erreaktibo, gehigarri eta gainestaldura) erabiliz. Bereizgarritasuna isozianato aromatikokoak erabili ordez isoformona diisozianatoa erabili dela izan da.

Emaitza esperimentalak

Aparren prestakuntza Lehenengo %40 segmentu zurrina zuen erreferentziazko apar bat (RF) prestatu zen polipropilen glikolean oinarritutako eterraren (PPG) 100 g-tan oinarrituz eta NCO:OH 1:1 mol proportzioa mantenduz 70 °C-tan. Jarraitutako prozedura honakoa izan zen: lehenik PPG (Desmophen 4042 BT Bayer), silikonan oinarritutako surfaktantea (Tegostab B8110 Evonik Industries), ur distilatua (Milli-Q, 18 MΩ cm) eta 1,4-diazabiziklo [2.2.2] oktanoa (DABCO) (Aldrich) plastikozko ontzi batean 2000 rpm-tan nahastu ziren 20 segunduz. Gero, dibutil eztainu diazetatoa (DBTDA) eta eztainu oktoatoa (SnOc) gehitu eta 10 segunduz nahastu zen berriro. Azkenik isoformona diisozianatoa (IPDI) (Vestanat IPDI, Evonik Industries) gehitu eta 30 segunduz nahastu zen (1.Taula).

Ondoren RF oinarri bezala hartuta, sugar-atzeratzaile (FR) kantitate ezberdinak zituzten aparrak prestatu ziren gehigarri ezberdinak eta beraien arteko konbinaketak eginez, FR erreaktiboak gehituz eta FR gainestaldura bat aplikatuz (2. Taula). Erabilitako sugar-atzeratzaile erreaktiboak bromoa zuen polioliol bat (BRP) (IXOL B 251, Solvay), fosforoa zuten bi polioliol (PHP1 eta PHP2) (Exolit OP 550 eta Exolit OP560, Clariant) eta IPDIren trimeroa (IPDITRI) (Vestanat T1890/100, Evonik) izan ziren. Gainestaldura Layer-by-Layer metodoa erabiliz prestatu zen, karga ezberdineko kitosano (CH) (Aldrich) eta polibinil azido sulfonikoa (PVS) (Aldrich) geruzak (BL) bata bestearen gainean txandakatuz.

Instrumentazioa Espumen osaketan gertatutako tenperatura, presio eta polarizazio dielektriko aldaketak FOAMAT sistemaren bidez (Format Messtechnik GmbH, Alemania) neurtu ziren eta konbertsioa erabateko erreflektantzia indargabetua (ATR) (Fast-IR Harrick osagarria)-espektroskopia infragorria (FTIR) erabiliz (Nicolet Mgna 560 espektrometroa). Morfologia eskaneatze mikroskopia elektroniko (SEM) (SEM HITACHI S-2700) bidez karakterizatu zen eta dentsitatea ASTM D1662-98 jarraituz. Suarekiko propietateak, berriz, kono kalorimetrikoa (Fire Testing Technology Cone Calorimeter) eta NBS kamera-FTIR (Gasmets Cems) bidez ebaluatu ziren^{1,2}.

1. Taula. RF aparren osagaiak 2. Taula. Sugar-atzeratzaile ezberdineko aparren formulazioa eta nomenklatura.

Erreaktiboak	[phpp*]	Sugar-atzeratzaileak	[phpp*]	Izendapena
PPG	100	Melamina (Aldrich)	20, 30, 40	M20, M30, M40
IPDI	58.3	Amonio polifosfatoa (APP) (Exolit AP 422, Clariant)	20, 30	APP20, APP30
DABCO	0.90	Aluminio hidroxidoa (ATH) (Apyral 22, Nabaltek)	20, 30, 40	ATH20, ATH30, ATH40
SnOc	0.20	Melamina fosfatoa (MP) (Buditec 3202, Budenheim)	20, 30	MP20, MP30
DBTDA	0.10	Grafito zabalgarria (Firecarb TEG-345, Minelco)	1, 5, 10, 20, 30, 40	EG1, EG5, EG10, EG20, EG30, EG40
Tegostab B8110	1.0	Erreaktiboak	5.05, 6.25, 4.44, 16.71	BRP, PHP1, PHP2, IPDITRI
Ura	4.0	Gainestaldura	20, 30, 40 BL	CHPVS20, CHPVS30, CHPVS40

*Pisu zatia poliolen 100 zatiko

Lortutako emaitzak eta eztabaida

FOAMAT sistema bidez neurtutako presio, tenperatura, polarizazio dielektriko eta altueraren monitorizazioa apar eraketaren etapak (burbuilen hazkuntza, paketatzea, gelaxken irekiera eta amaierako ontzea) determinatzeko garrantzitsua zela ikusi zen. Parametro horien arabera, gelaxken paketatze denbora (presio jaitsiera eta altura maximoa lortzen duen denborekin arteko diferentzia) luzea bada aparren kalitatea hobea dela ikusi zen.



1. Ir. Lortutako erreferentziako apar baten argazkia.

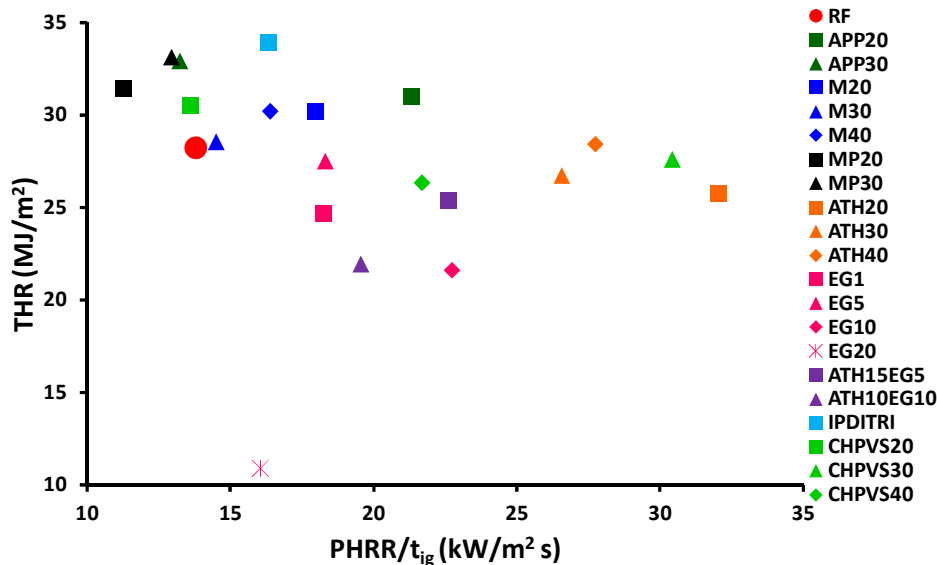
SEM irudietan sugar-atzeratzaile gehigarrien dispersioa egokia izan zela ikusi zen nahiz eta gelaxken euskarrietan lehoetan baino partikula gehiago ikusi. RFren batez besteko dentsitatea 35 kg/m^3 zela neurtu zen (1. Ir) eta sugar-atzeratzaileak gehitzean pixka bat igotzen zela.

Kono kalorimetrikoaren bidez, sugar-atzeratzaile erreaktiboak zituzten aparrek (IPDITRI izan ezik) surik ez zutela hartu ikusi zen. Sugar-atzeratzaile gehigarrien kasuan, su hartu ez zuten aparrek grafito zabalgarri kantitate altuak zituzten. Hala eta guztiz ere, sugar-atzeratzaile gehigarri batzuen konbinaketak (APP-M)³ efektu sinergikoa zutela ikusi zen.

Petrella diagramak⁴ (2. Ir.) formulazio ezberdineko hainbat aparren errekuntza aztertze balio izan zuen. Ikusi zen parametro garrantzitsuen artean konpromiso bat hartu behar dela (Askatutako bero totala (THR))

ala bero totalaren maximoa/autosutze-tenperatura (PHRR/ t_{ig}) baxua) sugar-atzeratzaile egokienak hautatu ahal izateko.

Askatutako bero (HRR) balio baxueneko laginek emaitza okerrenak eman zituzten kono kalorimetriko bidez egindako ke azterketan. Ondorioz, suarekiko propietateak hobetu eta ke askapena txikitzearen artean oreka lortu behar da.



2.Ir. Petrella irudikapena: THR vs. (t_{ig}).

NBS ke kameran egindako saiaketetan, APP-M nahasteak eta PHP2 izan ziren ke askapena gehien gutxitu zuten aparrak RFrekin konparatuz. NBS-FTIR neurketatik ondorioztatu daiteke poliuretanozko aparren degradazioan askatutako gas arriskutsuenak formulazioetan sugar-atzeratzaileak gehituz gutxitu daitezkeela. Gainera, sugar-atzeratzaile kantitate handiagoa bada, orduan eta efektu handiagoa izango du. Exolit 560 zuen aparrak (PHP2) erreferentziatzko aparrak baino ke dentsitate eta gas arriskutsu kontzentrazio baxuagoak askatu zituen.

Ondorioak

Erreferentzizko aparraren suarekiko propietateak hobetzen dituen su atzeratzaile egokiena Exolit 560 izan zen kono kalorimetriko eta NBS-FTIRk neurtutako datuen arabera.

Eskerrak

Egileek Eusko Jaurlaritza (IT 61-8-13) eta Euskal Herriko Unibertsitatea EHU/UPV (UFI 11/56) eskertu nahi dituzte lan hau aurrera eramateko jasotako diru laguntzagatik. I. Eceizak Eusko Jaurlaritza eskertzen du tesia egiteko jasotako diru laguntzagatik.

Erreferentziak

1. Krämer R., Zammarano M. *et al.*, Polym. Degrad. Stab. 95:1115-1122, 2010.
2. Modesti M., Lorenzetti A., Eur. Polym. J. 39:263-268, 2003.
3. Zang Q., Chen Y., J. Polym. Res. 18:293-303, 2011.
4. Schartel B., Hull T.R., Fire Mater. 31:327-354, 2007.

AURREDEFORMAZIOAREN ERAGINA MATERIAL BSKOELATIKOEN PROPIETATE DINAMIKOETAN

M. Martinez Agirre^{1,a}, M.J. Elejabarrieta^{1,b}, S. Illescas^{2,c}

¹*Mekanika eta Ekoizpen Industrial Saila, Mondragon Unibertsitateko Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4, 20500 Arrasate.*

²*Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 114, 08222 Terrassa.*

^ammartinez@mondragon.edu, ^bmjelejabarrieta@mondragon.edu, ^csilvia.illescas@upd.edu

Gako-hitzak: biskoelastikoak, propietate dinamikoak, aurredeformazioa, karakterizazioa.

Laburpena. Material biskoelastikoak eraginkorrak dira bibrazio estrukturalak moteltzeko. Bi azal zurrunen artean kokatzean, bibrazio-moteltze ahalmen handiko sandwich xafla meheak lor daitezke. Xafla hauek, gainera, ohiko txapa-transformazio prozesuen bidez eralda daitezke forma konplexuko geometriak lortzeko. Ezaugarri hauengatik, automobilgintzako, aeronautikako, etxetresnetako eta beste hainbat sektoretako atalak ekoizteko erabili ohi dira sandwich xafla hauek. Eraldatze prozesuan, baina, bi azalen arteko desplazamendu erlatiboa gertatzen denez, nukleo biskoelastikoa era iraunkorren deformatzen da. Deformazio honek material biskoelastikoaren propietate dinamikoetan eragiten du, eta, beraz, faktore hau kontuan hartzea beharrezkoa da deformatuak izan diren sandwich xaflen portaera dinamikoa era zehatzean aurreikusteko. Lan honetan, material biskoelastikoaren propietate dinamikoek aurredeformazioarekiko duten menpekotasuna karakterizatzeko teknika esperimentalak eta hura deskribatzeko modeloa proposatzen dira. Adibide praktikoa bat ere aurkezten da aurredeformazioaren eraginaren garrantzia erakusteko, eta, aurkeztutako modeloaren bidez, deformatutako sandwich habe baten erantzun dinamikoa zehaztasunez kalkula daitekeela frogatzeko.

Sarrera

Bibrazio estrukturalaren kontrolak garrantzi handia du industriako hainbat arlotan makinaren elementuek jasaten duten nekea murriztu eta hauen iraupena luzatzeko. Era berean, bibrazioen moteltzeak, igorritako zarataren murriztea dakar produktu ezberdinen konforta hobetuz. Material biskoelastikoen geruza meheak bi azal zurrunen artean kokatzea oso irtenbide eraginkorra da bibrazioak moteltzeko. Material konposatu hauek, xafla metaliko lau edo geometria konplexudunak ordeztu ditzakete. Izan ere, sandwich egitura hauen abantaila nagusietako bat, ohiko txapa-transformazio prozesuez eralda daitezkeela da. Jatorrizko sistemari gehitzen zaion masa mesprezagarria denez, oso erabiliak dira pisuak garrantzi handia duen arloetan, hala nola automobilgintzan eta aeronautikan.

Eraldatze prozesuan, baina, bi azalen arteko desplazamendu erlatiboa gertatzen da nukleo biskoelastikoa era iraunkorren deformatuz. Nukleoaren deformazio maila eta honek piezaren zehar duen banaketa, azken geometriaren eta txapa-transformazioko parametro ezberdinen menpekota da. Entsegu esperimentalek argi erakusten dutenez, nukleo biskoelastikoaren aurredeformazioak eragin zuzena du bere propietate dinamikoetan. Beraz, deformatuak izan diren sandwich egitura hauen analisi dinamikoak bi erronka nagusi ditu. Lehena, eraldatuak izan diren atalen nukleoak duen deformazioa maila eta banaketa zehaztea da. Geometria konplexuetan esperimentalki neurtzeko zailtasunak direla eta, simulazio erremintak garatzea beharrezkoa da. Bigarrena, aurredeformazio mailak propietate dinamikoetan duen eragina karakterizatzeko teknika esperimental aproposa zehaztea, eta eragin hau deskribatzeko material modelo bat definitzea da.

Lan honetan, material biskoelastikoaren propietate dinamikoek aurredeformazioarekiko duten menpekotasuna karakterizatzeko teknika esperimentalak eta hura deskribatzeko modeloa proposatzen dira. Adibide praktikoa modura, aurkeztutako material modeloaren bidez, deformatutako sandwich habe baten erantzun dinamikoa zehaztasunez kalkula daitekeela frogatzen da.

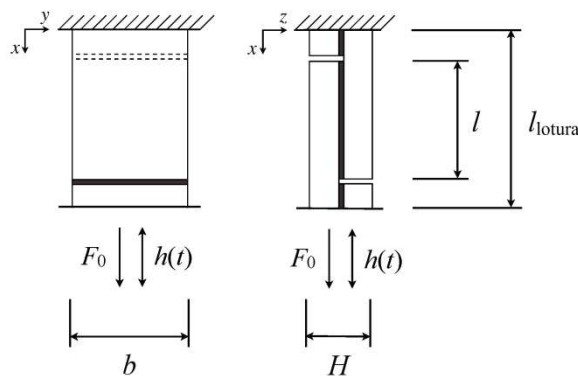
Teknika esperimentalak

Material biskoelastikoak deformatzean, energiaren zati bat metatu eta beste bat disipatu egiten dute. Material hauen propietateak gainera hainbat faktoreren menpekoak dira, garrantzitsuenak temperatura eta deformazio abiadura direlarik^{1,2}. Bi hauen eragina oso aztertua izan bada ere, aurredeformazioaren eragina oso gutxi aztertu da gaurdaino eta bere eragina kualitatiboki ezagutzen da soilik. Lan honetan nukleoaren ebakidura-modulu konplexua karakterizatu da maiztasunaren eta aurredeformazioaren menpe, temperatura finko baterako ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). Maiztasunaren eta aurredeformazioaren menpeko ebakidura-modulu konplexua honela definitzen da

$$G^*(\omega, \gamma_0) = G'(\omega, \gamma_0) + iG''(\omega, \gamma_0) \quad (1)$$

non G' ebakidura-modulua, G'' moteltze-modulua, ω maiztasuna eta γ_0 aurredeformazioa diren. Moteltze-modulua eta ebakidura-modulua erlazionatuz η moteltze faktorea definitzen da. Aldiz, γ_0 aurredeformazioa, azalen arteko desplazamendu erlatiboaren eta nukleo biskoelastikoaren lodieraren arteko erlazio bezala definitzen da.

Aztertutako sandwich laginak, 0,587 mm lodi diren DC04 altzairuzko bi azalez eta 25 μm -ko ethylene-propylene-diene (EPDM) erako nukleo batez osatuak daude. 1. Irudian ikus daitekeen moduan bi azalak ebakita daude, x norabidean aplikatutako indarrak, ebakidura tentsioak eragin ditzan nukleo biskoelastikoan. Ebakiduran lan egiten duen nukleoaren azalera $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -koa da.



1. Ir. Laginen entsegu dinamiko esperimentalak DMTA bidez.

Entseguak DMTA (*dynamic mechanical thermal analysis*) teknika bidez egin dira³. Lehen pausua, F_0 indar estatiko bat aplikatzea izan da nukleoan aurredeformazio maila jakin bat eragiteko. Aplikatutako indar estatikoa entsegu batetik bestera 1 N-etan igo da 0 N-etatik 15 N-etara. Behin nukloea aurredeformatuta, 5 μm -ko amplitudea duen desplazamendu harmoniko bat aplikatu da bere maiztasuna 0 Hz-tatik 170 Hz-tara handituz. Entsegu hauetatik, maiztasunaren menpeko ebakidura-modulu konplexua lortu da aurredeformazio maila ezberdinentzako ($\gamma_0 = 0 \div 3,8$).

Material modeloa

Material modeloa simulazio erremintetan erraz implementatzeko, aurredeformatua izan den materialaren propietateak, aurredeformatua izan ez den materialaren propietateekin erlazionatuko dituen modeloa proposatu zuten egileek³.

$$G^*(\omega, \gamma_0) = f_R(\omega, \gamma_0)G'(\omega) + if_I(\omega, \gamma_0)G''(\omega) \quad (2)$$

non,

$$f_R(\omega, \gamma_0) = 1 + (c_{r1} + c_{r2}e^{-\omega c_{r3}}) \gamma_0^{n_r}, \quad (3)$$

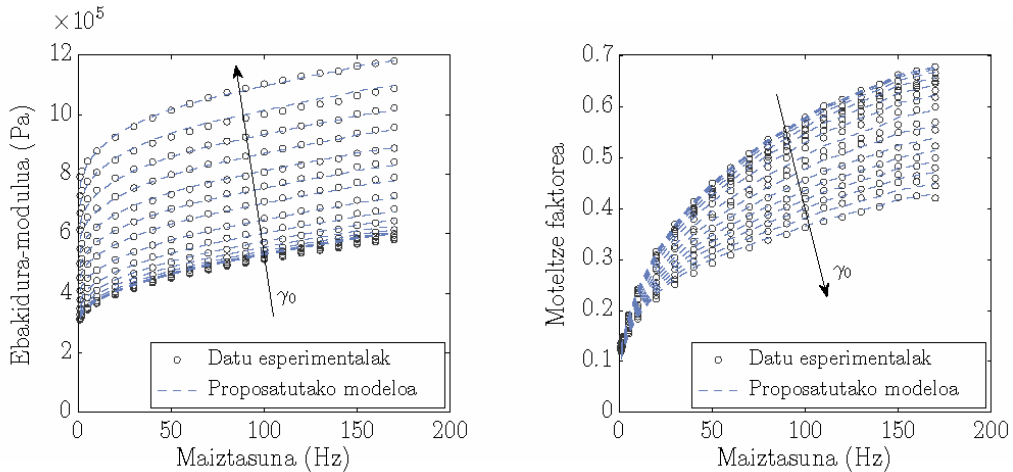
$$f_I(\omega, \gamma_0) = 1 + (c_{i1} + c_{i2}e^{-\omega c_{i3}}) \gamma_0^{n_i}. \quad (4)$$

Proposatutako modeloaren zortzi koefizienteak Nelder-Mead⁴ minimizazio prozedura jarraituz zehaztu dira, balioak 1. Taulan biltzen direlarik.

1. Taula. Proposatutako modeloaren zortzi koefizienteen balioak.

C_{r1}	C_{r2}	C_{r3}	n_r	C_{i1}	C_{i2}	C_{i3}	n_i
$2,226 \times 10^{-2}$	$1,397 \times 10^{-2}$	$1,485 \times 10^{-3}$	2,754	$5,918 \times 10^{-3}$	$1,913 \times 10^{-2}$	$3,621 \times 10^{-3}$	2,761

Modeloaren egokitasuna erakusteko, aurredeformazio maila ezberdinak aplikatuz neurtutako ebakidura-modulua eta moteltze faktorea, modeloak aurreikusitakoekin konparatzen dira 2. Irudian.

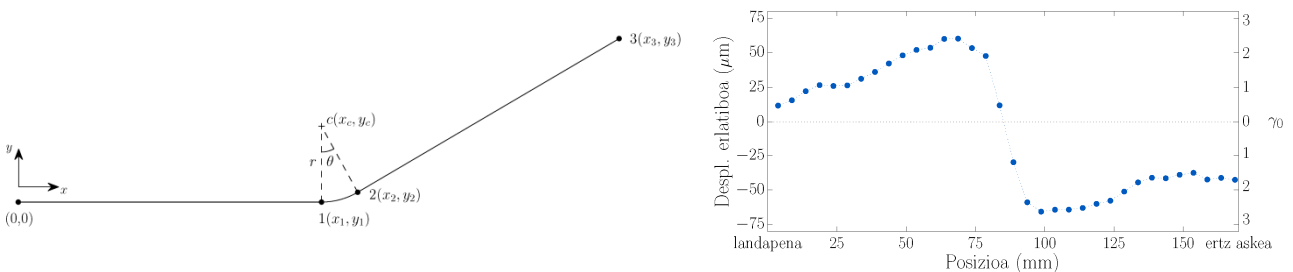


2. Ir. Ebakidura-modulua eta moteltze faktorea $\gamma_0 = 0 \div 3,8$ aurredeformazio mailekin.

2. Irudian ikus daitekeen bezala aurredeformazio mailak material biskoelakioaren ebakidura-modulua handitu eta moteltze faktorea txikitzen ditu. Lortutako emaitzek garbi erakusten dute aurredeformazio mailak nukleo biskoelastikoaren propietate dinamikoetan duen eragin nabarmena.

Analisi dinamikoa

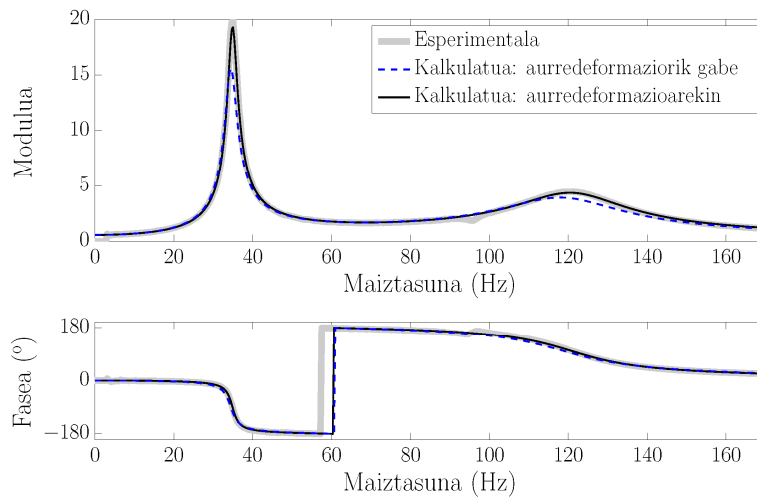
Aurreko atalean, aurredeformazioak nukleo biskoelastikoaren propietate dinamikoiei nola eragiten dien ikusi da. Jarraian 60°-tara tolestutako sandwich habe baten analisi dinamikoa aurkezten da. Zehazki, tolestutako habearen ertz librean neurtutako transferentzia funtzioa, kalkulaturakoarekin alderatzen da. 3. Irudian tolestutako habea deskribatzeko nodoak, eta deformatu ondoren azalen artean neurtutako desplazamendu erlatiboa ikus daitezke luzeran zehar.



3. Ir. Habe tolestuaren geometria eta bi azalen arteko desplazamendu erlatiboa luzeran zehar.

Tolestutako habearen geometria definitzen duten nodoen koordinatuak: landapena (0,0), 1 nodoa (70,0), 2 nodoa (95.5,14) eta 3 nodoa (130.5,73) dira, neurriak mm-tan emanak direlarik. Informazio honekin simulaziorako modelo definitu da habe erako sandwich elementu finituak erabiliz⁵. Bi modelo definitu dira, aurredeformazioak nukleo biskoelastikoaren propietate

dinamikoetan duen eragina kontuan hartuz, eta kontuan hartu gabe. 4. Irudian, neurtutako eta simulatutako ertz librearen transferentzia funtzioak ikus daitezke landapenean desplazamendu bat inposatzean.



4. Ir. Aurredeformazioaren eragina kontuan hartuz zuzendutako transferentzia funtzioak.

4. Irudian ikus daitezkeen moduan, aurredeformazioaren eragina kontuan hartzen ez denean, bai erresonantzien anplitudeak eta baita maiztasunak ere, gutxietsi egiten dira. Esperimentalarekiko, lehenengo eta bigarren erresonantzien maiztasunetan erroreak, % -1,1 eta % -2,1 dira aurredeformazioa kontutan hartzen ez denean, eta % 0,3 eta % 0,1 kontutan hartzen denean. Lehenengo eta bigarren erresonantzien anplitudeen erroreak aldiz, % -21,8 eta % -11,7 dira aurredeformazioa kontutan hartzen ez denean eta % -3,3 eta % -1,8 kontutan hartzen denean. Deformazio prozesuan agertzen den aurredeformazioak nukleo biskoelastikoaren propietate dinamikoetan duen eragina kontutan hartzen denean, habe tolestuaren transferentzia funtzioa zehaztasunez deskriba daitekeela frogatzen da.

Ondorioak

Lan honetan, aurredeformazioak sandwich erako konposatuen nukleo biskoelastikoaren propietate dinamikoetan duen eragina karakterizatzeko teknika esperimental eta material modeloa aurkeztu dira. Aurredeformazio mailak, nukleo biskoelastikoaren ebakidura-modulua handitzen du, eta aldiz, moteltze faktorea txikitu. Ondorioz, aurredeformazioaren eragina kontuan hartzen ez denean, deformatutako haben erresonantzien anplitude eta maiztasunak gutxiesten dira. Deformatutako sandwich haben erantzun dinamikoa egoki kalkulatzeko, deformazio prozesuan nukleo biskoelastikoak jasaten duen aurredeformazioa kontuan hartu beharreko faktorea dela frogatu da.

Erreferentziak

1. Nashif A.D., Jones D.I.G., Henderson J.P. Vibration damping. John Wiley & Sons, 1985.
2. Jones D.I.G. Handbook of viscoelastic vibration damping. John Wiley & Sons, 2001.
3. Martinez Agirre M., Illescas S., Elejabarrieta M.J. Characterisation and modeling of prestrained viscoelastic films. Int. J. Adhes. Adhes. 50:183-190, 2014.
4. Nelder J.A., Mead R. A simplex method for function minimization. Comput. J. 7(4):308-13, 1965.
5. Amichi K., Atalla N. A new 3D finite element for sandwich beams with a viscoelastic core. J. Vib. Acoust. 131:021010 (9 pp.), 2009.

MAKURDURA SAIKUNTZEN APLIKAZIOARI BURUZKO XEHETASUNAK

F. Mujika

Materialak+Teknologia taldea, Ingeniaritza Mekanikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Eskola Politeknikoa, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

faustino.mujika@ehu.es

Gako-hitzak: Makurdura saiakuntzak, ebakitzaileren eragina, konpositeak, desplazamendu handiak.

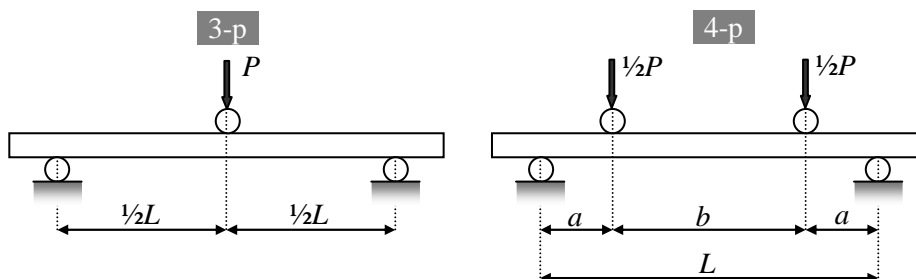
Laburpena. Makudura saiakuntzak egiterakoan azaldu daitezkeen alderdi batzuk deskribatzen dira: Parametro geometrikoen eragina, trakzio eta konpresio moduluen arteko desberdintasuna, makurdurako angeluek eragiten duten apoio aldaketa, anisotropia eta desplazamendu handiak.

Sarrera

Diseinu mekanikoaren aldetik erresistentzia eta zurruntasuna dira ezaugarri mekaniko nagusiak. Hauek determinatzeko saiakuntza mekanikoak egin behar dira, materialari indar sistema bat aplikatzerakoan nola deformatzen den eta nola huts egiten duen aztertzeko. Material isotropoko probeta bati trakzio indarra aplikatzen bazaio, tentsio egoera uniformea lortzen da probetaren sekzioetan eta hau luzatu egiten da. Probetak huts egiten duenean lortutako tentsioa erresistentzia da eta tentsio-deformazio kurbaren maldak zurruntasuna ematen du. Makurdurako saiakuntzetan aldiz, probetaren sekzioetan azaltzen diren tentsio egoerak ez dira uniformeak ez luzeran zehar ez eta sekzioaren lodieran ere. Gainera, tentsio normal eta ebakitzailak azaltzen dira. Probetaren eta saiakuntzaren dimentsioekin jokatu, tentsio batzuen zein besteen garrantzia alda daiteke. Gainera, saiakuntzen modelo matematiko zorrotzak erabiltzen badira, trakzio saiakuntzetan baino informazio gehiago lor daiteke. Lan honen bidez, makurdura saiakuntzetan azaltzen diren alderdi interesgarri batzuk nabarmendu nahi dira.

Makurdura saiakuntzen deskribapena eta geometriaren eragina

Probetan momentu makurtzaileak sortzeko, norabide elkartuztean indarrak aplikatzen dira, probeta bi arrabolen gaien apoiatuta egonik. 3 puntuko makurduran indar zentral bat aplikatzen da eta 4 puntuko makurduran makinak aplikatutako indarra bi indar simetrikotan banatzen da. 1 Ir.-an bi saiakuntza motak azaltzen dira.



1. Irudia. 3 puntuko eta 4 puntuko makurdura saiakuntzak.

Probetaren sekzioa laukizuzena da, b oina eta h altuera izanik. 3-p saiakuntzaren kasuan, σ tentsio maximoa eta E_m makurdura modulua lortzeko erabiltzen diren ekuazioak honakoak dira:

$$\sigma^{3p} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad E_m^{3p} = \frac{mL^3}{4bh^3} \quad (1)$$

4-p saiakuntzen kasuan, $a = \frac{1}{4}L$ denean, tentsio maximoa eta modulua lortzeko erabiltzen diren formulak honakoak dira:

$$\sigma^{4p} = \frac{3PL}{4bh^2} \quad E_m^{4p} = \frac{mL^3}{8bh^3} \quad (2)$$

1. eta 2. Ek.-etan m indarra-desplazamendua kurbaren malda da. Materialaren portaera elastiko lineala dela suposatuko da modulua determinatzen den eremuan. 3-p eta 4-p saiakuntzetan h lodiera kritikoa da, erresistentzian ber bi eta moduluan ber 3 azaltzen baita. Moduluaren kasuan apoioen arteko distantzia zehaztasunez determinatzeak ere garrantzia du, ber 3 azaltzen baita. Parametroekiko deribatu partzialak eginez errore erlatiboak lor daitezke. 3-p eta 4-p kasuetan, hauek dira:

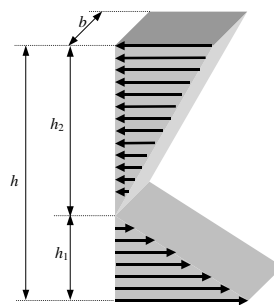
$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma}{\sigma} &= -2\frac{\Delta h}{h} & \frac{\Delta\sigma}{\sigma} &= -\frac{\Delta b}{b} & \frac{\Delta\sigma}{\sigma} &= \frac{\Delta L}{L} \\ \frac{\Delta E_m}{E_m} &= -3\frac{\Delta h}{h} & \frac{\Delta E_m}{E_m} &= -\frac{\Delta b}{b} & \frac{\Delta E_m}{E_m} &= 3\frac{\Delta L}{L} \end{aligned} \quad (3)$$

Sekzioaren b eta h dimentsioen arabera, neurgailu egokiak erabili behar dira errore erlatiboak ahalik eta txikienak izan daitezen. Adibidez, zabalera neurtzerakoan, neurri nominala 10 mm-koa bada, nahikoa da $\pm 0,05$ mm doitasuna duen kalibrea erabiltzea, errore erlatiboa %0,5 baita. Neurketen kokapenari buruz, 3-p kasuan zabalera eta lodiera indarra aplikatu behar den puntuaren inguruan egitea da egokiena.

L dimentsioari buruz, normalean apoioak marka batzuren arabera kokatzen dira eta beraz errore absolutua ± 1 mm dela suposa daiteke. Ondorioz, L txikiagoa den heinean errore erlatiboa handitu egiten da. Adibidez, $L = 40$ mm bada, errore erlatiboa %2,5 da. Erresistentzian eragina txikia da, baina moduluan errore erlatiboa %7,5 da. Beraz, apoioen kokapena burutu ondoren distantzia zehaztasunez neurtzea komeni da.

Trakzio eta konpresio moduluen desberdintasuna

Material batzuetan trakzio eta konpresio moduluak ez dira berdinak eta ondorioz, sekzioan zehar dauden trakzio eta konpresio aldeak ere aldatu egiten dira¹. 2. Ir.-an makurdura jasaten duen edozein sekzioko tentsio profila azaltzen da.



2. Irudia. Tentsio normalen profila trakzio eta konpresio moduluak desberdinak direnean.

$\lambda = \frac{E_t}{E_k}$ izanik, h_1 eta h_2 distantziak honakoak dira:

$$h_1 = \frac{h}{1 + \sqrt{\lambda}} \quad h_2 = \frac{h\sqrt{\lambda}}{1 + \sqrt{\lambda}} \quad (4)$$

h_1 eta h_2 -ren arteko erlazioa trakzio eta konpresio aldeetako deformazio maximoen berdina denez, deformazio hauek neurtuz λ parametroa esperimentalki determina daiteke. E_m , E_t eta E_k moduluen arteko erlazioa honakoa da:

$$E_m = \frac{4}{(1 + \sqrt{\lambda})^2} E_t \quad (5)$$

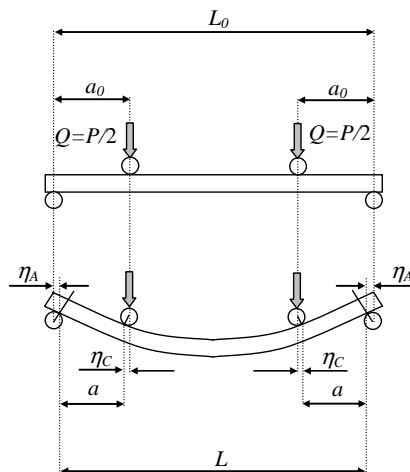
E_m makurdura saiakuntza batean determinatu ondoren, λ ezaguna bada, E_t eta E_k determina daitezke.

3-p eta 4-p saiakuntzetan lortutako moduluak

Probeta berarentzat 3-p eta 4-p saiakuntzetan lortutako moduluak desberdinak direla ikusi da². Desberdintasun hau, 3-p saiakuntzan gertatzen den apoioen arteko distantzia aldaketarekin erlazionatua dago. 4-p kasuan gainera, karga aplikazio puntuen distantziak ere aldatu egiten dira. Aldaketa hauek, probetak dituen makurdura angeluaren ondorio dira, 3. Ir.-an azaltzen denez. Karga-desplazamendua kurbaren malda bi punturen artean determinatuz, modulu zuzenduak honakoak dira:

$$E_f = E_{3p} \left[1 - 3 \frac{R}{h} (\varepsilon_1^{3p} + \varepsilon_2^{3p}) \right] \quad E_f = E_{4p} \left[1 - 9,75 \frac{R}{h} (\varepsilon_1^{4p} + \varepsilon_2^{4p}) \right] \quad (6)$$

R arrabolen erradioa delarik. 6. Ek.-aren arabera, 4-p saiakuntzan egin beharreko zuzenketa 3-p-n egin beharrekoa baino 3,25 aldiz handiagoa da.



3. Irudia. 4-p saiakuntzan makurdura angeluen ondorioz dauden distantzia aldaketak.

Ebakitzailearen eragina eta sistemaren zurruntasuna

Karga aplikazio puntuko desplazamendua, momentu makurtzaileen eta indar ebakitzailen ondorioz gertatzen da. Azken eragin hau E_f/G eta h/L parametroen menpekoa da, G ebakidura modulua izanik. Material isotropo batean E_f/G erlazioa ezin da 3 baino handiagoa izan, baina material ortotropoetan erlazio hori askoz ere handiagoa izan daiteke. Ondorioz, material hauetan ebakitzailen eragina garrantzitsua izan daiteke.

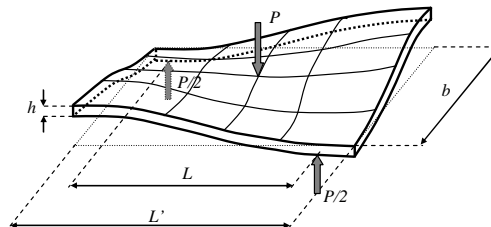
Beste alde batetik, malda determinatzeko makinak neurtzen duen desplazamendua erabiltzen bada, saiakuntza sistemak eta probetak berak lodieran duen k zurruntasunak ere eragina dute. Ebakitzailearen eta sistemaren zurruntasuna barneratzen duen moduluaren ekuazioa honakoa da³:

$$E_{3p}^{-1} = E_m^{-1} \left[\left(1 - \frac{3R}{h} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \right) + \frac{6}{5} \frac{E_m}{G} \left(\frac{h}{L_0} \right)^2 \left(1 - \frac{R}{h} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \right) + 4 \frac{E_m w}{k} \left(\frac{h}{L_0} \right)^3 \right] \quad (7)$$

Probeta batean saiakuntzak L_0 -ren balio desberdinentzat eginez E_{3p} balioak lortzen dira. Ondoren, h/L_0 -ren menpeko erregresio kubikoa eginez E_f , G eta k -ren balioak lortzen dira. Eragin nagusia makurdurarena izan dadin, L/h erlazio handiak erabili behar dira.

Anisotropiaren eragina

Zuntz luzez errefortzatutako konposite batek 3p-ko makurdura jasaterakoan, zuntzaren orientazioa 0° edo 90° ez bada, bihurtura deformazioak azaltzen dira anisotropiaren ondorioz⁴. Probeta bere zabalera guztian apoiatu ordez, diagonalki aurkakoak diren bi puntutan apoiatzen da, 4. Ir.-an azaltzen denez.



4. Irudia. Anisotropiaren ondoriozko bihurtura 3-p saiakuntzan.

Desplazamendu handiak

L/h erlazioa handitzen den heinean, makurdura angeluak asko handitzen dira karga txikiekin eta normalean erabilitako formulak ez dira erabilgarriak. Arauek angelu maximoa 17° -ra mugatzen dute 3-p saiakuntzetan. Modulua determinatzerakoan ez dago arazorik, angeluak txikiak direnean determina daitezke eta. Baina erresistentzia huts egite kargarekin determinatzen denez, desplazamendu handien problema azal daiteke. Arauek formula hurbilduak proposatzen dituzte kasu hauetarako. Beste irtenbide bat, probeta batean modulua L handian eta ondoren erresistentzia L txikian neurtzea liteke. Honela, ebakitzailearen eta sistemaren zurruntasunaren eragina ekiditen da modulua determinatzerakoan eta erresistentzia formula arruntan bidez lor daiteke.

Erreferentziak

1. Mujika F., Carbajal N., Arrese A., Mondragon I. *Polymer Testing*. 25:766-771, 2006.
2. Mujika F., *Polymer Testing*. 25:214-220, 2006.
3. Mujika F., *Polymer Testing*. 26:869-877, 2007.
4. Mujika F., Mondragon I., *Journal of Composite Materials*. 37: 1041-1066, 2003.

DEFORMAZIO PLASTIKO BORTITZEN BITARTEZ PROSEZATURIKO MATERIAL TERMOELEKTRIKOEN KARAKTERIZAZIO MEKANIKO ETA TERMOELEKTRIKOA

JA. Santamaría, J. Alkorta, J. Gil Sevillano

jasantamaria@ceit.es

CEIT eta TECNUN (Nafarroako Unibertsitatea), Manuel Lardizabal pasealekua, 15-20018 Donostia.

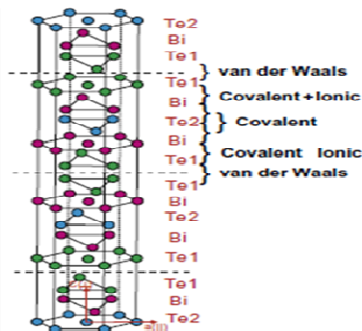
Gako-hitzak: Termoelektrizitatea, Deformazio plastiko bortitza, presio altupeko tortsioa (HPT), fonoi- dispersioa, mikro-konpresioa.

Laburpena: Lan honetan HPT metodoaren bitartez Bi_2Te_3 material termoelektrikoa nanoegituratu da. Gainera (001) orientazio bortitz bat lortu da laginetan. Hau dela eta, “hot press” (HP) metodoarekin lorturiko laginekin konparatuz, % 40-ko murrizketa lortu da eroankortasun termikoan. Gainera, aplikaturiko deformazioa borditzaren ondorioz propietate mekanikoen hobekuntza nabarmena lortu da, esaterako nano-gogortasuna bikoiztuz (HP $1,25 \pm 0,04$ GPa; HPT $2,34 \pm 0,04$ GPa). Azkenik, mono-kristalaren propietate mekanikoak aztertu dira mikro-konpresio saikuntzen bitartez, mikro-zutabeak konpresiopean Te-Te laminen desplazamenduaren ondorioz hausten direla frogatu da eta Te-Te laminetan ebakidura tentsio (ET) maxioa aplikatzean 180 ± 10 MPa-ko elastikotasun limitea dutela neurtu dugu, aldiz ET minimoa denean 480 ± 30 MPa-ko elastikotasun limitea dugu.

Sarrera

Material termoelektrikoek aplikazio anitz dituzte bero-galerak energia elektriko bihurtzeko aplikazioetan edo hozte-sistemetan. Modulu termoelektrikoek, inongo atal mekanikorik gabe, energia elektrikoaren sorrera edo sistema ezberdinen hoztea ahalbidetzen dute. Hau dela eta, bibrazio mekanikoak ekiditen dira. Gainera, modulu hauek trinkoak eta iraunkorrak izateaz gain, mantentze-lan gutxi eskatzen dute [1]. Beraz, material termoelektrikoak erabiltzearen abantailak argiak dira. Moduluen errendimendua ondorengo adierazpenaren menpekoa da: $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ non α , ρ eta κ Seebeck-en koefizientea, erresistibitate elektriko eta eroankortasun termikoa diren hurrenez hurren. Egun ZT hobetzeko erabiltzen den estrategia ohikoena nanoegiturak sortzearena da. Horrelako egiturek fonoi ale-mugen dispersioa sustatzen dute eroankortasun termikoa txikiagotuz, erresistibitate elektrikoan efektu nabarmenik izan gabe [2]. Presio altupeko tortsioa (HPT) deformazio plastiko bortitzen (SPD) tekniken artean laginei deformazio handiak aplikatzea ahalbidetzen duena da. Metodo honen bitartez material nanoegituratuak lor daitezke, eta lortzen den ale-tamaina 200 nm ingurukoa izan ohi da [3]. Ale-tamaina honek eta deformazio bortitzaren ondorioz sortutako akats kristalografikoek fonoi- dispersioa sustatzen dutenez, κ -ren gutxitzea espero da ZT hobetuz. Gainera, ongi ezaguna den Hall-Petch efektua dela eta, HPT prozesuak propietate mekanikoen hobetzea dakar. Azken honek garrantzia berezia du, material termoelektrikoak oso hauskorak izan ohi dira eta.

Giro tenperatura inguruko aplikazioetan erabiltzeko, bismuto telururoan (Bi_2Te_3) oinarrituriko aleazioak dira ohikoenak. Bi_2Te_3 -ak egitura ronboedrikoa dauka, kristala lamina atomikoez dago osaturik eta hauek c ardatzean zehar kokatzen dira ondorengo ordena jarraituz (1. Ir.): Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1). Te(1)-Te(1) laminen arteko loturak van der Waals motakoak dira, ondorioz Bi_2Te_3 -a oso erraz exfoliatzen da plano basalean zehar, hau dela eta materiala oso hauskorra da.



1. Ir.: Bi_2Te_3 -aren egitura kristalinoaren eskema [4].

Egitura kristalino honen ondorioz, Bi_2Te_3 -aren propietate mekaniko eta termoelektrikoak oso anisotropoak dira. Esaterako, (α^2/ρ) c planoan, c ardatzean zehar baino 4 aldiz handiagoa da gutxi gorabehera [5]. Hau dela eta, orientazio kristalografikoak garrantzi berezia dauka. Beraz, ZT egoki bat lortzeko nanoegiturak sortzeaz gain, (001) motako

orientazio kristalografikoa lortu behar da. Hauts-metalurgiako teknika arruntak erabiliz, azken helburu hau lortzea konplexua da, aldeberean orientazio kristalografikoa eta ale tamaina kontrolatzeko orduan zailtasunak baitaude [6].

Lan honetan, material termoelektriko nanoegituratuak sortzeko helburuarekin, Bi_2Te_3 familiako material termoelektrikoak HPT teknikaren bitartez prozesatu dira. Era berean, Bi_2Te_3 -a hauts-metalurgiako teknika arruntan bitartez ere prozesatu dugu eta azkenik bi prozesuen bidez lorturiko laginen karakterizazio mekanikoa (mikrogogortasun, nanoindentazio eta mikrokonpresio saiakuntzen bitartez), mikroestruturala eta termoelektrikoa burutu da.

Experimentazioa.

% 99, 999 purutasuneko Bi_2Te_3 hautsak erabili ziren oinarrizko materialtzat. Hauek hurrengo kontsolizazio tekniken bitartez prozesatu ziren:

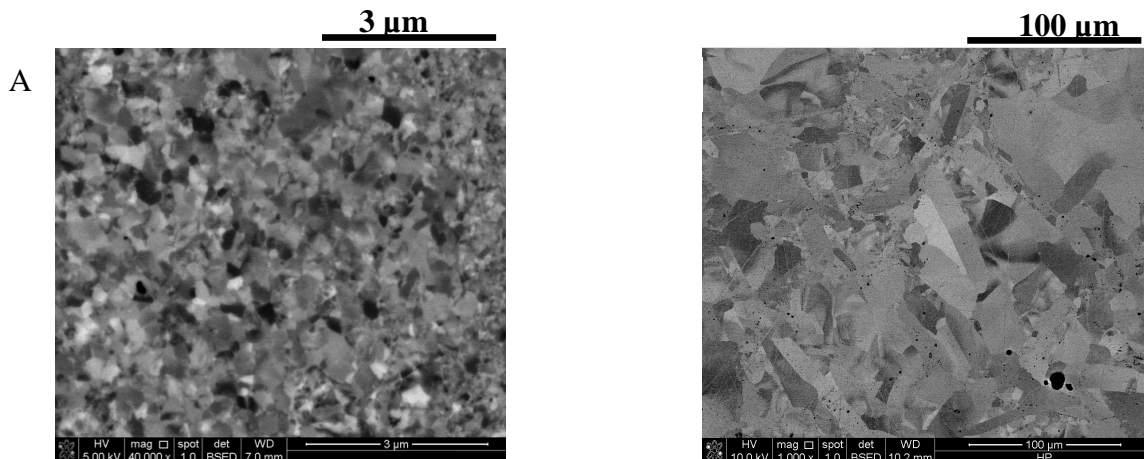
1. “Hot press” prozesaketa (HP): hautsak 723 K-etan eta 40 MPa-ko presio axial-pean kontsolidatu ziren argoizko atmosfera kontrolatu baten bitartez. Presiopean 3 minutuz egon zirelarik. Modu honetan 2,5 mm lodi eta 13 mm-ko diskoak lortu zirelarik.
2. HPT prozesaketa: lehendabizi hautsak (HP) bitartez edo giro-temperaturan 200 MPa-ko presio axiala aplikatu (CP) aurre-prozesatu ziren. Ondoren 423 K-etako temperaturan eta 3 GPa-ko presio hidrostatikoa aplikatuz HPT metodoaren bitartez laginei 5 edo 10 birako deformazioa aplikatu zitzaizen (von Mises-en kriterioa erabiliz aplikaturiko deformazio maximoa hurrenez-hurren ~68 eta 136). Lorturiko laginek 1.75 mm-ko lodiera eta 15 mm-ko diametroa zuten.

Laginen karakterizazio mikroestruturala ekortze mikroskopio elektronikoaren bitartez burutu zen (FEG-SEM). Ale-tamaina eta hauen orientazio kristalografikoa EBSD teknika erabiliz gauzatu zen. Konduktibitate termikoa “laser flash” teknikaren bitartez neurtu zen. Propietate mekanikoak mikro eta nano-indentazio saiakuntzen bitartez erdietsi ziren. Vickers gogortasunak diskoen plano-gainazeal gauzatu ziren gutxienez 25 indentazio eginez eta aplikaturiko karga maximoa 1,96 N –ekoa izan zen. Nano-indentazio saiakuntzak Berkovich indentatzaile baten bidez eta 1 mN-eko karga maximoa aplikatuz burutu ziren. Gainera, azken saiakuntza hauen bitartez Oliver eta Pharr-en metodoaz [7] balialuz Young-en modulua erdietsi zen.

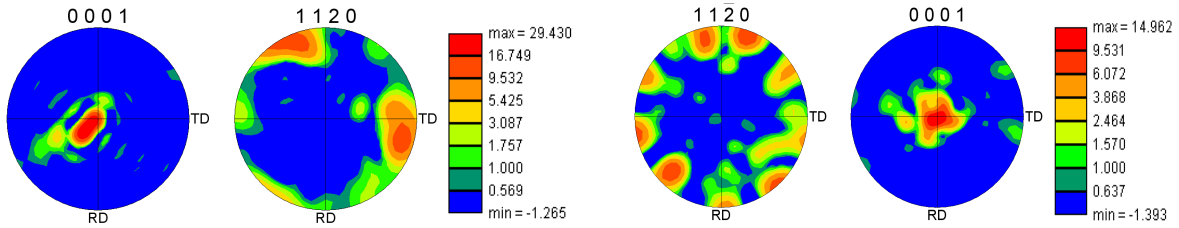
Azkenik, Bi_2Te_3 kristalaren anisotropia mekanikoa aztertzeko helburuarekin, HP-eko laginetan mikro-zutabe monokristalinoak mekanizatu ziren Ga^+ ioi iturridun mikroskopio bat erabiliz (FIB). Mikro-zutabeak orientazio ezberdinetako aleetan mekanizatu ziren eta orientazio hauek identifikatzeko EBSD teknika erabili zen. Mikro-zutabeak mekanizatu ostean, mikro-konpresio saiakuntzak burutu ziren 2,5 mikratakoko diametrodun gainazal-laua duen indentatzaile bat erabiliz. Saiakuntzak 10nm/s-ko desplazamendu kontrolatupean burutu ziren.

Emaitzak eta eztabaida

HPT prozesaketan ondorioz ale tamaina hamarrenbat mikra gutxi batzuetatik (HP laginak) mikra azpira murrizten da 2.-en irudian ikusten den bezala. Orientazio kristalografikoari dagokionez, bi kasuetan aleak norabide zehatz batean daude bortizki orientaturik, hau da, kristalen c ardatza diskoen ardatzarekiko orientatzeko joera dute. Orientazio bortitz hau Bi_2Te_3 -aren egitura kristalinoaren ondorio zuzena da, Te(1)-Te(1) leminen arteko lotura van der Waals motakoa denez, aleei presioa aplikatzean hauek oso erraz labaintzen dira Te(1)-Te(1) planoen zehar eta ondorioz c ardatza presioa aplikatzen den norabidearekiko lerrotatzen da. Gainera HPT teknikaren bitartez aplikaturiko bihurdurak lerrotatze hau errazten du, hau dela eta HPT-ko lagien lerrotatze gradua HP-arenaren bikoitza da (3. Ir).

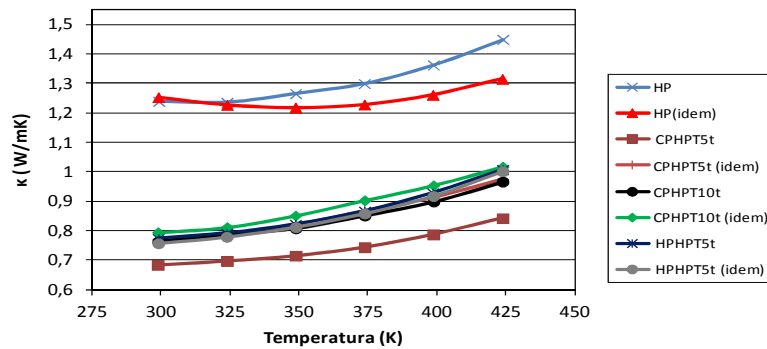


2. Ir: diskoen gainazal planoen FEG-SEM irudiak. A) HPT lagina (3 GPa, 5 bira). B) HP lagina



3. Ir: EBSD teknikaren bitartez lorturiko polo-irudiak. A) HPT lagina (3 GPa, 5 bira). B) HP lagina

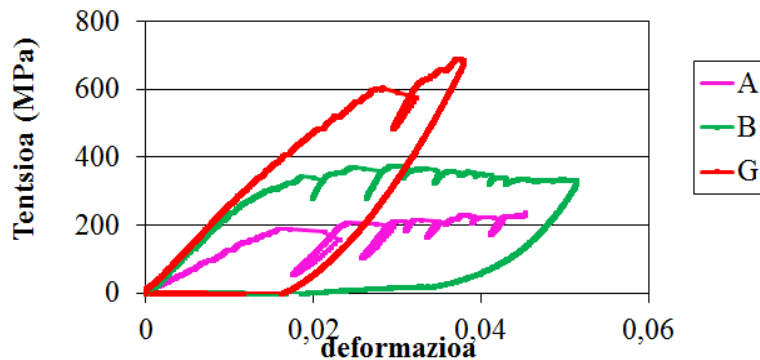
Lehenago esan bezala, ZT hobetzeko gako garrantzitsuenetakoa (001) orientazio kristalografikodun nanoegiturak sortzean datza eta frogatuenez, HPT teknika egitura horiek sortzeko metodo oso baliagarria dugu. Lan honetan, lagien eroankortasun termiko axiala neurtu da eta espero bezala, HPT bidez sorturiko ale-muga berriek eta bestelako akats kristalografikoek fonoien dispersioa sustatzen dutenez % 40 inguruko murrizketa lortu da (4. Ir).



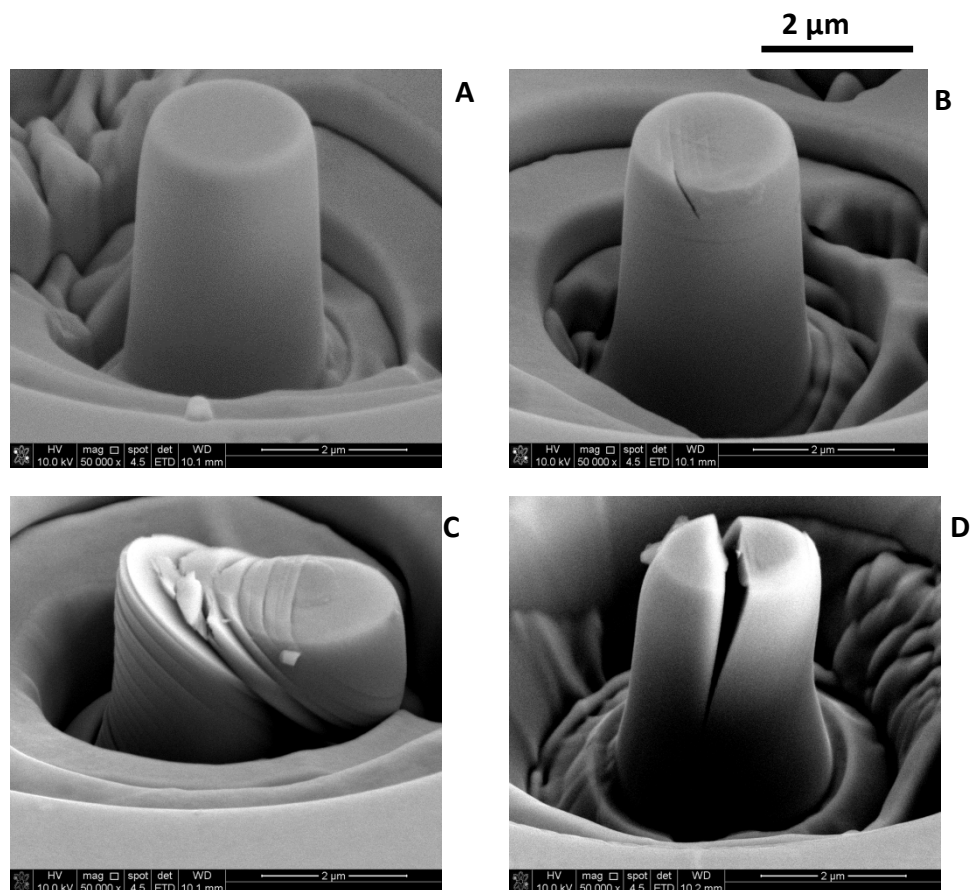
4. Ir: *Laser flash* bidez neurturiko eroankortasun termikoaren menpekotasuna temperaturarekiko HP eta HPT bitartez prosezaturiko hainbat laginetan. Ikusten den bezala HPT laginetan eroankortasuna % 40 inguru murriztu da.

Esan bezala, nanoindentazio saiakuntezen bitartez laginen propietate mekanikoak aztertu dira, HPT prozesaketa ondoren, nano-gogoratsuna bikoiztu egiten da $1,25 \pm 0,04$ GPa-tatik $2,34 \pm 0,04$ GPa-tara igarotuz. Young-en moduluari dagokionez, HPT eta HP laginen moduluak $48,0 \pm 0,5$ GPa eta $35,4 \pm 0,9$ GPa dira hurrenez-hurren. HP-en modulu txikiagoa ziurrenik laginen dentsitate eta zailtasun txikiagoren ondorioa da. Bestalde HPT laginen modulua Jenkins-ek kalkulaturikoarekin bat dator ($50,4$ GPa) [8].

Azkenik, monokristalaren propietate mekanikoak mikro-kompresio saikuntzen bitartez aztertu dira, 3 orientazio ezberdin aztertu dira. Lehenengoan kompresio ardatza (KA) eta kristalaren c ardatza ia papalekoak dira (G), bigarrenean (KA) eta c ardatzaren artean 45° -ko desbiderapena nago (A) eta azkenik hirugarrenean KA eta c ardatzaren ardatza ia perpendikulara dira (B) (79° -ko desbiderapena). Euler-en angeluak ondorengo dira kasu bakoitzean (notazioa (E1;E2;E3)): G(78,07;176,36;15,43); A(66,75;135,67;58,25) eta B(6,85; 78,5; 15,92). Orientazio bakoitzaren tentsio-deformazio grafikak eta entsaitu osteko mikro-zutabeen FEG-SEM irudiak 5 eta 6 irudietan agertzen dira hurrenez-hurren.



5. Ir: A, B eta G orientaziodun mikro-zutabeen tentsio-deformazio grafikak



6. Ir: mikro-zutabeen FEG-SEM irudiak. A) entsaiu aurretiko zutabe arrunt bat, B) G orientazioa entsaiu ondoren, C) R orientazioa entsaiu ondorea D) B orientazioa entsaiu ondoren.

Irudietan ikusten denez, zutabeak kasu guztietan Te-Te laminen desluzamenduaren ondorioz apurtzen dira, lamina hauen eta c ardatzaren arteko desorientazioa Eulerren bigarren angeluak (E2) definitzen du. Beraz irudietan ikusten diren desplazamendu bandak Te-Te laminen desplazamenduaren ondorioz dira eta hauen orientazioa E2-rekin dator dat. (G),(A) eta (B) orientazioen elastikotasun limiteak ondorengoak dira hurrenez-hurren: 480 ± 30 MPa, 300 ± 15 MPa eta 180 ± 10 MPa. Antzematen denez, elastikotasun limitea Te-Te laminetan aplikaturiko ebakidura tentsioaren mepekoa da, aplikaturiko ebakidura tentsioa handitzean elastikotasun limitea txikiagotu egiten delarik.

Ondorioak

HPT prozesaketa ostean, (001) orientazio kristalografikodun nanoegiturak sortu dira. Hau dela eta, eroankortasun termikoa % 40 inguru txikiagotu da, ondorioz HPT prozesuaren ostean ZT-ren hobekuntza espero da. Bestalde deformazio plastikoaren ondorioz HPT laginen propietate mekanikoen hobekuntza frogatu dugu. Azkenik monokristalalei konpresioa aplikatzean Te-Te laminen desplazamendu atomikoaren ondorioz apurtzen dutela frogatu dugu. Hauen elastikotasun limitea Te-Te laminetan aplikaturiko ebakidura tentsioaren mepekoa da eta hau handitzean elastikotasun limitea nabarmen txikiagotzen da. Espero bezala Bi_2Te_3 -aren anisotropia plastikoa oso handia da.

Erreferentziak

- [1] S.B. Riffat and X.Ma, Appl. Therm. Eng. 23, 913 (2003)
- [2] A. J. Minnich, et al, Energy Environ. Sci., 2, 466 (2009)
- [3] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev and I.V. Alexandrov. Prog. Mater. Sci., 45, 103 (2000)
- [4] Yu Tong, et al., Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 343–348
- [5] Rosi, F. D., Abeles, B., and Jensen, R. V., J. Phys. Chem. Solids, 10, 191, 1959.
- [6] J.T. Im. Et al., Acta Mater. 52 (2004) 49.
- [7] W.C. Oliver G.M. Pharr J. Mater. Res. 7, (1992)1564-1583.
- [8] J.O. Jenkins et al., Phys. Lett., 30 A (1969) 349.

INFRAGORRIRAKO TRANSMISIO-LERROEN FABRIKAZIOA ETA EREMU HURBILEKO AZTERKETA

P. Sarriugarte¹, M. Schnell¹, A. Chuvilin^{1,2} eta R. Hillenbrand^{1,2}

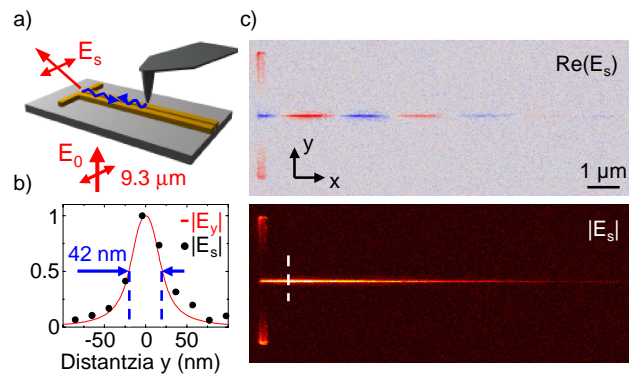
¹CIC nanoGUNE, 20018 Donostia.

²IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao

p.sarriugarte@nanogune.eu

Antena eta transmisio-lerroak (TLak) irrati-uhinen teknologian seinaleak jaso, garraiatu edota bidaltzeko oinarritzko gailuak dira. Azken urteotan, gailuok tamaina mikrometrikora txikituz, argi infragorriaren maiztasunean (~30 THz) ere erabil daitezkeela erakutsi da bi kable paraleloko TLak erabilia^{1,2}.

Lan honetan fokalizatutako ioi izpien (FIB) mikroskopiaoren bitartez 25 nm-ko tartedun urrezko TL funtzionalak fabrikatu ditugu CaF₂ substratu isolatzailean. Laginok argiaren polarizazio ezberdinetarako eremu hurbileko mikroskopiaorekin interferometrikoki³ aztertuz, $\lambda_0 = 9.3 \mu\text{m}$ uhin-luzerako argiztapenarekin, TLaren moduaren hedapena espazio errealean neur genezake. Eremu hurbileko irudiek (1c Irudia) TLaren moduaren uhin-luzera λ_m , konfinamendua eta hedapen-luzera L_m neurtzea ere ahalbidetzen dute. Horrela, 25 nm-ko tartedun TLetan $D_m = 42 \text{ nm}$ -ko diametroa ($\lambda_0/220$) duen eta hala ere $L_m = 10 \mu\text{m}$ hedatzen den modu infragorria esperimentalki erakutsi dugu. Hortaz, infragorriko TLak hautagai garrantzitsuak dira infragorriko zirkuitu edota sentsore biokimiko ultrakompaktuen garapenerako.



1. Irudia: Eremu hurbileko neurketa s-polarizaziorako (E_s). a) Esperimentuaren eskema. b) Kalkulatutako (marra) eta esperimentuko (puntuak) datuak D_m lortzeko. c) Eremu hurbilaren irudiek E_s -ren zati erreala (goian) eta anplitudea (behean) 25 nm-ko tartedun TLarentzat.

1. Schnell M. *et al.*, Nat. Photonics **5**, 283-287, 2011.
2. Sarriugarte P. *et al.*, Opt. Comm. **285**, 3378-3382, 2012.
3. Schnell M. *et al.*, Nano Letters **10**, 3524, 2010.

ELEKTROI BAKARREKO TRANSISTOREEN PAUSU BAKARREKO FABRIKAZIOA

L. Arzubiaga¹, F. Golmar², R. Llopis¹, F. Casanova^{1,3}, L. E. Hueso^{1,3}

¹*CIC nanoGUNE, Nanodevices Taldea, Tolosa hiribidea 76, 20018 Donostia.*

²*I.N.T.I. CONICET, Av. Gral. Paz 5445, Ed.42, B1650JKA, San Martín, BsAs.*

³*IKERBASQUE, Basque Foundation of Science, 48011 Bilbao.*

l.arzubiaga@nanogune.eu

Elektroi bakarrekotako transistoreak hiru terminaldun gailu elektronikoak dira. Dimentsio txikiko elementu zentral bat dute, puntu kuantiko gisa diharduen nanopartikula bat, adibidez. Puntu kuantiko horrek nanogailuan zeharreko korronea zeharo murriztu dezake, “Coulomb blockade” deritzon egoeran, elektroiak banaka soilik igaroarazteraino. Normalean, nanogailu hauen fabrikazioak zenbait pausu izaten ditu: batetik, elektrodoak prestatzeko, eta bestetik, elementu zentrala txertatzeko¹. Lan honen bidez, erakusten dugu elektromigrazioa erabiliz elektroi bakarrekotako transistoreen pausu bakarrekotako fabrikazioa egin daitekeela.

Elektromigrazioa korronea elektrikoaren bidez hari metaliko mehe baten haustura eragitean datza. Elektromigrazioa baldintza esperimental egokietan erabiliz, haustura puntuan nanometro gutxiko distantziaz banaturiko elektrodo bikote bat lor daiteke. Teknika hau nanoelektronikan sarritan erabili izan da objektu nanometrikoak elektrikoki kontaktatu ahal izateko. Honako honetan, elektromigrazio-prozesua moldatu dugu, aldi berean elektrodo bikote bat eta haien artean txertaturiko nanopartikula metaliko bat lortzeko. Horrela, pausu bakar batean elektroi bakarrekotako transistoreak osatu eta haien ezaugarriak *in situ* aztertu ditugu.

Aipatutako teknika erabiliz, gai izan gara paladiozko eta nikel-paladio aleazio magnetikozko (Ni_{0.5}Pd_{0.5}) elektroi bakarrekotako transistoreak prestatzeko. Era horretan, material hauek nanoeskalan dituzten kargen garraioaren ezaugarriak eta espinaren propietateekin duten harremana (“magneto-Coulomb” deituriko efektuak)² aztertzeak aukera ireki nahi dugu.

1. Kuemmeth F., Bolotin K.I., Shi S-F, Ralph D. C., Nano Lett. 8, 4507, 2008.

2. Seneor P., Bernard-Mantel A., Petroff F., J. Phys: Condens. Matter 19, 165222, 2007.

SPIN HALL MAGNETORRESISTENTZIA

M. Isasa¹, E. Villamor¹, S. Velez¹, A. Bedoya-Pinto¹, F. Sanchez², L. E. Hueso^{1,3}, J. Fontcuberta², F. Casanova^{1,3}

¹CIC nanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, 20018 Donostia.

²ICMAB-CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra.

³IKERBASQUE fundazioa, Alameda Urquijo 36-5, Plaza Bizkaia, 48011 Bilbo.

m.isasa@nanogune.eu

Azken urteotan, gailu elektronikoak miniaturizatzeko nahiak aurrerapen nabarmenak ekarri ditu teknologiaren alorrean. Horrela, gaur egungo transistoreetan informazio kopuru bera gorde daiteke azalera askoz txikiago batean. Dena den, transistoreen tamaina txikitzea mugatuta dago, alde batetik iristen ari garen energia disipazio altuengatik eta bestetik efektu kuantikoak jokoan sartzen direlako. Testuinguru honetan sortzen da spintronika, teknologia berri baten beharra dela eta. Alor berri honek elektroiaren karga erabiltzeaz gain, spinaz baliatzea du helburu.

Spintronikaren sorrera magnetoresistentzia erraldoiaren (GMR) aurkikuntzarekin batera kokatzen da¹. GMR-ak erresistentzia aldaketa handi bat iragartzen du metal ferromagnetiko eta ez-magnetikoez osaturiko multikapa metaliko batean eremu magnetiko bat aplikatzerakoan. Gaur egun jada efektu honetan oinarritzen diren aplikazioak dauzkagu, ordenagailuetako disko gogorren irakurgailuak, esate baterako. GMR-aren arrakastak bultzatuta, efektu berriak ikertzen dihardu komunitate zientifikoak spinaren erabilera bultzatzeko helburuarekin. Esfortzu honen ondorioz, magnetorresistentzia berri bat aurkitu da azken urte honetan, spin Hall magnetorresistentzia (SMR) deritzona².

Magnetorresistentzia berri honetan, metal ez-magnetiko baten erresistentzia-aldaketa ikertu da eremu magnetiko bat aplikatzerakoan. Efektu honen ezberdintasun nagusia bere jatorrian datza; izan ere, neurtzen den erresistentzia-aldaketa metal ez-magnetikoan sortutako spin korronteen eta magnetizazioaren eragin-truketik dator.

SMR-aren oinarria, efektua detektatzeko materialik aproposenak eta ekartzen dituen abantaila eta aukerak aztertuko ditugu lan honetan. Horretarako, fabrikatu ditugun gailuen geometria, fabrikazio prozesua eta neurketa teknikak ikusiko ditugu lehenik. Ondoren, lortutako emaitzetatik, material ez-magnetikoaren spin garraio propietateak aztertuko ditugu.

1. M. N. Baibich *et al.*, Phys. Rev Lett. **61**, 2472, 1988.
2. H. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 206601, 2013.

NAHASKETA TERNARIOEN PROPIETATE TERMOFISIKOAK ETA GARRAIO-PROPIETATEAK

M. Larrañaga^{1,a}, E. Lapeira¹, M. M. Bou-Ali¹, J.A. Madariaga², C. Santamaría^b

¹*Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko saila, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4 PK. 23, 20500 Arrasate*

²*Fisika Aplikatua II departamentua, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, PK.. 644, 48080 Bilbo.*

^amlarranaga@mondragon.edu

Gako-hitzak: Garraio-propietateak, termodifusioa, teknika termograbitazionala, Tutu Simetriko Irristagarriak

Laburpena. Lan honetan, nahasketa hirutarretan egindako garraio-propietateen ikerketan lortu diren emaitzak aurkezten dira. Aztertu den nahasketa 1,2,3,4-tetrahidronaftalinak, isobutilbentzenoak eta n-dodekanoak osatzen dute. Nahasketa horretarako termodifusio, difusio molekularreko eta Soret koefizienteak zehaztu dira 25°C-ra. Termodifusio koefizienteak zehazteko teknika termograbitazionala erabili da; Tutu Simetriko Irristagarriko teknika erabili da difusio molekularreko koefizienteak zehazteko; azkenik, termodifusio eta difusio molekularreko koefizienteen neurketen konbinaziotik Soret koefizienteak zehaztu dira, osagaien fluxu-ekuazioaren arabera. Horrez gain, garraio koefizienteak zehazteko behar diren propietate termofisikoak neurtu dira: dentsitatea, errefrakzio-indizea, biskositate dinamikoa eta espantsio termikoko koefizientea.

Sarrera

Termodifusio efektuarekin erlazionatuta dauden garraio-fenomenoak alor ezberdinetako prozesu natural eta industrial desberdinetan agertzen dira¹⁻³. Horregatik, oso interesgarriak dira komunitate zientifikorako.

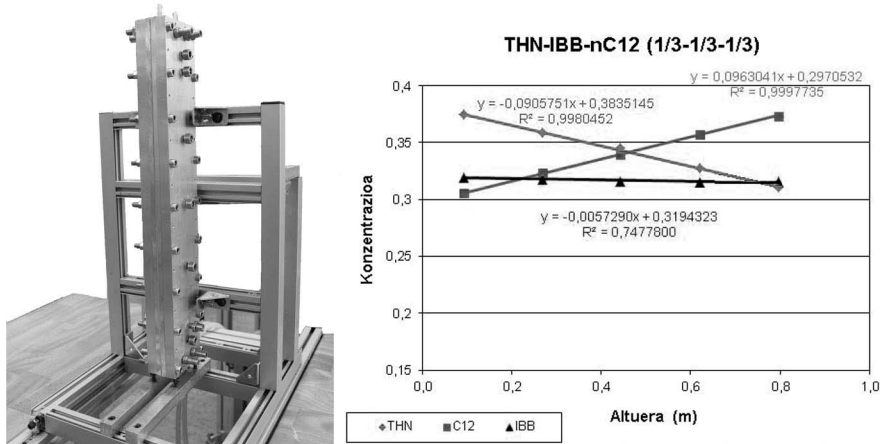
Interes gorakor horregatik, Europako Agentzia Espazialak eraman duen nazioarteko proiektu bat sortu da. Proiektu horren helburua da bibliografian dauden nahasketa likidoetako termodifusioaren portaerari buruzko teoriak kontrastatzea eta zenbakizko, analitiko eta esperimuntuzko metodologia berrien garapenean aurrera egitea. Horrekin, bateratutako baliotasun irizpide bat ezarri nahi da ez-oreka garraio fenomenoentzat nahasketa multiosagaietan.

Nahasketa bitarrak askotan aztertu dira eta garraio-koefizienteak zehazki neurtzeko teknika ezberdinak daude^{4,5}. Gaur egungo erronka nahasketa hirutarren ikasketan dago. Orain nahasketa hirutarretan garraio-koefizienteak zehaztea ahalbidetzen duten hainbat teknika ezagutzen dira, adibidez: *Optical Digital Interferometry* (ODI)⁶ teknika, difusio molekularreko eta Soret koefizienteak zehazteko balio duena; *Optical Beam Deflection* (OBD)⁷ teknika, termodifusio eta Soret koefizienteak zehazten dituen; teknika termograbitazionala (TG)⁸, termodifusio koefizienteak neurtzeko balio duena; eta Tutu Simetriko Irristagarriko (TSI)⁹ teknika, difusio molekularreko koefizienteak zehazteko balio duena. Hala ere, teknika horiekin lortutako emaitzak oso ezberdinak dira. Horregatik, komunitate zientifikoak lehentasunezko helburu bezala markatu du hidrokarburoz osatutako nahasketa hirutarren *Benchmark* bat egitea. Hartan, lurreko laborategietako teknika ezberdinekin lortutako emaitzak eta Nazioarteko Geltoki Espazialean dagoen *SODI* instalazioan⁵ mikrograbitako baldintzetan lortutako emaitzak konparatuko dira.

Benchmark-erako proposatu diren nahasketak, eta lan honetan aztertu direnak, 1,2,3,4-tetrahidronaftalinak, isobutilbentzenoak eta n-dodekanoak osatzen dituztenak dira.

Metodologia esperimentalak

Teknika termograbitazionala. Lan honetan teknika termograbitazionala erabili da termodifusio koefizienteak zehazteko. Teknika hau arrakastarekin erabili da nahasketa bitarretan^{10,4}, eta gaur egun nahasketa hirutarren ikerketan ere erabiltzen da⁸. 1. Irudian (Ezk.) gure laborategian erabiltzen dugun zutabe termograbitazionala ikus daiteke. Zutabe hau Mondragon Goi Eskola Politeknikoan diseinatu eta eraiki zen.



1. Irudia: Ezk: Lan honetan erabili den zutabe termograbitazionala. Esk: Osagai bakoitzaren kontzentrazioak jasaten duen aldaketa zutabearen altuerarekiko egoera egonkorrean, THN-IBB-nC12 (1/3-1/3-1/3) nahasketarako 25°C-ra.

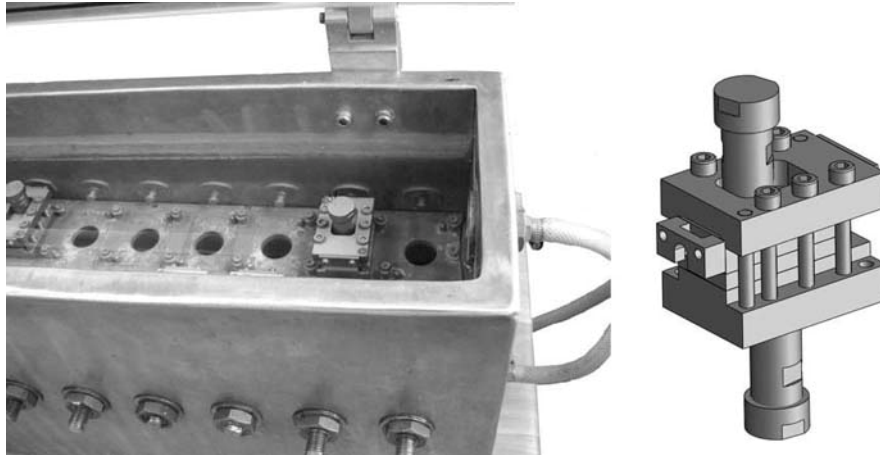
Termodifusio koefizienteak zutabearen zehar gertatzen den kontzentrazioaren bereizkuntzatik zehazten dira, egoera egonkorrean (1. Ir. Esk.). Aurretik, hainbat propietate termofisiko neurtu behar dira eta kalibrazio bat egin behar da. Kalibrazioa egiteko ikertzen dugun kontzentrazioaren inguruan dauden 25 nahasketa prestatu behar dira eta haien dentsitatea eta errefrakzio-indizea neurtu behar da.

Jarraian azaltzen da i osagai bakoitzerako koefizientea zehaztea ahalbidetzen duen ekuazioa⁸ egoera egonkorrean:

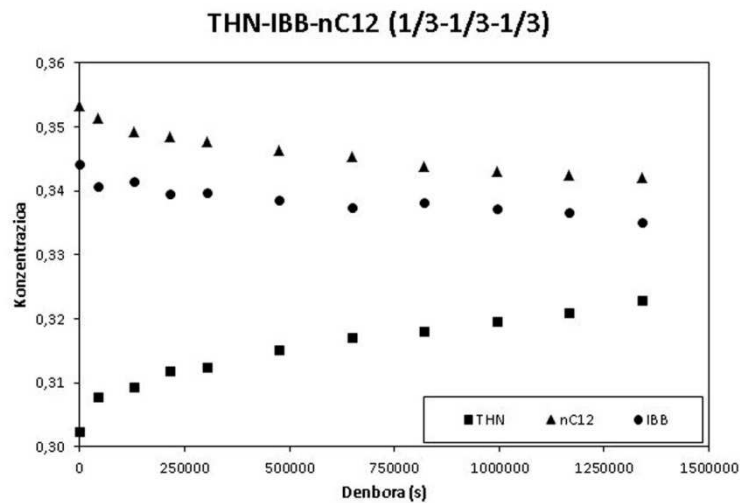
$$D_T^i = -\frac{L_x^4}{504 \cdot L_z} \cdot \frac{\alpha \cdot g}{\nu} \cdot \Delta C_i \quad (1)$$

non L_x eta L_z gap -aren zabalera eta altuera diren, α expantzio termikoko koefizientea den, g grabitatea den, ν biskositate zinematikoa den eta ΔC_i , i osagaiaren kontzentrazioaren aldaketa zutabearen altueraren zehar den.

Tutu Simetriko Irristagarrien teknika (TSI). Difusio molekularreko koefizienteak (puruak eta gurutzatuak) zehazteko Tutu Simetriko Irristagarrien teknika erabili da (2.Ir.). Teknika honen bidez osagai bakoitzaren kontzentrazioaren aldaketa denboran zehar lortzen da (3. Ir.), nahasketa bitarretan eta hirutarretan.



2. Irudia: Tutu Simetriko Irristagarrien teknikaren instalazioa



3. Irudia: Osagai bakoitzeko kontzentrazioaren aldaketa denboran zehar, TSI teknikarekin lortuta, THN-IBB-nC12 (1/3-1/3-1/3) nahasketarako 25°C-ra.

Teknika hau erabili ohi da hainbat lanetan nahasketa bitarretan^{11,5}. Nahasketa hirutarren kasuan, oraintsu argitaratu da lan bat non difusio molekularreko koefizienteak zehazteko metodologia analitikoa garatu den⁹. Nahasketa baten koefizienteak lortzeko hasierako kontzentrazio ezberdinak dituzten bi saio behar dira. Lan ekuazioak jarraian azaltzen dira:

$$S_i = \frac{2}{L\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{\alpha_i} + \frac{B}{\alpha_j} \right) \quad (2)$$

$$S_j = \frac{2}{L\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{\alpha_i} \left(\frac{1-D_{ii}\alpha_i^2}{D_{ij}\alpha_i^2} \right) + \frac{B}{\alpha_j} \left(\frac{1-D_{ii}\alpha_j^2}{D_{ij}\alpha_j^2} \right) \right) \quad (3)$$

non S_i eta S_j i eta j osagaien kontzentrazioek denboraren erro karratuarekin sortzen dituzten maldak diren; L tutuen altuera den, A eta B integrazio-konstanteak diren; α_i eta α_j difusio-matrizearen balio propioak diren, eta D_{ii} , D_{ij} , D_{ji} eta D_{jj} difusio molekularreko koefizienteak diren.

Soret koefizientearen zehaztapena. Lan honetan Soret koefizientea termodifusio eta difusio molekularreko koefizienteen neurketetatik zehaztu da. Horretarako, jarraian agertzen den ekuazioa erabili da¹²:

$$S_T^i = \frac{D_T^i \cdot D_{jj} - D_T^j \cdot D_{ij}}{D_{ii} D_{jj} - D_{ij} D_{ji}} \quad (4)$$

Emaitzak eta emaitza-etzabaida

Zehaztu dira garraio propietateak eta termodifusioko, difusio molekularreko eta Soret koefizienteak, THN-IBB-nC12 nahasketarako kontzentrazio ezberdinetan eta kasu guztietan 25°C-ra. Lan honetan bakarrik erakusten dira 1/3-1/3-1/3 kontzentrazioari dagozkion emaitzak.

1. Taulak aurkezten ditu lortutako emaitzak dentsitaterako (ρ), espantsio termikorako (α), biskositate dinamikorako (μ), termodifusioko koefizienteak (D_T^i), difusio molekularreko koefiziente puruak (D_{ii} , D_{jj}) eta gurutzatuak (D_{ij} , D_{ji}) eta Soret koefizienteak (S_T^i).

2. Taula: Lortutako emaitza THN-IBB-nC12 nahasketa hirutarreko, 1/3-1/3-1/3 kontzentrazioan eta 25°C-ra.

ρ [kg/m ³]	$\alpha \times 10^{-4}$ [K ⁻¹]	μ [mPa·s]	D_T^1 $\times 10^{-12}$ [m ² /sK]	D_T^3 $\times 10^{-12}$ [m ² /sK]	D_{11} $\times 10^{-10}$ [m ² /s]	D_{12} $\times 10^{-10}$ [m ² /s]	D_{21} $\times 10^{-10}$ [m ² /s]	D_{22} $\times 10^{-10}$ [m ² /s]	S_T^1 $\times 10^{-3}$ [K ⁻¹]	S_T^3 $\times 10^{-3}$ [K ⁻¹]
843.541	9.142	1.289	1.10	-1.23	6.16	-4.61	0.37	11.40	1.83	-1.88

Gaur egun ez dago nahasketa hirutarreko datu asko bibliografian argitaratuta. Hala ere, gure emaitzak gaur arte argitaratuta dauden bi lan bakarrek^{6,7} konparatu dira. Larrañaga *et al.*⁹ lanean ikus daiteken moduan, talde ezberdinen emaitzen arteko akordioa ona da orokorrean.

Ondorioak

Lan honetan nahasketa hirutarren ikerketan lortutako emaitzak erakusten dira. Gaur egun Europako Agentzia Espazialarekin eta beste nazioarteko 13 talderekin lanean gabiltza nahasketa hirutarrentzat *Benchmark* bat garatzeko helburuarekin. Hori lortzeak erabiltzen diren tekniken balioztatzea eta nahasketa multiosagaietan garraio propietateen ikerketaren aurrerapen handia ekarriko lituzke.

Erreferentziak

1. Capuano F., Paduano L., D'Errico G. *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13: 3319-3327, 2011.
2. Tello Alonso H.A., Rubiolo A.C., Zorrilla, S.E., J. Food Eng. 109: 490-495, 2012.
3. Martin A., Bou-Ali M.M., Barrutia H. *et al.*, C. R. Mecanique 339: 342-348, 2011.
4. Platten J.K., Bou-Ali M.M., Costesèque P. *et al.*, Philos. Mag. 83: 1965-1971, 2003.
5. Mialdun A., Yasnou V., Shevtsova V. *et al.*, J. Chem. Phys. 136: 244512, 2012.
6. Mialdun A., Sechenyh V., Legros J.C. *et al.*, J. Chem. Phys. 139: 104903, 2013.
7. Königer A., Wunderlich H., Köhler W., J. Chem. Phys. 132: 174506, 2010.
8. Blanco P., Bou-Ali M.M., Platten J.K. *et al.*, J. Chem. Phys. 132: 114506, 2010.
9. Larrañaga M., Rees D.A.S., Bou-Ali M.M., J. Chem. Phys. 140: 054201, 2014.
10. Madariaga J.A., Santamaría C., Bou-Ali M.M. *et al.*, J. Phys. Chem. B 114: 6937-6942, 2010.
11. Alonso de Mezquia D., Bou-Ali M.M., Larrañaga M., *et al.*, J. Phys. Chem. B 116:2814-2819, 2012.
12. Mialdun A., Shevtsova V., J. Chem. Phys. 138: 161102, 2013.

POLI (AZIDO LAKTIKO) ETA BUZTINETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITEAK MEDIKUNTZA ARLOAN APLIKATZEKO

A. Mugica^{1,a}, M. Zubitur^{2,b}, A. Oyarzabal^{1,c}

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^aagurtzane.mugica@ehu.es, ^bmanuela.zubitur@ehu.es, ^candrea.oyarzabal@ehu.es

Gako-hitzak: Poli(azido laktikoa); nanokonpositeak; polimero-nahasteak; geruza bikoitzeko hidroxidoak.

Laburpena. Medikuntzarako interesgarriak diren biomaterialek zenbait eskakizun bete behar dituzte aplikazio terapeutikoetan erabili ahal izateko. Besteak beste, materialak biobateragarriak izateaz gain biodegradagarriak izatea ere propietate interesgarria da. Aplikazio hauetarako egokiak diren poli(azido laktiko) erdikristalinoaren (PLLA) eta amorfoaren (PDLLA) arteko nahasteei, geruza bikoitzeko hidroxido (LDH) motako buztinak gehitu zaizkie, hauek eskaintzen duten malgutasunaz baliatuz propietate mekanikoak hobetzeko asmoz.

Sarrera

Azken urte hauetan poli(azido laktiko) polimero biobateragarri eta biodegradagarriak izugarriko harrera izan du medikuntza arloan. Hala eta guztiz ere, bere erabilera mugatua dago aurkezten dituen propietate mekaniko eskasak eta kristalizazio eta degradazio hidrolitiko abiadura baxuak direla eta¹. Muga hauek gainditzeko aukera bat PLLA erdikristalinoa PDLLA amorfoarekin nahastea izan da era horretan degradazio hidrolitikoaren abiadura azkartuz². Bestalde, ikusi da, nanokonpositeen prestaketa metodo eraginkorra izan daitekeela kristalizazio eta degradazio abiadurak kontrolatzeko eta, era berean, propietate mekanikoak eta erresistentzia termikoa hobetzeko³. Nanokonpositeak prestatzeko erabili daitezkeen nanokargen artean, geruza bikoitzeko hidroxidoek arreta handia merezi dute, izan ere, anioi elkartrukerako duten ahalmen handiak sustantzia bioaktibo ugari tartekatu ahal izatea ahalbideratzen baitu⁴.

Lan honetan PLLA eta konposizio desberdinetako PLLA/PDLLA nahasteen nanokonpositeak prestatu dira medikamentu antiinflamatorio batekin eraldatutako LDHeekin. Azken hauek propietate mekaniko zein termikoetan eragindako efektua aztertu nahi izan da.

Prozedura esperimentalak

Materialak

Lan honetan erabili diren PLLA eta PDLLA, merkatalki 3051-D eta 4060-D, hurrenez hurren, Nature Works etxeak hornituak izan dira eta medikamentuz eraldatutako LDHak, aldiz, laborategian sintetizatuak. $[Mg_6Al_2OH_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O]$ formula kimikoa duen LDHa eraldatzeko $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ formula duen medikamentu antiinflamatorioa (DC) erabili da.

Laginen prestaketa eta karakterizazioa

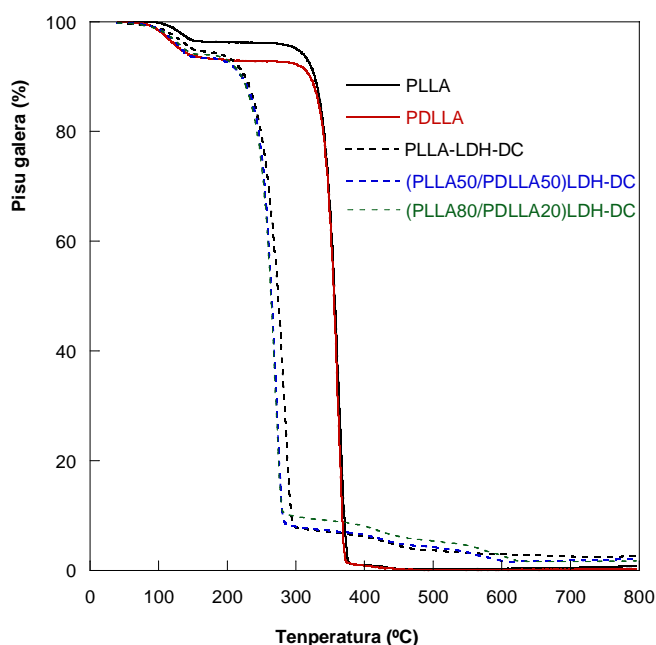
PLLA eta PDLLA (80/20 eta 50/50 pisuan) eta medikamentuz eraldatutako LDHetan oinarritutako nanokonpositeak prestatu dira disoluzio-lurrunketa metodoa erabiliz.

LDHeK nanokonpositeetan duten barreatze maila transmisiozko mikroskopio elektroniko (TEM) aztertu da, propietate termikoak, aldiz, kalorimetria diferentzialaz (DSC) eta termograbitmetriaz (TGA). Horrez gain, portaera mekanikoa aztertu da trakzio saiaketetan.

Emaidzak

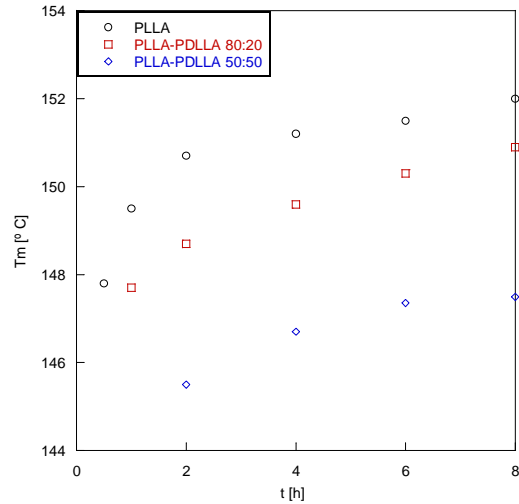
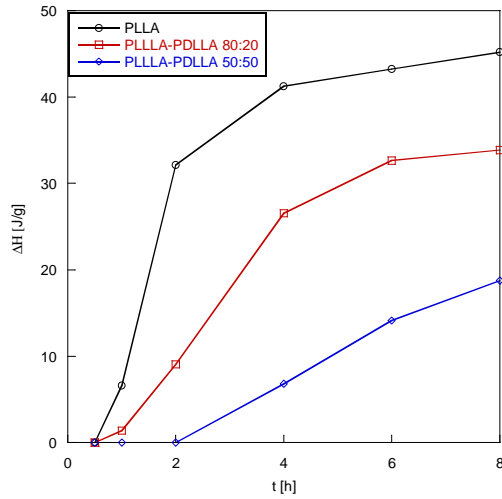
Propietate termikoak

1. Ir.-an prestatutako lagin desberdinen TGA kurbak ikus daitezke. Lagin guztiek disolbatzaile hondarrari dagokion pisu galera nabarmena erakusten dute 100 °C inguruan. Horrez gain, emaitza hauetatik ondoriozta daiteke, LDH motako buztinek polimero puruaren egonkortasun termikoa okerragotzen dutela. Alde batetik, LDHak dituen Al eta Mg metalen presentziak, polimeroaren depolimerizazio erreakzioak kataliza ditzake trantserifikazio-erreakzio inter edo/eta intramolekularren bidez polimeroaren degradazio termikoa azkartuz. Bestalde, LDHeK askatzen dituzten ur molekulek polimeroaren degradazio hidrolitikoa azelera dezakete.



1. Ir. Prestatutako lagin desberdinen pisu galera kurba temperaturarekiko.

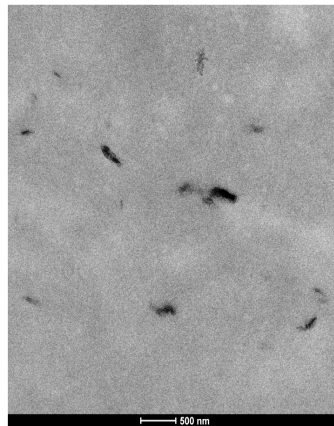
2. Ir.-an ikus daitezke DSC termogrametatik eskuratu diren fusio entalpia (ΔH) eta fusio temperatura (T_m) datuen irudikapenak denboraren funtzioan. Polimero amorfoaren proportzioa handitzean ΔH eta T_m -ren balioak jaitsi egiten dira PLLA erdikristalinoarekin nahaskorra den PDLLA amorfoak eragiten duen diluzio-efektua dela eta.



2. Ir. DSC-ko termogrametik eskuraturako ΔH eta T_m datuak denboraren funtzioan.

Morfologia

Adibide gisa, 3. Ir-an aurkezten da (PLLA50/PDLLA50)LDH-DC laginaren TEM irudia. Bertan, beltzez, taktoidetxiki eta buztin xafla bakartuak ikus daitezke. Emaitza honetatik ondoriozta daiteke prestatutako nanokonpositeetan buztina esfoliatu eta tartekatu dela.



3. Ir. (PLLA50/PDLLA50)LDH-DC laginaren TEM irudia.

Propietate mekanikoak

Trakzio-saiakuntzen bitartez finkatu dira lagin desberdinen modulu-elastikoa eta deformakortasuna (1. Taula). Ikusten denez, LDH gehitzeak modulu elastikoaren handitzea dakar. Aldi berean, duktilitatea mantentzen da LDHek filosilikatoek baino malgutasun handiagoa dutelako.

1. Taula: Prestatutako lagin desberdinen ezaugarri mekanikoak.

	Modulu elastikoa [MPa]	Deformakortasuna [%]
(PLLA50/PDLLA50)	2300	20
(PLLA50/PDLLA50)LDH-DC	2560	36
(PLLA80/PDLLA20)	2300	33
(PLLA80/PDLLA20)LDH-DC	2570	59

Ondorioak

Medikamentuz eraldatutako LDH buztinek nahasteen egonkortasun termikoa okerragotzen dute. Trakzio-saiaketan emaitzen arabera modulu elastikoaren eta deformatagarritasunaren hobekuntza ikusi da aztertutako bi konposizioetan. Lortutako emaitzen arabera, aukeratutako metodoa aplikazio biomedikoetarako egokiagoa den PLLA prestatzeko eraginkorra izan daitekeela esan daiteke.

Erreferentziak

1. L. D. Wright, R. T. Young, A. T. Freeman. *Biomed. Mater.* 2010, 5, 055006.
2. CC. Chen, JY. Chueh, H. Tseng, HM. Huang, SY. Lee. *Biomaterials.* 2003 Mar;24(7):1167-73.
3. V. Mittal, Ed. *Advances in Polymer Nanocomposite Technology*, Nova Sciences, NY, 2010.
4. M. S. San Román, M. J. Holgado, B. Salinas, V. Rives. *Appl. Clay Sci.* 71,1, 2013.

Lan hau Eusko Jaurlaritzak (SAIOTEK S-PE13UN051 eta S-PE12UN006) eta EHU/UPVk (UFI 11/56 POLYCAT-DIPROPOL) emandako diru laguntzari esker burutu ahal izan da. Bestetik A. Oyarzabalek Eusko Jaurlaritzari eskerrak eman nahi dizkio doktoradutza-aurreko laguntzarengatik.

GRAFENOAREN ERABILERA ITSASGARRI EROALEAK SORTZEKO

L.Sangroniz^a, A. Santamaria^b

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

^alsangroniz001@ikasle.ehu.es ^bantxon.santamaria@ehu.es

Gako-hitzak: poliuretanoa, grafenoa, nanokonpositea, ezaugarri biskoelastikoak, kristalizazioa.

Laburpena. Poliuretano/grafeno nanokonpositeak prestatu dira eta grafenoaren gehikuntzak ezaugarri biskoelastikoetan eragiten duen aldaketa aztertu da. Neurketa biskoelastikoek perkolazioa ez dela lortzen adierazten dute grafeno portzentaje handiengan ere. Beraz, ez da polimero-grafeno sare mistoa lortzen. Hala ere kristalizazioaren emaitzek, modulu elastikoa denboraren aurrean jarraituz, grafenoaren gehikuntzak kristalizazio prozesua azkartzen duela adierazten dute, solidotze prozesua laburtuz.

Sarrera

Azken urteotan interes handia piztu da polimero/nanokarga konpositeen inguruan, hots, gehituriko kargaren dimentsioetako bat nanometrikoa den kargaz osatutako sistemetan. Nanokargek azaltzen dituzten abantailak, karga konbentzionalekin alderatuz, konpositeen ezaugarrien hobekuntza handia eta hori lortzeko gehitu beharreko karga proportzio txikia dira.

Lan honetan grafenoa erabili da, alegia, bi dimentsioko geruzak, non karbono atomoak hexagonoak eratuz kokatuta baitaude; lodiera 0.15 nanometrokoa da. Erabili den matrizea poliuretano termoplastiko bat da, "hot melt" itsasgarri edo itsasgarri fusionagarritzat formulatu izan dena. Honela, urtua dagoenean itsaskorra da, baina hoztean, kristalizazioa dela eta, adhesio iraunkorra lortzen du. Grafenoaren presentziak eroankortasun elektrikoa ematen dio sistemari, itsasgarri eroaleak sortzeko aukera emanez^{1,2}; baina, halaber, grafenoak eragina du polimeroaren ezaugarri erreologikoan eta kristalizazio prozesuan. Azken horiek aztertzea da aurkezten den lanaren helburua.

Alderdi esperimentalak

Itsasgarri fusionagarri bezala eragiten duen poliuretano (PUR) bat erabili da. EMNko datuen arabera segmentu gogorra % 10 eta malgua % 90koa da. Grafenoari dagokionez, Avanzare Innovacion Tecnologica S.L. etxeko grafeno komertziala erabili da, Avangraphene 122.

Nanokonpositeak prestatzeko grafenoa PURan dispersatu da, egoera urtuan nahastuz Haake Mini-Lab torloju bikoitzeko nahasgailuan.

Konpresio bidez moldeatutako laginen ezaugarri biskoelastikoak aztertzeko Rheostress I tresna erabili da xafla paraleloen geometriarekin. Deformazioaren anplitudearen ekorketak burutu dira erantzun biskoelastikoaren eremu lineala determinatzeko. Frekuentzia ekorketak 0.01-50 Hz bitartean burutu dira 100 °C-tan. Kristalizazio prozesua aztertzeko berriz, neurketak 50 °C-tan eta 1Hz-tan egin dira.

Emaitzak eta eztabaida

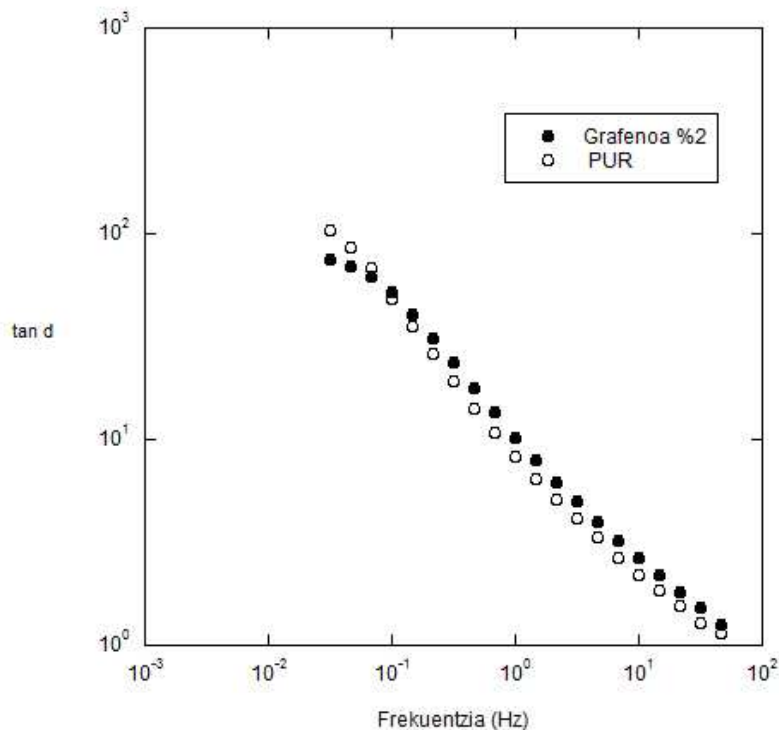
Erantzun erreologikoari dagokionez, eremu terminalean (hots, frekuentziak zerorantz jotzen duenean) funtzio biskoelastiko oszilakorren azterketak erakusten du polimero-grafeno sarea ez dela osatzen; beraz, ez da perkolazioa lortzen, ez eta grafenoa kopuru handiengan (% 8) ere.

δ desfasearen tangentea ($\tan \delta$) frekuentziaren aurrean irudikatuz, polimero kateek denbora desberdinetan azaltzen duten mugikortasuna aztertu daiteke. Frekuentzia handietan denbora laburrei

dagozkien mugimendu lokalak azaltzen dira. Frekuentzia apaletan, ordea, denbora luzetan ematen den kate osoaren mugimendua³.

Adibide bezala 1. irudian azaltzen denez, PUR hutsaren kasuan, frekuentzia apaletan $\tan \delta$ handitu egiten da, materialaren portaera likatsua erakutsiz, alegia. % 2 grafeno duen nanokonpositari dagokionez, portaera likatsu bera azaltzen du, katearen mugikortasuna ez dagoela oztopatua erakutsiz; beraz, ez da polimero-grafeno sarea eratzten.

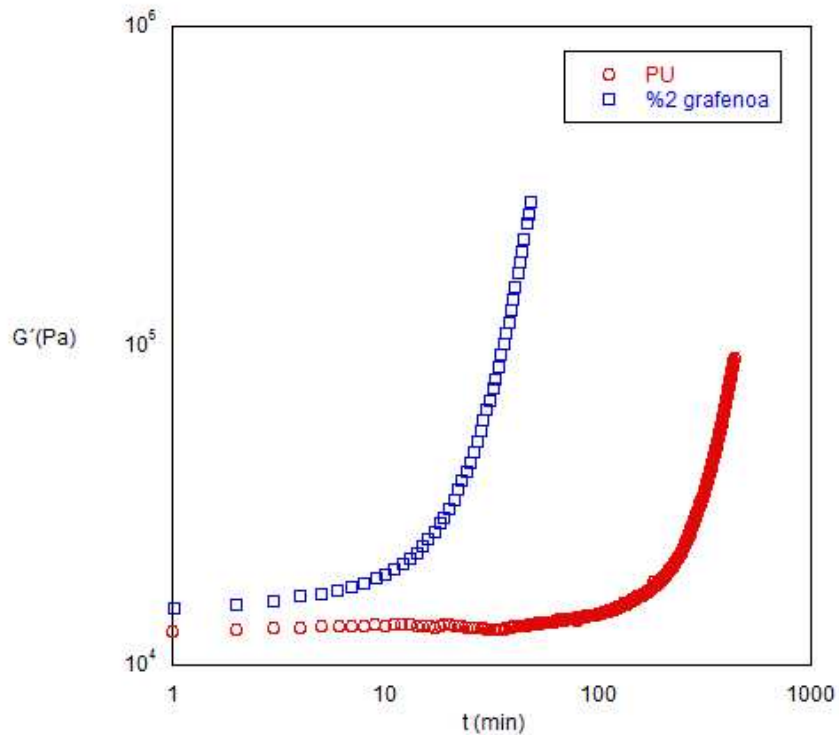
Hasiera batean emaitza hau ez da itxaropentsua eta erabilitako grafenoaren kalitate txarrari, edota erabilitako dispertsio teknika desegokiari zor litzaioke. Perkolazioa gainditzean, eroankortasun elektrikoa nabarmen handitzen da zenbait materialetan, isolatzaile izatetik erdieroale izatera pasatuz. Erabilitako grafenoarekin ezingo litzateke eroankortasuna nabarmen hobetu, grafeno portzentajea gehiago handituko ez balitz behintzat. Baina horrek arazoak sor ditzake prozesaketan.



1. irudia. Deltaren tangentearen irudikapena frekuentziaren aurrean poliuretano hutsarentzat eta % 2 grafeno den nanokonpositarentzat.

Erabili den poliuretanoa itsasgarri fusioagarria da; beraz, likidoa delarik itsaskorra izan behar da eta kristalizatzean behin betiko adhesioa lortu behar du. Poliuretanoa itsasgarri fusioagarri bezala erabiltzea fase banaketa eta ondorengo kristalizazio prozesuan oinarritzen da. Mikrofase banaketa, poliuretanoen uretano eta polioliol segmentuen (segmentu gogor eta biguna) arteko bateraezintasun termodinamikoagatik gertatzen da¹. Kristalizazio prozesua azkarra baldin bada, behin betiko adhesioa denbora labur batean lortuko da. Kristalizazioa aztertzeko funtzio biskoelastikoek denboran zehar jarraitzen dute. 2. irudian azaltzen denez, modulu elastikoaren (G') igoerak kristalen osaketa adierazten du, kristaltze prozesuan materiala egoera likidotik egoera solidora pasatzen delarik.

Grafenoa gehitzean, kontzentrazio txikienean ere, kristalizazioa azkartu egiten dela ikus daiteke, G' -ren igoera denbora laburragoan gertatzen baita. Beraz, grafenoaren gehikuntzak itsasgarriaren solidotze/adhesio prozesua azkartzen du.



2.Irudia. Kristalizazio prozesuaren irudikapena, modulu elastikoa denboran zehar jarraituz.

Ondorioak

Poliuretanoari grafenoa gehitzeak ezaugarri biskoelastikoetan eta kristalizazio prozesuan daukan eragina aztertu da. Neurketa dinamikoen emaitzek perkolazioa ez dela lortzen adierazten dute, nahiz eta grafeno portzentaia %8a izan. Emaitza hau grafenoaren kalitate kaxkarrari edota nanokonposita prestatzeko erabilitako dispersio teknikari zor zaio. Kristalizazioaren azterketari dagokionez, grafenoaren gehikuntzak kristalizazio prozesua nabarmen azkartzen du, kontzentrazio txikienean ere. Honela, solidotze prozesua azkartzen denez, adhesioa lortzeko denbora laburtzen da eta hau onuragarria da “hot melt” itsasgarrien aplikazioetan.

Erreferentziak

- 1.Fernandez M., Landa M., Muñoz M.E., Santamaria A., Int. J. Adhes. Adhes., 30, 609-614, (2010).
- 2.Santamaria A., Fernandez M., Muñoz M.E., Landa M., J. Appl. Polym.Sci., 129, 1643-1652 (2013).
- 3.Fernandez I., Santamaria A., Muñoz M.E., Castell P., Eur. Polym. J., 43, 3171-3176. (2007)

ELASTOMEROZ MODIFIKATUTAKO POLIAMIDA 12 NANOKONPOSITEEN EZAUGARRITZEA ETA HAIEN PROPIETATEAK

I. Gonzalez^a, I. Eguiazabal^b, Asier Zabaleta^c

Prozesaketa eta Saiaketa taldea, Zientzia eta Teknologia saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Manuel Lardizabal Kalea 3, 20018 Donostia.

^aimanol.gonzalez@ehu.es, ^bjosei.eguiazabal@ehu.es, ^casier.zabaleta@ehu.es

Gako-hitzak: Nanokonposite Polimerikoak, Talkarekiko Erresistentzia, Hauskor/Harikor Trantsizioa, Propietate Mekanikoak, Prozesaketa.

Laburpena. Poliamida 12an (PA12) oinarritutako talkarekiko erresistentzia handiko nanokonpositeak (NK) lortu ziren, maleatutako elastomeroa, PA12-buztin NKari nahastu zitzaionean. Nanoegituraren portaera transmisio bidezko mikroskopia elektroniko bidez neurtu zen. Emaitez adierazten dutenaren arabera, poliamidaren eta buztinaren arteko afinitatea haundiagoa zela eta, buztinaren gehiengoa PA12an lekutu zen oso ondo dispersatua. Hala ere, buztinaren parte bat polimero/polimero fase artean kokatua zegoela ere ikusi zen. Buztinaren presentziagatik, dispersatutako elastomeroen partikularen tamaina handitu egin zen, polimero/polimero fase arteko bateragarritasuna txikiagotu zelako. Gertaera hau, elastomeroaren anhidrido maleikoaren (AHM) parte bat, buztinaren surfaktantearekin elkarrekintza bat eduki zuelako izan zen. PA12an oinarritutako nanokonpositeetan, elastomeroa gehituzerakoan, zailtasunak nabarmen egin zuen gora, bere zurruntasuna eta duktilitate matendu zuten bitartean. %25eko elastomero edukiera duten nanokonpositeek, 25 aldiz handitu zuten PA12aren talkarekiko erresistentzia, zurruntasuna eta duktilitatea mantendu zuten bitartean. Honek, zailtasun handiko PA12ak lortzea ahalbidetzen du, modifikatu gabeko PA12aren antzeko zurruntasun eta tentsioak tarte zabal batean.

Sarrera

Gaur egun polimeroetan eta organikoki eraldatutako buztinetan (OEB) oinarritutako nanokonpositeek (NK) polimero puruek eta konposatu arruntek baino propietate hobekak erakusten dituzte¹, eta industria aplikatuaren nahiz ikerkuntzako arlo baten helburu bihurtu dira. OEBak polimeroetan esfoliatzen direnean, propietate termiko nahiz mekanikoetan hobekuntza nabarmenak eragiten dituzte: zurruntasun eta trakzioarekiko erresistentzia dira gehien gorai patzen direnak. OEBek, ordea, ez dute, adibidez, NKen talkarekiko erresistentzia edo duktilitatea bezelako propietate garrantzitsuetan eragiten, eta NK bitarrek polimero puruak baino balore baxuagoak ematen dituzte askotan. Talkarekiko erresistentzia igo eta propietate mekanikoen balantze hobea lortzearen, NK bitarrei elastomeroak gehitu dakizkieke, zailak diren NK hirutarrak sortuz². Poliamida 12a (PA12) propietate kimiko eta mekaniko onak dituen poliamida bat da. Beste poliamida gehienek bezala, NK esfoliatuak eman ditzake komertzialak diren OEBekin³, zurruntasunean hobekuntza nabarmenak dituztenak, baina talkarekiko erresistentzian balore baxuak dituztenak, polimero puruarenak baino baxuagoak.

Ikerkuntzaren munduan pausu bat gehiago ematearren, PA12 NK bitarraren talkarekiko erresistentzia handitzen eta propietateen balantze hobea lortzen saiatuko gara, eta PA12 NK bitarrei Poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) maleizatua (mSEBS) gehituko zaio elastomero gisara, NK hirutarrak hauskor/harikor trantsizioa eman arte. Behin trantsizioa gertatzen deneko mSEBS kopurua jakiten denean, OEBrik gabeko PA12/mSEBS nahaste bitarrarekin alderatuko da, eta bien arteko desberdintasunak eragiten dituzten faktoreak aztertuko dira.

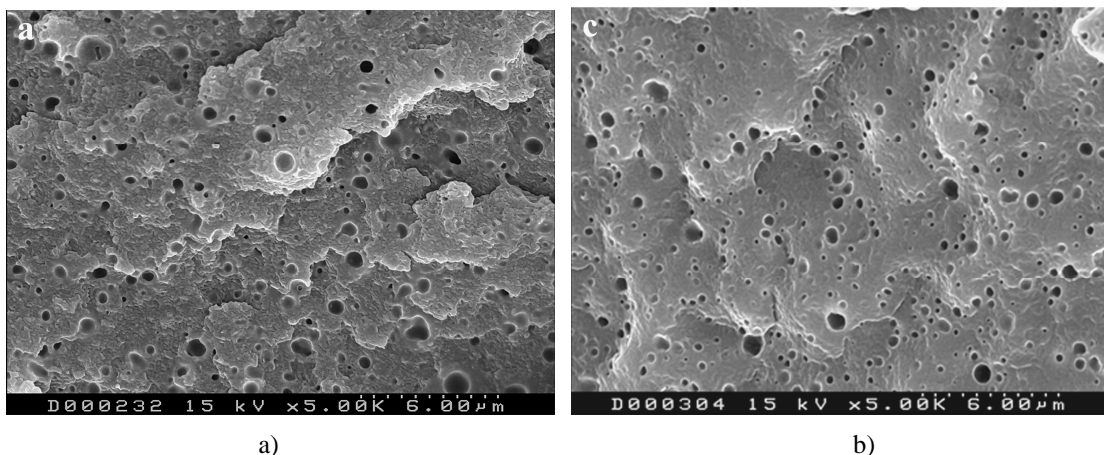
Atal esperimentalak

Lan honetan erabilitako PA12a, Rilsan PA12G AMNO TL (Arkema) izan zen, SEBSak, maleizatu gabekoa Kraton[®] G 1652 eta maleizatutako G 1901 X izan ziren, eta erabilitako OEBA Cloisite[®] 30B. %3 30B buztina gehitu zitzaion PA12 matrizeari eta gero %0-30 bitarteko mSEBS kopurua. %20 mSEBS duten NKak, PA12-OMMT/mSEBS 77-3/20, %20-NK bezala izendatuko dira. NKak bi torlojuko estrusore batean prozesatu dira, karakterizazioa burutu ahal izateko beharrezko frogetak injekzio moldeaketa bidez lortu dira.

Emaitzak eta eztabaida

Morfologia. Morfologiaren analisia arakapeneko mikroskopio elektroniko (SEM) bidez egin zen. Kriogenikoki apurtutako %20 elastomero duten NK eta nahasteen gainazalak 1a, b. Irudian ageri dira, hurrenez hurren. Gainerako NK eta nahasteak ez dira erakusten ezaugarri berdintsuak eman zituztelako. Ikusi daitekeen moduan (1a, b Ir.), NK eta nahasteetan elastomeroaren partikula tamaina homogeneoa da, eta bere sakabanaketa uniforme matrizean zehar. Bai prozesaketa eta baita bateragarritasuna ere eraginkorrak izan zirela adierazten du honek. Bestalde, elastomeroa gehitzerakoan partikularen tamaina handitu bazen ere, esan daiteke, konposizio guzkiek talkarekiko erresistentzia handiak lortzeko beharrezko diren partikula tamainak eduki zituztela.

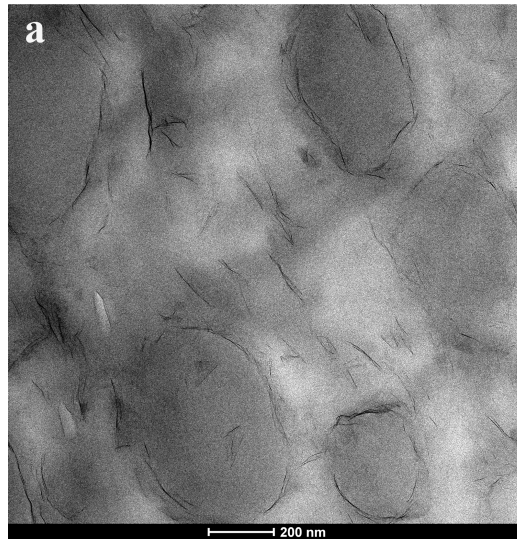
NK eta nahasteen arteko alderaketa bat egin ezkerre, NKen partikula tamaina nahasteena baino pixka bat handiagoa zela ikusten da. OEBak partikularen tamainaren igoerak edo jaitsierak eragin ditzake. Partikularen tamainaren aldaketak, matrizearen biskositatearen aldaketa bategatik, edo matrize/elastomero fase artearen gertatzen den bateragarritasunaren aldaketa bategatik, gertatzen dira. Kasu honetan, buztina gehitzerakoan biskositatea ez zen aldatu. Beraz, fase arteko bateragarritasuna aldatu zen, buztinaren surfaktatearen eta mSEBSaren AHMaren arteko elkarrekintzek, matrize/elastomero fase arteko bateragarritasuna txikitu zutelarik eta ondorioz partikularen tamaina handitu.



1. Ir. Kriogenikoki apurtutako (a) %20-NK eta bere (b) nahasteen gainazalak, tolueno bidezko erasoaren ondoren.

Nanoegitura. Nanoegitura, transmisio bidezko mikroskopio elektronikoaren (TEM) bidez aztertu zen. 2. Irudian ikusten denaren arabera, buztinaren xaflen gehiengo matrizean kokatu zegoen arren, buztinaren parte txiki bat fase artean lerrokatua zegoela ikusten zen ere. Buztina faseartean kokatzea arraroa da poliamiden kasuan, poliamida eta buztinen arteko elkarrekintza ona izaten delako gehienetan. Kasu honetan ematen den buztinaren parte txiki baten fase arterako mugimendua, PA12ak, PA6 edo PA66 bezalako poliamidak baino polaritate baxuagoa duelako da. Elastomeroak duen AHMaren eta buztinaren arteko elkarrekintzak ere laguntzen du fase arterako mugimendu honetan. Buztina ez zen fase sakabanatura mugitu (2. Ir.) eta honek esan nahi du elastomeroak ez

zuela bere izaera elastomerikoan aldaketarik jasan. Buztinaren sakabanaketa mailari dagokionean, buztina lamina bakarreko partikulez osatuta dagoela esan daiteke, eta bere sakabanaketa homogeneoa dela ere.



2. Ir. %15-NK-ko TEM mikrografia.

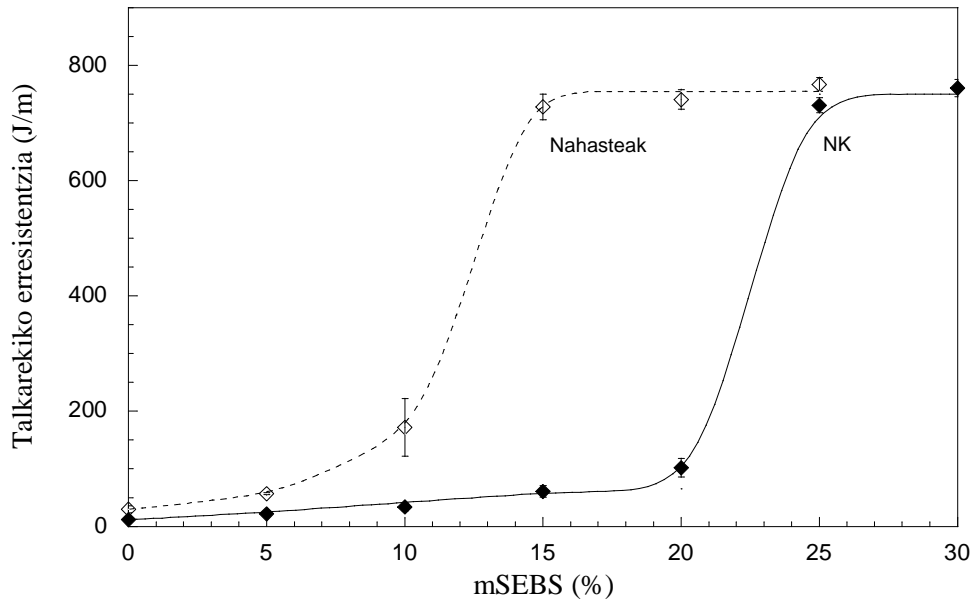
Propietate mekanikoak. Propietate mekanikoak trakzio eta talka saiaketa bidez neurtu ziren.

1. Taulan NK hirutarren eta dagozkien nahasteen modulu elastikoaren balioak ageri dira. Buztinaren adizioarekin NKen modulu elastikoak nabarmen (%33) egin zuen gora. Igoera hauek, lehenago poliamida 6an oinarritutako zailtasun handiko NKetan ikusitakoaren antzekoak dira^{4,5}, non buztinaren exfoliazio maila idealarekiko oso gertu zegoen. Moduluaren igoera buztinaren dispersio maila altuaren adierazle makroskopikoa da eta TEMeko mikrografietan ikusitako emaitzekin bat dator.

1. Taula. NK eta nahasteen Young-en moduluak mSEBS kopuruaren arabera.

% mSEBS	NKen moduluak (MPa)	Nahasteen moduluak (MPa)
5	1.663	1.253
10	1.484	1.194
15	1.329	1.141
20	1.294	983
25	1.123	927
30	950	—

3. Irudian NK hirutarren eta dagozkien nahasteen talkarekiko erresistentzien kurbak agertzen dira mSEBSaren aurrean. Ikusi daitekeen bezala, NKek %22ko elastomero kopuruan hauskor/harikor trantsizioa garbia eman zuten, talkarekiko erresistentziaren igoera nabarmenak emanez, matrizearen 12 J/m-tik %25-NKaren 730 J/m-ra. Nahasteen kasuan, hauskor/harikor trantsizioa %12ko elastomero kopuruan gertatu zen. NCetan ematen diren talkarekiko erresistentzia igoera nabarmen hauek (PA12 puruarenak baino 25 aldiz handiagoak), superzailak direla kontsidera daiteke^{6,7}. Talkarekiko erresistentzia balore altu hauek gainera, %25-NKan, PA12aren antzeko moduluekin batera ematen dira. Ondorioz, buztinaren adizioak, zailtasun handiko nahasteen puntu ahula ekiditen dute, elastomeroaren adizioak eragiten duen zurruntasunaren ahultzeak eragotzi eta propietateen balantze egokia emanez.



3. Ir. NK (●) eta nahasteen (○)talkarekiko erresistentzia, mSEBS kopuruaren aurrean.

Ondorioak

OEBaren gehiengoa PA12 matrizean dispersatua dago. Buztinaren adizioaren eraginez elastomeroaren partikula tamaina nahasteena baina handiagoa da NKetan, surfaktatearen eta m(SEBS)aren arteko elkarrekintza handitzen denean polimero/polimero arteko bateragarritasuna txikitzen delako.

NK hirutarrek, %25-NK konposizioan, PA12aren antzeko zurruntasuna edukitzeaz gain, talkarekiko erresistentzia (pa12aren talkarekiko erresistentzia baino 25 bider altuagoa) eta duktilitate (%210eko luzera apurketan) altuak ematen dituzte, propietateen balantze oso ona erakutsiz.

Erreferentziak

1. Y. Yoo, D. R. Paul. Polymer 43:3795-3804, 2008.
2. I. Gonzalez, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal. Composites Science and Technology 66:1833-1843, 2006.
3. I.Y. Phang, T. Liu , A. Mohamed, K.P. Pramoda, L. Chen, L. Shen, S.Y. Cho, C. He, X. Lu, X. Hu. Polymer International 54:456-464,2005.
4. I. González, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 43:3611-3620, 2005.
5. I. González, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal. Composites Science and Technology 66:1833-1843, 2006.
6. A. Arostegui, J. Nazábal. Polymer Engineering and Science 43:1691-1701, 2003.
7. A. Dasari, Z. Z. Yu, Y. W. Mai. Polymer 50:4112-4121, 2008.

POLIMERO BIODEGRADAGARRI BATEN HESI-PROPIETATEEN HOBEKUNTZA

M. Iriarte^a, A. Etxeberria^b, A. Sangroniz^c

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal Pasealekua 3, 20018 Donostia.

^amarian.iriarte@ehu.es, ^bagustin.etxeberrria@ehu.es, ^casangroniz002@ikasle.ehu.es

Gako-hitzak: Biodegradagarria, polimero-nahasteak, hesi-propietateak, PBAT, fenoxia.

Laburpena. Biodegradagarria eta konpostagarria den Poli(butilen adipato-ko-tereftalato)-ak (PBAT), eta fenoxiak osaturiko sistemaren nahaskortasuna eta hesi-propietateak aztertu dira. Ekorketazko kalorimetria diferentzial bidez sistemak beira-trantsizioaren tenperatura bakarra duela ikusi da, beraz, nahaskorra da. Garraio-propietateei dagokienez ur-lurrunarekiko eta oxigenoarekiko iragazkortasuna neurtu da. Ikertutako bi sustantzien kasuan, nahastearen iragazkortasuna nabarmen jeitsi da, bi polimeroen balioen batukortasunetik negatiboki desbideratuz.

Sarrera

Azken urteotan polimero biodegradagarrien gaineko interesa izugarri hazi da hondakin kopurua murrizteko asmoz. Lan honetan biodegradagarria den poli(butilen adipato-ko-tereftalatoa) (PBAT) aztertu da. PBAT kopoliester alifatiko-aromatiko erdikristalinoa da. Bere ezaugarriak dagokienez propietate mekaniko egokiak ditu, baina aplikazio industrialetan erabilgarria izan dadin bere hesi-propietateak hobetu behar dira¹. Izan ere, ezaugarri hauek berebiziko garrantzia dute elikagaien kalitate organoleptikoa mantentzeko: gehiegizko oxigeno edo ur lurrunak elikagaia kaltetu baitezakete eta konposatu aromatiko eta lurrinen galera gerta daitekeelako. Helburu hori lortu nahian fenoxi erretxinarekin (Ph) nahastu da. Fenoxia polieter termoplastiko amorfo eta zurruna da. Katean zehar dituen hidroxilo taldeek elkarrekintza espezifikokoak sor ditzakete zenbait talderekin, hidrogenozko zubien bitartez². Lan honetan nahaskortasuna eta garraio-propietateak aztertu dira, ur-lurrunarekiko eta oxigenoarekiko iragazkortasuna hain zuzen ere.

Alde esperimentalak

Erabili den poli(butilen adipato-ko-tereftalatoa) (PBAT) BASF etxekoa da eta C1200 Ecoflex izenarekin ezagutzen da. Bisfenol A-ren Poli hidroxiki eterra (PKHH Fenoxi, Ph) berriz, Union Carbide etxekoa da.

Konposizio desberdineko nahasteak egoera urtuan prestatu dira Customs Scientific Instruments Inc. etxekoa den Model CS-183 MMX nahasgailuan 190°C-tan. Mintzak Hot-Pressing bidez prestatu dira Graseby Specac etxeko GS 15640 ekipoa erabiliz 190°C-tan eta 5 tonatako presioa aplikatuz. Mintzak 48 orduz 70°C-tan eta 5 egunez hutsunepean mantendu dira.

Nahaskortasunaren eta garraio-propietateen karakterizazioa ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC), permeatzaile grabimetrikoa eta MOCON OX-TRAN permeatzailea erabiliz burutu dira.

Emaitzak eta eztabaida

Konposizio desberdineko nahasteen nahaskortasuna beira-trantsizioaren tenperaturaren bidez aztertu da eta ikertutako tarte guztian sistema nahaskorra dela baieztatu daiteke Tg bakarra ageri baita. Nahasteen konposizioak, beira-trantsizioaren tenperaturak eta kristaltasun-mailak 1.go taulan daude jasota.

Nahasteek kristaltasun-maila txikiak dituzte eta Ph-tan aberatsagoa den neurrian kristaltasun-maila jeitsi egiten da. Bien arteko erlazioa ez da lineala eta PBAT/Ph 40/60 konposiziotik aurrera sistema guztiz amorfoa da.

1. Taula. PBAT/Ph sistemaren karakterizazio termikoa.

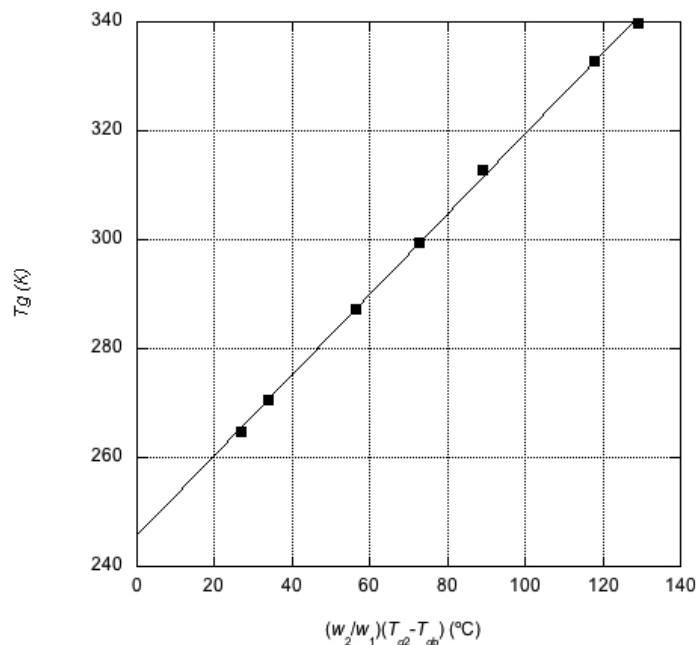
SISTEMA PBAT/Ph	T _g	Kristaltasun-maila
100/0	-27	8.94
80/20	-8	7.89
75/25	-2	9.65
60/40	14	5.1
50/50	27	1.2
40/60	40	0
25/75	60	0
20/80	67	0
0/100	99	0

Beira-trantsizioaren tenperaturaren eta konposizioaren arteko erlazioa ez da lineala. T_g-a konposizioarekin nola aldatzen den auresateko, erlazio ez-lineal entzatzat, eredu desberdinak daude. Kasu honetan Fox-en eta Gordon-Taylor-en ereduak aplikatu dira, eta azken honi hobeto doitzen zaizkiola ikusi da. Jarraian Gordon-Taylor-en ereduari dagokion ekuazioa ikus daiteke.

$$T_{gb} = T_{g1} + K \frac{w_2}{w_1} (T_{g2} - T_{gb}) \tag{1}$$

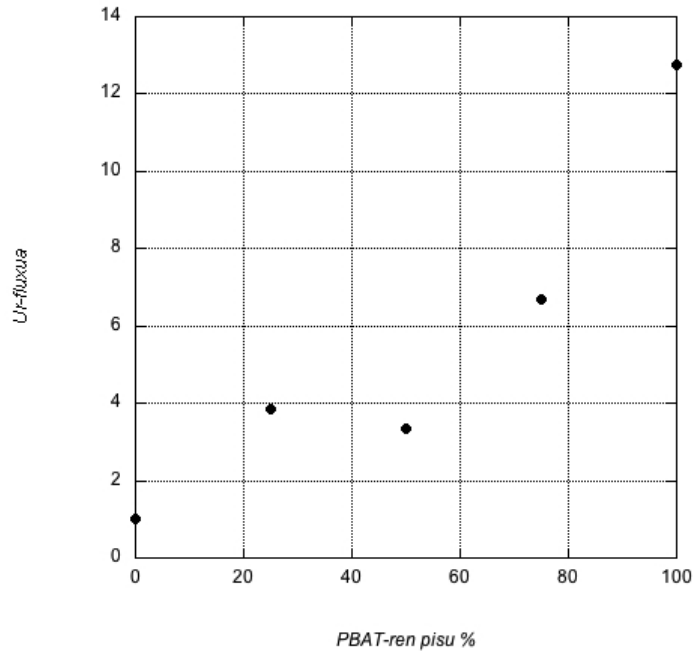
T_g nahastearen beira-trantsizioaren tenperatura delarik, T_{g1} eta T_{g2} konposatu puruei dagozkien beira-trantsizioaren tenperaturak, eta nahastearen osagai puruen pisu-zatikiak eta doitze-parametroa delarik. Azken honen balioa 1 bada, goiko ekuazioa erlazio lineal bilakatzen da³.

1. Ir. an T_g-a $\frac{w_2}{w_1} (T_{g2} - T_{gb})$ -ren aurrean irudikatu da eta datu esperimentalak eredu teorikora ondo doitzen direla ikus daiteke -ren balioa 0.738 izanik.



1. Ir. Beira-trantsizioaren tenperaturaren irudikapena — -ren aurrean.

Ur lurrunarekiko iragazkotasuna PBAT portzentaiaren aurrean 2. Ir.an ikus daiteke. Fenoxia gehitzeak nahastearen ur fluxuarekiko iragazkortasuna nabarmen jeisten du eta batukortasunetik negatiboki desbideratzen dela ikus daiteke.



2. Ir. Ur-fluxuaren (WVTR) irudikapena PBAT/Ph sistemaren konposizioaren aurrean.

Iragazkortasunean faktore asko hartu behar dira kontuan,⁴ horien artean, kristaltasuna. Izan ere, polimeroa zeharkatu behar duen sustantziak, hots, permeatzaileak, polimeroaren fase kristalinoan ezin dela disolbatu onartzen da, eta bertan difusioa galerazita dagoela. Honek guztiak zati kristalinoak iragazkaitz bihurtzen ditu. Bestalde, kontuan hartu behar da zein tenperaturatan egiten diren neurketak, hau da, mintzaren beira-trantsizioaren tenperaturaren azpitik edo gaitetik ote gauden. Materialaren Tg-a giro-tenperaturaren azpitik dagoenean, polimeroaren kateen mugikortasuna handiagoa da eta horrek bolumen askea handiagoa izatea dakar eta horretaz gain materialak askoz erraztasun handiagoa du bolumen askeko zulo berriak sortzeko difusioa erraztuz; Ondorioz iragazkortasuna handitu egiten da.

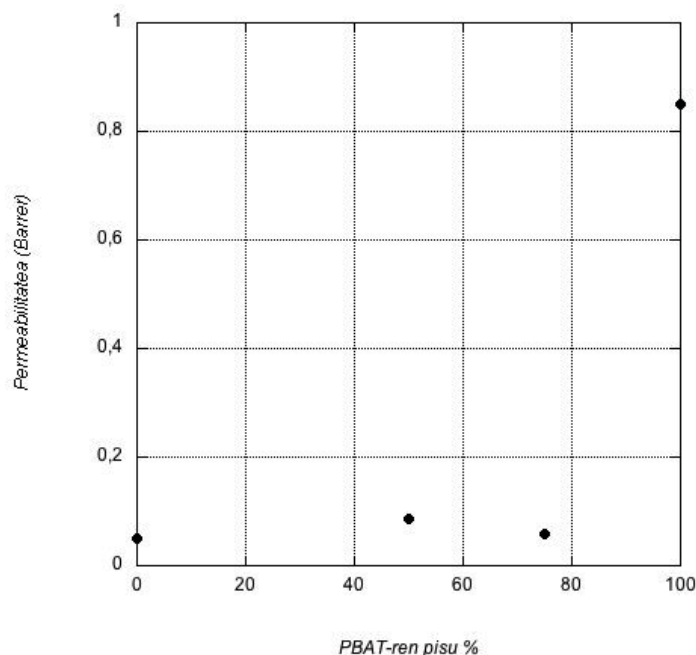
Gure kasuan, 25/75 PBAT/Ph sistemaren iragazkortasuna espero zitekeena baino altuagoa da. Honen zergatia kristaltasun-maila izan zitekeen. Fenoxian aberatsa den sistema guztiz amorfoa da, beraz iragazkotasuna altuagoa izan zitekeen. Baina 50/50 PBAT/Ph sistemaren kristaltasun-maila ere nahiko baxua da, beraz bien arteko desberdintasuna beste arrazoi bati zor zaio.

Lehenengo sisteman Tg-a neurketen tenperaturaren gaitetik dago, bolumen askea txikia da eta molekulek eragotzita daukate difusioa. 50/50 PBAT/Ph sisteman berriz neurketak buruturiko tenperatura eta Tg-a antzekoak dira. Beraz, bolumen askea handiagoa da eta difusioa erraztuta dago.

Hau dena kontuan edukiz PBAT/Ph sistema honetan zera pentsa dezakegu, bi efektu horien pisua ezberdina izan daiteke konposizioaren arabera, eta ur-lurrunaren fluxuaren portaera bi efektu horien ondorio izango da.

Oxigenoarekiko iragazkortasunari dagokionez, ur-lurrunaren kasuan bezala, jeitsiera Ph-ren gehikuntzarekin adierazgarria da eta batukortasunetik negatiboki urruntzen da. Jeitsiera hain da nabarmena, konposizioa PBAT/PH 75/25 denean ere nahasteek Ph-aren iragazkortasuna mantentzen dutela.

PHAE bezelako polimeroek hesi-propietate onak dituzte oxigenoaren aurrean. Ezaugarri hau polimeroaren talde ordezkatzailak, hartzaile eta emale moduan, hidrogenozko zubiak osatzeko duten gaitasunarekin dago lotuta^{5,6}.



3. Ir. Oxigenoarekiko iragazkortasuna PBAT/Ph sistemaren konposizioaren aurrean.

Ondorioak

PBAT eta Ph polimero nahaskorrek dira DSC neurketek beira-trantsizioaren temperatura bakarra dagoela adierazten baitute. Kristaltasunari dagokionez nahastea amorfoa da Ph %60tik gorako konposizioetan.

Garraio-propietateei dagokienez PBAT-ren hesi-propietateak nabarmen hobetzen dira Ph-a gehitutakoan. Ur-lurrunarekiko zein oxigenoarekiko iragazkortasuna batukortasunetik negatiboki desbideratzen da.

Laburbilduz hesi-propietate desegokiak dituen polimero biodegradagarri bati fenoxi kantitate txikia gehitzeak, %25, garraio-propietateak nabarmen hobetzen ditu. Modu honetan, nahastean polimero biodegradagarri portzentai altu bat mantentzeko paketatze eta ontziratze arloko aplikazioetan erabilgarria izan daitekeelarik.

Erreferentziak

1. Xiao H., Lu W., Yeh J.T., J. Appl. Polym. Sci. 112: 3754-3763, 2009.
2. Iribarren J.I., Iriarte M., Uriarte C. et al., J. Appl. Polym. Sci. 37: 3459-3470, 1989.
3. Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T., In: Properties of Miscible Polymer Systems, In: Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T., editors. Polymer-Polymer Miscibility. London: Academic Press, 1979. p. 277-319.
4. Koros, W.J. (Ed.). Barrier Polymers and Structures. Washington: ACS Symposium series, American Chemical Society, 1990.
5. Silvis, H.C., Brown, C.N., Kram, S.L., et al., Polym. Prepr. 36: 178-179, 1995.
6. White, J.E., Silvis, H.C., Winkler, M.S., et al., Adv. Mater. 12: 1791-1800, 2000.

POLIAMIDA BATEAN ETA KARBONOZKO NANOHODIETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITE EROALEAK

N. Aranburu^a, J. I. Eguiazabal^b

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

^anora.aramburu@ehu.es, ^bjosei.eguiazabal@ehu.es

Gako-hitzak: nanokonpositeak; prozesaketa; eroankortasun elektrikoa; propietate mekanikoak; morfologia.

Laburpena. Lan honetan poliamida batean eta karbonozko nanohodietan oinarritutako nanokonposite eroaleak lortu nahi izan dira egoera urtuko prozesaketa bidez. Horretarako osagai egokienak aukeratzeko helburuarekin, bi aldagai hartu dira kontutan: alde batetik, egoera puruko edo karboxilo taldeekin modifikatutako karbonozko nanohodien erabilera, eta bestetik, matrize bezala erabilitako poliamidaren izaera amorfoa (poliamida amorfoa) edo erdi-kristalinoa (poliamida-12). Karbonozko nanohodien dispersioan eta lortutako nanokonpositeen eroankortasun elektrikoa eta propietate mekanikotan oinarrituta, emaitza hoberenak poliamida amorfoan eta egoera puruko karbonozko nanohodietan oinarritutako nanokonpositeen kasuan lortu dira.

Sarrera

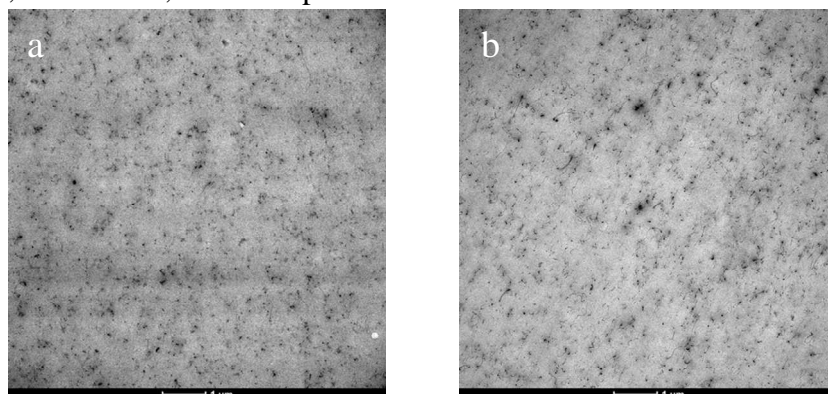
Azken urteotan zientzia- eta industria-komunitateek arreta handia eskaini diete matrize polimeriko batean eta karbonozko nanohodietan (KN) oinarritutako material nanoegituratuak; alde batetik, daukaten egitura berezia dela eta, eta bestetik, haien aparteko propietate fisiko eta mekanikoengatik^{1,2}. Izan ere, KN kontzentrazio baxuek matrize polimerikoen propietateak neurri handi batean hobetzen dituzte, batez ere, eroankortasun elektrikoa eta erresistentzia mekanikoa; hau nanohodien luzera/lodiera erlazio altuaren eta berezko propietate elektriko eta mekaniko bikainen ondorio da³. Polimero/KN nanokonpositeak (NK) prestatzeko erabiltzen diren prozesaketa-teknika garrantzitsuenen artean, egoera urtuko prozesaketak hainbat abantaila eskaintzen ditu in-situ polimerizazioan eta disoluzioan garatutako prozesaketarekiko, hala nola, ez duela ingurumenarentzat kaltegarriak diren monomero edo disolbatzailerik erabiltzen. Ildo horretan, nahiz eta lan ugari argitaratu den ezagunenak diren poliamida (poliamida-6, poliamida-6,6) eta KNen NKei buruz^{4,5}, horren ezagunak ez diren beste poliamidetan (poliamida amorfoa, poliamida-12) oinarritutako NKei buruzko lan gutxi aurkitu dugu bibliografian. Hori dela eta, lan honetan poliamida-12 (PA12) eta poliamida amorfo (aPA) batean oinarritutako NK berri eroaleak lortu nahi izan dira; horretarako, KN puruak, edo karboxilo taldeekin modifikatuak erabili dira. Lortutako NKen arteko konparaketa KN dispersioan (transmisiozko mikroskopia elektroniko bidez, TEM), eroankortasun elektrikoa eta propietate mekanikotan oinarritu da.

Alde esperimentalak

Lan honetan erabilitako poliamidak, poliamida amorfo bat (aPA, Grilamid TR55), eta poliamida erdi-kristalino bat, poliamida-12 (PA12, Rilsan AMNO TLD) izan dira. Nanokonpositeak lortzeko erabili diren nanohodiak, egoera purukoak (KN) eta karboxilo taldeekin modifikatutakoak (mKN) izan dira (Cheaptubes). NKak bi torlojuko estrusore batetan prozesatu dira, eta karakterizazioa burutu ahal izateko beharrezko frogetak injekzio moldeaketa bidez lortu dira. Lortutako NKak aPA-X edo PA12-X izendatu dira, X KNen edo mKNen kontzentrazioa (%tan) delarik. Lortutako NKen karakterizazioa KNen edo mKNen dispersioan eta propietate elektriko eta mekanikotan oinarritu da.

Emaitzak eta eztabaida

Nanohodien arteko konparaketa. KNen eta mKNen arteko konparaketa egin ahal izateko, aPA_n oinarritutako NKak prozesatu ziren %2, 4 eta 6 KNekin edo mNKeekin. 1. Irudian ikus daitezkeen bezala, KN eta mKNen dispersioa antzekoa da, bi kasuetan nanohodi indibidualak eta aglomeraturen bat ikus daitezkeelarik. Bibliografian ikusitakoa kontutan hartuz gero, emaitza hau ustekabekoa da, izan ere, mKNen karboxilo taldeek aPA eta mKNen arteko interakzioak errazten baitituzte eta honek, aldi berean, hauen dispersioa hobeago bultzatu beharko lukeelako.



1. Ir. aPA-2 NKen TEM mikrografiak a) KNekin eta b) mKNekin.

Eroankotasun elektrikoari dagokionez (1. Taula), kontzentrazio desberdinetako NKen kasu guztietan, KNekin lorturiko NKen eroankortasuna mNKeekin lorturikoena baino altuagoa da. Ikusitako diferentziak esperotakoak dira, mKNak modifikatzeko erabilitako karboxilo taldeek materiala eroalea izan dadin sortu behar den KNen sarean ezpurutasun bezala jokatzen baitute. Horrez gain, materiala isolatzaile izatetik eroale izatera pasatzera gertatzen den kontzentrazio kritikoak ere baxuagoa dirudi KNen kasuan (%2 eta 4 artean) mKNenean baino (%4 eta 6 artean). Emaitza hau ere ustekabekoa da, bibliografian mKNen kasuan ikusiriko dispersio hobeak kontzentrazio kritikoak baxuagoak izatea eragiten duelako.

1. Taula. KNekin eta mKNekin lortutako aPA NKen eroankortasun elektrikoa.

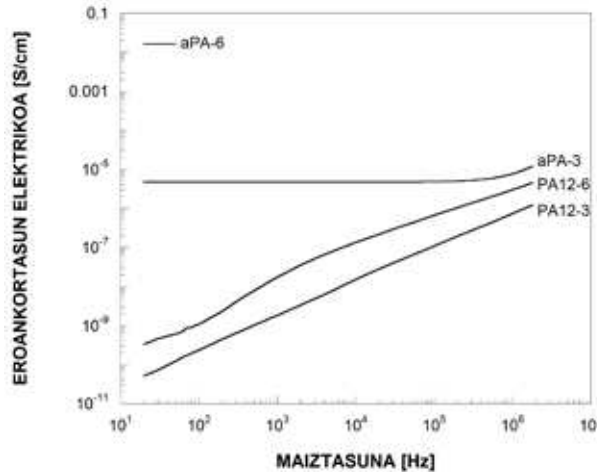
NK	EROANKORTASUN ELEKTRIKOA [S/cm]	
	KN	mKN
aPA-2	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-11}$
aPA-4	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$
aPA-6	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Azkenik, 2. Taulan NK desberdinen propietate mekanikoak ikus daitezke. KN eta mKNekin lorturiko NKen zurruntasunean ez da diferentzia handirik ikusten, baina deformakortasunaren kasuan, KNekin lorturiko balioak altuagoak dira. Emaitza hau ustekabekoa da, mKNen karboxilo taldeek aPArekin interakzioak baimendu beharko lituzketelako, eta honek, aldi berean, NKen bi osagaien arteko adhesio hobekuntza bermatu beharko bailuke.

2. Taula. KNekin eta mKNekin lortutako aPA NKen propietate mekanikoak.

NK	YOUNG MODULUA [MPa]		DEFORMAKORTASUNA [%]	
	KN	mKN	KN	mKN
aPA-0	2150		80	
aPA-2	2300	2350	75	11
aPA-4	2350	2400	65	12
aPA-6	2550	2450	55	5

Poliamiden arteko konparaketa. Aurreko atalean ikusitako emaitzetan oinarrituta, egoera puruko KNak erabili ziren poliamiden arteko konparaketa egin ahal izateko. 2. Irudian %3 eta 6 KNekin lorturiko aPA eta PA12 NKen eroankortasun elektrikoa erakusten da, maiztasunaren funtzioan. PA12rekin lorturiko NKeen eroankortasunaren igoera lineala erakusten dute maiztasunarekiko, material isolatzaileak direla erakutsiz. Aldiz, aPArekin lorturiko NKeen maiztasunarekiko independientea den eroankortasuna erakusten dute eta honek materiala eroalea izateko beharrezkoa den kontzentrazio kritikoa gainditu dela, eta ondorioz, KNen sarea sortu dela adierazten du. Bi poliamida hauetan oinarritutako NKeen erakutsitako eroankortasun balioen arteko diferentzia PA12aren izaera erdi-kristalinoan oinarritu daiteke, izan ere, kristalek KNen dispersioa zailtzen baitute, literaturan ikusi den bezala.



2. Ir. aPA eta PA12 NKen eroankortasun elektrikoa, maiztasunaren arabera.

KNekin lorturiko NKen zurruntasunaren hobekuntzak handiagoa dirudi PA12 matrizearen kasuan (%36ko hobekuntza Young moduluan %6 KNekin) aPArean baino (%19ko hobekuntza). Espero zen bezala, bi kasuetan NKeen deformakortasunaren txikitzea eragiten dute, baina, hala ere, bi kasuetan lorturiko NKak deformakorrak dira.

3. Taula. aPA eta PA12 NKen propietate mekanikoak.

NK	YOUNG MODULUA [MPa]	DEFORMAKORTASUNA [%]
aPA-0	2150	80
aPA-3	2300	45
aPA-6	2550	55
PA12-0	1400	250
PA12-3	1700	170
PA12-6	1900	125

Ondorioak

Egoera puruko eta talde karboxilikoekin modifikatutako KNekin lorturiko NKak konparatzeko orduan, mKNen modifikazioak ez duela hauen dispersioaren hobekuntza eragiten ikusi da. Horrela, eroankortasun elektrikoa altuagoko eta kontzentrazio kritikoa baxuagoko NKak lortu dira egoera puruko NKeekin. Era berean, nahiz eta bi kasuetan zurruntasunaren hobekuntzak konparagarriak diren, KNekin lorturiko NKeen deformakortasunaren balio altuagoak erakutsi dituzte.

Egoera amorfoko eta erdi-kristalinoko poliamidak konparatzean, aPAarekin lorturiko NKeen eroankortasun elektrikoa handiagoa erakutsi dute PA12rekin lorturikoekin baino, azken honen fase kristalinoak KNen dispersioa eragozten duelako. Bestalde, bi poliamidekin lorturiko NKeen ez dute desberdintasun esanguratsurik erakutsi propietate mekanikoen portaeran.

Ikusitakoan oinarrituz, poliamida amorfoa eta egoera puruko karbonozko nanohodiak dira lan honetan erabilitako osagai egokienak poliamida batean eta karbonozko nanohodietan oinarritutako nanokonposite eroaleak lortu ahal izateko.

Erreferentziak

1. Thostenson E. T., Ren Z., Chou T.-W. *Compos. Sci. Technol.* 61:1899-1912, 2001.
2. Dai H. *Surf. Sci.* 500:218-241, 2002.
3. Subramoney S. *Adv. Mater.* 10:1157-1171, 1998.
4. Chen G.-X., Kim H.-S., Park B. H. *Polymer* 47:4760-4767, 2006.
5. Krause B., Pötschke P., Häubler L. *Compos. Sci. Technol.* 69:1505-1515.

PGCL, BUZTINA ETA KARBONozko NANOHODIETAN OINARRITUTAKO NANOKONPOSITEEN EROANKORTASUN ELEKTRIKOA

A. Múgica^{1,a}, M. Zubitur^{2,b}, M. González^{1,c}

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^aagurtzane.mugica@ehu.es, ^bmanuela.zubitur@ehu.es, ^cmaialen.gonzalez@ehu.es

Gako-hitzak: biodegradagarria, polimeroa, nanokonposita, eroankortasun elektrikoa, efektu sinergikoa.

Laburpena. Ikerketa honen helburu nagusia da nanokarga desberdinek matrize polimerikoan agertzen duten barreiatze mailan oinarrituz PGCL/MWCNT eta PGCL/MWCNT/CL30B nanokonpositen eroankortasun elektrikoa aztertzea. TEM bidez ikusi da nanokargen barreiatze maila matrize polimerikoan ona dela. AC eta DC metodoak erabiliz egin dira neurketak eta ikusienez, eroankortasun elektrikoa igo egiten da MWCNT portzentajea handitzen den heinean, emaitza hobekia lortuz nanokonpositen buztina ere gehituz. Era berean perkolazio teoria estadistikoa aplikatuz, \approx % 0.19-0.23 MWCNT artean zehaztu da perkolazio-ataria.

Sarrera

Medikuntzan suturak egiteko oso erabilia den Monocryl[®] izenarekin komertzializatua izan den kopolimero biodegradagarria da poli (ϵ -kaprolaktona-co-glikolidoa) (PGCL). Kopolimero honek, poli(ϵ -kaprolaktona)-tik (PCL) datozen segmentu bigunak eta poli(glikolido)-tik (PGA) datozen segmentu zurrinak ditu, hurrenez hurren¹. Polimeroen hainbat propietate hobetzeko asmoz, ohiko bihurtu da nanokarga ezberdinak gehitzea. Karbonozko nanohodiak bakarrik gehituz gero, aglomeratuak sortzeko joera dute eta hau ekiditeko hainbat metodo daude, MWCNT-en funtzionalizazioa edota beste nanokarga batzuk gehitzea lan honetan egin den moduan. MWCNT eta Cloisite 30B buztina (CL30B) erabili dira nanokargatzat. Nanokarga desberdinek matrize polimerikoan agertzen duten barreiatze mailan oinarrituz, azkenaldian oso ikertuak izaten ari dira matrize polimeriko isolatzaile eta nanokarga eroaleen arteko nanokonpositak. Hala ere, material hauetan eroankortasuna lortzeko nanokargen kantitate kritikoa bat gehitu behar da eta kontzentrazio kritikoa hau perkolazio-atari bezala ezagutzen da. Momentu honetan eroankortasuna magnitude ordena askotan igotzen da material eroaleak sare jarrai bat osatzen baitu. Perkolazio-atari hau neurtzeko zenbait eredu daude, zabalduena perkolazio-estatistikoan oinarritutakoa izanik.

Atal esperimentalak

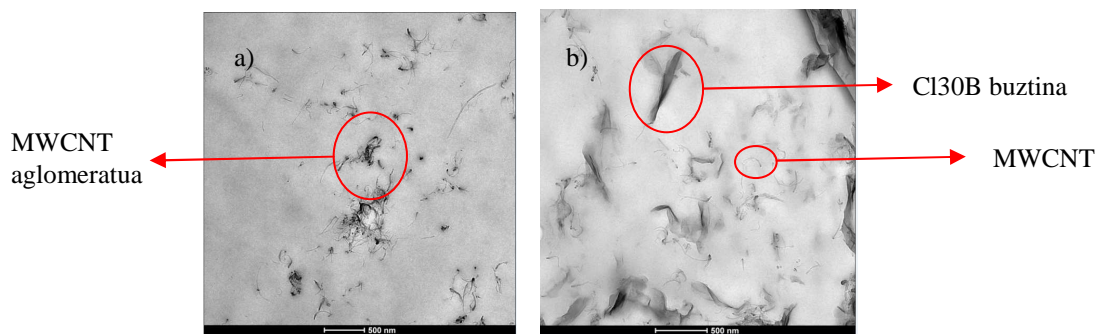
Materialak: Poli (ϵ -kaprolaktona-co-glikolidoa)-n (PGCL) meta-biomed etxeak hornitua. Karbonozko nano hodiak Sigma-Aldrich etxeak eta erabilitako buztina, organikoki eraldatutako montomorillonita, Cloisite 30B, Southern Clays, Inc. Of Texas etxeak.

Materialen prestaketa: PGCL eta % 0-2 MWCNT (pisuan) eta % 2 CL30B (pisuan) oinarritutako nanokonpositak koagulazio metodoaz prestatu dira, disolbatzaile moduan dimetil sulfoxidoa (DMSO) eta hauspeatzaile moduan toluenoa erabiliz.

Teknikak: Nanokargen barreiatze maila transmisiozko mikroskopia elektronikoaz (TEM) (Tecnai 20 mikroskopia elektronikoa, Leica EM UC6 mikrotomoarekin) neurtu da eta eroankortasun elektrikoa bi metodo desberdinez aztertu da: DC (Direct Current) eroankortasun elektrikoa² neurtzeko lau puntako eroankortasun aparatua (Loresta-GP MCP-T610), eta AC (Alternating Current) eroankortasun elektrikoa² neurtzeko erreometro elektriko bat (ARES Rhemoter Dielectric Analysis (DETA) zubi bezala Agilente E4980A erabiliz).

Emaitzak eta eztabaida

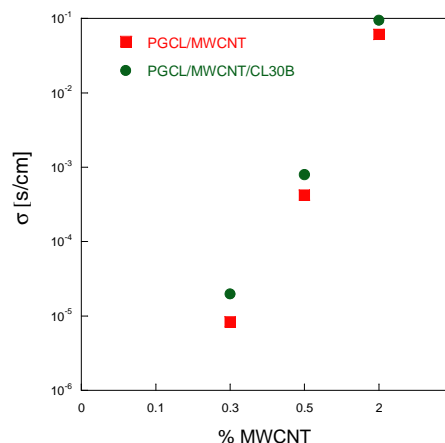
Morfologia: Nanokonposite polimerikoen morfologia ezagutzeko oso erabilia da mikroskopia elektronikoa. Lan honetan, nanokargen barreiatze maila aztertu da teknika honen bidez. 1. Ir.-an ikus daitekeenez barreiatze maila orokorrean nahiko ona da. Karbonozko nanohodien kasuan, dispersio ona lortu arren, zenbait aglomeratu daudela ikusi da. Bestalde, Cloisite 30B buztina gehitzerakoan aglomeratu hauek gutxitzen dira, dispersioa nabarmenki hobetzen delarik.



1. Ir. TEM bidez lortutako mikrografiak (500 nm): a) PGCL/MWCNT % 0.5 nanokonpositea eta b) PGCL/MWCNT % 0.5/CL30B 2% nanokonpositea.

Dispersio honen hobekuntzak hainbat propietateetan eragin dezake eta lan honetan eroankortasun elektrikoan duen eragina aztertuko da aurretik aipatutako bi teknikak erabiliz.

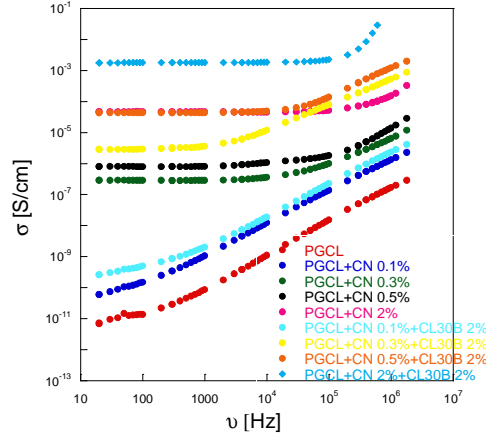
Eroankortasun elektrikoa: 2. Ir.-an ikus daitezke 25 °C tan neurtutako DC eroankortasun elektrikoaren (σ_{DC}) emaitzak PGCL/MWCNT eta PGCL/MWCNT/CL30B nanokonpositeentzat MWCNT portzentaje desberdinak erabiliz.



2. Ir. % MWCNT-ren efektua eroankortasun elektrikoan PGCL/MWCNT eta PGCL/MWCNT/CL30B nanokonpositeentzat.

2. Ir.-an ikus daitekeen moduan MWCNT kontzentrazioa handitzen den heinean, eroankortasun elektrikoa handitu egiten da, nanokarga bat baino gehiago duten nanokonpositeak eroaleagoak direlarik. Emaitza hauek ikusita eta literaturan oinarrituz³, esan daiteke bi nanokargen efektu sinergiko argi bat dagoela, barreiatze mailan ikusi den hobekuntzaren ondorioz.

Portaera berdina ikusi da AC eroankortasun elektrikoa neurtu denean. 3. Ir.-an ikus daiteke eroankortasun elektrikoa frekuentziaren funtzioan.



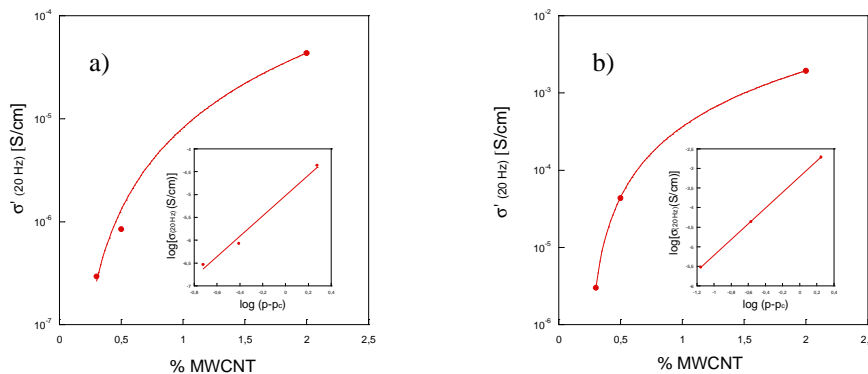
2. Ir. PGCL-en oinarritutako nanokonpositeen eroankortasun elektrikoa frekuentziaren funtzioan.

Perkolazio-estatistikoan oinarritutako perkolazio-ataria 1. Ek. aren bitartez kalkulatzen da:

$$X = X_0 (\phi - \phi_c)^t \tag{1}$$

Non, ϕ_c perkolazio-ataria eta t osatzen den sarearen dimentsioaren menpekota den parametro bat diren. Normalean, datu esperimentalak $\log \sigma$ vs $\log (p-p_0)$ grafika eginez egokitzen dira X_0 -ren balioak aldatzen joaten direlarik doiketa hobereana lortu arte, X karbonozko nanohodi portzentajea izanik eta X_0 portzentaje kritikoa⁴.

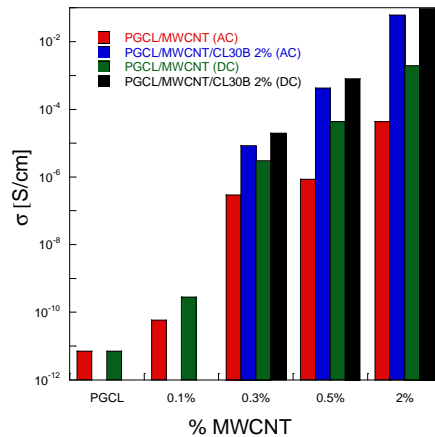
4. Ir.-an $\nu=20$ Hz-tan lortutako σ -ren datuak aurkezten dira karbonozko nano hodian kontzentrazioaren aurrean. 1. Ek.-an oinarritutako eroankortasunaren doiketa onenaren arabera perkolazio-ataria $\phi_c = 0.179-0.23$ artean dago, beraz, perkolazio-atariaren ikerketan ez da desberdintasun argirik nabaritzen nanobuztina gehitzen denean. Bi kasuetan $t \approx 2.0$ lortu da eta datu honek hiru dimentsioko sare bat osatu dela esan nahi du.



3. Ir. 20 Hz-tako frekuentzian eta $T=25$ °C-tan lortutako eroankortasun elektrikoa % MWCNT-ren aurrean eta (1) ekuazioarekin lortutako doiketa onenak a) PGCL/MWCNT nanokonpositearentzat eta b) PGCL/MWCNT/CL30B nanokonpositearentzat.

Eroankortasun elektrikoa neurtzeko erabili diren bi metodoen bidez lortutako emaitzak konparatu dira 5. Ir.-an. Honetarako AC metodoaren bidez lortutako $\nu=20$ Hz-ko datuak hartu dira,

hauek DC metodoaren bidez lortzen diren datuekin konparagarriak baitira. Ikus daitekeenez, DC bidez lortutako eroankortasun elektrikoaren emaitzak, hau da xy planoan lortutako emaitzak, AC ($\nu=20$ Hz-ko datuak) bidez lortutakoak baino zerbait altuagoak dira, hau laginaren filme izaerarengatik izan daitekeelarik. Hala ere, bi tekniken bidez ikusi ahal izan da buztinaren gehikuntzak eroankortasun elektrikoan bi ordenako igoera dakarrela, efektu sinergikoa baieztatuz.



5. Ir. Bi metodoen bitartez lortutako eroankortasun elektrikoak MWCNT portzentajearen aurrean, eta CL30B buztina dutenen eta ez dutenen arteko konparaketa.

Ondorioak

PGCL-MWCNT eta PGCL-MWCNT-CL30B nanokonpositeetan, nanokargen kantitate baxu batekin nanokonposite erdieroaleak lortu dira. Nahiz eta perkolazio-atariaren kalkuluan ez den efektu sinergikorik nabarmendu, bi kasuetan antzeko baloreak lortuz, bi nanokargen adizioarekin efektu sinergiko argi bat ikusi da σ -ren balio absolutoan barreiatze-mailaren hobekuntzaren ondorioz.

Erreferentziak

1. Bezwada R.S., Jamiolkowski D.D., Lee I.Y., Agarwal V., Persivale J., Trenka-Benthin S., Erneta M., Suryadevera J., Yang A., Liu S. *Biomaterials*. 16:1141-1148, 1995.
2. Sandip M., Supratim S., Shrivastava N.K., Khatua B.B. *Polymer Engineering and Science*. 54:646-659, 2014.
3. Liu L., Grunlan J.C.. *Advanced Functional Materials*. 17:2343-2348, 2007.
4. Stauffer G. *Introduction to Percolation Theory*. In: Taylor & Francis. London: 1985.

Lan hau Eusko Jaurlaritzak (SAIOTEK S-PE13UN051 eta S-PE12UN006) eta EHU/UPVk (UFI 11/56 POLYCAT-DIPROPOL) emandako diru laguntzari esker burutu ahal izan da. Bestetik M. Gonzalezek Eusko Jaurlaritzari eskerrak eman nahi dizkio doktoretza-aurreko laguntzarengatik.

NANOHODI (1D) ETA NANOBUZTINETAN (2D) OINARRITUTAKO 3D NANO-EGITURAK

A. Múgica^{1,a}, M. Zubitur^{2,b}, N.Zaldua^{2,c}

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^aagurtzane.mugica@ehu.es, ^bmanuela.zubitur@ehu.es, ^cnzaldua001@ehu.es

Gako-hitzak: Nanokonpositeak, karbono nanohodiak, geruza bikoitzeko hidroxidoak.

Laburpena. Gainazala eraldatzen ez den bitartean, karbonozko nanohodien (CNT-1D) eta geruza bikoitzeko hidroxido (LDH-2D) motako buztinen aplikazioak oso mugatuta aurkitzen dira, polimero matrizeetan aglomerazioak eratzeko joera dutelako. Nanopartikula horien barreiatze desegokia hobetzeko asmoz, irtenbide itxaropentsua da CNT-1D-ren eta LDH-2D-ren hibridazioa, horren bitartez 3D nanoegiturak sortzeko. Gainera, hibridazio horren bitartez, banakako partikulen propietateen efektu sinergikoa sortzea lor daiteke.

Sarrera

Polimeroen propietateak eraldatuak izan daitezke eskala nanometrikoan nanopartikulak erantsiz. Sistema hauetan osagai egokiak aukeratuz, materialetan lortu nahi diren propietateak eskuratzea lor daiteke.

100 nm baino handiagoko dimentsioetan oinarritutako sailkapenaren arabera, lau nanoegitura edo nanopartikula desberdin daitezke: *0D nanoegiturak* (dimentsio guztiak eskala nanometrikoan aurkitzen dira); *1D nanoegiturak* (dimentsioetako bat eskala mikro/makrometrikoan aurkitzen da); *2D nanoegiturak* (dimentsioetako bat soilik dago eskala nanometrikoan); *3D nanoegiturak* (aurreko nanoegituretatik osatuak).

3D nanoegiturak osatzeko nanopartikula erabilienak honako hauek dira: karbonozko nanohodiak (1D), nanogeruza motako buztin anioniko eta kationikoak (2D) eta kaltzio karbonato edo silika nanopartikulak (0D)¹. Material hauen artean karbonozko nanohodiak eta geruza bikoitzeko hidroxidoak nabarmentzen dira, propietate oso desberdin baina osagarriak dituztelako. Karbonozko nanohodien ezaugarri nabarmenenak, erresistentzia mekanikoa, eroankortasun elektriko eta termikoa eta propietate optikoak dira². Bestalde, geruza bikoitzeko hidroxidoak bruzitaren³ eratorriak dira. Beren sintetizatze erraztasuna, anioi elkar trukaketako ahalmena eta bere biobateragarritasuna dira ezaugarri nagusiak.

Karbonozko nanohodien (CNT-1D) eta geruza bikoitzeko hidroxidoen (LDH-2D) aplikazioak oso mugatuta aurkitzen dira gainazala eraldatzen ez den bitartean, polimero matrizeetan aglomerazioak eratzeko joera dutelako. Nanopartikula horien barreiatze desegokia hobetzeko asmoz, irtenbide itxaropentsua da CNT-1D-ren eta LDH-2D-ren hibridazioa⁴, horren bitartez 3D nanoegiturak sortzeko. Gainera, hibridazio horren bitartez, banakako partikulen propietateen efektu sinergikoa sortzea lor daiteke.

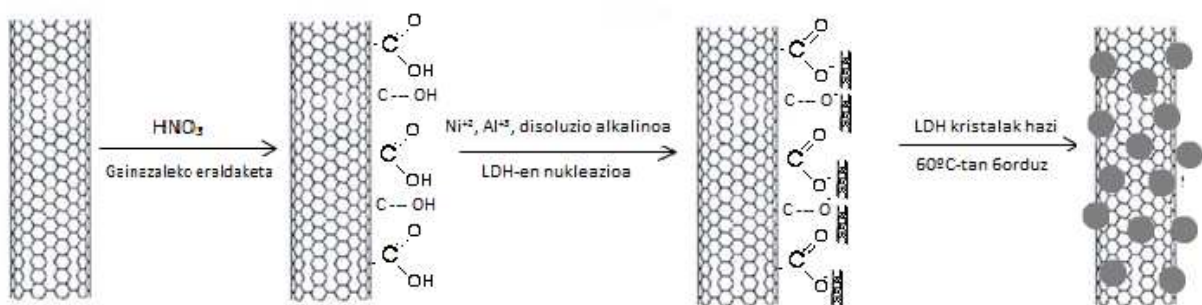
Prozedura Esperimentala

Material

Lan honetan erabilitako karbonozko nanohodiek (CNT) 10-15 nm-ko diametroa eta 0.1-10 μm -ko luzera dute eta SIGMA-ALDRICH-ek hornituak izan dira, % 90 purutasunarekin. Bestalde, geruza bikoitzeko hidroxidoak (LDH) gure laborategian sintetizatu dira $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eta $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gatzetatik abiatuz. Aurreko materialetan oinarritutako 3D nanoegiturak (LDH/CNT) laborategian prestatu dira.

Laginen prestaketa eta karakterizazioa

Geruza bikoitzeko hidroxidotan eta karbonozko nanohoditan oinarritutako 3D nanoegiturak edo nanohibridoak koprezipitazio metodoaren bitartez sintetizatu dira⁴, 1. Ir-an azaltzen den formazio mekanismoa jarraituz. Karbonozko nanohodien gainazala oxidatu egingo da karboxilo eta hidroxilo taldeak gehituz azido nitriko nahaste baten bitartez. Honi disoluzio alkalino baten bitartez $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eta $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gatzak gehituko zaizkio LDH-en nukleazioa gerta dadin. Azkenik nahastea 60 °C mantenduko da 6 orduz, LDH kristalak haz daitezten 3D nanoegiturak (LDH/aNTC) sortuz.



1. Ir 3D nanoegituren formazio mekanismoa

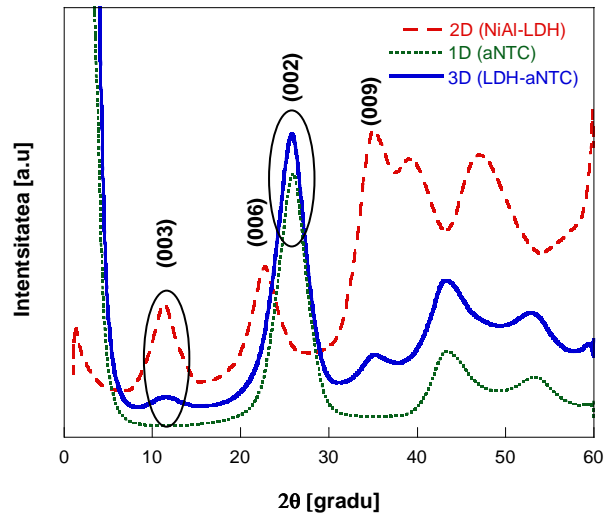
Metodoaren eraginkortasuna X izpien difrakzioz (XRD), transmisiozko mikroskopia elektronikoz (TEM) eta termograbitmetriaz (TGA) baieztatu da.

Emaitzak

3D nanoegiturak modu egokian sintetizatu diren baieztatzeko X izpien difrakzioa erabiliko dugu. 2. Ir-an X izpietatik lorturiko difraktogramak aurkezten dira, nanohibrididoen seinalez gain karbonozko nanohodien (1D-CNT) eta geruza bikoitzeko hidroxidoenak (2D-LDH) aurkezten dira.

LDH motako buztinak hiru difrakzio bereizgarri aurkezten dituzte 11.3, 23 eta 35°-tan (003), (006) eta (009) difrakzio planoetako dagozkienak, hurrenez hurren. Karbonozko nanohodiek aldiz difrakzio bakarra aurkezten du 26° inguruan, grafitoaren (002) planoari dagokiona. 2. Ir aurkezten diren LDH eta CNT difraktogramak aipatutako ezaugarriak hauek betetzen dituzte.

Nanohibridoari (3D-LDH-aNTC) dagokion difraktograman, aurretik aipatutako LDH-ari eta aNTC-ei dagokion seinaleak agertzen dira, hau da, 11°-tan LDH-aren (003) difrakzio plano eta 26°-tan aNTC-ren (002) difrakzio plano. 40°-tik aurrera agertzen diren seinaleak bi nanopartikulenak dira gainezarritu ateratzen baitira. Emaitza hauetatik ondoriozta daiteke 3D nanoegitura edo nanohibridoa modu egokian sintetizatu dela.



2. Ir 1D, 2D eta 3D nanoegituren X izpien difraktogramak.

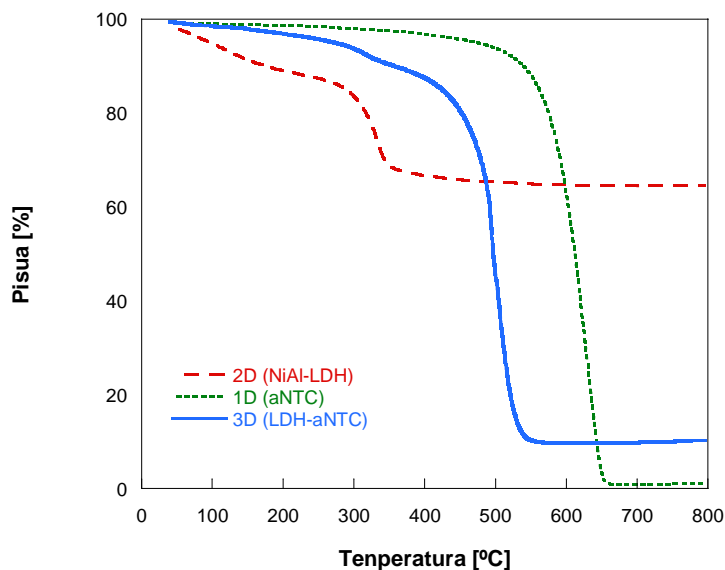
Trasmisiozko mikroskopia elektronikoaren (TEM) emaitzak 3. Ir-an aurkezten dira magnifikazio desberdinetan. Bertan gainazala leunduta ditzuten egitura tubularrak ikus daitezke karbonozko nanohodieiei dagozkionak, baina horrez gain, egitura hauen inguruan itzal batzuk ikus daitezke, horiek geruza bikoitzeko hidroxido motako nanobuztinei dagozkio.



3. Ir 3D nanoegituren TEM irudiak.

Bai X izpien difrakzio, bai trasmisiozko mikroskopia elektronikoaren emaitzei esker 3D nanoegitura sintetizatzeke metodoa egokia dela ondoriozta daiteke, modu berean TEM irudiei esker nanoegitura hauen morfologia ezagutu dugu.

Azterketarekin jarraitzeko nanoegituren (1D, 2D eta 3D) egonkortasun termikoa aztertuko da termograbitometriaren bitartez. 4. Ir-an ikus daiteken moduan LDH-aren masa galera bi etapatan gertatzen da⁵. Karbonozko nanohodieiei dagokionez deskonposaketa guztiz ematen da eta etapa bakarrean.



4. Ir 1D, 2D eta 3D nanoegituren termogramak.

Nanohibridoaren termogramari erreparatuz deskonposaketa termikoa hiru etapatan ematen da. Lehenengo biak, buztinaren ondorio dira eta azkena nanohodien ondorioa. Gainera, 3D nanoegituran gelditzen den %10-eko hondakina buztinaren zati inorganikoaren ondorio da. Termograbitimetriari esker bi osagaien presentzia baieztatzen da nanohibridoan, baita bere egonkortasun termikoa ere.

Ondorioak

X izpien eta TEM bidez lortutako emaitzekin 3D nanoegiturak sintetizatzeko erabilitako metodoa eraginkorra izan daitekeela baieztatu da. Horrez gain, TGA-ren bidez horien egonkortasun termikoa ezagutu da. Ondorengo lanetan 3D nanoegituretan eta Poli(azido laktiko) erdikristalinoan (PLLA) oinarritutako nanokonposateak prestatuko dira, partikulen propietateen efektu sinergikoa aztertzeko.

Erreferentziak

1. C. Ahang, W. W. Tjiu, T. Liu, W. YLiu, W. Y. Lui, I.Y. Phang, W. Zhang, J.Phys.Chem. B. 115: 3392, 2011.
2. R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Science. 297: 787, 2002.
3. P.S. Brateman, Z.P. Xu and F.Yarberry, in Handbook of layered materials, ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta, Marcel Dekker, New York. Ch 8, pp 373, 2004.
4. Du. B, Fang. Z, Nanotechnology. 21: 315603, 2010.

Lan hau Eusko Jaurlaritzak (SAIOTEK S-PE13UN051 eta S-PE12UN006) eta EHU/UPVk (UFI 11/56 POLYCAT-DIPROPOL) emandako diru laguntzari esker burutu ahal izan da. Bestetik N. Zalduak EHU/UPV-ari eskerrak eman nahi dizkio doktoretza-aurreko bekarengatik.

KALAMU ZUNTZETIK LORTUTAKO ZELULOSAZKO NANOENTITATEAK

G. Mondragon^a, C. Peña^b, A. Eceiza^c, A. Arbelaiz^d

*Materialak+Teknologiak taldea GMT, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa,
Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia*

^agurutz.mondragon@ehu.es, ^bcristina.pr@ehu.es, ^carantxa.eceiza@ehu.es, ^daitor.arbelaiz@ehu.es

Gako-hitzak: kalamua, tratamendu kimiko segida, zelulosa nanoentitateak

Laburpena. Lan honen helburua kalamu (K) zuntzetatik zelulosa nanoentitateak erauztea eta isolatzea da. Horretarako, honako erreakzio-kimiko segida erabili da: erauzketa (E), prealkalizazioa (PA), alkalizazioa (A), azetilazioa (Az) eta hidrolisi azidoa (H). Tratamendu kimiko segidaren ostean, hainbat karakterizazio teknikez osagai ez-zelulosikoak erauzi direla eta zelulosazko nanoentitateen lortzea baieztatu da.

Sarrera

Gaur egungo ingurumen-arazoen interesa piztu dute izaera berriztagarria duten eta biodegradagarriak diren materialetan. Biomasetatik eratorritako materialen artean, zelulosa ugariena da^{1,2}. Zelulosa polisakaridoa bai makroeskalan bai nanoeskalan (nanozuntzak (ZNZ) eta nanokristalak (ZNK)) aurkitu daiteke. Landareetatik kristalinitate altuko zelulosa nanoentitateak isolatu nahirik, zuntz makroskopikoen estruktura jerarkikoa apurtu da domeinu ez kristalinoak erauziz. Nanoentitateek dituzten propietate mekaniko apartengatik egokiak dira nanobiokonpositeetan errefortzutzat erabiltzeko.

Esperimentalak

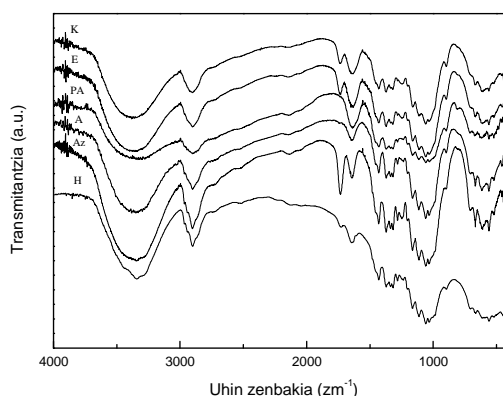
Materialak. Lan honetan erabilitako kalamu (K) zuntzak Arctic Fiber enpresak hornituta izan dira. Tratamendu kimiko segidan erabili diren erreaktibo kimikoak Panreac etxeak hornitutakoak dira: sodio hidroxidoa pikor moduan, azido azetiko glaziala, azido nitrikoa (65%), azido sulfurikoa (96%), etanola (96% bolumenean) eta toluenoa.

Zelulosa nanoentitateen erauzketa eta isolamendua. Zelulosa nanoentitateen erauzketa eta isolamendu prozesuan erabili den erreakzio kimiko segida ondorengoa da: erauzketa (E), prealkalizazioa (PA), alkalizazioa (A), azetilazioa (Az) eta hidrolisi azidoa (H)³. TAPPI T204 cm-97 arauan oinarrituz, solbatzaile organikoekin (tolueno eta etanolaren nahastea, 2:1 v/v) zuntzaren, argizariak, gantzak eta erretxinak kendu nahi dira (E). Erauzitako zuntzak, TAPPI T 212 om-02 araua jarraituz, 12 orduz 40 °C-tan dagoen matrize batetan 2% sosa kaustikozko soluzio batekin erreakzionarazi dira, zuntzak puzteko asmoarekin (PA). Ondoren, errefluxuan 90 minutuz 7.5% sosa kaustikozko soluzio batekin erreakzionarazi dira (A), hemizelulosak, pektinak eta lignina kentzeko asmoz. Zelulosa nanozuntzak (ZNZ) lortzeko neutralizatuta dauden alkalizatutako zuntzak azetilatu dira (Az) (azido nitriko eta azetikoaren arteko nahastea) lignina zatikiak kenduaz³. Azkenik, zelulosaren zati amorfoa disolbatzeko, azetilutako zuntzak matrize batetan 45 °C-tan 45 minutuz 32% azido sulfurikoa duen disoluzio batean tratatzen dira. Erreakzio kimikoa gelditzeko

zelulosa nanoentitateen suspentsioari ur desionizatu kantitate handia gehitzen zaio. Suspentsioaren zentrifugazio ostean dialisiaz pH-aren balioak 4-5 arte igo dira.

Emaitzak eta eztabaida

FTIR Espektroskopia. Kalamu (K) zuntzek tratamendu kimikoen ostean jasaten duten konposizio kimiko aldaketa aztertzeko espektroskopia infragorria erabili da. 1. Irudian bai hasierako kalamu zuntz naturala baita tratamendu kimiko osteko laginen espektroak aurkezten dira. Jatorrizko zuntzak (K), material lignozelulosikoen osagai kimikoek (zelulosa, hemizelulosa eta lignina) aurkezten dituzten absortzio bandak erakusten ditu. Erauzien (E) tratamendu osteko espektroan ez da aldaketa nabaririk ikusten. Prealkalizazio (PA) eta alkalizazio (A) osteko espektroetan, jatorrizko zuntzan 1740 cm^{-1} -tan azaltzen den banda nabarmena desagertzen da. Banda hau bai hemizelulosen azetil taldeei edo ligninan dauden konposatu aromatikoaren ester taldeei dagokie⁴. 1250 cm^{-1} -tan agertzen den bandaren txikitzea ematen da, banda hau ligninaren aril alkil eter konposatuekin eta hemizelulosaren C-O tentsio bibrazioarekin⁴ lotuta dago. Emaitza hauek alkali tratamenduekin (PA, A) hemizelulosaren eta ligninaren erauzketa partziala eman dela adierazten dute⁵.



1. Ir. Jatorrizko kalamu zuntza eta tratamendu kimiko osteko espektroak

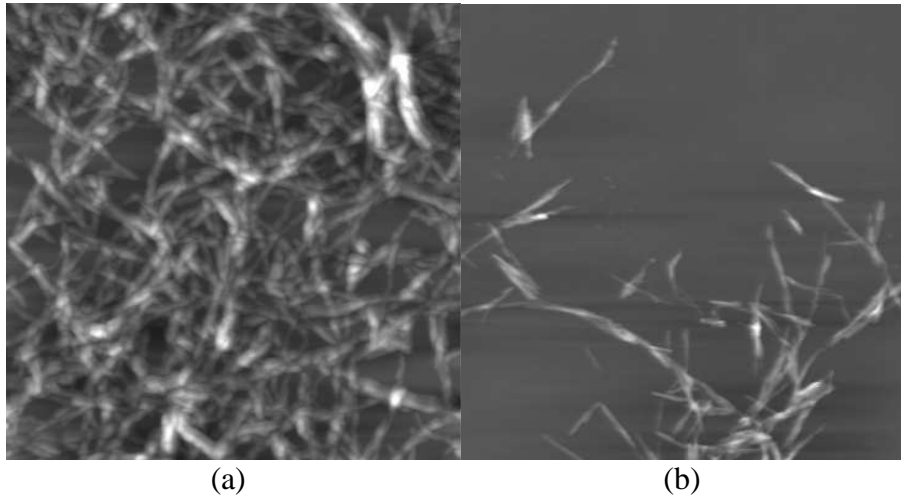
Azetilazio osteko zuntzan (Az), bai $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ bai $1235\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ absortzio banda berriak ikus daitezke, modifikazio kimikoa eman dela baieztatzen delarik. Banda hauek, ester taldean dagoen karboniloaren tentsio bibrazioari eta azetilo taldeen C-O tentsio bibrazioari atxikitzen zaie, hurrenez hurren⁴. Azetilazio ondoren 1600 cm^{-1} -tako bandaren estutzea antzeman daiteke, estutze hau ligninaren erauzketarekin lotzen delarik. Hidrolisi osteko espektroan (H) 1740 cm^{-1} -tako banda txikitzen da eta zelulosaren zati amorfoaren eliminatzearekin lotu daiteke³.

X izpien Difrakzioa. 1. Taulan biltzen dira jatorrizko zuntza eta lorturiko zelulosa nanoentitate laginen (ZNZ, ZNK) kristalinitate indizeak (KI). Zelulosa nanoentitateen KI baloreen handitzeak material ez zelulosikoen erauzketarekin zuzenki erlazionatuta dago⁶ eta zelulosaren kateen arteko paketatze hobeagoari ere atxiki dakiok⁷. Zelulosa nanoentitateen kristalinitate indizeak balore berdintsuak izatea hainbat zelulosa zuntzek oraindik zati amorfoak dituztela adieraz dezake.

1. Taula. Jatorrizko zuntza eta lortutako zelulosa nanoentitateen kristalinitate indizeak

Lagina	KI (%)
Jatorrizko zuntza	57
ZNZ	89
ZNK	88

Indar Atomikoen mikroskopia. AFM-ko irudietan ikus daitekeen moduan zelulosa nanoentitateak lortu dira. Altuera irudia erabiliz nanoentitateen zabalera edo diametroa neurtu da.



2. Ir. Zelulosa nanoentitateen AFM-ko altuera irudiak (3 μm x 3 μm errazte tamaina):
(a) ZNZ eta (b) ZNK

Lortutako nanoentitateen diametroak 20-50 nm bitartekoak dira eta hidrolisi azidoz isolaturiko ZNK-en luzera ZNZ-ena baino laburragoa da. Hidrolisi tratamenduak ZNZ-en alderdi amorfoa kentzen dute. ZNZ-ek mikratako luzera duten bitartean, ZNK-ek 400-580 nm bitarteko luzerak dituzte.

Ondorioak

Kimikoki tratatutako zuntzen FTIR espektroek osagai ez zelulosikoen erauzketa baieztatu dute. XRD difraktogramen analisiak zelulosa nanoentitateen KI baloreak jatorrizko zuntzarekin alderatuaz 30%-ko igoera erakutsi dute. AFM irudiek tratamendu kimiko segida ostean zelulosa nanoentitateak lortu direla baieztatu dute.

Eskertzak

Egileek Eusko Jaurlaritzak (IT-776-13 eta S-PE12UN036) emandako babes ekonomikoa eskertzen dute. G.M.-ek Eusko Jaurlaritzak (BFI-2010-210) emandako laguntza eskertzen du. Era berean, SGIker-ek (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ERDF eta ESF) emandako laguntza teknikoa eskertzen da. Lan honen idatzia Iñaki Mondragoni eskaintzen diogu.

Erreferentziak

1. Fan M., Collins P., Dai D.; Ind. Crop. Prod., 44:192–199, 2013.
2. Jonoobi M., Mathew A.P., Oksman K; Ind. Crop. Prod., 40:232–238, 2012.
3. Mondragon G., Fernandes S., Retegi A., Peña C., Algar I., Eceiza A., Arbelaiz A.; Ind. Crop. Prod., 55:140–148, 2014.

4. De Rosa I.M., Kenny J.M., Maniruzzaman M., Moniruzzaman Md., Monti M., Puglia D., Santulli C., Sarasini F., Compos. Sci.Technol., 71:246–254, 2011.
5. Liu W., Mohanty A.K., Drzal L.T., Askel P., Misra M., J. Mater. Sci. 39:1051–1054, 2004.
6. Pickering K.L., Beckermann G.W., Alam S.N., Foreman N.J. Compos. Appl. Sci. Manuf. 38:461–468, 2007.
7. Corrêa A.C., Teixeira E.M., Pessan L.A., Capparelli Mattoso L.H. Cellulose 17:1183–1192. 2010.

PLA/PCL/KALAMU-ZUNTZ KONPOSITEAK

I. Otaegi^a, G. Guerrica-Echevarria^b

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

^aotaegi001@ikasle.ehu.es, ^bgonzalo.gerrika@ehu.es

Gako-hitzak: zuntzak, konpositeak, prozesaketa, fase egitura, propietate mekanikoak, morfologia.

Laburpena. Lan honetan hiru PLA/PCL/kalamu-zuntz konposite prestatu dira, osagaien proportzioak eta prozesaketa-bidea aldatuz eta estrusio bidezko prozesaketa eta injekzio-moldeaketa teknikak erabiliz. Konpositeen karakterizazioa burutzeko haien fase egitura (DSC eta DMTA), morfologia (SEM) eta propietate mekanikoak (trakzio- eta jotze-saiaketak) aztertu dira. Lortutako konpositeetatik, 90/10 PLA/PCL erlazioa eta %10 zuntz proportzioa duten konpositeak dira propietate onenak erakutsi dituztenak, PLA-ren propietate tarte zabaltzea lortu delarik. Izan ere, PLA-renaren oso antzekoa den modulu elastikoa aurkeztu dute, baina PLA-rena baino jotze-erresistentzia askoz hobetoarekin (%163 handiagoa), nahiz eta trakzio-erresistentziaren %20 inguruko jaitsiera ezin izan den ekidin.

Sarrera

Jakina den bezala, erregai fosilen urritasuna eta ingurugiroarekiko errespetua egungo ikertzaileen ardura nagusietarikoak bilakatu dira, jatorri biologikoa duten eta biodegradagarriak diren material plastiko berriak garatzea izanik egungo ikertzaileen erronka nagusia. Poli(azido laktikoa) edo PLA material interesgarrienetako bat bilakatzen ari da bere jatorri biologikoa, izaera biodegradagarria eta propietate mekaniko onak medio¹, baina baditu hainbat aplikazio-eremutan bere zabaltzea eragotzi duten zenbait gabezia, eta horien artean esanguratsuena bere hauskortasun handia da. PLAREN hauskortasuna hobetzeko saiakera ugari egin dira, besteak beste, poli(ϵ -kaprolaktona) (PCL)-rekin nahastuz. PLAREkin nahasten denean, bere deformagarritasuna eta jotze-erresistentzia hobetzen ditu², baina elastikotasun modulua eta trakzio-erresistentzia jaitsi egiten dira³. Beraz, esan daiteke deformagarritasuna hobetzearen truke beste zenbait propietate mekanikok okerrera egiten dutela. Nahaste bitarrari jatorri naturaleko errefortzu bat gehitzea izan da lan honetan egin dugun saiakera, propietateok berreskuratzea izanik gure erronka. Kalamu-zuntzak propietate mekanikoak hobetzeko erabili izan dira PLAREkin egindako konpositeetan⁴. Hondakinen tratamenduaren ikuspuntutik aztertuta ere kalamu-zuntzak errefortzu gisa erabiltzea oso aukera interesgarria da, zuntz naturalek ingurumena errespetatzen baitute. Lan honen helburua, beraz, izan da PLA-n oinarritutako eta propietate hobetuzko konposite guztiz konpostagarriak ekoiztea.

Alde esperimentalak

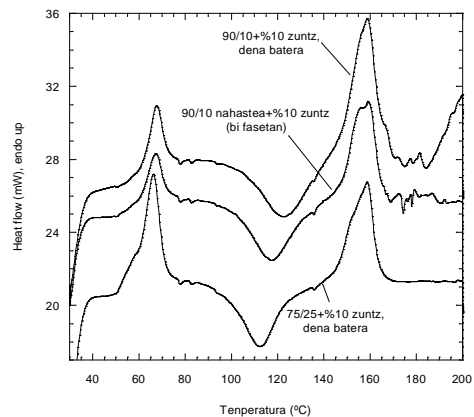
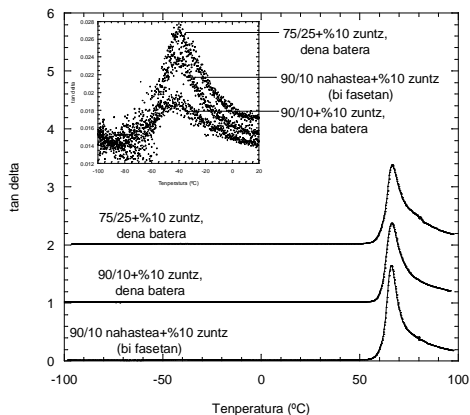
Lan honetan erabili diren materialak PLA (NatureWorks® 3052D), PCL (Perstorp PCL Capa 6800) eta kalamu-zuntzak (ATF Plasturgie) izan dira. Konpositeak torloju bikoitzeko eta biraketa-noranzko paraleloko estrusora batean prozesatu dira, eta karakterizazioa burutu ahal izateko beharrezko frogetak injekzio moldeaketa bidez lortu dira. Lortutako konpositeak A, B eta C bezala izendatu dira: A konpositea %90 PLA, %10 PCL eta konpositearekiko %10 kalamu-zuntz dituena eta osagai guztiak batera nahastu direnekoa da; B konpositea %90 PLA, %10 PCL eta konpositearekiko %10 kalamu-zuntz dituena baina lehendabizi PLA/PCL nahastea prestatu eta ondoren kalamu-zuntzak gehitu zaizkiona da; C konpositea %75 PLA, %25 PCL eta konpositearekiko %10 kalamu-zuntz dituena eta osagai guztiak batera nahastu direnekoa da. Lortutako konpositeen karakterizazioa haien fase egituran, morfologian eta propietate mekanikoetan oinarritu da.

Emaitzak eta eztabaida

Fase egitura. 1. irudian PLA-ri eta PCL-ri dagozkien Tg-ak ikusten dira. Grafiko nagusian PLA-ren beira-trantsizio tenperatura antzeman daiteke, eta grafiko nagusi horren barruan dagoen bigarren grafiko txikiagoan PCL-aren beira-trantsizio tenperaturak ikus daitezke. Handipen hau beharrezkoa da PCL-aren trantsizioaren intentsitatea oso txikia delako PLA-renarekin konparatuz, eta PLA-rentzako erabilitako eskala erabiltzeak PCL-ari dagokion trantsizioa ikustea eragozten du. Era berean, konposizio bakoitzari dagokion kurba Y ardatzean zehar desplazatua izan da grafiko nagusiaren kasuan, emaitzen interpretazioa errazteko.

Ikus daitekeen bezala, ez PLA-ren eta ez PCL-ren beira-trantsizio tenperaturak ez dira aldatzen konposizioa aldatu ahala: PLA-ren beira-trantsizio tenperatura $66,3 \pm 0,2^\circ\text{C}$ inguruan mantentzen da, eta PCL-arena, berriz, $-42,1 \pm 3,1^\circ\text{C}$ inguruan. Ondorioz, esan dezakegu bi polimeroen artean ez dagoela interakziorik eta guztiz nahastezinak direla. PLA/PCL nahastei buruzko lanetan antzeko emaitzak ikusi dira^{3,5}.

Hala ere, aipatu behar da kalamu-zuntzek bai PLA-ren eta bai PCL-ren beira-trantsizio-tenperatura igotzen dutela, lan honetan erabilitako PLA hutsaren Tg $55-60^\circ\text{C}$ inguruan kokatzen baita, eta PCL-rena, berriz, -45°C inguruan⁶. Fenomeno hori kalamu-zuntzen errefortzu izaerari zor zaio.



1.Ir.: A, B eta C konpositeen $\tan\delta$ vs T irudikapena.

2.Ir.: A, B eta C konpositeen heat flow vs T irudikapena.

2. Irudian konposite desberdinentzako DSC bidez lortutako berotze-ekorketak aurkezten dira. Era berean, 1. Taulan, lortutako urtze- eta kristaltze-entalpien balioak, dagozkien gailurren tenperaturak eta PLA-rentzako kalkulaturako kristaltasun-mailak aurkezten dira konposite bakoitzarentzako. 1. Taulari dagokionez, esan beharra dago entalpien neurketa, bereziki kristaltze-entalpiarena, oso zaila gertatu dela. Izan ere, kristaltze-gailurraren bukaera PLA-ren urtze-seinalearekin gainezartzen da. Beraz, aurkeztutako balioak hurbilketak besterik ez dira eta errore garrantzitsuak dituzte, eta horrek aldagarritasun oso handiak eragiten ditu kalkulaturako kristaltasun mailetan.

Lan honetan erabilitako PLA, egoera puruan prozesatua, ia erabat amorfoa da, eta kristaltze tenperatura $120-130^\circ\text{C}$ inguruan azaldu ohi du. Beraz, 2. Irudia eta 1. Taula ikusita, argi dago PCL partikulen eta zuntzen presentziak kristaltze-gailurren maximoari dagokion tenperaturaren jaitsiera eragiten dutela, batez ere C konpositearen kasuan, PCL proportzioa handiagoa baita (%25). Bibliografiak portaera hau PCL partikula sakabanatuek, alde batetik^{2,3,5}, eta kalamu-zuntzek, bestetik⁷, PLA-ren kristaltze prozesuan eragiten duten efektu nukleatzailearekin erlazionatzen dute. Efektu horrek matrizearen kristaltasun-mailaren igoerak eragin ditzake, lan honetan A konpositearen kasuan ikusten dena, baina ezin daitekeena berretsi kalkuluaren errore esperimental handia dela medio.

1.Taula: A, B eta C konpositeen urtze-entalpia (ΔH_m), kristaltze-entalpia (ΔH_c), urtze-temperatura (T_m), kristaltze-temperatura (T_c) eta kristaltze-maila (χ_c).

	ΔH_m [J/g]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	T_c [°C]	χ_c [%]
90/10+% 10 zuntz, dena batera (A)	24.971	18.716	158.67	122.7	8.3
90/10 nahastea+% 10 zuntz (B)	21.125	22.272	159	117.7	<0
75/25+% 10 zuntz, dena batera (C)	16.138	18.142	158.67	112	<0

Morfologia. 3. Irudian SEM bidez lortutako mikrografiak ageri dira A, B eta C konpositeentzat. Ikus daitekeen bezala, konposite guztietan zuntzak apurketa-azalerarekiko norabide perpendikularrean azaltzen dira. Horrek zuntzak, hein handi batean, injekzioaren norabidean orientatuta daudela adierazten du. Esan beharra dago, dena den, begiztatu diren zuntzen tamaina-tartea oso zabala dela, tamaina oso desberdinetako zuntzak aurkitu direlarik konposizio guztietan. Bestalde, esan daiteke zuntzen eta matrizearen artean ia ez dagoela interakziorik, polimero arrastorik gabeko zuntzen gainazal garbiek erakusten duten moduan.



3.Ir.: Ezkerretik eskuinera, A, B eta C konpositeen SEM irudiak.

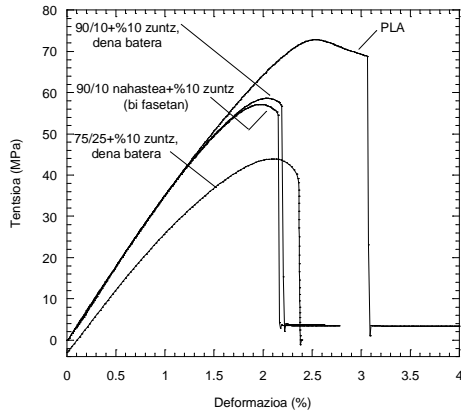
Propietate mekanikoak. 4. Irudian A, B eta C konpositeen eta PLA hutsaren tentsio-deformazio kurbak agertzen dira. Young moduluari dagokionez, A eta B konpositeek PLA-ren antzeko modulua dute, C-k modulu txikiagoa duen bitartean. A eta B-ren kasuan, zuntzek PLA-ren modulua handitzeko duten gaitasuna⁸ eta PCL-ak PLA-ren modulua txikitze duen joera^{3,5} kontrajarri egiten dira, eta horregatik A eta B konpositeen eta PLA hutsaren moduluak antzekoak dira. C-n, ordea, PCL-ren proportzioa handiagoa izanik, PCL-ren efektu plastifikatzailea gailentzen da, eta horregatik da txikiagoa moduluak, PLA-rena baino %16 txikiagoa, hain zuzen. PLA/PCL nahasteen kasuan, 90/10 nahastearen moduluak PLA hutsarena baino %7 txikiagoa da, 80/20 nahastearena %17 txikiagoa, eta 70/30 nahastearena %23 txikiagoa.

Trakzio-erresistentziari dagokionez, PLA-rena baino txikiagoa da konposite guztietan: A-ren kasuan %19 txikiagoa, B-ren kasuan %22 txikiagoa eta C-ren kasuan %41 txikiagoa. PCL-ak PLA-ren trakzio-erresistentzia jaisteko joera duela frogatu da^{3,5}. Era berean, kalamu-zuntzek ere PLA-ren trakzio-erresistentzia jaisten dutela ere ikusi da⁸. Beraz, logikoa dirudi konposite hauetan ere trakzio-erresistentzia jaitea, bien konbinazioa dela eta. PLA/PCL nahasteen kasuan, 90/10 nahastearen trakzio-erresistentzia PLA hutsarena baino %5 txikiagoa da, 80/20 nahastearena %19 txikiagoa, eta 70/30 nahastearena %25 txikiagoa.

Jotze-erresistentziari dagokionez, 2. Taulan ikus daitekeen bezala, konposite guztien jotze-erresistentziaren balioak handiagoak dira PLA hutsarenak baino; A eta B-ren kasuan %163 handiagoa eta C-ren kasuan %333 handiagoa. PCL-ak PLA-ren jotze-erresistentzia handitzen duela baieztatu da⁵, baita kalamu-zuntzek ere⁴. Beraz, logikoki, bien konbinazioz ere jotze-erresistentzia handitu egiten da. PLA/PCL nahasteen kasuan, 90/10 nahastearen jotze-erresistentzia PLA-renaren oso antzekoa da, 80/20 nahastearena PLA-rena baino %56 handiagoa da eta 70/30 nahastearena %127 handiagoa.

Deformazioari dagokionez, konposite guztietan jaitsi egiten da PLA-rekiko. Frogatu da PCL-ak PLA-ren deformagarritasuna hobetzen duela^{3,5}. Kalamu-zuntzek, aldiz, deformagarritasuna txikitzen dutela ikusi da⁸. Beraz, badirudi konposite hauetan kalamu-zuntzen eragina gailentzen

dela, PCL-arenaren gaintetik. PLA/PCL nahasteek portaera oso deformagarria aurkezten dute (%40-50 gainteko balioak), baita aztertutako PCL kantitate txikienarekin ere (%10), ondoz ondoko gehikuntza esanguratsurik antzematen ez delarik aztertutako PCL eduki handienera iritsi arte (%40), non hausturako deformazioa % 150 gaintizera heltzen den.



2.Taula: A, B eta C konpositeen eta PLAREN jotze-erresistentziak [J/m].

	Jotze-erresistentzia [J/m]
A	27.6 ± 1,3
B	27.6 ± 1,7
C	45.5 ± 1,6
PLA	10.5 ± 0,9

4.Ir.: A, B eta C konpositeen eta PLAREN tentsio-deformazio kurbak.

Ondorioak

A konpositeak (%90 PLA, %10 PCL eta konpositearekiko %10 kalamu-zuntz dituen eta osagai guztiak batera nahastu direneko) eta B konpositeak (%90 PLA, %10 PCL eta konpositearekiko %10 kalamu-zuntz dituen baina lehendabizi PLA/PCL nahastea prestatu eta ondoren kalamu-zuntzak gehitu zaizkiona) PLA-renaren oso antzekoa den modulu elastikoa aurkeztu dute, baina PLA-rena baino jotze-erresistentzia askoz hobetoarekin (%163 handiagoa), nahiz eta trakzio-erresistentziaren %20 inguruko jaitsiera ezin izan den ekin. PLA-n oinarritutako eta propietate hobetuzko konposite konpostagarriak ekoiztea izanik hasierako helburua, zalantzarik gabe esan daiteke PLA-ren propietate-tartea zabaltzea lortu dela, lan honetako emaitzetan ikus daitezkeen moduan.

Erreferentziak

1. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
2. Harada, M. Polymer Engineering and Science, v. 48, n. 7, 1359-1368, Jul 2008.
3. López-Rodríguez, N. Polymer Engineering and Science, v. 46, n. 9, 1299-1308, Sep 2006.
4. Sawpan, M. A.; Pickering, K. L.; Fernyhough, A. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, v. 42, n. 3, 310-319, Mar 2011.
5. Simoes, C. L.; Viana, J. C.; Cunha, A. M. Journal of Applied Polymer Science, v. 112, n. 1, p. 345-352, Apr 5 2009.
6. Granado, A.; Eguiazabal, J. I.; Nazabal, J. Journal of Applied Polymer Science, v. 109, n. 6, p. 3892-3899, Sep 15 2008.
7. Masirek, R. et al. Journal of Applied Polymer Science, v. 105, n. 1, p. 255-268, Jul 2007.
8. Shakoor, A. et al. International Symposium on Dynamic Deformation and Fracture of Advanced Materials (D2FAM). Loughborough Univ, Loughborough, ENGLAND. 2013

SAIAKUNTZA KONFIGURAZIO BERRI BATEN ANALISIA, KONPOSITE LAMINATUETAN HAUSTURAREN I/II MODU MISTOA AZTERTZEKO

A. Boyano^a, J. De Gracia, A. Arrese, F. Mujika

Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumen Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.

^aana.boyano@ehu.es

Lan honetan, haustura mistoa aztertzeke eredu analitiko berri bat proposatzen da. Aldez aurretik Szekrényesek¹ aurkeztutako saiakuntza-konfigurazio batean oinarritzen da. Saiakuntza-konfigurazio hori oso sinplea da, hiru puntuko makurdura-saiakuntzetan oinarrituta dagoelako, modu mistoa sortzeko pitzaduraren bi besoen artean alanbre bat sartuz. Alanbrearen erradioa eta kokapena aldatuz, modu ratio desberdinak lortzen dira.

Saiakuntza horren arazo nagusia pitzaduraren neurketa da. Lan honetan, Arresek² garatutako metodoa aplikatzen da, modu mistoko saiakuntza horretan pitzadura zehaztasunez neurtzeko.

Balio esperimentalen eta eredu analitiko berri honen emaitza teorikoen arteko akordioa oso ona da.

1. Szekrenyes A. Prestressed fracture specimen for delamination testing of composites. Int J Fract;139(2):213-237, 2006
2. Arrese A, Carbajal N, Vargas G, Mujika F. A new method for determining mode II R-curve by the End-Notched Flexure test. Eng Fract Mech;77(1):51-70, 2010
3. ASTM D6671-01. Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites 2006.
4. Crews JJH, R. RJ. A Mixed-Mode Bending Apparatus for Delamination Testing. 1998.
5. Hashemi S, Kinloch AJ, Williams JG. The Analysis of Interlaminar Fracture in Uniaxial Fiber-Polymer Composites. Proc R Soc London Ser A-Math Phys Eng Sci;427(1872):173-199, 1990.

KONPLEXU PROTEIKO BAKAR BATEN ANALISI ESTRUKTURALA ETA MAPAKETA ESPEKTROSKOPIA INFRAGORRI BIDEZ

I. Amenabar¹, S. Poly¹, W. Nuansing¹, E. H. Hubrich³, A. A. Govyadinov¹, F. Huth^{1,2}, R. Krutokhvostov¹, L. Zhang¹, M. Knez^{1,4}, J. Heberle³, A. Bittner^{1,4}, R. Hillenbrand^{1,4}

¹*CIC nanoGUNE Consolider, 20018 Donostia - San Sebastián, Spain*

²*Neaspec GmbH, 82152 Martinsried, Germany*

³*Experimental Molecular Biophysics, Department of Physics, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany.*

⁴*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain*

i.amenabar@nanogune.eu

Infragorri ertaineko espektroskopia erreminta oso erabilia da materialak identifikatzeko eta egitura analizatzeko, bai kimikan, biologian eta biokimikan. Halaber, difrakzioaren mugek proteinen ikerketa nanometroen eskalan galarazten egiten dute. Hemen infragorri bidezko Fourierren transformatutako nanoespektroskopia (nano-FTIR) aurkezten da, zeinak proteinen mapaketa ahalbidetzen baitu 30 nm-ko albo-erresoluzioz eta konplexu proteiko bakar baten sentsibilitateaz. Birus bakar baten, ferritina konplexuen, mintz purpuren nahiz intsulina agregakinen banda zabaleko espektro lokala erakusten dira, zeinak euren α -helize eta/edo β -orri esturturen arabera interpreta baitaitezke. Aplikazioaren adibidetzat, nano-FTIR teknika intsulina zuntzexkak aztertze erabiliaz –gaixotasun neurodegeneratiboen ikerketan oso erabilia den modelo sistema– 3 nm-ko lodiera duten zuntzexkak α -helize egitura ugari dutelako ebidentzia garbiak aurkitu ditugu. Zuntzexken kanpoaldeko proteinen antolaketa maila handia adierazten du horrek, zeinak zuntzexken agregazioa azaldu baitezake. Nano-FTIR teknikari aplikazio anitzetan potentzial zabala ikusten diogu.

1. Govyadinov, A. A., Amenabar, I., Huth, F., Carney, P. S. & Hillenbrand, R. Quantitative Measurement of Local Infrared Absorption and Dielectric Function with Tip-Enhanced Near-Field Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 1526-1531 (2013).
2. Amenabar I, Poly S, Nuansing W, Hubrich E, Govyadinov A, Huth F, Krutokhvostov R, Zhang L, Knez M, Heberle J, Bittner A, Hillenbrand R. Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy. *Nature Communications* 2013,4:2890

ALTZAIRU HERDOILGAITZ DESBERDINEZ EGINDAKO ARMADUREN TENTSIOPEKO KORROSIO JOKABIDEA ITSAS INGURUNEAN ZERBITZUZKO BALDINTZAK SIMULATUZ

E. Briz^{1,2,a}, M.V. Biezma^{2,b}, D. M. Bastidas^{3c}

¹*Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Eibarko Industria Ingenieritza Teknikoko Unibertsitate Eskola, Otaola etorbidea 29, 20600 Eibar*

²*Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, Universidad de Cantabria, UC. C/ Dique de Gamazo 1, 39004 Santander.*

³*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España*

^aestibaliz.briz@ehu.es, ^bmaría.biezma@unican.es, ^cdavid.bastidas@cenim.csic.es

Gako-hitzak: Altzairu herdoilgaitza – Tentsiopeko korrosioa – Hormigoi armatua – Zerbitzuzko bizitza .

Laburpena. Urte askotan zehar hormigoi armatuzko egiturek zerbitzuzko bizitza mugagabea zutela uste izan da, lan egoera mekaniko zein fisiko-kimiko larrietan ere, baina errealitateak kontrakoa frogatu du. Hormigoiak bere izaera babeslea gal dezake barneratzen duen armadura egon litekeen ingurune erasotzailearen eraginpean jarritz, aldi berean, egiturak jasan behar dituen kargei eutsiz. Hau da, hormigoi armatuzko egiturak prozesu sinergikopean egon daitezke non korrosioak eta egoera tentsionalak bat egiten duten tentsiopeko korrosio (SCC) fenomenoak garatuz.

Lan honetan gelaxka elektrokimiko baten diseinua erakusten da trakzio entseguen makina bati akoplatuta. Muntaketa armaduren tentsiopeko korrosio jokabidea aztertzeke erabiliko da. Aztertuko diren materialak bi altzairu herdoilgaitza izango dira, AISI 304 eta AISI 2001, itsas ingurunean zerbitzuzko baldintzak simulatuz.

Sarrera

Hormigoi armatuzko egituren iraunkortasunak eta zerbitzuzko bizitza erabilgarriak mugapen batzuk dituzte hainbat faktore kimiko eta mekaniko direla medio. Arazo larriena armadurek jasaten duten korrosio prozesua da. Nahiz eta hormigoiak arazo honen aurrean hesi bezala jokatu, babeska ez da betiko, babes hau mantenduko da hormigoiaren pHa 12-14 bitartean mantentzen den bitartean¹. Hormigoiaren pHa gehiegi murrizten bada, korrosio arriskua agerian jartzen da, hondamen-korrosio egoerara ailegatuz pHa 8tik jaitsiz gero², eta horri egiturak jasaten duen tentsioa gaineratzen zaio, tentsiopeko korrosio-haustura eraginez. Hormigoia material porotsua da, eta inguruko CO₂-a xurgatzen du pHa murriztu eta altzairuaren egoera pasiboa aktibora aldatzen du. Egoera hau larriagoa bihurtzen da egitura inguru erasotzaile baten eraginpean badago: horietariko bat itsasoa da. Itsasoko urak dituen kloruroak poroetatik sartzen dira egoera aktibo hori indartuz.

Arazoari aurre egiteko bide bat altzairu herdoilgaitzez egindako armaduren erabilpena da. Armadura herdoilgaitzen erabilera egitura mota hauetan ez da gauza berria, Progreso herrian dagoen portua(1941) Mexikoko Golkoan da honen adibide bat. Bere eraikuntzan, gune kritikotetan, AISI 304ren baliokidea den altzairu herdoilgaitz bat erabili zen. Honen hondatzea minimoa izan da³. Irtenbide honen arazo handiena bere kostua da, nikel edukiera handia dela eta, irtenbide honen kostua ebazpen tradizionalarekin alderatuta 6 edo 9 bider garestiagoa izan daiteke⁴. Hori bai, ingurune korrosiboan eraikitako egitura baten bizitza zikloaren kostea aztertuz gero, non korrosioa pairatzeko arriskua handia den, armadura herdoilgaitzen erabilera ekonomikoki errentagarria izan liteke bere kostua altzairu beltzez egindako eta zipriztin gunean kokatuta dagoen batekin konparatuta %14 a baino handiagoa ez bada⁴

Lean duplex altzairu herdoilgaitzak aukera bat dira, hauen nikel edukiera baxuagoa da eta honek ekonomikoagoak izatea ahalbidetzen du. Hainbat azterketek frogatu dute hauek jokabide egokia daukatela korrosio aurrean^{5,6,7,8}. Ezaugarri mekanikoei dagokionez, ikerketek eraikuntza arloko araudiaren eskakizunak betetzen dutela baieztatu dute^{9,10}. Baina eragile kimiko eta mekanikoen elkarrekintzak materialaren jokabide alda dezake tentsiopeko korrosioa eraginez eta egituraren kolapsoa sortaraziz.

Ez da ikerketa askorik egin arlo horretan; izan ere, gaur egun ez dago ezarrita protokolorik tentsiopeko korrosioaren hausturaren sentikortasunaren azterketarako; beraz, ez dakigu zer neurritan egoera horretan dauden egituren hutsegitearen errudunak korrosio-erreakzioak diren edo egiturek jasaten dituzten tentsioak.

Lan honetan erakusten da azterketa egiteko diseinatutako saiakuntza, gelaxka elektrokimikoa trakziozko entsegu makina bati lotuta. Sistema honen bitartez, altzairu herdoilgaitzez fabrikaturiko armaduren portaera aztertuko da zerbitzuko baldintzak simulatuz. Aztertuko diren altzairuak herdoilgaitzak AISI 304 austenitikoak eta AISI 2001 lean duplexa dira.

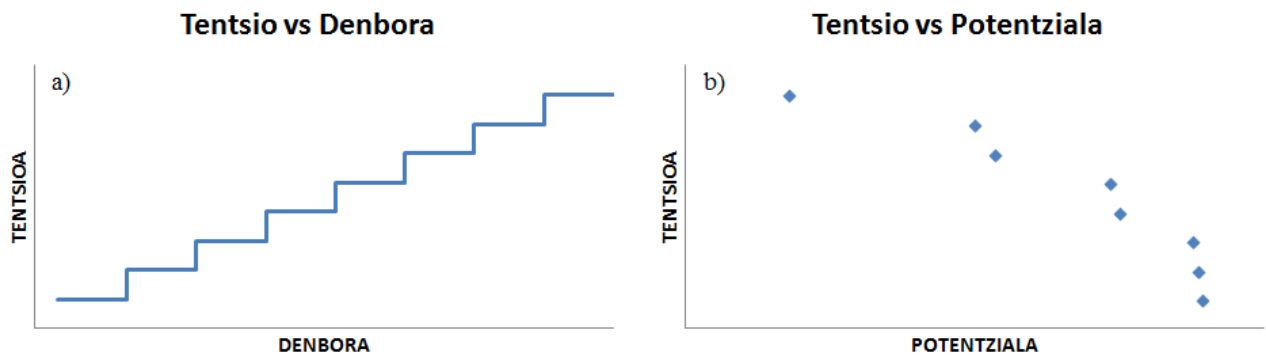
Lanerako metodologia

Saiakuntza

Altzairuen tentsiopeko korrosio jokabidea aztertu nahi da. Ikerketa garatzeko Schlumberger SI 1286 potentziotatotaz baliatuko gara Hoyton TN-MD trakzio makinari egokituta

Saiakera potentzio-dinamikoak ziztada-potentziala kalkulatzeko ahalbidetzen digu. Potentzial hau SCC pizteko beharrezkoa den ziztada garatzeko potentzial minimoa da. Entsegu honek hainbat ordu iraun daiteke, denbora honetan aplikaturiko tentsioa konstante mantendu behar da tentsioa eta ziztada-potentziala erlazionatzeko. Hau dela eta, saiakuntzan tentsioa mailakatuta aplikatuko da muga elastikora ailegatu arte. Era honetan potentziala eta tentsioa erlazionatzen duen grafiko bat eraiki ahal izango da.

1a.Grafikoan adierazi da aplikatuko den tentsioaren simulazioa. Tentsioa konstante mantentzen den denbora ekortze potentzio-dinamikoak egiteko beharrezkoa den denbora izango da. Honen ondoan, 1b Grafikoan, tentsio bakoitzean neurtutako ziztada-potentzialaren adierazpena irudikatu da. Esan beharra dago, entsegu baldintzak era adierazi behar direla, lagina disoluzioan murgilduta egon den denborak eta elektrolitoaren ezaugarriek potentzialaren balioan eragiten dute eta.

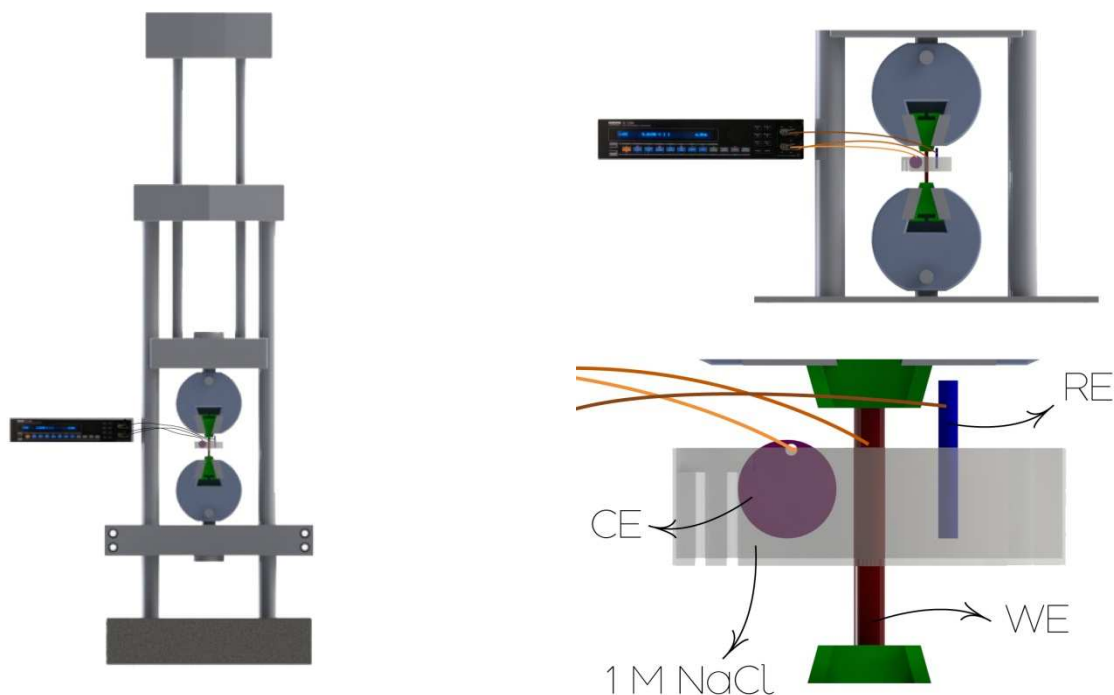


1.Grafiko Entseguaren adierazpen grafiko

Korrosio jokabidea

Ingurune korrosibo, hala nola itsas ingurunea, baten dagoen materialaren portaera aztertzeko gelaxka elektrokimiko bat eraiki behar da. Gelaxka hau lau elementuz osatuta dago: elektrolitoa, lan elektrodo (WE), kontra-elektrodo (CE) eta erreferentziako elektrodo (RE).

1. Irudian muntaketaren eskema ikus daiteke. 1a Irudian muntaketa bere osotasunean antzeman daiteke, potentziostatoa trakzio-makinari lotuta. 1b Irudian potentziostatoa eta gelaxkaren lotura definitu da. Eta azkenik 1d Irudian gelaxkaren xehetasuna elementu bakoitza identifikatuz irudikatu da. Gure saiakuntzetan CE altzairu herdoilgaitz xafla bat izango da, WE aztertu nahi den materiala, gure kasua armadura, RE kalomelano ase a eta elektrolitoa kloro ioi (1M NaCl) duen eta karbonatatu dagoen hormigoi porotsua simulatzen duena.



1. Ir. Saiakuntzaren diseinua

Aurretik esan den bezala, pHa 12tik jaisten ez den bitartean armadurak bere izaera pasibo mantenduko du, hau da, armaduraren inguruan eratzen den geruza babeslea aldaezin mantenduko da. Beraz neurketak egin baino lehen ziurtatu behar dugu soluzioa karbonatatu dela.

Ondorioak

Diseinaturiko muntaketa entsegu mekanikoa eta elektrokimikoa akoplatzea ahalbidetzen du. Era horretan ezaugarri elektro-kimioen aldaketa aplikaturiko kargetik azter dezakegu. Aldi berean zein pH muga baliorako kolapso arriskua berehalakoa den defini litekeen. Entsegu beste aukera bat, probeta eskegitako karga baten eraginpean ipintzea liteke. Karga, eta beraz tentsioa, konstante mantenduko da zamarik gehitzen ez zaion bitartean. Aukera honek, instalazio egoki bat behar du, aplikaturiko karga oso handiak izaten dira beraz, euskarri zurrun bat eraiki behar da probeta kokatzeko. Probeta apurtzeko arriskua begi-bistakoa da, hori gertatuz gero zamaren erorketa librea geldiarazten duen sistema garatu behar da kargak zoruaren kontra jo ez dezan.

Hala ere, saiakera hau estatikoa da, hau da, potentziala tentsio batekiko neur daiteke eta hau ez dator bat errealitatearekin. Bizitza erabilgarrian egiturak karga aldakorren eraginpean daude, honek neke haustura sortaraz dezake eta ez tentsiopeko haustura. Fenomeno honi ingurune erasotzailea gainezartzen bazaio, hutsegitea neke korrosioagatik izango da eta ez tentsiopeko korrosioa dela eta.

Bestalde, entseguaren izaera estatikoa dela eta oso zaila da, ezinezkoa ez esatearren, propietate mekanikoen aldaketa zehaztea potentzialarekin batera. Ezaugarri mekanikoak zehazteko araudiak¹¹ entsegu mekanikoaren abiadura tartea zehazten du segun gune elastiko, elasto-plastiko edo plastikoa gauden.

Erreferentziak

1. *Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions*. A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco., Cement and Concrete Research 36 (2006) 1922 – 1930.
2. Comité European Interatioal du Bréton (1992), Durable Concrete structures, Design Guide, 2 nd, edc. Thomas Telford, London
3. “Construcción del muelle de progreso”. Eric I. Moreno / Andrés A. Torres Acosta / Pedro Castro Borges.. Ingeniería Revista Académica, enero-abril, vol. 8 (2004), 61-66
4. “Life-cycle cost analysis of reinforced concrete structures in marine environments”. Dimitri V. Val, Mark G. Stewart. Structural Safety 25 (2003) 343-362.
5. “Comportamiento frente a la corrosión se nuevos tipos de armaduras de acero inoxidable para estructuras de hormigón armado”. Gema Blanco Rodriguez. Tesis doctoral (2009)
6. “Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions”. S.M. Alvarez, A. Bautista, F. Velasco. Corrosion Science 53 (2011) 1748–1755.
7. “The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride”. H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li, K. Xiao. Electrochimica Acta 64 (2012) 211–220.
8. “Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar”. M.C. García-Alonso, J.A. González, J. Miranda, M.L. Escudero, M.J. Correia, M. Salta, A. Bennani. Cement and Concrete Research 37 (2007) 1562–1569
9. “Mechanical properties and corrosion behaviour of stainless steel reinforcing bars”. H. Castro, C. Rodriguez, F.J. Belzunce, A.F. Canteli. University of Oviedo, Oviedo, Spain. Journal of Materials Processing Technology 143–144 (2003) 134–137.
10. “Evaluación del comportamiento mecánico de las armaduras de acero inoxidable austenítico AISI 304 y dúplex 2304“. Eduardo Medina Sánchez. Madrid 2010.
11. UNE-EN ISO 6892-1:2010. Materiales metálicos. Ensayo de tracción.Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.(ISO 6892-1:2009).

GOI-TENPERATURATAN ERRESISTENTZIA HANDIKO ALTZAIRU HERDOILGAITZ AUSTENITIKO BATEN MIKROEGITURAREN ERAGINA ISURPEN GELDOAN

A. Yunquera^a, A. Iza-Mendia^{1,b}, D. Jorge-Badiola^{1,c}

¹CEIT eta Tecnun (Nafarroako Unibertsitatea) Manuel de Lardizabal paseabidea 15, 20018 Donostia.

^aaneyurbi@hotmail.com, ^baiza@ceit.es, ^cdjbadiola@ceit.es

Gako-hitzak: isurpen geldoa, abiadura minimoa, haustura, altzairu herdoilgaitz austenitikoak, hotzeko deformazioa, ale-mugen ingeniari-tza.

Laburpena. Gaur egun, tenperatura- eta presio-baldintza superkritikoak jasan ditzaketen materialen garapena premiazkoa da energia-planten eraginkortasuna hobetu ahal izateko. Horien artean 18Cr9Ni3CuNbN altzairuak izan du bultzadarik handienetakoak. Baldintza superkritikoetan jasan dezakeen kaltea ulertu nahian, lan honen helburua da hasierako mikroegiturak isurpen geldoan duen eragina aztertzea. Zentzu honetan, hainbat tratamendu termomekaniko burutu dira mikroegitura desberdinak sortzeko asmoz. Horien artean, birkristaldutako materialaren gaineko suberaketak, Ale-Mugen Ingeniaritzan oinarritutako tratamenduak (Grain Boundary Engineering, GBE) eta hotzeko erredukzioak. Tratamendu hauen ondorioz, nabarmen aldatu ahal izan dira ale-tamaina, ale-mugen izaera, deformazioz metatutako energi-kantitatea eta prezipitazio-maila, besteak beste, lagin desberdinetan.

Tratamendu horien ondoren, isurpen geldoko saiakuntzak egin dira 167MPa eta 700°C baldintzapean. Isurpen geldoaren portaera deskribatzen duten egoera egonkorreko deformazio-abiadura eta haustura-denbora kontuan izanik, mikroegitura-faktore desberdinek oinarritzko parametro horiengan duten eraginaren azterketa burutu da.

Sarrera

18Cr9Ni3CuNbN altzairuan tratamendu termomekanikoen aplikazioak GBE-aren bidez CSL baxuko ale mugen areagotzea ematen zuela erakutsi zuten egileek¹. %80 arteko portzentaiak lortu ziren tenperatura altuenetan egindako tratamenduekin, bigarren mailako Nb(C,N) motako prezipitatuen disoluzioa eta hazkundera ere eraginez. Tenperatura baxuak berriz, Nb(C,N) prezipitatuen formazioa areagotzen zuela ikusi zen.

GBE-ak eta gainerako tratamendu termomekanikoez materialaren mikroegituraren eraginaren ondorioz, isurpen geldoa gobernatzen duten bigarren etapako deformazio-abiadura minimoan eta hirugarren etapako haustura-denboran, mikroegituraren zenbait parametroek eta heuren arteko elkarrekintza konplexuek duten eragina azteztu da. Creep-eko bigarren etapan, materialek erakusten dute deformazioarekiko abiadurarik baxuena edo minimoa, eta hirugarrenean berriz, haustura-mekanismoak aktibatuta eta materialen haustura gertatzen da.

Atal Experimentalak

Erabilitako materiala 18Cr9Ni3CuNbN motako altzairu herdoilgaitz austenitikoak da solubilizatutako egoeran. Hiru multzotan sailkaturiko tratamendu termomekanikoak aplikatu zaizkio altzairuari:

- Suberaketa-tratamenduak erabat birkristaltutako materialean ale-hazkundera eragin asmoz.
- Hotzeko erredukzio baxuak (trakzio-saiakuntzaz aplikatuak).
- Hotzeko erredukzio baxuen ondorengo suberaketa-tratamenduak. Hauek Ale-Mugen Ingeniaritzaren kategorian daude.

Baldintza experimentalen zehaztasunak 1. Taulan jasotzen dira. Isurpen geldoko edo creep-eko saiakuntzak 700°C-tan eta 167MPa-eko karga konstantepean egin dira ASTM E139 araua jarraituz.

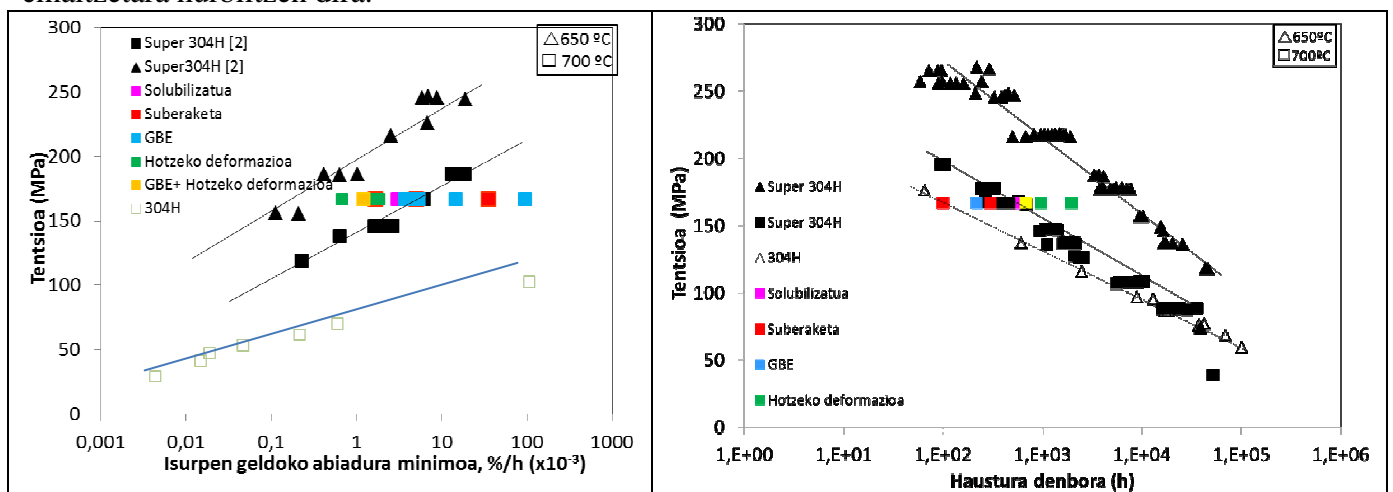
Mikroegitura-karakterizazioa Mikroskopia Optikoz, Eskanerrezko Mikroskopia Elektronikoz, FEG-SEM-ez eta Atzerabarrietutako Difrakzio Teknikaz, EBSD-z (Electron Back Scattered Diffraction) egin da.

1. Taula 18Cr9Ni3CuNNb altzairuan aplikatutako tratamendu termomekanikoen baldintzak.

Tratamendu Termomekanikoa	Erredukzioa (%)	Temperatura (°C)	Denbora (h)	Saiakuntza-mota
Solubilizatua				Hausturaino/Etendua
Suberaketa-Tratamendua	-	950	24	Hausturaraino
	-	990	1	Etendua
	-	1250	0.5	Hausturaraino
Hotzeko Erredukzioa	5 eta 15			Etendua/Hausturaraino eta Hausturaraino
	5	1200	0.5	Hausturaraino
Hotzeko erredukzioa + Suberaketa-Tratamendua	5	990	1	Hausturaraino
	5	1050	0.5	Etendua
	5	1200	0.5	Hausturaraino
	10	1030	0.5	Etendua

Emaitzak eta Eztabaida

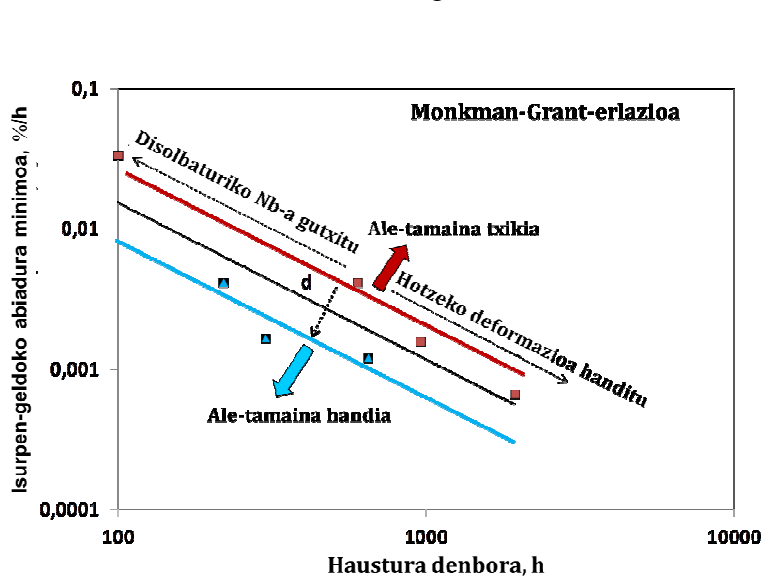
1. Ir.-an solubilizatutako altzairuaren eta tratamendu termomekaniko desberdinez eraldatutako altzairuen isurpen geldoko bigarren etapan ematen den abiadura minimoa eta hirugarren etapako haustura-denbora irudikatzen dira 700°C eta 167MPa baldintzetarako. Super 304H eta 304H-rako beste egileek emandako balioak ere irudikatu dira 650 eta 700 °C-tako temperaturetako. Lehendabizikoa, lan honetan erabili den altzairu bera da, 18Cr9Ni3CuNNb konposizio nominalekoa, eta bigarrena berriz, Nb eta Cu-rik ez duen 18Cr8Ni konposizioko altzairua. Tentsio balio baterako, Super 304H-a abiadura minimo baxuagotan deformatzen dela ikus daiteke. Tratamendu termomekanikoz mikroegituran eragindako aldaketek, isurpen geldoko emaitzetan aldagarritasun handia sortarazten dutela ikus daiteke. Orokorrean, hotzeko deformazioak bakarrik hobetzen ditu isurpen geldoko propietateak, 650 °C-ko emaitzetara hurbiltzen direlarik. Aldiz, ale-mugen ingenieritza, GBE, nahiz suberaketa-tratamenduak jasan dituzten materialek, haserako materialarekiko portaera okerragoa dute eta kalitatez eskasagoa den 304H altzairuaren 650 °C-tako emaitzetara hurbiltzen dira.



1. Ir.-a Creep-eko abiadura minimoaren eta haustura-denboraren irudikapena aztertutako altzairuan eta bibliografian aurkitutakoetan²

Ale-tamaina, ale-mugen izaera, egoera solidoan dagoen Nb kantitatea, ale barneko nahiz ale-mugetako prezipitazioa eta hotzeko deformazioa bezalako aldagaien eta berauen arteko elkarrekintza konplexuek isurpen geldoko propietateetan duten eragina aztertu asmoz, 2. Ir.-an

abiadura minimoa eta haustura-denbora erlazionatzen dituen Monkman-Grant-en erlazioa³ (ikus 1. Ek.-a) irudikatu da sortutako mikroegitura desberdinetzat.



2. Ir.-a Monkman-Grant erlazioaren irudikapena

Grafika honen bidez, bestalde, beste zenbait efektu ere agerian gelditzen dira: hara nola, ale-tamaina baterako, hotzeko deformazioak abiadura minimoaren txikitzea eta haustura-denboraren areagotzea eragiten dituela, eta aldiz, isurpen geldoko saiakuntza aurretik gerta daitekeen Nb(C,N)-aren hauspeaketak abiadura minimoa azkarragotzen eta haustura-denborak gutxitzeaz arazten dituela.

Haustura-denborak, abiadura minimoarekin eta ale-tamainarekin duen erlazioa ordea, ez da zuzena, ale-mugetan isurpen geldoan zehar gertatzen den $M_{23}C_6$ karburuen tamainaren eta berauen arteko distantziaren araberakoa baizik. Izan ere, ale-tamaina handiak, ale-mugetan $M_{23}C_6$ handiagoak sortzea eta berauen arteko tartea ere handiagoa izatea dakar, 3.Ir.a)-an ikus daitekeen bezala. Egoera honek, ale-mugan zehar labainketa-mekanismoa azkartzea eragiten du⁴ eta ondorioz, aleen arteko kaltea eta haustura azkenik. Ale handiko mikroegituran luzera handiko pitzadurak ikus daitezke, ale-mugan sare osoan zehar hedatzen direnak. Ale-tamaina txikiagoak berriz, luzera txikiagoko pitzadurak garatzen ditu, ale-mugan sarean gutxiago hedatuz. EBSD-z, ale-mugan izaeraren eta hausturaren hedapenaren arteko erlazioa ere aztertu ahal izan da. 3. Ir.-an $\Sigma 3$ makla koherenteek (gorriz koloretzatutako mugak) nahiz $\Sigma 3$ makla ez koherenteek (zuriz) hausturaren ibilbidea desbideratzeko gai direla demostratzen den arren, $\Sigma 3$ muga-frakzio altu batek ez du bermatzen altzairu honen portaera mekanikoaren hobekuntza erabilitako baldintza experimentalpean.

Izan ere, material honetan, erabilitako tenperatura eta tentsio baldintzetan, haustura gertatu aurreko bigarren etapan, deformazio-mekanismo gainartzailea dislokazio bidezko labainketa dela frogatu da⁵ eta honek explika dezake beraz, ale-tamainak (sorturiko mikroegituraren tamaina-tarte osoan) nahiz ale-mugan izaerak etapa horretan eraginik ez izatea.

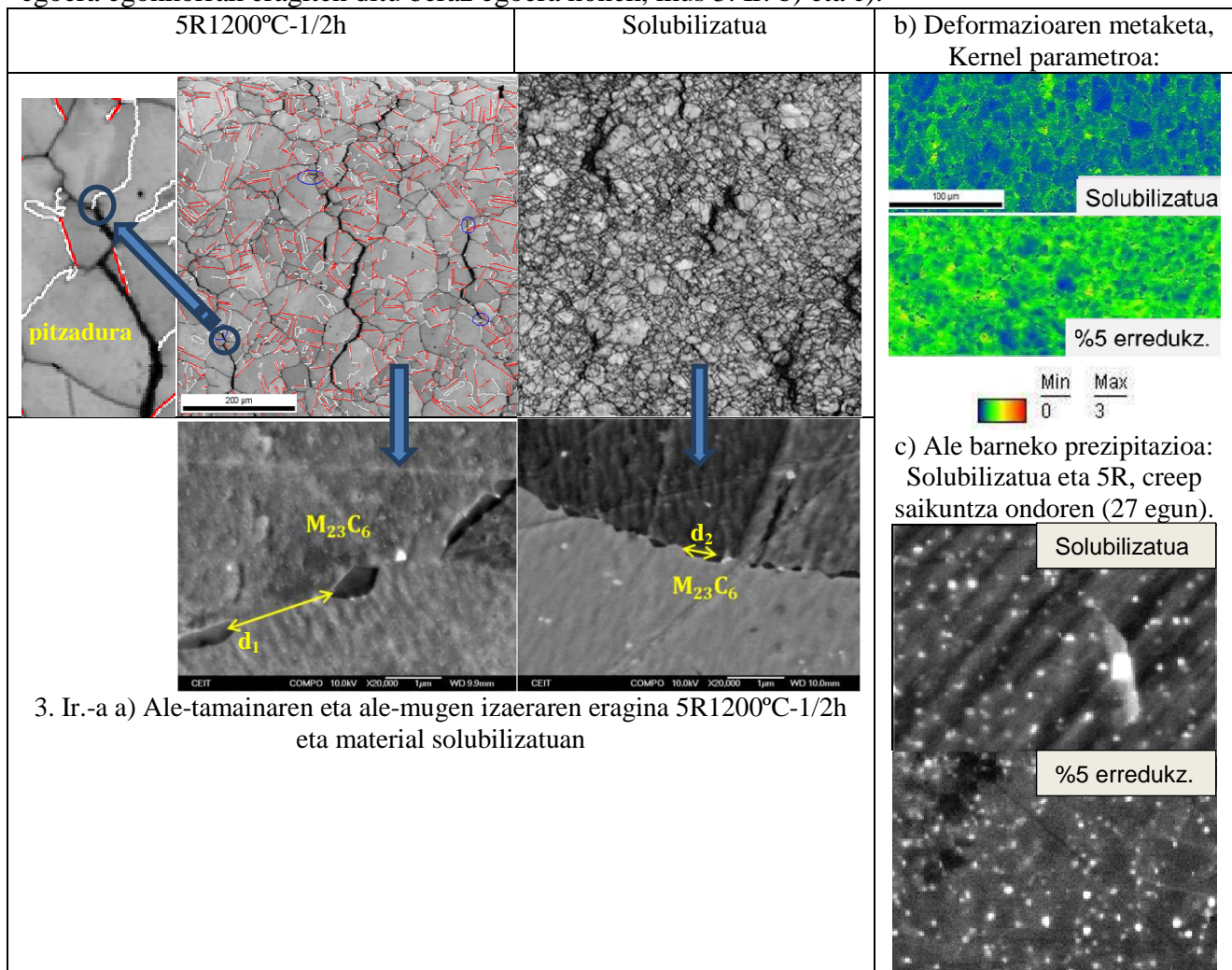
Honela, altzairu honen portaera mekanikoan eragin handiena duen faktorea, creep bidezko deformazioa gertatu bitartean bigarren faseko partikulen prezipitazioa dela frogatzen da. Ale barnean prezipitaturiko Cu eta Nb(C,N) partikulek eragin handia dute deformazio abiaduran, berauen tamaina nanometrikoak eta dentsitate altuak isurpen geldoeko portaera kontrolatzen baitute dislokazioen mugimendua ematen denean⁵. Saiakuntza aurretik soluzio solidoan dagoen Nb kopuruak beraz eragin nabaria du materialak ondoren erakusten duen deformazio-abiadura minimoan eta baita haustura-denboran ere, eta hori, tratamendu termomekanikoz sorturiko mikroegituraren araberakoa da. Honen hildora, materialari creep saiakuntza aurretik erredukzio baxua eragiten zaionean (5R eta 15R kasua), dislokazio-dentsitatearen handitzearekin bat, bigarren faseko partikulen nukleaziorako toki-dentsitatea ere handitzen da eta ondorioak bi dira: deformazioa ale osoan homogenezagoki banatzea eta sorturiko prezipitatuaren egonkortasuna handiagotzea, halebria,

(1)

non m eta M konstanteak diren. Datu guztientzat $m=1,1$ eta $M=2,63$ (zuzen beltza) lortu da.

Grafikaren behaketa zorrotzagoak aldiz, bi zonalde desberdinetako datuen banaketa ikusarazten du. Zuzen beltzetik gorako puntu gorriei, solubilizatutako haserako mikroegituraren ale-tamaina bereko mikroegitura egokitzen zaie, eta zuzenetik beherako puntu urdinei aldiz, tamaina handiagoko mikroegitura. Azken hauek, M -ren balio handiagorekin dohitzen direlarik, portaera okerragoa erakusten dute.

prezipitatuaren hazkundera denboran zehar atzeratzea. Abiadura minimoa gutxitu eta luzapen handiko egoera egonkorak eragiten ditu beraz egoera honek, ikus 3. Ir. b) eta c).



3. Ir.-a a) Ale-tamainaren eta ale-mugen izaeraren eragina 5R1200°C-1/2h eta material solubilizatuan

Ondorioak

18Cr9Ni3CuNbN altzairuan, creep portaeraren eta mikroegituraren arteko erlazioa konplexua da. Experimentalki ez daiteke aztertutako faktore bakoitzaren banakako kontribuzioa zenbatetsi. Ale tamaina handitzeak, espero zitekeenaren kontra, creep propietateak okertzen ditu. Bigarren faseen prezipitazioak kontrolatzen du deformazio-abiadura minimoa. Hotzeko erredukzio txikia aplikatzen denean, ale-barneko prezipitatuaren hazkundera moteltzen da deformaziorik gabeko materialarekin alderatuta, eta horrek, isurpen geldoko propietateen hobetzea dakar. Creep-ari dagokionez ale-mugen izaerak bigarren mailako eragina du aurretik aipatutakoekiko.

Erreferentziak

1. A. Yunquera, D. Jorge-Badiola, A. Iza-Mendia, Ale-mugen ingeniariak altzairu herdoilgaitz austenitiko bati aplikatuta. In: Materialen Zientzia eta Teknologia Kongresua, Arrasate, 2012.
2. M. Igarashi. Creep Properties of Heat Resistant Steels and Superalloys In Vol. 2B. Landolt – Borsntein Group VIII Advanced Materials and Technologies, 260–264, 2004
3. D. C. Dunand, B.Q. Han, A. M. Jansed, Metall. Mater. Trans. A 30: 829–838, 1999.
4. Y.S. Lee, D.W. Kim, D.Y. Lee, W.S. Ryu. Metals Mater.Inter. 7 (2): 107-114, 2001.
5. A. Yunquera Oruna. Control del procesamiento, caracterización microestructural y comportamiento en fluencia lenta de un acero inoxidable austenítico resistente a alta temperatura. Doktoradutza Tesia. Nafarroako Unibertsitatea, 2013.

PRESIOPEAN DAUDEN NAHASKETA BINARIOEN TERMODIFUSIO-KOEFIZIENTEEN NEURKETA TERMOGRABITAZIO TEKNIKA ERABILIZ

I. Lizarraga^{1,a}, D. Alonso de Mezquia^{1,b}, P. Urteaga^{1,c}, M. M. Bou-Ali^{1,d}

¹*Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko saila, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Arrasate*

^aion.lizarraga@alumni.mondragon.edu, ^bdavidalonsodomezquia@gmail.com, ^cpurteaga@mondragon.edu, ^dmbouali@mondragon.edu

Gako-hitzak: termodifusioa, teknika termograbitazionala, mikrograbitatea

Laburpena. Ikerketa honek presioaren eragipean dauden nahasketa binarioen portaeraren azterketa aurkezten du. Nahasketa hidrokarburoen garraio-propietateak presioaren eraginpean ezagutzea garrantzi handikoa da, izan ere petrolio gordinaren osagaien garraioen ezaugarriak ezagutzea funtsezkoa da petrolio-aztarnategien ustiapen eraginkorrerako.

Sarrera

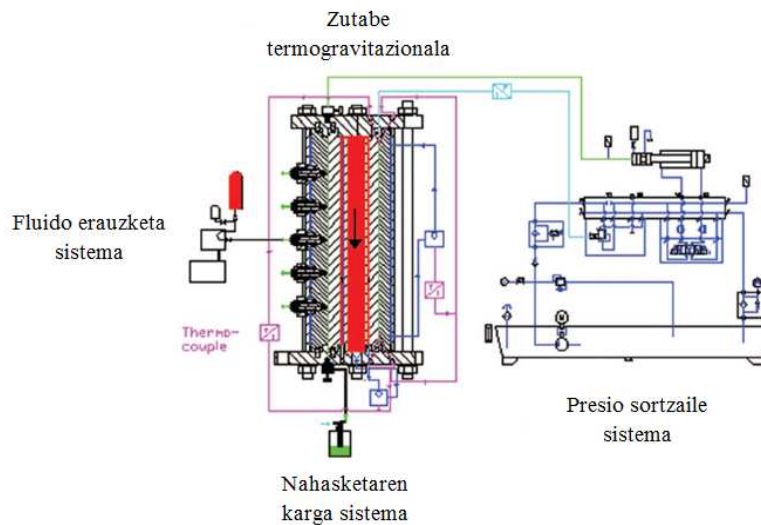
Termodifusio-koefizientea dela eta fluido ezberdinen garraio propietateak ezagutzeak garrantzi handia hartu du azkenaldian arazo ezberdin askotan sakonduz: ezegonkortasun hidrodinamikoaren analisia [1], bizidunen materiaren garraioa [2,3], edo arazo praktiko batzuetan, polimero-zatikatzea [4,5] eta esplorazio nola petrolioaren putzu ustiapenean [6]. Ikuspuntu industrialetik begiraturaz gero, petrolio-aztarnategi ustiapeneko termodifusioaren garrantzia ezagutzen eta putzuetako hidrokarburoen konposizioen banaketaren erabakian oinarritzen da [7]. Horretaz gain, oso garrantzitsua da presioaren eta tenperaturaren eragina ikertzea garraio-propietateetan, erreserbako putzuetako hasierako egoeraren deskribapena hobetzeko asmoz [8,9]. 4000 metrotako sakontasunean, fluidoak baldintza kritikoa aurkitzen dira, eta beren jarrera oso sentiberakoa da sakonera horretako egoera ezberdinen aurrean: presio altuak, tenperatura altuak eta presio gradienteak [10,11]. Garraio-propietateen datu esperimentalek, adibidez termodifusio-koefizienteak, difusio koefiziente ordinarriak edo Soret koefizienteak likido nola presioaren eraginpean likidotutako fluidoaren nahasketetan, modelo aplikazioaren bitartez petrolio-putzuen iragarpenean eta ustiapen prozesuaren optimizazioan lagunduko luke [12,13]. Halaber, eremu kritikoetan egindako lan esperimental batzuek, termodifusio faktorearen eta presioaren arteko mendekotasun nabarmena erakutsi dute [14,15]. Beste aldetik, termodifusio-koefizientearen emaitzak argitaratu dira mikrograbitatearen baldintzen azpian presio altuko egoeran [10,16]. Hala ere, emaitza hauek gutxiegiak eta laburrak gertatzen dira oraindik aplikazio industrialeranzko zenbakizko garapen teorikorako [17].

Horregatik, lan honetan, termograbitazio-efektua ematen da presio altuko nahaste likidoetako termodifusio-koefizientea zehaztuz. Jada efektu honek bere eraginkortasuna erakutsi du Benchmark de Fontainebleau-eko termograbitazio-zutabearen bitartez koefiziente hauen erabakian [18].

Zutabe termograbitazionala

Termograbitazio instalazio berriak esperimentalki egoera egonkorrean dauden osagaien bereizketa zehaztearen posibilitatea eskaintzen du, bai likido nola presio altutako likidotutako nahasketetan. Instalazio honek 1-500bar bitarteko presio mailan lan egiten du.

Presio altuko termograbitazio-zutabearen instalazioa lau modulu ezberdinez osatua dago (Irudia 1): zutabe termograbitazionala, nahasketaren karga sistema, fluido erauzketa sistema eta presio sortzaile sistema.



Irudia 1. Presio altuko zutabe termograbitazionalaren instalazioa osoa

Termograbitazio-zutabea gehien bat bi zilindro ardazkidez osatua dago. Banantzen dituen distantzia gap izena bidez identifikatzen da. Zilindro bakoitzaren tenperatura uretako bainu termostatikoaz kontrolatzen da, gap pareren arteko tenperatura-gradientea eraginez. Honelako instalazio termograbitazionala diseinatzerako orduan, oso garrantzitsua da kontutan edukitzea Furry, Jones and Onsager (FJO) baliotasun-mugen teoria [19,20]. Horrela, honako formatu-ratioa kontutan hartu da: $A = L_x/L_z = 2 \cdot 10^{-3}$ mm.

Fluidoaren lagina erauzketa bi modu ezberdinez eman daiteke: bata, presio galerarik gabe aztertuz, analisi-sistema zuzenean erauzketa-sistemarekin konektatuz; eta bestetik, presio atmosferikoan laginak aztertuz, lehenago fluidoaren presioa presio-sorgailuaren bitartez jaitsiz. Analisi-metodo hau baliozkoa da nahasketa likidoetan. Horretaz gain, entseguan beharrezkoa den denbora minimoa beste kasuan baino laburragoa den abantaila du. Azken hau da ikerketan eman den analisi-metodoa.

Erabilitako ekuazioak

FJO zientzialariek proposatutako termograbitazio-zutabearen teoriak [21], osagaien bereizketa egonkorra eta termodifusio-koefizienteen D_T arteko erlazioa ezartzen du:

$$\Delta c = \frac{504}{g} \frac{L_z}{L_x^4} c_i (1 - c_i) \frac{\nu}{\alpha} D_T. \quad (1)$$

non Δc zutabearen goiko eta beheko atalen arteko frakzio masikoaren desberdintasuna da, L_x gap-aren dimentsioa da, L_z zutabearen luzera totala da, g azelerazio grabitazionala da, c_i erreferentzi-osagaiaren frakzio masikoa da, α espansio termikoaren koefizientea da eta ν biskositate zinematikoa.

Termograbitazio-zutabearen, dentsitatearen aldaketa zutabearen altueran zehar neurtzen da $\partial\rho/\partial z$. Egoera egonkorrean banantze masikoa Δc hurrengo ekuazioaren bitartez zehazten da [23,24]:

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta \cdot \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (2)$$

non β eta ρ , espansio masikoaren koefizientea eta ikertzen ari den nahasketaren dentsitateak dira hurrenez hurren.

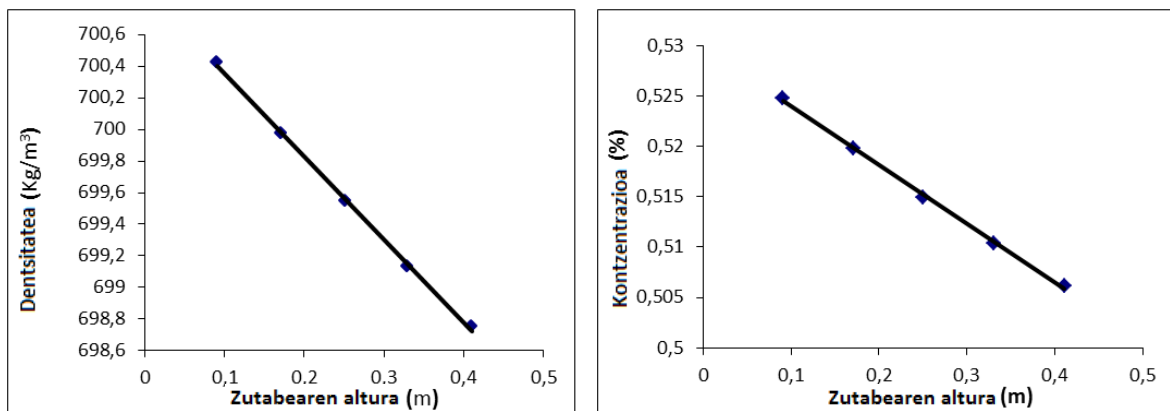
Nahasketak zutabe barruan egoera egonkorrera ailegatzeko beharrezkoa duen denbora minimoa hurrengo ekuazioa bitartez laburtzen da (t_r) [22]:

$$t_r = \frac{9(L_z \nu)^2 D}{(g \pi \alpha \Delta T L_x^3)^2} \quad (3)$$

non D difusio molekularren koefizientea den eta ΔT berriz ezartzen zaion tenperatura-gradiente. Presioaren eragina erlaxazio denboraren gain (t_r) gehien bat biskositatea bidez adierazten da, izan ere presioaren influentzia handiena duen propietatea da.

Emaitza esperimentalak

Termodifusio-koefizientea zehazteko asmoz (1. Ek.), aurrez parametro desberdinak zehaztu behar dira, hala nola zutabearen altueran zeharreko dentsitatearen aldaketa ($\partial \rho / \partial z$), espantsio termikoaren koefizientea, espantsio masikoaren koefizientea eta biskositate dinamikoa; propietate guzti hauek presioaren eraginpean. Honako lan honetan, presioaren eraginpean nC_6-nC_{12} nahasketar en termodifusio-koefizienteen emaitzak erakusten dira, nahasketan %50 frakzio masikoa duelarik. Eragin diren presio-mailak 1bar eta 150bar bitartekoak direlarik. Irudia 2 termograbitazio-zutabearen altueraren arabeko dentsitatearen bariazioa irudikatzen du nC_6-nC_{12} nahasketarako batez besteko $25^\circ C$ -ko tenperaturarekin 150bar-etara. Irudia 2 ikusi daitekeen moduan, kontzentrazio bariazioaren profila erabat lineala da, zutabeko beheko partean osagai trinkoena (nC_{12}) delarik eta goiko partean arinena (nC_6).



Irudia 2. Altueraren arabeko dentsitatearen bariazioa eta kontzentrazioaren bariazioa

Ondorioak

nC_6-nC_{12} nahaste bitarraren termodifusio-aren koefizienteak presio desberdinetan zehaztu dira. Lortutako emaitzek, termodifusio-koefiziente-aren eta lan-egoera desberdinetan emandako presioaren arteko mendekotasun lineala frogatzen dute

Erreferentziak

1. J. K. Platten and J. C. Legros, Convection in Liquids (Springer-Verlag, Berlin, 198).
2. F. J. Bonner and L. O. Sundelöf, Z. Naturforsch. 39, 656 (1984).
3. D. Braun and A. Libchaber, Phys. Biol. 1, 1 (2004).
4. O. Ecenarro, J. A. Madariaga, J. Navarro, C. Santamaría, J. A. Carrión, and J. M. Savirón, Macromolecules 27, 4968 (1994).
5. R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmmer-Strathmann, J. Chem. Phys. 121, 3874 (2004).
6. A. Firoozabadi, Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs (McGraw- Hill, 1999).

7. F. Montel, *Entropie* 184/185, 86 (1994).
8. K. Ghorayeb, A. Firoozabadi, and T. Anraku, *SPE J.* 8, 114 (2003).
9. F. Montel, J. Bickert, A. Lagisquet, and G. Galliéro, *J. Pet. Sci. Eng.* 58, 391 (2007).
10. M. Touzet, G. Galliéro, V. Lazzeri, M. Saghir, F. Montel, and J. Legros, *C. R. Mec.* 339, 318 (2011).
11. K. Ghorayeb and A. Firoozabadi, *AIChE J.* 46, 883 (2000).
12. F. Montel, *Entropie* 214, 7 (1998).
13. B. Wilbois, G. Galliero, J. P. Caltagirone, and F. Montel, *Philos. Mag.* 83, 17 (2003).
14. W. M Rutherford and J. G. Roof, *J. Phys. Chem.* 63, 1506 (1959).
15. S. Srinivasan and M. Z. Saghir, *J. Chem. Phys.* 131, 124508 (2009).
16. S. Van Vaerenbergh, S. Srinivasan, and M. Saghir, *J. Chem. Phys.* 131, 114505 (2009).
17. S. Van Vaerenbergh, A. Shaphiro, G. Galliero, F. Montel, J. Legros, J. P. Caltagirone, J. Daridod, and Z. Shagir, *Eur. Space Agency, [Spec. Publ.] ESA SP 1290*, 202 (2005).
18. J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko, *Philos. Mag.* 83, 1965 (2003).
19. J. J. Valencia, M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures* (Springer, Berlin, 2002).
20. J. A. Madariaga, C. Santamaría, H. Barrutia, M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, and J. J. Valencia, *C. R. Mec.* 339, 292 (2011).
21. W. H. Furry, R. C. Jones, and L. Onsanger, *Phys. Rev.* 55, 1083 (1939).
22. M. M. Bou- Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. Santamaría, and J. Valencia, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 3321 (1998).

BERUN-AZIDO BATERIEN ELEKTROLITOAREN EZAUGARRITZEA

L. Oca^{1,a}, J. M. Campillo-Robles^{1,b}, M. M. Bou-Ali^{1,c}, B. Ballesteros^{2,d}

¹*Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Saila, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, 20500 Arrasate, Basque Country.*

²*Energy Revival S. L., 20570 Bergara.*

^a*laura.oca@alumni.mondragon.edu, ^bjmcampillo@mondragon.edu, ^cmbouali@mondragon.edu, ^dbballesteros@rebattery.eu*

Gako-hitzak: Berun-azido bateria, elektrolitoa, azido sulfurikoa, ezaugarri termofisikoak.

Laburpena. Berun-azido baterien elektrolitoaren hainbat ezaugarri termofisiko neurtu dugu sistematikoki (dentsitatea, biskositate dinamikoa, espantsio masikoaren koefizientea eta espantsio termikoaren koefizientea). Elektrolitoa zortzi tenperaturatan ezaugarritu dugu 0 °C-tik 60 °C-rako tartean. Aztertutako laginetan azido sulfurikoaren masa-portzentajeko kontzentrazioa % 10-40 tartean egon da. Lan honen bidez bibliografiako orain arteko neurketak egiaztatu eta osatu ditugu.

Sarrera

Gaur egun produktu teknologiko berriek oso urte gutxi irauten dute merkatuan. Denbora laburrean, produktu berebean berrikuntza esanguratsuak gertatu ohi dira, produktu berri bilakatuz, edo aurrekoa ordezkatzeko duten produktu garatuagoen bidez. Hori dela eta, mende bat baino gehiago aldaketa esanguratsurik gabe irauten duen produktu gutxi dago. Berun-azidoko bateria holako produktu bat da. 1859an, Gaston Planté (1834-1889), fisikari frantsesak, lehenengo bateria kargagarria garatu zuen, berun-azido bateria¹. Nahiz eta merkatuan beste bateria teknologia berriak agertu diren (ioi-litio eta nikel-metal hidruro bateriak) berun-azidoko bateria oraindik ere aplikazio askotan erabiltzen da²: autoen abiatze-sistemetan, telekomunikazioetan, trakzioan, UPSetan, ibilgailu elektrikoetan, eta abar. Izan ere, berun-azidoko teknologia oso fidagarria, merkea eta eraikitzeko erreza da, eta gainera, oso eraginkorra da haren birziklatze-prozesua³.

Berun-azido bateriaren elektrolitoa uraren eta azido sulfurikoaren nahaste bat da. Bateriaren karga- eta deskarga-prozesuetan elektrolitoaren dentsitatea aldatuz doa. Adibidez, 25 °C-etan, bateriaren deskarga-egoerako 1,10 g/cm³-ko dentsitate karga-egoerako 1,28 g/cm³-ra aldatzen da. Efektu honi esker bateriaren karga-egoera zehaztu daiteke dentsitatea neurtuz. Beste aldetik, elektrolitoaren kontzentrazioak bateriaren errendimenduan eragiten du².

Bateria ziklatzean, difusio termograbitazionalaren ondoriozko dentsitate-gradiente bertikala ageri da elektrolitoan⁴. Honi estratifikazioa deritzo, eta oso kaltegarria da, korrante-banaketa ez uniforme eragiten duelako. Oso garrantzitsua da elektrolitoaren estratifikazioa partzialki edo erabat desagerraraztea, bateriaren bizitza erabilgarria luzatzeko eta errendimendua handitzeko. Hori lortzearen, beharrezkoa da elektrolitoa era egokian ezaugarritzea, gero ikerketa esperimentalak eta teorikoa (CFD) gauzatu ahal izateko⁵.

Laginen prestaketa eta prozedura esperimentalak

Merck markako azido sulfurikoa (% 95-97ko purutasuna) eta ur birdestilatua erabili ditugu elektrolitoaren nahasteak prestatzeko. Osagaiak pisatzeko $\pm 0,0001$ g-ko zehaztasuneko balantza erabili dugu. Lan honetan, baterien erabilera arrunteko azido sulfurikoaren kontzentrazio-tartea aztertu dugu, hau da, masa-portzentajeko kontzentrazioaren % 10-40ko tartea. Laginen kontzentrazioen artean % 2ko masa-portzentajeko diferentzia hartu dugu (16 lagin). Neurtu aurretik, lagin guztiak ondo astindu ditugu, nahastearen homogeneotasuna bermatzeko. Bestalde, laginak

temperatura kontrolatzen duen ultrasoinuen bainuan egon dira girotzeko eta karakterizazio-prozesuan burbuilak ekiditeko.

Nahasteen dentsitatea bibratzen duen U formako kuartzoko tutudun dentsimetro baten bidez neurtu dugu, Anton Paar DMA 5000 hain zuzen ere (ikus 1. Irudia, ezkerra). Dentsimetro honek dentsitatea $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ -ko zehaztasunarekin neurtzen du, eta temperatura $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ -koarekin. Temperaturaren kontrol zorrotz hau Peltier efektuaren bidez egiten da. Laginen dentsitatea hiru aldiz neurtu dugu temperatura bakoitzeko; eta ondoren, balio horien batz bestekoa kalkulatu dugu. Lagin bakoitza $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -tik $60 \text{ }^\circ\text{C}$ -raino berotu dugu, neurketen arteko temperatura-diferentzia $10 \text{ }^\circ\text{C}$ -koa izanik. Gainera, nahasteak $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko temperaturan ere neurtu ditugu, baterien munduan temperatura hau erreferentzia-temperaturatzat jotzen baita.

Biskositate dinamikoa bola erorketako Haake markako biskosimetroaren bitartez neurtu dugu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan (ikus 1. Irudia, eskuina). Neurgailu honek $\pm 1 \%$ errore balioztatua dauka. Biskositatearen neurketan temperatura konstante mantentzeko ur-bainu batez baliatu gara, eta horren temperatura kontrolatzeko $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko zehaztasuna duen termoparea erabili dugu. Nahaste bakoitzean bolaren erorketa-denbora gutxienez zortzi aldiz neurtu dugu, eta ondoren biskositatearen batz besteko balioa kalkulatu dugu. Neurketa hauek egiteko 50 cm^3 -ko laginak erabili ditugu, eta dentsimetroarako, aldiz, 3 cm^3 -koak.



1. Irudia. Anton Paar DMA 5000 dentsimetroa (ezkerrean) eta Haake biskosimetroa (eskuinean).

Beste aldetik, neurketetako datuetatik abiatuta, elektrolitoaren beste bi ezaugarri garrantzitsuak zehaztu ditugu. Lehendabizi, nahastearen espansio termikoaren koefizientea, α , kalkulatu dugu presio atmosferiko konstantean:

$$\alpha(T) = - \left[\frac{1}{\rho(T)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \right]_{P,c}, \quad (1)$$

non T eta ρ temperatura eta dentsitatea diren, hurrenez hurren, eta c nahastearen kontzentrazioa. Espansio termikoaren koefizientea analizatutako kontzentrazio- eta temperatura-tarte osoan kalkulatu dugu (% 10-40 wt eta 0 - $60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ondoren, espansio masikoaren koefizientea, β , ere kalkulatu dugu presio atmosferiko konstantean:

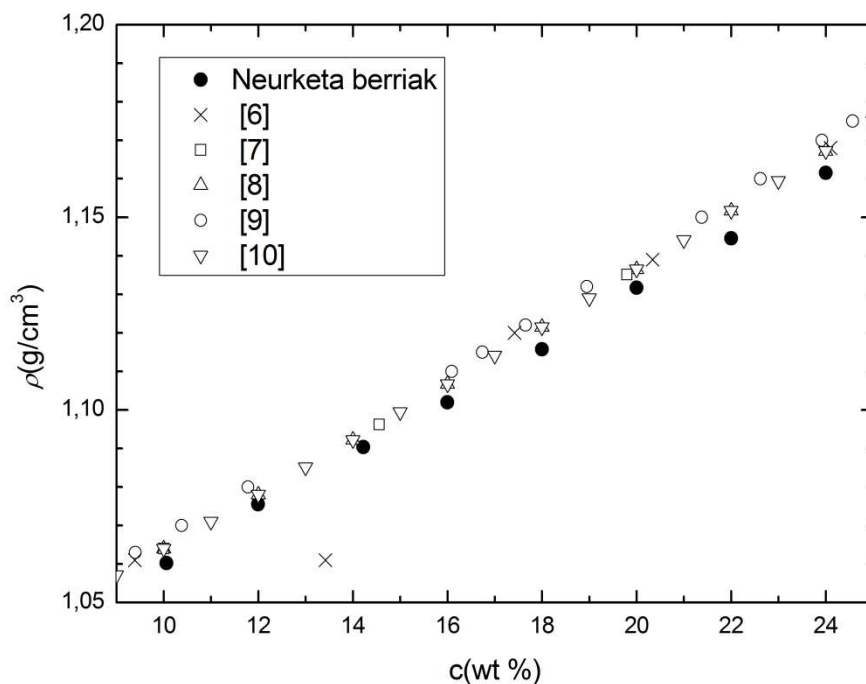
$$\beta(c) = \left[\frac{1}{\rho(c)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right) \right]_{P,T}. \quad (2)$$

Koefiziente hau ere aztertutako kontzentrazio- eta temperatura-tarte osoan kalkulatu dugu.

Neurketen analisia

Lehenik eta behin, dentsitatearen temperaturarekiko eta kontzentrazioarekiko jokaera aztertu dugu. Nahastearen lagin batean ($c = ktea$), dentsitateak gutxi gorabeherako murrizketa lineala erakusten du tenperatura igotzean. Hau aztertutako tenperatura-tarte osoan eta kontzentrazio guztietan gertatzen da.

Adibide modura, 2. Irudian 25 °C-tan neurtutako elektrolitoaren dentsitatea irudikatu dugu % 10-24 kontzentrazio-tartean. 2. Irudian ikus daitekeenez, tenperatura konstantean, elektrolitoaren dentsitatea kontzentrazioarekin linealki handitzen da. Elektrolitoaren jokaera hau aztertutako tenperatura guztietan azaltzen da.



2. Irudia. Elektrolitoaren dentsitatearen hainbat neurketa kontzentrazioaren funtzioan (25 °C).

Neurtutako dentsitateak bibliografiako balioekin alderatu ditugu (ikus 1. Taula) Lan honetan, dentsitatea 6 zifrako zehaztasunarekin neurtu dugu, orain arteko zehaztasun handiena. Adibidez, orain arteko neurketetan 4 zifrako zehaztasuna eman da gehienez^{8,10}. Orokorrean neurketa berriak eta beste ikertzaileenak bat datoz (ikus 2. Irudia). Hori bai, lortutako balio berriak aurrekoak baino apur bat txikiagoak dira, haien arteko diferentzia gehienez % 1 izanik. Hori dentsitatea zehazteko erabili dugun Peltier tenperatura-kontrol zehatzagatik izan daitekeela uste dugu.

1. Taula. Elektrolitoaren dentsitate-neurketak bibliografian.

Erref.	Temperaturak (°C)	Kontzentrazioak (% wt)
[6]	0, 25, 50, 75	0 – 99,60 (20 lagin)
[7]	0, 10, 20, 25, 30, 40 ,50	3,929 – 85,93 (19 lagin)
[8]	0, 25, 50	0 – 60 ($\Delta c = \% 2$)
[9]	25	10 – 40 ($\Delta c = \% 2$)
[10]	0, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100	1 – 100 ($\Delta c = \% 1$)

Beste aldetik, ura-azido sulfuriko nahasteen biskositate dinamikoa 25 °C-tan neurtu dugu. Lortutako balioek biskositatea kontzentrazioarekin esponentzialki handitzen dela erakusten dute. Bestalde, neurketa berri hauek bibliografiaren orain arteko datuekin bat datoz^{6,11,12}.

1. Ekuazioaren bidez, berun-azido baterien elektrolitoaren espantsio termikoaren koefizientea kalkulatu dugu. Lortutako emaitzen arabera, lagin batean koefiziente hau txikitzen da tenperatura handitzean. Gainera, laginaren kontzentrazioaren arabera ere aldatzen dela frogatu dugu.

Azkenik, 2. Ekuazioa erabilia espantsio masikoaren koefizientea ere kalkulatu dugu. Frogatu dugunez, tenperatura jakin batean dentsitateak erlazio lineala erakusten du kontzentrazioarekin. Hortaz, espantsio masikoaren koefizientea txikitzen da kontzentrazioa handitzean. Bestalde, koefizientea tenperaturarekin aldatzen dela ikusi dugu.

Ondorioak

Dentsitatearen eta biskositatearen neurketa berri hauek bibliografian orain arte argitaratutako balioak egiaztatzen dituzte. Gainera, beste ikertzaileen datuak osatzen dituzte zehaztasun handiagoz. Bestalde, neurketa berri hauek erabiliz elektrolitoaren espantsio termikoaren koefizientea eta espantsio masikoaren koefizientea kalkulatu ditugu. Neurketa hauek guztiak garrantzitsuak izango dira gelaxka elektrolitikoan gertatzen diren efektu termograbitazionalak sakonki aztertzeko.

Eskerrak

Eskerrak eman nahi dizkiogu Eusko Jaurlaritzaren Industria, Berrikuntza, Merkataritza eta Turismo Sailari lan hau burutzeko eskainitako laguntzagatik (BATAPLO, IG-2013/0001380 - GAITEK 2013).

Erreferentziak

1. G. Plante, C. R. Acad. Sci. Paris 50, 1860. p.640-642.
2. D. Pavlov, Lead-Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product, Elsevier, Amsterdam, 2011.
3. C. X. Zu, H. Li, Energy Environ. Sci. 4, 2011. p. 2614-2624.
4. E. Ebner, A. Börger, M. Gelbke, E. Zena, M. Wieger, Electrochimica Acta 90, 2013. p.219-225.
5. M. M. Bou-Ali and J. K. Platten (editors), Thermodiffusion: basics and applications, Proceedings of the 7th International Meeting on Thermodiffusion, MUko zerbitzu editoriala, 2006.
6. F. H. Rhodes and C. B. Barbour, Ind. Eng. Chem. 15, 1923. p.850-852.
7. R. Haase, P. F. Sauermann and K. H. Dücker, Z. Phys. Chem. 48, 1966. p.206-212.
8. H. Bode, Lead-Acid Batteries, J. Wiley & Sons, New York, 1977.
9. J. Liu and G. Li, Japanese Journal of Applied Physics 51: 026601, 2012.
10. D. W. Green, R. H. Perry, editors. Perry's Chemical Engineers' Handbook, eighth edition, McGraw Hill, 2008.
11. G. G. Aseyev, Electrolytes, Transport Phenomena: Methods for Calculation of Multicomponent Solutions and Experimental Data on Viscosities and Diffusion Coefficients, Begell House, 1998.
12. G. W. Vinal and D. N. Craig, J. Res. Natl. Bur. Standards 13, 1934. p.689.

DIAMANTAKETAK ARTEZKETA-HARRIAN SORTUTAKO KALTEA AZPIGAINAZALEAN

J-L. Osa^{1a}, J.A. Sanchez^{1b}, N. Ortega^{1c}, I. Pombo^{1d}, M.M. Antxustegi^{2e}, C. Peña^{2f}

¹Ingeniaritza Mekanikoa Saila

²Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila

¹²Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Eibarko Industri Ingeniaritza Teknikoko U.E., Otaola 29, 20600 Eibar.

^aj.osa@ehu.es, ^bjoseantonio.sanchez@ehu.es, ^cnaiara.ortega@ehu.es, ^dinigo.pombo@ehu.es, ^emirari.antxustegi@ehu.es, ^fcristina.pr@ehu.es

Gako-hitzak: artezketa, topografia, mikropitzadura

Laburpena. Diamantaketa da artezketa harriaren gainazala prestatzean, geometria emateaz gain, sorbatz berriak sortu eta kalte mekanikoa sortzen du. Diamantaketa-mekanismo nagusia apurtze hauskorra da. Lan honen helburua sortutako topografia karakterizatzea eta eragindako mikropitzadurak antzematea da.

Sarrera

Artezketa, elementu mekanikoen gainazal-akabera finak eta perdoi estuak ahalbidetzen duen ekoizpen-prozesua da. Erreminta harria da, silika-beiraz itsatsitako aluminazko ale urratzailez osatutako konglomeratu porotsua. Ale urratzaileek piezaren gainazala urratzen dute zehaztugabeko geometria duten sorbatzekin txirbila harrotuz. Harriaren gainazala diamante batekin torneatuz prestatzen da. Diamanteak harriaren gainazaleko aleak kolpatzean, apurtze hauskor bidez materiala harrotzen da urratzailea eta aglomeratzailea puskatuz. Gainazaleko ale urratzaileek sorbatz berriak dituzte eta harriak ebaketa propietateak berreskuratzen ditu. Urratzaile-aglomeratzaile hausturaren proportzioa talken oldarkortasunaren baitan dago, gainazala irekiagoa (hutsune gehiago) edo itxiagoa sortuz. Gainazalaren topografia artezketa prozesuaren sarrera parametro garrantzitsuenetakoa da. Lan honetan gainazaleko ale-dentsitatea zenbatzeko metodo berri bat aurkeztuko da.

Bestalde talkek urratzailean eta beira-aglomeratzailean mikropitzadurak sortzen dituzte. Azpigainazaleko kalte mekanikoak (*sub-surface damage*, SSD) gainazaleko geruzaren zurruntasuna murrizten du, harria eta piezaren arteko kontaktu baldintzak eta harriaren lan-portaera aldatuz. Lan honen helburua SSD-a diamantaketa-baldintzen arabera sortutako mikropitzadurak antzematea da.

Lan hau honela egituratua dago: lehendabizi diamantaketa-mekanismoak aurkeztuko dira, ondoren diamantaketak sortutako harriaren topografia eta, azkenik, diamantaketan sortutako mikropitzadurak antzemango dira.

Diamantaketa eta diamantaketa-mekanismoak

Azterketa-harria jardunean higituz doa. Diamantaketak harriaren profilaren geometria eta aleen ebakitzeko ahalmena berreskuratzen ditu. Diamantaketa bi aldaera daude: finkoa eta birakaria. Ikuspuntu akademikotik, diamantaketa finkoa interesgarriagoa da, bere sinpletasunak faktoreen eragina errazago bereiztea ahalbidetzen baitu. Diamantaketaren zinematika tornu batenaren antza dauka. a_d [μm] diamantaketa sakonera eta f_d [mm/bira] diamantaketa-aitzinapena dira aldagai nagusiak. U_d teilakapen-ratioak diamantearen zabalera eta aitzinapenaren arteko erlazioa definitzen du. Teilakapen-ratio txikiek ($U_d < 2\div 3$) harri gainazal irekia lortzen dute (urratzaile gehiago askatzen da aglomeratzailea hautsiaz); balio altuek berriz ($U_d > 7\div 10$) gainazal itxiak (urratzailea

apurtzen dute gainazala berdinduz). Diamantaketa lortutako ale aktibo dentsitatearen jatorri zuzena da, eta artezketa-prozesuaren portaera guztiz baldintzatzen du.

Literaturan diamantaketa-mekanismoak eta honen emaitzak deskribatzean adostasuna da nagusi¹. Bi etapetan ematen da: ale urratzaileak apurtuz doaz, eta neurri kritiko bat lortzean aglomeratzaitetik askatzen dira. Bestalde, nahiz eta harriaren gainazalak zorizko topografia duela iruditu, diamantea eta harriaren arteko mugimendu erlatiboak harriaren gainazalean begi-bistaz nabaritzen ez den helizea sortzen du². Patroi hori azterketan piezaren gainazalera pasatzen da, zimurtasuna neurtzean f_d diamantaketa-aitzinapena atzeman daitekeelarik. Hortaz, diamantaketa haustura handi eta mailaketa (*levelling*) efektuen konbinaketa da, maila makro- eta mikroskopikoan gertaerak azaltzen dituenak.

Malkin-ek³ diamantaketan jasotako partikula urratzaileen neurri banaketa aztertu zuen. Diamantaketan jasotako partikulen ia pisu osoa, diamantaketa-sakonera baino neurri handiagoa duten partikulek osatzen dutela ohartu zen. Horrek diamanteak ale urratzaileak apurtzen dituela adierazten du, partikula handiak sortuz, edo aglomeratzaitetik askatzen dituela. Nahiz eta ondorio honek Palishen helizearekino kontraesankorra izan, biak ongi uztartzen dira. Pande-k⁴ Malkinen bidea jarraituz, diamantaketak harriaren iraupenean zuen eragina aztertu zuen. Sakonera handitzean eta aitzinapena mantsotzean diamantaketa arteko denbora txikitzen da. Pande-k diamantaketa bortitzak harriaren gainazaleko geruzan pitzadura gehiago eta sakonagoak eragiten dituela arrazoituz justifikatzen du.

Diamantaketa diamanteak ale urratzaileak kolpatuz harrotzen ditu. Ale urratzaileak (Al_2O_3) eta aglomeratzailea (beira) material hauskorak dira. Material hauskorrek metalekin alderatuz konpresio tentsio handiak jasan ditzakete. Konpresio-erresistentzia nabarmenki handitzen da karga dinamikoen pean. Erresistentzia handitze hori presio konfinatze eta deformazio-abiaduraren ondorioz da⁵. Baina konpresio-tentsio handiegiek barne-kalteak sortzen dituzte. Hugoniot-en elastikotasun limiteak (HEL) portaera elastikoaren eta inelastikoaren arteko muga definitzen du. Behin HEL-a gainditzean, inpaktu-uhinen energiak mikropitzadurak sortu eta zabaltzen ditu. Horiek elkartzean materiala birrintzera iris daiteke hauts bihurtuz. Ale neurriak eta lotura intergranularrek eragin garrantzitsua dute portaeran. Mikropitzaduren hazkuntzak eta elkarketak Young eta ebakidura elastikotasun moduluak E , G eta Poisson-en ratioa n degradatzen dute.

Diamantaketak harriaren gainazaleko ale urratzaileak kolpatzen ditu harriari forma eman eta aleak zorrozteko. Prozesuan gainazaleko geruzan SSD-a sortzen du, mikropitzadurek geruza honen propietate mekanikoak murriztu eta harriaren portaera artezketan baldintzatuz.

Gainazaleko topografia

Harriaren topografia, diamantearen eta geruza urratzailearen arteko interakzioaren ondorioa da. Diamantaketan kolpatutako ale kopuruak, intentsitateak eta sakonerak emaitza definituko du. Topografia artezketaren sarrera-aldagai garrantzitsuenetakoa da. Harriaren oinarritzko geometriak makrotopografia osatzen du, eta mekanizatutako gainazalean sortutako profilarren zehaztasunean eragiten du. Mikrotopografiak eragina dauka piezaren gainazal-akaberan, xahututako energian eta higadura portaeran.

Lan honetan diamantaketa-baldintzek topografian duten eragina aztertu nahi da. Topografia parametro nagusia gainazaleko ale-dentsitatea da⁶. Egindako froga esperimentalen datuak 1. Taulan bilduta daude. Muturreko bi kasu aztertu dira: diamantaketa fina F eta arbastutakoa C . Bakoitzetik $15 \times 12 \times 50$ mm neurriko lau lagin prestatu dira hartu dira harria moztuz eta GER 50/60 artezketa-makinan ordezkoko harri batean prestatu dira.

Laginetan ale-dentsitatea bi eratarik neurtu da: ohiko 3Dko eskaner optikoarekin (Leica Map DCM 3D) eta guk garatu dugun *taperprint* metodoaren aldaerarekin. Bata bestea balioztatze erabili ditugu, eta bietan kamera-mikroskopioren laguntza erabili da kontaktan aleak identifikatzeko.

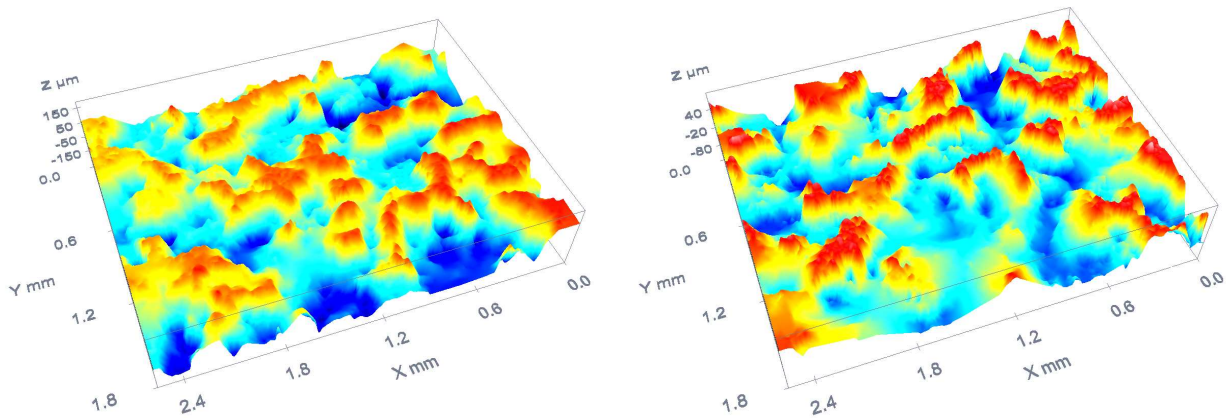
1. Taula. Froga esperimentaletan erabilitako materiala eta diamantaketa-parametroak

Harria	60K7V489	Diamantaketa-baldintzak	a_d [μm]	f_d [mm/min]
Diamantea	CVD $\varnothing 0,8 \times 3$	F	5	100
		C	30	550

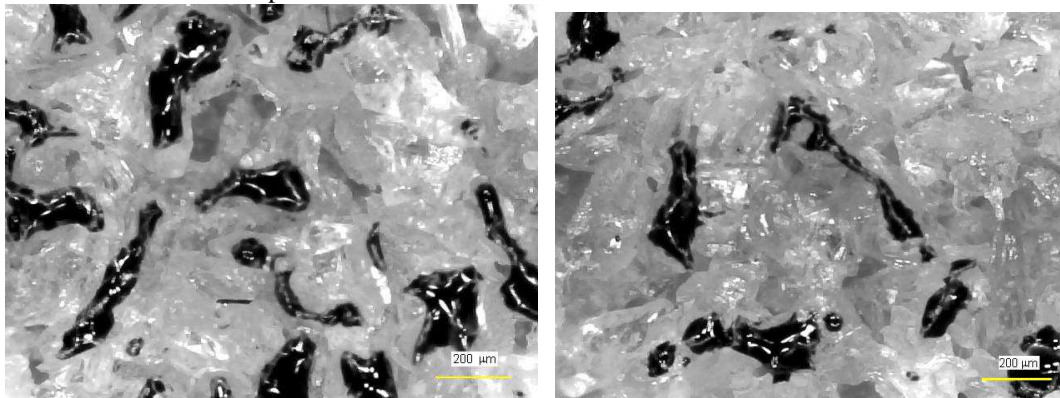
1. Irudiak 3D eskanerrak eskainitako neurketen bi adibide erakusten ditu F eta C diamantaketa-baldintzekin. Eskanerrak hainbat altueretan harriaren gainazala ekortuz zati txiki bateko topografia eraikitzen du 2,5x1,8 mm-ko azalera. Kolore gorriak tontorra adierazten du, urdinak berriz zuloa. Ale batek hainbat ebaketa-sorbatz izan ditzake. Beraz, nahiz eta tontorrak ongi berezitu, ez da nahikoa ale dentsitatea definitzeko. Aleak bereizteko eskanerrak ekortu berri duen azalaren argazkia erabili da.

2. Irudiak lagin berdinak azalera tindatu ondoren, mikroskopia optikoan lortutako argazkiak dira. Horretarako, aurrez gainazal bat pintura plastikoz margotu da. 30-40 mm arteko pintura-lodiera aplikatu dela ziurtatu da orrazi erako galga batekin. Ondoren, indarrrik aplikatu gabe, lagina gainazalaren gainean ipini da, pinturarekin kontaktua soilik tontorretan ematen delarik. Argazkietan aleak garbi bereizten direnez, ale-zenbaketa erraza da.

2. Taulak bi metodoekin lortutako ale dentsitateak aurkezten ditu. Lagin bakoitzean gutxienez sei neurketa egin dira bi frogetan (24 neurketa kasuko) eta taulako emaitzak batuz besteko balioak dira. Aldakortasun handia egon da bi kasuetan, bariantza 0,8 ale/mm delarik. Bietan oso antzeko emaitzak lortu dira. Baina azpimarratu beharra dago 3D eskanerrarekin ale-kontakteta nekezagoa



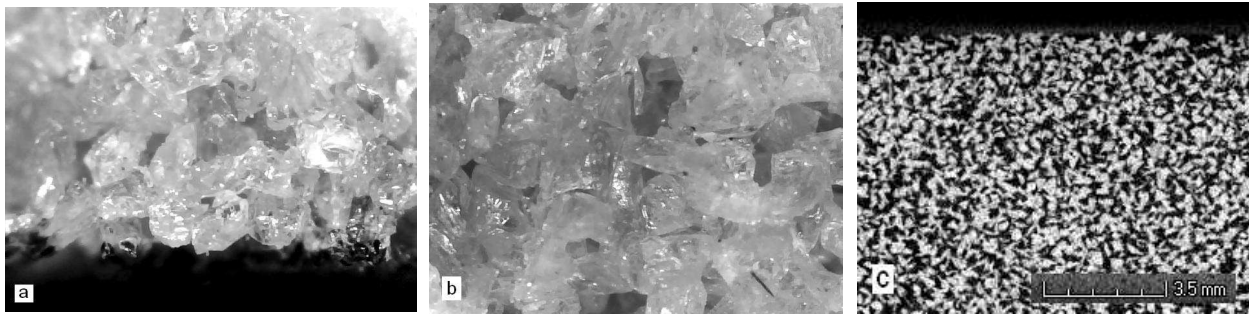
1. Irudia. 3D eskaner optikoarekin lortutako neurketak: eskuinean F kasua eta ezkerrean C kasua



2. Irudia. Laginen gainazalak tindatu ondoren mikroskopia optikoarekin egindako argazkiak: eskuinean F kasua eta ezkerrean C kasua

2. Taula. Ale-dentsitatearen zenbaketaren emaitzak bi frogetan

	3D eskanerra		Tindaketa	
	Ale-dentsitatea	Bariantza	Ale-dentsitatea	Bariantza
F	6,1 ale/mm ²	0,89	6,3 ale/mm ²	0,76
C	3,7 ale/mm ²	0,81	3,8 ale/mm ²	0,79



4. Irudia (a) eta (b) mikroskopioz lortutako irudiak gainazalitik gertu eta barnean hurrenez hurren; (c) mikrotomografia

dela tindaketarekin baino. Guk garatutako tindaketa metodoa sinplea eta fidagarria dela ondorioztatzen da.

SSD-a edo mikropitzadurak antzematea

Lan honen helburuetan dago baitaere diamantaketak sortutako mikropitzadurak antzematea. Harria material konposatu porotsua izateak mikropitzaduren behaketa zailtzen du. Bi teknikekin saiatu gara. Lehenengoan, lagin diamantatuak hiru puntuko makurdura bankuan apurtu eta zeharkako ebakidura mikroskopio optikoan zuzenean aztertu da. Trakzio bidezko hausturak barne pitzadurarik sortzen ez dituela eta pitzadura nagusietatik apurtzen dela suposatzen da. Irudietan (4a Ir.) plano zeharrargitsuak ikusi dira diamantatutako gainazalaren parean, bertan barne pitzadurak daudelako. Barnean berriz, plano zeharrargi horiek ez dira agertzen, haustura-plano islatzaileak nagusitzen direlarik (4b Ir.). Hala ere pitzadura zeharrargitsuak hartutako irudietan baino behaketa egitean hobeto nabarmentzen dira.

Lagin diamantatuei mikrotomografia ere aplikatu zaie. Lortutako irudien (4c Ir.) bereizmena eskasegia da mikropitzadurak atzeman ahal izateko ($1 \mu\text{m} \approx 1 \text{ pixel}$). Baina porositatea aztertzeke metodo ona dela erakutsi du, saiakuntza ez-suntsitzailea da gainera.

Ekortze mikroskopio elektronikoaren (SEM) emaitzak kongresuan aurkezteko ez dira garaiz jaso. Bere bereizmen ahalmenagatik mikropitzadurak argi eta garbi antzematea espero da.

Ondorioak

Diamantaketak sortutako topografia eta SSD-a antzematea du helburu lan honek. Topografia aldetik, ale-dentsitatea definitzeko era berria arrakastaz garatu eta balioztatu da. Baliabide optikoak eta tomografiaren bidez mikropitzadurak antzematen berriz emaitzak ez dira aski onak izan. Lan honetako emaitzak harria-pieza kontaktua zenbakizko ereduaren garapenean barne dago.

Erreferentziak

1. Shaw M.C., Principles of abrasive processing, 1996
2. Marinescu I.D., Rowe W.B., Dimitrov B., Inasaki I., Tribology of abrasive processes, William Andrew Publishing, 2004
3. Malkin S., Guo C., Grinding technology (2nd ed.), Industrial Press, 2008
4. Pande S.J., Lal G.K., Int. J. Mach. Tool. Des. Res., Vol. 19, pp. 171-179, 1979
5. Rajendran A.M., Kroupa J.L., Impact damage model for ceramic materials, J. App. Physics 66, 3560, 1989
6. Verkerk J., Final report concerning CIRP Cooperative work on the characterization of grinding wheel topography, Annals of the CIRP Vol. 26, 2, 1977

APLIKAZIOAK

PVCAREN MAMUAK UXATU NAHIAN: SINTESI KIMIKOAREN BIDEAK

I. Calafel, A.Santamaria

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.

Itxaso.calafel@ehu.es

Gako-hitzak: PVC, bloke-kopolimero, autoplastifikazio

Laburpena. PVC edo binilo polikloruroa binilo kloruro ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) monomeroa polimerizatuz lortzen den polimero termoplastiko bat da. Erraz injekta edo konprimi daiteke molde batean, hala nola estructuretu, perfil jakin baten forma har dezan. Hori dela eta, dituen aplikazioak desberdinak bezain ugariak dira, automobilgintzan, eraikuntzan, medikuntzan eta beste zenbait alorretan. Hala ere, PVCak nahiz eta erabilera anitz izan, oso eztabaidatua izan da azken urteotan. Gehigarri kutsatzaileen (ftalato) migrazio-gaitasunari dagokion gai kritikatuena izan da. Gehigarri hauek beharrezkoak dira PVC hutsaren beira trantsizioko tenperatura jaisteko eta honekin batera degradazioa edikiditeko. Lan honetan PVCaren autoplastifikazioaren alternatiba plazaratzen dugu. Horretarako, PVCaren kopolimerizazioa poli-n-butil akrilatoarekin (PBA) proposatzen dugu, irtenbide bezala. Izan ere, PBAREN beira-trantsizioko tenperatura oso apala da, $T_g = -40\text{ }^\circ\text{C}$, eta kopolimerizazioaren bidez, asko jaitsiko da T_g -a, PVCarekin alderatuta. PVC-PBA-PVC kopolimero triblokeak lortzeko, "Living Radical Polymerization" edo Polimerizazio Erradikalario Bizia erabili dugu. Egindako azterketa erreologikoei frogatzen dutenez, polimerizazio-bide honen bitartez lortzen diren kopolimeroak PVC/DOP (ftalato) plastifikatuak baino hobeto isurtzen dira (estrusioari eta injekzioari begira), baita $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ bezain tenperatura apaletan ere.

Sarrera

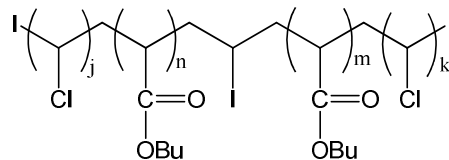
PVC edo binilo polikloruroa plastikorik erabilienetako bat da mundu mailan. PVCa kolore gabeko eta usain gozoko gas baten, binilo kloruroaren polimerizazioz lortzen da. PVCa arina, kimikoki establea eta guztiz kaltegabea da. Suarekiko erresistentea, isolatzaile termikoa, akustikoa, elektrikoa eta iragazgaitza da. Bestalde, erraz eraldatzen da prozesaketa bide ezberdinak erabiliiz (estrusioa, injekzioa, prentsaketa, estaltzea, pasta-moldekatzea, etab.), eta erabat birziklagarria da. Dituen aplikazioak desberdinak bezain ugariak dira: eraikuntzan, ontziratze sektorean, nekazaritzan, kontsumo-ondasunetan, kabletan, medikuntzan, automobilgintzan, etab.

Hala eta guztiz ere, nahiz eta erabilera anitz izan PVCa gogor eztabaidatua izan da azken urteotan. Alde batetik, materiala lortzeko, osasunarentzat arriskugarriak diren osagaiak erabiltzeagatik^[1]; bestetik, erretzerakoan produktu toxikoak askatzen dituelako. Gainera, erabilgarriak diren produktuak lortzeko, gehigarri kutsatzaileak erabili behar izaten dira. Problema horiei aurre egiteko ikerketa sakonak egin dira industria eta ikerketa zentroetan. Era honetan, zientzia eta teknologiari esker, zenbait mamu gainditzen ari dira. Hain zuzen ere, aurrerapen teknologikoei esker ekoizpen-instalazioak gero eta seguruagoak dira, PVC lorbideak eta erreaktoreen garbiketen segurtasun neurriak gero eta zorrotzagoak direlako. Gehigarrien kontua ordea, oraindik zientziaren esku dago.

PVC hutsaren beira-trantsizioko tenperatura $T_g = 90\text{ }^\circ\text{C}$ da; beraz, objektuak lortzeko prozesaketa $190\text{ }^\circ\text{C}$ inguruan egin ohi da; oso tenperatura apala, beste materialekin alderatzen badugu (beira, altzairua, aluminioa, etab.). Hala ere, degradazioa edikiditeko tenperatura hori jaitea oso komenigarria da, eta horretarako pisu molekular baxuko plastifikatzaileak erabiltzen dira.

Horiek PVCarekin nahastuz Tg-a jaitea lortzen da eta, bide batez, prozesaketaren tenperatura apaltzea. Plastifikatzailearen kontzentrazioaren arabera PVC mota erberdinak lortzen dira: zurruna (< %10), erdizurruna (%10-30) eta malgua (%30-50). Plastifikatzaileen artean ftalatoak (DOP, DINP, etab.) dira eraginkorrenak; baina, agerian denez, ftalatoen irenste masiboak minbizia sor dezake. Beraz, plastifikatzailea materialaren barnean mantentzea eta azalerara ez emigratzea garrantzi handiko gaia da. Hori dela eta, PVC inguruko ikerketa lan asko ftalatoak ordezkatzeko bideratuak daude, hain zuzen ere beste plastifikatzaile motak eskainiz, batez ere polimeroetan oinarritutakoak. Are gehiago, PVCaren modifikazioa, sintesi kimikoaren bidez ikertzen ari da, plastifikatzailearen beharrik ez izateko. Ildo horretatik, lan honetan PVCaren autoplastifikazioaren alternatiba plazaratzen dugu. Horretarako, PVCaren kopolimerizazioa poli-n-butil akrilatoarekin (PBA) proposatzen dugu irtenbide bezala. Izan ere, PBAREN beira-transizioko tenperatura oso apala da, Tg = -40 °C, eta kopolimerizazioaren bidez, asko jaitsiko da Tg-a, PVCarekin alderatuta.

PVC-b-PBA-b-PVC kopolimero triblokeak lortzeko, 1. irudia, “Living Radical Polymerization” (LRP) edo Polimerizazio Erradikalario Bizia^[2] erabili dugu, suspentsio-polimerazioen bitartez. Kopolimero hauek bi etapatan lortzen dira, lehendabiziko etapan PBA-makroharazlea osatzen da eta bigarren etapan berraktibatzen da, nahi dugun produktua lortu arte.



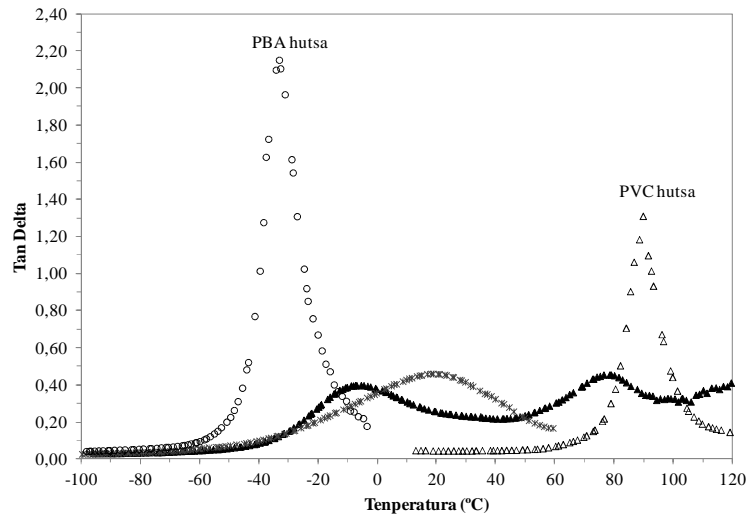
1. ir. LRParren bidez lortutako PVC-b-PBA-b-PVC kopolimero triblokeak.

1. taulan PVC eta kopolimeroen konposizioa, beira-transizioko tenperatura, gogortasuna (Shore A), erresistentzia maximoa eta etendurako deformazioa agertzen dira antzeko PVC/DOP (ftalato) formulazioekin alderatuta.

1. taula: PVC/PBA/PVC kopolimeroen eta PVC/DOP sistemen karakterizazioa.

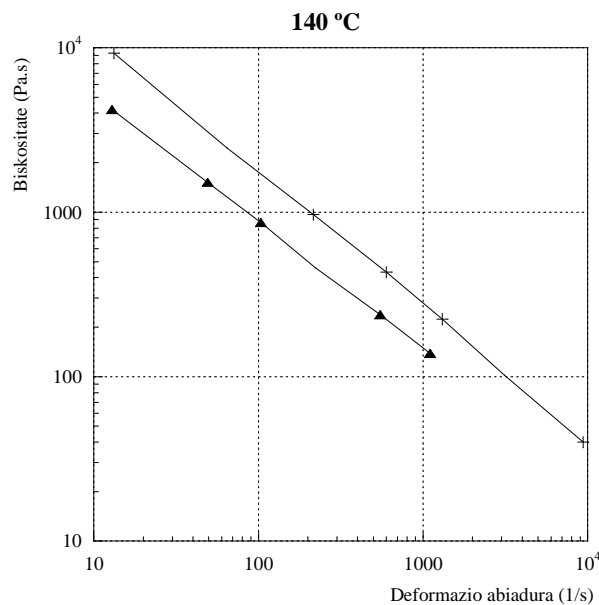
Materiala	%BA	Tg[°C]	Gogortasuna (Shore A)	Erresistentzia (kg/cm ²)	Etendurako deformazioa (%)
PVC		88	97	578	213
45PVC/10PBA/45PVC	7	85	98	424	144
PVC/10DOP		70	96	562	198
35PVC/30PBA/35PVC	32	0 / 78	90	133	63
PVC/30DOP		50	88	244	213
25PVC/50PBA/25PVC	52	-4 / 78	77	56	262
PVC/50DOP		18	69	161	330
PBA		-33			

1. taulan eta 2. irudian ikus daitekeenez, PBAREN edukia %20 baino handiagoa denean, bi Tg azaltzen dira; emaitza hau mikrofaseen banaketaren seinale da Homopolimero hutsen Tg errespektiboekin konparatuz, PBAREN mikrofaseak Tg baxuenean eragiten duela eta PVCaren mikrofaseak Tg garaienean eragiten duela pentsa dezakegu. Aitzitik, aztertutako PVC/DOP formulazioek Tg bakar bat erakusten dute, 2. irudian ikus daitekeenez. Beraz, kopolimeroek sistema partzialki nahaskorrak osatzen dituztela ondoriozta daiteke. Kopolimeroen ezaugarri horri esker materiala ez da itsasten arreboleietan, beraien erabilera eta eraldaketa hobetuz.



2. ir.: Tan δ -Temperatura irudikapena: ▲ 25PVC/50PBA/25PVC kopolimero; x PVC/50DOP formulazioa; △ PVC hutsa; ○ PBA hutsa.

Propietate erreologikoen, biskositatea adibidez, garrantzi handia dute industriarako. Horregatik, ilehodiko estrusio neurketak ere egin ditugu hainbat temperaturatan^[3]. Egiaztatu dugunez, PVC hutsa 190 °C eta 160 °C-ko tartean besterik ezin daiteke eraldatu, goiko temperaturetan degradatzen delako eta beheko temperaturetan biskositatea handiegia delako. PVC/DOP formulazioek ere murriztuta dute eraldatzeko temperatura tartea. Gure kopolimeroetan berriz, tarte hau askoz zabalagoa da, baita 100 °C bezain temperatura apaletara heldu arte ere. 3. irudian 25PVC/50PBA/25PVC eta PVC/50DOP biskositatea deformazio-abiaduraren aurrean 140 °C-tan azaltzen da. Irudikapen honetan argi ikusten da kopolimeroa PVC/DOP formulazioa baino hobeto isurtzen dela, biskositatea askoz ere apalagoa delako. Hain zuzen ere, portaera hau errepikatzen da konposizio guztietan eta edozein temperaturatan. Hortaz, esan genezake bloke-kopolimero hauen abaintailak kontuan hartzekoak direla, sortze kostuak altuagoak izan arren.



3. ir.: Biskositatea 140 °C-tan deformazio abiaduraren aurrean: ▲ 25PVC/50PBA/25PVC; + PVC/65DOP

Ondorioak

PVCaren ezaugarriak, hau da aldakortasuneko, egonkortasuneko, iraunkortasuneko eta prezio baxuko konbinazioa gaindiezinak dira. Zoritxarrez, malgutarazteko zenbait gehigarri kutsatzaileak omen dira, bai ingurumenerako, bai bizitzarako. Baina, badaude aukerak (irtenbideak) hauen migrazioa ekiditeko, hala nola sintesi kimikoen bidez lortutako PVC-b-PBA-b-PVC kopolimero autoplastifikatuta. Polimerizazio Erradikalario Bizinari esker neurritan egindako produktuak sor ditzakegu PVCan oinarrituta. Aztertutako propietateak PVC/DOP formulazioarenak baino hobekiak dira, batez ere isurtze gaitasunean, giro tenperaturan erabileran eta ekoizteko energia aurreztean. Nolabait esan dezakegu PVCaren mamuak uxatzeko bide onean gaudela .

Erreferentziak

1. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latine G., Prog. Polym. Sci. 38:1067-1088, 2013.
2. Rosen B. M., Perce V., Chem. Rev. 109:5069-5119, 2009.
3. Calafel I., Muñoz M. E., Santamaría A., Boix M., Conde J.I., Pascual B. J. Vinyl Addit. Technol., DOI 10.1002/vnl.21397, 2014.

Esker Onak

Gure esker onak lan hau aurrera ateratzen lagundu duteneri: ERCROS S.A., Eusko Jaurlaritza (IT586-13) eta UPV/EHU (UFI11/56).

EMULTSIONATZAILE POLIMERIZAGARRIEN ERABILERA

EMULTSIO POLIMERIZAZIOAN

J.C. de la Cal^a, J.R. Leiza^b, Z. Aguirreurreta^d

POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Zientzien Fakultatea, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia.

^ajc.delacal@ehu.es, ^bjrleiza@ehu.es, ^dziortzakatherine.aguirreurreta@ehu.es

Gako-hitzak: solido eduki altuko latexak, emultsionatzaile polimerizagarriak, izozte-urtze zikloak, urarekiko sentikortasuna.

Laburpena.Lan honetan, emultsionatzaile komertzial polimerizagarriak (Latemul PD-104, Sipomer Pam-200 eta Sipomer Cops-1) eta emultsionatzaile konbentzionala (Dowfax 2A1) erabili dira solido eduki altuko (%60) latex akrilikoak sintetizatzeke ereinadun emultsio-polimerizazio erdi-jarraia erabiliaz. Emultsionatzaile kantitate txikiak erabiliaz, latex egonkorak lortzeaz gain, latexaren partikula tamaina kontrolatu da baita ere. Honetaz gainera, ikusi da emultsionatzaile polimerizagarriak erabili direnean hainbat propietate hobetu direla, hala nola, latexen izozte-urtze zikloak eta geruzen urarekiko sentikortasuna.

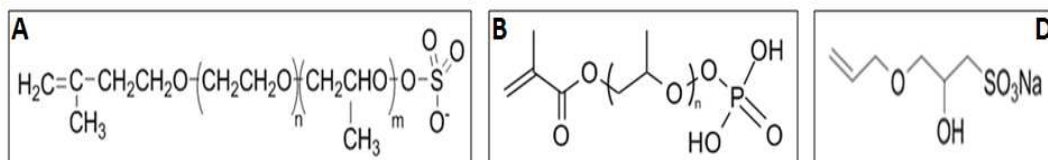
Sarrera

Emultsio-polimerizazioan emultsionatzaileak oso garrantzitsuak dira, bai prozesu guztian zehar (gehien bat polimero partikulen nukleazioan eta partikula dispersioaren egonkortasunean), bai azken produktuaren kontserbatze-denboran (izozte-urtze egonkortasunean adibidez)¹. Osterantzean, emultsionatzaile konbentzionalak kalteak eragin ditzakete azken produktuen propietateetan, emultsionatzaile horiek polimero partikulan adsorbatuta baitaude eta handik desorbatu baitaitezke^{2,3}. Latexari ebakidura altuak aplikatuz gero, latexak egonkortasun mekanikoa gal dezake. Honetaz gainera, latexak estaldura gisa aplikatzen direnean, emultsionatzailearen migrazioaren ondorioz estaldura-geruzaren urarekiko sentikortasuna kaltetu daiteke, geruzaren barrenean agregatu hidrofilikoa eratu baitaitezke. Emultsionatzaileak estaldura-geruzaren goi edota beheko gainazalera migratuz gero, geruzaren itsaskortasuna kaltetu daiteke.

Emultsionatzaile konbentzionalak eragin ditzaketen kalteak gainditzeko, emultsionatzaile polimerizagarriak erabil daitezke^{4,5}. Emultsionatzaile polimerizagarriek konbentzionalen egitura anfililiko berdintsua mantentzen dute. Desberdintasun nagusia ondorengoa da: emultsionatzaile polimerizagarriek C=C lotura bikoitz bat dute beraien egituran eta ondorioz, monomeroekin kopolimerizatu dezakete. Beraz emultsionatzailea partikulara kobalenteki lotuta baldin badago, migrazioa ekidi daiteke eta ondorioz, azken produktuen propietateak hobetu daitezke^{4,5}.

Solido eduki altuko latexak (zeintzuetan polimero edukia %60 edo gehiagokoa den) interes handikoak bilakatu dira industrian, hala nola, ohi baino geruza gutxiagoz baliatuta estaltzen baitute produktua, ur gutxiago izatean azkarrago lehortzen baitira eta biltegitratze edota garraioan aurrezteko aukera ematen baitutelako⁶. Ondorioz, solido eduki altuko latexak zenbait aplikaziotan erabiltzeko egokiak dira, adibidez, itsasgarri edota estaldura gisa. Solido eduki altuko latexen egonkortasuna bermatzeko, emultsionatzaile kantitate handiak behar izaten dira.

Lan honen helburua emultsionatzaile polimerizagarriak erabiliaz solido eduki altuko (%60) latex akrilikoak sintetizatzean datza. Horretarako, 3 emultsionatzaile anioniko polimerizagarri komertzial desberdin aukeratu ziren. 1.Irudian emultsionatzaile hauen egiturak azaltzen dira.



1.Ir. Emulsionatzaile komertzial polimerizagarrien egitura. A) Latemul[®] PD-104 (Kao Group), B) Sipomer[®] Pam-200 (Solvay) eta D) Sipomer[®] Cops-1 (Solvay).

Zati esperimentalak

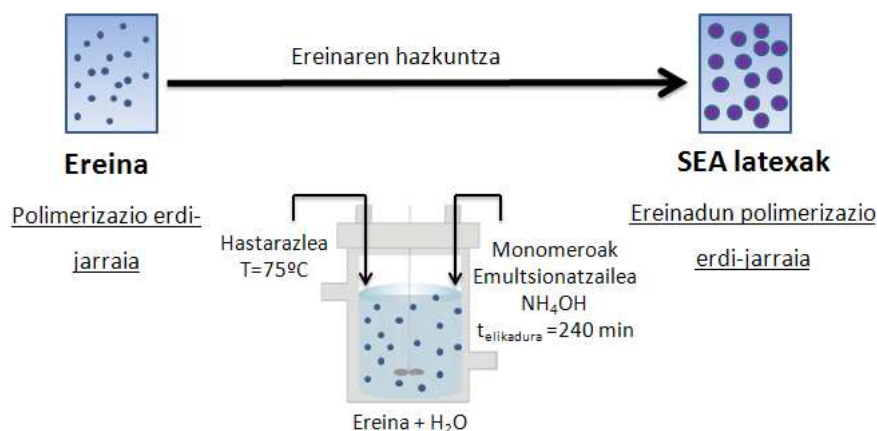
Solido eduki altuko (SEA) latexak sintetizatzeko ereinadun emulsio-polimerizazio erdi-jarraia erabili zen polimerizazio prozesu gisa. 2.Irudian erabili zen polimerizazio prozedura esperimentalak ikus daiteke.

Ereinaren sintesia

Lehenik, %15-eko solido edukia (SE) zuten MMA/BA/MAA (49.5/49.5/1 wt%) ereina sintetizatu zen polimerizazio erdi-jarraia erabiliaz. Horretarako, ura, emulsionatzailea (%1 mm (monomeroaren masarekiko) Dowfax 2A1) eta amonia (%1mm gehitu ziren erreaktorera. Tenperatura 75°C-tara iritsi zenean hastarazlea (%0.5 mm) gehitu zen eta jarraian, monomero nahastea elikatu zen 3 orduz. Elikadura amaitu eta gero beste ordu betez utzi zen polimerizatzen 75°C-tan, monomero guztiak erreakzionatu zezan. 64 nm-ko partikula tamaina zuten ereina lortu zen.

Ereinaren hazkuntza

%60-ko SE zuten MMA/BA/MAA (49.5/49.5/1 % pisuan) latexak sintetizatzeko ereinaren hazkuntza burutu zen polimerizazio erdi-jarraia erabiliaz. Horretarako ereinaren kantitate ezagun bat, ura eta monomero kantitate txiki bat gehitu ziren erreaktorera. Tenperatura 75°C-tara iritsi zenean hastarazlea (%0.5 mm KPS) gehitu zen eta jarraian, preemulsio bat (monomeroak, amonia eta emulsionatzailea) elikatu zen 4 orduz. Elikadura amaitu eta gero beste ordu betez utzi zen polimerizatzen, monomero guztiak erreakzionatu zezan. 1. Taula ikus daitekeen bezala 4 latex desberdin sintetizatu ziren emulsionatzaile desberdinak erabiliaz. Erreakzio guztietan emulsionatzaile kantitate berdina erabili zen (0.86 mmol). Aipatu beharra dago, konparazio gisa, Dowfax 2A1 emulsionatzaile konbentzionala ere erabili zela.



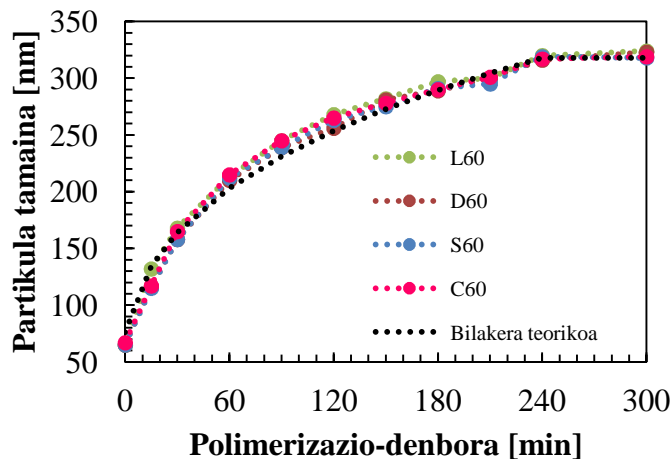
2.Ir. SEA latexak sintetizatzeko erabili zen polimerizazio prozesuaren eskema.

1. Taula. Lan honetan sintetizatutako latex desberdinak.

Latexa	Erabilitako emultsionatzailea
D60	Dowfax 2A1
L60	Latemul PD-104
S60	Sipomer Pam-200
C60	Sipomer Cops-1

Emaitzak eta eztabaida

%60-ko SE zuten lau latex desberdin sintetizatu ziren ereinadun polimerizazio erdi-jarraia erabiliaz. Erreakzio guztietan konbertsio totala lortu zen prozesu bukaeran eta koagulurik gabeko latex egonkorak lortu ziren emultsionatzaile kantitate txikiak erabiliz (0.86 mmol). Honetaz gain, kasu guztietan, erabat kontrolatutako partikulen hazkuntza gertatu zen kasu guztietan. 3. Irudian ikus daitekeen bezala, emultsionatzaileak ez zuen inongo eraginik izan prozesuan zehar gertatzen zen partikularen tamainaren bilakaeran, latex guztien amaierako partikula tamaina berdina lortu zelarik (320 nm ingurukoa).



3.Ir. Partikula tamainaren bilakera esperimentala eta teorikoa polimerizazio-denboran zehar sintetizatutako latex desberdinentzat.

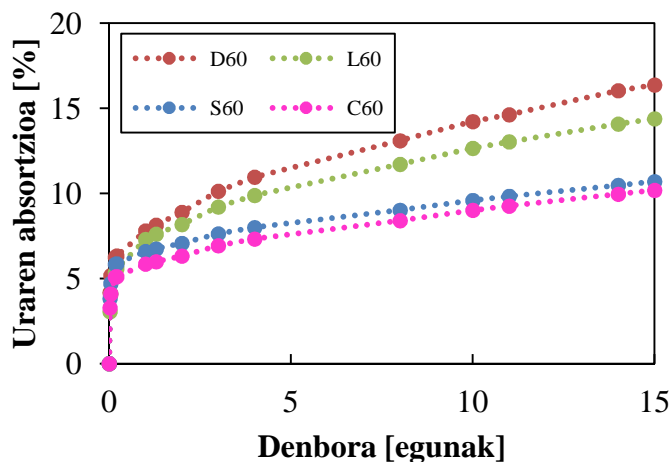
2.Taulan latexen izozte-urtze zikloen emaitzak laburbildurik azaltzen dira. Emultsionatzaile polimerizagarriak erabili zirenean (L60, S60 eta C60) izozte-urtze zikloetan egonkorak ziren latexak lortu ziren. Aldiz, Dowfax 2A1 emultsionatzaile konbentzionala erabili zenean lehenengo urtze-izozte zikloan latexa koagulatu egin zen.

2. Taula. Lan honetan sintetizatutako latex desberdinak.

Latexa	1.zikloa	2.zikloa	3.zikloa
D60	%65-eko koagulua	---	---
L60	√	√	√
S60	√	√	√
C60	√	√	√

Geruzen urarekiko sentikortasuna frogatzeko, geruza bakoitzaren uraren absorzioa neurtu zen denboran zehar (3. Irudia). Gehien absorbatzen zuen geruza Dowfax 2A1 emultsionatzaile

konbentzionala zuen geruza izan zen. Emultsionatzaile polimerizagarriak erabili zirenean, geruzen urarekiko sentikortasuna hobetu zen (L60, S60 eta C60).



3.Ir. Geruza bakoitzaren uraren absortzioa denboran zehar.

Ondorioak

%60-ko solido edukia duten latex akriliko egonkorak sintetizatu dira emultsionatzaile konbentzional eta polimerizagarriak erabiliz. Frogatu da, emultsionatzailearen izaerak ez duela inongo eraginik polimerizazio prozesuan zehar, kasu guztietan latexaren amaierako partikula tamaina berdina izan delarik. Honetaz gainera, ikusi da emultsionatzaile polimerizagarriak erabili direnean hainbat propietate hobetu direla, hain zuzen, latexen izozte-urtze egonkortasuna eta geruzen urarekiko sentikortasuna. Beraz, frogatu da emultsionatzailearen migrazio ezak latexen eta geruzen zenbait propietate hobetzen dituela.

Erreferentziak

1. Chern C.S. Prog. Polym. Sci. 31, 443-486, 2006.
2. Amalvy J.I., Unzué m.J., Schoonbrood H.A.S., Asua J.M. J. Polym. Sci. A polym. Chem. 40, 2994-3000, 2002.
3. Keddie, J.L., Routh A.F. Surfactant distribution in latex films. In: Fundamentals of latex film formation. Processes and properties, Springer. Vol. 1, 95-120, 2010.
4. Butler L.N., Fellows, C.M., Gilbert R.G. J. Applied Polym. Sci. 92, 1813-1823, 2004.
5. Guyot A., Adv. Colloid. Interface Sci. 108-109, 3-22, 2004.
6. Guyot A., Chu F., Schneider M., Graillat C., McKenna T.F., Prog. Polym. Sci. 27, 1573-1615, 2002.

HIDROGEL ANTIMIKROBIARRAK: ANTIBIOTIKOEKIKO ERRESISTENTZIA GARATUTAKO MIKROORGANISMOAK ERASOTZEKO TRESNA

A.Pascual¹, J. L. Hedrick², H. Sardon¹

¹*POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Iardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120, USA.*

haritz.sardon@ehu.es

Antibiotikoekiko erresistentzia garatua duten mikroorganismo patogenoek gero eta arazo larriagoak sortzen dituzte munduko osasun sistemetan. Antibiotiko konbentzionalak bakteriak modu intrazelularrean erasotzen dituzte. Eraso mota horrek ez du bakteriaren morfologian eraginik. Horren ondorioz, bakteriek mutatzeko gaitasuna garatzen dute, erabilitako antibiotikoarekiko erresistentzia sortuz. Arazo horri aurre egiteko, ikertzaileek askotariko estrategiak landu dituzte; horien artean erabilienetako bat, makromolekula antimikrobiarrak erabiltzea. Makromolekula horien berezitasun nagusia, antibiotiko konbentzionalekin konparatuz gero, mikroorganismoak erasotzeko mekanismoan aurkitzen dugu. Kasu horretan, makromolekulek mintz mikrobianoa guztiz suntsitzeko ahalmena dute, eta, horren ondorioz, asko murrizten da mikroorganismoen erresistentzia garatzeko gaitasuna.¹

Lan honetan makromolekula familia batez arituko gara, hidrogel antimikrobiarrez, hain zuzen ere. Hidrogelei etorkizun oparoa aurreikusi zaie antibiotikoekiko erresistentzia duten bakteriak deusezteko garaian. Batetik, material hauek eraginkortasun handia erakutsi dutelako eta bestetik, aplikazioaren arabera, material hauen propietate fisiko-kimikoak erraz zehaztu daitezkeelako.²

1. W. Chin, C. Yang, V. W. L. Ng, Y. Huang, J. Cheng, Y. W. Tong, D. J. Coady, W. Fan, J. L. Hedrick and Y. Y. Yang, *Macromolecules*, 2013, 46, 8797-8807.
2. M. Malmsten, *Soft Matter*, 2011, 7, 8725-8736.

NANOGEKAK: FARMAKOEN IBILGAILU LEHIAKORRAK

A. Pikabea^{1,a}, G. Aguirre^{1,b}, J. Ramos^{2,c}, J. Forcada^{1,d}

¹*POLYMAT, Bionanopartikulak Taldea, Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018 Donostia.*

²*Department of Materials, Department of Bioengineering and Institute for Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK.*

^aaintzane.pikabeairbarren@ehu.es, ^bgarbine.aguirre@ehu.es, ^cjose.ramos@ehu.es, ^djacqueline.forcada@ehu.es

Gako-hitzak: nanogelak, multi-sentikortasuna, biobateragarritasuna, biodegradagarritasuna, magneto-nanogelak.

Laburpena. Lan honetan, bioaplikazioetan erabilgarri izan daitezkeen nanogel biobateragarriak sintetizatu eta landu dira. Batetik, poli(binil kaprolaktama) (PVCL) eta dextransan oinarritutako nanogel termo-sentikor eta biodegradagarriak sortu dira. Hauen gurutzatze-mailaren arabera, degradazio mekanismo ezberdinak ikusi dira. Bestetik, poli(2-(dietilaminoetil) metakrilato)an (PDEAEMA) oinarritutako nanogel partikula multi-sentikorrak sintetizatu dira, zeinak pHa, tenperatura eta eremu magnetikoarekiko sentikortasuna aurkezten duten. Beraien propietate interesgarriak aintzat hartuz, nanogel hauek etorkizunean printzipio aktiboen ibilgailu egokiak izan litezkeela esan daiteke.

Sarrera

Gaur egun, gaixotasun ezberdinei aurre egiteko sendagai eraginkor asko ezagutzen badira ere, horien eraginkortasun terapeutikoa murriztua edo mugatua dago, jomugara heldu aurretik jasan dezaketen degradazioa dela eta. Botika hauen askatzea kontrolatu ahal izateko, nano-garraiatazaille egokien diseinua beharrezkoa da. Agertoki honetan, nanogelek arreta handia bereganatu dute azken urteetan.

Nanogelak kate polimeriko gurutzatuz osatutako partikula koloidalak dira. Tamaina txiki honi esker, oztopo biologikoak gainditzeko eta organismo barruan askatasunez mugitzeko gai dira. Hauen gaitasun bereizgarria, kanpo-eragile fisiko, kimiko edota biologiko baten aurrean (tenperatura, pHa, erradiazioa eta eremu magnetikoa, besteak beste) ematen duten bolumen-aldaketa azkarra da. Horrezaz gain, farmakoak eduki eta modu kontrolatuan askatzeko ahalmena dute, beraien egitura porotsua dela medio. Hau guztia dela eta, nanogelak oso material interesgarri eta egokiak dira sendagaien ibilgailu moduan erabiltzeko.¹

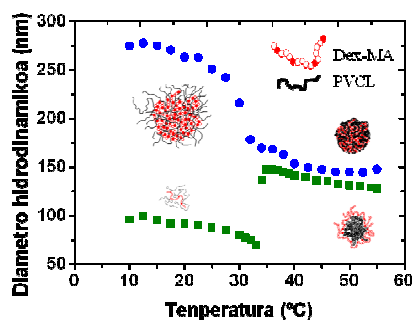
Ehun eta zelula gaixoen pH eta tenperatura ezberdinak dituzte osasuntsuekin konparatuz. Hau dela eta, aplikazio biomedikoetan, interes handiena pHa eta tenperaturarekiko nanogel sentikorrekin daukate, sendagaiak zelula eta ehun gaixoetan askatuko baitituzte. Bioaplikazioetan erabilgarriak izan daitezkeen, ezinbestekoa da biobateragarriak izatea, eta zenbait aplikazioetan, baita biodegradagarriak izatea ere.

Hain zuzen, gure taldean, monomero nagusi bezala, 2-(dietilaminoetil) metakrilatoa (DEAEMA) eta N-binil kaprolaktama (VCL) erabili dira, pHa eta tenperaturarekiko sentikorrak diren nanogelak lortzeko, hurrenez hurren. Nabarmenki, bolumen-aldaketaren trantsizio-pHa eta tenperatura (VPTpH eta VPTT, hurrenez hurren) baldintza fisiologikoetan ematen dituzte. Kasu guztietan, gurutzatzaile biobateragarriak erabili dira. Karakterizazioari dagokionez, alde batetik, kanpo eragilean aurrean ematen duten bolumen-aldaketa aztertu da argiaren dispersio dinamikoaren (DLS) teknika erabiliz. Gainera, bioaplikazioetan duten erabilgarritasuna egiaztatzeko, zitotoxikotasun probak ere egin dira MDA-MB-231 bularreko minbizi zelulak erabiliz.

Horretaz aparte, zenbait bioaplikazioetarako biodegradagarritasuna beharrezkoa dela kontutan hartuz, entzimen bidez degrada daitezkeen nanogel familia bat ere sortu da. Bestalde, nano-garraiatazailleak erantzun magnetikoa ematea oso interesgarria da berau jomugara bideratu ahal izateko. Hau aintzat hartuz, propietate magnetikoak dituzten nanogelak ere lortu dira.^{2,3}

Emaitzak

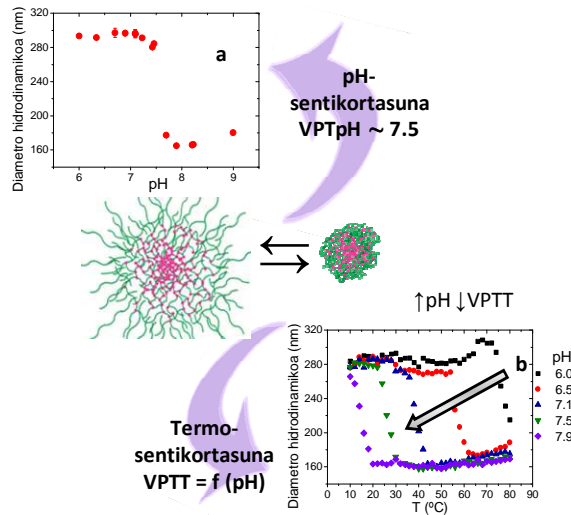
Temperaturarekiko sentikortasuna. Nanogel termo-sentikorrek sintetizatzeko, VCL erabili da monomero nagusi gisa, eta dextrano metakrilatoa (Dex-MA), gurutzatzaile moduan (pisu molekularra ≈ 40 kDa). Gurutzatze-maila ezberdinak lortu ahal izateko, metakrilato kopuru ezberdina duten dextranoak erabili dira; 9 (Dex40MA9) eta 86 (Dex40MA86) metakrilato talde, dextrano kate bakoitzeko. Modu honetan, gurutzatze-maila baxuko eta altuko nanogelak lortu dira, hurrenez hurren. Hasteko, diametro hidrodinamikoaren aldaketa neurtu da temperaturaren aurrean DLS bidez (1. Ir.). Berotzea bakarrik agertzen den arren (10-55 °C), prozesu itzulkorra dela frogatu da, ondoren hozte prozesua eginda. Ikus daitekeen bezala, bolumen-aldaketaren trantsizioa 30-32 °C-tan ematen da bi kasutan, baina gurutzatze-mailaren arabera, erakusten duten termo-sentikortasuna ezberdina da. Alde batetik, gurutzatze-maila altuko nanogelak esperotako erantzuna agertzen du: VPTTaren azpitik puztuta dago, baina honen gainera, uzkurto egiten da, interakzio hidrofoboak gailentzen baitira. Aldiz, gurutzatze-maila baxuko nanogelatan agregatuak sortzen dira trantsizio temperaturaren gainera. Izan ere, oso gutxi gurutzatuta daudenez, makromolekula anfifiliko kontsidera daitezke, hau da, temperatura igotzean Dex40MA9 kateek hidrofilo izaten jarraitzen dute, baina PVCL kateak hidrofobo bihurtzen dira. Ondorioz, nanopartikulen egitura berrantolatu egiten da agregatu egonkorak sortuz, non Dex40MA9 kate hidrofiloak kanpoan geratzen diren.²



1. Irudia. PVCLn oinarritutako nanogelen diametro hidrodinamikoaren menpekotasuna temperaturarekiko.

- Dex40MA86 gurutzatzailea erabiliz; ■ Dex40MA9 gurutzatzailea erabiliz.

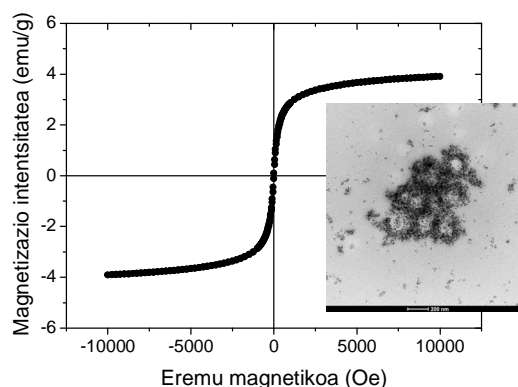
Multi-sentikortasuna. Sentikortasun anitza duten nano-ibilgailuak erabiltzeko aukerak abantailak dakartza hainbat bioaplikazioetan, farmakoen askatzea modu kontrolatuan emateko eraginkortasun eta ahalmen handiagoa baitute. Hau lortzarren, DEAEMA erabili da monomero nagusi gisa eta kasu honetan, etilenglikol dimetakrilatoa (EGDMA) erabili da gurutzatzaile moduan. 2a. Irudian ageri den bezala, nanogel hauek pH 7.5ean ematen dute bolumen-aldaketa. VPTpHaren azpitik, nanogela puztuta dago, kateen arteko aldarapen elektrostatikoak direla eta. Izan ere, pH tarte horretan, poli(2-(dietilaminoetil) metakrilato) (PDEAEMA) kateen amina taldeak positiboki kargatuta daude. Alabaina, VPTpHaren gainera indar hidrofoboak gailentzen dira, nanogelaren uzkuratzea eraginez. Honetaz gain, temperaturaren aurrean ere bolumen-aldaketa erakusten dute. Hala ere, nabarmentzekoa da sentikortasun hau pHaren arabera dela (2b. Ir.). pH 6.0ren azpitik PDEAEMA kate guztiak protonatuta daude eta nanogela puztuta dago. Aldiz, pH altuagoetan amino talde batzuk ez daude protonatuta eta hidrogeno-loturak eman ditzakete inguruko ur molekulekin. Temperatura igo ahala lotura hauek ahultzen dira, nanogelaren uzkuratzea eraginez. pH 8.0tik gora, ez dago kargatutako amina talderik eta aldarapen elektrostatikorik; ondorioz, nanopartikulak uzkurtuta daude. Nanogela termo-sentikorra den pH tartean (pH 6-8) pHak VPTTan duen eragina aipatzekoa da. Ikusten den bezala, pHa igo ahala, VPTT nabarmenki jaisten da; izan ere, protonatutako amina talde gutxiago daudenez, izaera hidrofobo handiagoa dute, uzkuratzea erraztuz. Modu honetan, baldintza fisiologikoetan trantsizioa ematen duten sentikortasun anitzeko nanogelak lortu direla frogatu da.³



2. Irudia. PDEAEMA oinarritutako nanogelen diametro hidrodinamikoaren menpekotasuna (a) pHarekiko eta (b) temperaturarekiko pH ezberdinetan.

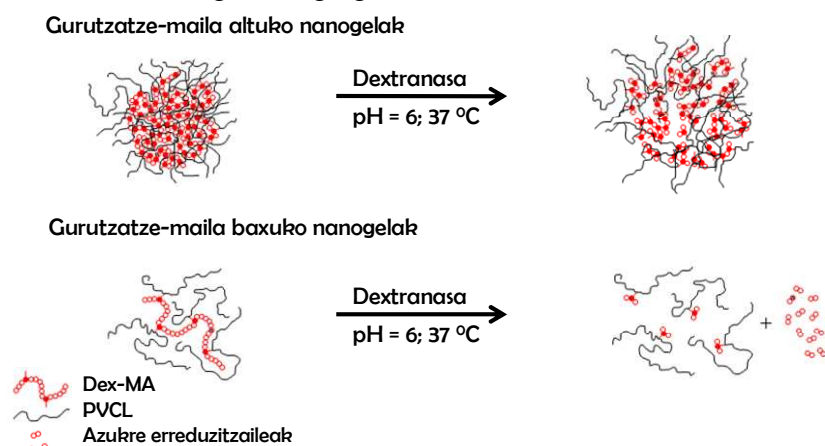
Biobateragarritasuna. Bioaplikazioetan erabili ahal izateko nanogelek bete beharreko ezinbesteko baldintza biobateragarri izatea da. Horregatik, sintetizatu diren nanogelen zitotoxikotasuna aztertu da MDA-MB-231 bularreko minbizi zelulak erabiliz. Horretarako, nanogelak 24 orduz zelulekin inkubatu dira 0.01 mg/mL-ko kontzentrazioan. Erabili den metodoa kontutan hartuz, materialak biobateragarriak direla kontsideratu ahal izateko gutxieneko zelulen bideragarritasuna % 50ekoa da. Ikusienez, kasu guztietan zelulen bideragarritasuna % 70a baino altuagoa da eta ondorioz, nanogelak biobateragarriak direla esan daiteke.⁴

Erantzun magnetikoa. Gaur egun, erantzun magnetikoa emateko gai diren nanogelek interes handia piztu dute. Izan ere, propietate honi esker, nano-garraiatzaile hauek jomugara errazago bidera daitezke. Lehenik eta behin, gainazalean azido zitrikoa duten magnetita (Fe_3O_4) partikulak sortu dira koprezipitazio metodo bidez. Ondoren, aztertutako PDEAEMA oinarritutako nanogel liofilizatuarekin nahasi eta dispersatu dira, pH 6-ko tanpoi batean. 3. Irudiko TEM argazkiak magneto-nanogelaren sorrera erakusten du, non partikula magnetikoak nanogelaren gainazalean eta barruan ageri diren. Horretaz gain, magneto-nanogelaren erantzun magnetikoa aztertu da. 3. Irudiko magnetizazio-kurban ikus daitekeenez, 4 emu/g-ko gehienezko magnetizazioa eta superparamagnetiko izaera erakusten du aipatu nanogelak. Izaera hau edukitzea beharrezkoa da aplikazio biomedikoetarako; izan ere, material superparamagnetikoez ez dute magnetizatorik gordetzen eremu magnetikoa kentzen denean. Modu honetan, erantzun magnetikoa aurkezten duten eta gorputzeko pH eta tenperaturan bolumen-aldaketa ematen duten nano-ibilgailuak sortu dira. Sentikortasun anitza duten magneto-nanogel hauek bioaplikazioetarako interesgarriak izan daitezke.



3. Irudia. PDEAEMA oinarritutako magneto-nanogelaren magnetizazio-kurba eta TEM argazkia.

Biodegradagarritasuna. Nanogel biodegradagarrien abantailetakoa bat garraiatzen duten botiken askatzea modu kontrolatuan emateko gaitasuna da. Lan honetan, aipatutako PVCL eta dextranoan oinarritutako nanogelen degradazioa ikertu da. Nanogel hauek gorputzean dagoen dextranasa entzimaren bidez degrada daitezke eta honetarako, dextranasa nanogelen barrura sartzea beharrezkoa da. Behin sortutako nanogelak dextranasa absorbatzeko gai direla ikusita, 10 eguez beraien degradazioa aztertu da. 4. Irudian ikus daitekeenez, degradazio mekanismoa dextranoaren metakrilato kopuruaren arabera da. Alde batetik, gurutzatze-maila altuko nanogelen kasuan, dextranoaren glukopiranosita lotura batzuk apurtzen badira ere, ez dago azukre erreduzitzaileen askatzerik. Ondorioz, nanogelak puztu egiten dira, beraien identitatea galdu gabe. Aldiz, gurutzatze-maila baxuko nanogelatan azukre erreduzitzaileak askatzen dira degradazioan zehar, nanogelen apurtzea eraginez. Beraz, dextranasaren aktibitatea eta nanogelaren gurutzatze mailarekin jotuz, sendagaien askatzea kontrolatzeko gai izango ginateke.²



4. Irudia. PVCL eta dextranoan oinarritutako gurutzatze-maila ezberdineko nanogelen degradazio-mekanismoak.

Ondorioak

Lan honetan, printzipio aktiboen askatzea modu kontrolatuan emateko gai diren nanogelen diseinu eta sintesiaren inguruan gure taldean egin diren azken aurrerapenak nabarmendu dira. Oro har, baldintza fisiologikoetan kanpo-eragile ezberdinen aurrean bolumen-aldaketak ematen dituzten nanogel biobateragarriak sortu dira. Gainera, zelula osasuntsuen kaltetzea ekiditeko eta farmakoak jomugara bideratzeko helburuarekin, propietate magnetikoak dituzten nanogelak aurkeztu dira. Azkenik, behin nano-ibilgailua jomugara iritsita, botiken askatzea kontrolatzeko gai diren nanogel biodegradagarriak sintetizatu dira.

Erreferentziak

1. Ramos J., Forcada J., Hidalgo-Alvarez R., Chem. Rev. 114:367-428, 2014.
2. Aguirre G., Ramos J., Forcada J., Soft Matter 9:261-270, 2013.
3. Pikabea A., Ramos J., Forcada J., Part. Part. Syst. Charact. 31:101-109, 2014.
4. Cavet, M. E.; Harrington, K. L.; VanDerMeid, K. R.; Ward, K. W.; Zhang, Z.J. Cont. Lens. Anterior Eye 32:171-175, 2009.

ZELULA TUMORALAK BANATZEKO TEKNIKA MICROFLUIDIKO EZ INBASIBOA

Alain Martin^{1,2,a}, M. Mounir Bou-Ali^{1,2}, Itziar González³, Victor Acosta³, Javier Berganzo^{1,4}, Maria Tijero^{1,4}, Jose Luis Soto⁵, Adela Castillejo⁵, Nati Lopez⁵

¹CIC microGUNE, ²Mondragon Unibertsitatea, ⁴Ikerlan, Arrasate-Mondragón

³CSIC, Madril

⁵Hospital Universitario de Elche, Elx.

^aamartin@mondragon.edu

Gako-hitzak: Zelula tumoreen banaketa, banaketa selektiboa, ultrasoinuak, lab-on-a-chip

Laburpena. Tumoreen biopsia erabilgarri eta ez erasotzailea den odol zirkulazioan dauden zelula kolorrektal tumoralen (CTC) kontzeptua, metastasiaren detekzio goiztiarrerako teknika aurrerakoi gisa aurkezten da. Honez gain, medikamentuekiko erresistentzia/ sentsibilitateari dagokionez, zelula tumoral horien jarrera funtzionalki karakterizatzeko aukera eskaintzen du. Baita tratamenduak pertsonalizatzeko aukera ere, paziente bakoitzarentzat eraginkorrenak diren medikamentuak erabili ahal izateko. Testuinguru honetan, CTCen banaketarako plataforma mikrofluidiko baten garapena aurkezten da. Banaketa, zelulak bere tamainagatik sailkatzeko gai diren indar ultrasonikoen erabileran oinarritzen da. Analisi numeriko eta analitikoaren bitartez, lan baldintza eta geometria egokia zehaztu dira, entsegu esperimentaletan banaketaren eraginkortasuna handiagoa lortuz.

Sarrera

Azken urteetan, dispositibo mikrofluidiko anitz biologia zelularrerantz bideratu dira, sentsibilitate altuko diagnostiko azkarreko mikrodispositiboak sortuz. Horretarako, kasu askotan, lagin bateko koloideen ekstrakzio eta hautaketa eraginkorra aurrera eramatea garrantzitsua da. Poblazio zelular zehatz baten ikerketa, hau da, lagin biologiko batena, odol periferikoko zelula tumoral zirkundanteak dira (CTC). Hauek, mila milioi globuloren artean bakarra izatera irits daitezke, eta pazientearen egoeraren eta gaixotasunaren garapenaren arabera, batez beste odol mililitro baten 63 CTC inguru egotera irits daitezke [1]. Honengatik guztiagatik, bere ikerketan sentsibilitatea oso altua izan behar du. Pazientearen odoleko zelula tumoral kolorrektal zirkulanteen kantitatea pazientearen egoera klinikoarekin erlazionatu izan da, detekzio goiztiarrerako, gaixotasunaren monitorizaziorako eta pronostikorako potentzial altua izanez [2]. Aldi berean, aurretiazko hainbat ikerketek CTC-en kantitatearen analisiaren garrantzia eta potentziala zehazten dute, minbiziaren berrerortzearekiko markadora goiztiar gisa [3]. Testuinguru honetan, proiektu hau ultrasoinuen bidez odoleko zelula tumoral kolorrektalak modu ez inbasiboan eta selektiboan eta selektiboki banaketarako gai den mikrodispositiboaren ikerketa eta optimizazioan oinarritzen da. Banaketa selektiboko mikrodispositiboek aplikatutako teknologia ultrasonikoa, patentaturik dago gaur egun [4] eta bera banaketaren eraginkortasuna koloide sintetikoaren bidez frogatu da [5]. CTC-en ikerketarako erabiltzen diren gainerako teknikekin alderatuz honek duen abantaila handiena bere potentziasuna da. Ez bakarrik CTC-en banaketaren eraginkortasunari dagokionez, zeinek bere zenbaketa errazten duen, baizik eta bera ondorengo analisirako, egoera bidegarrian eta isolaturiko poblazio zelular horren erabilgarritasuna.

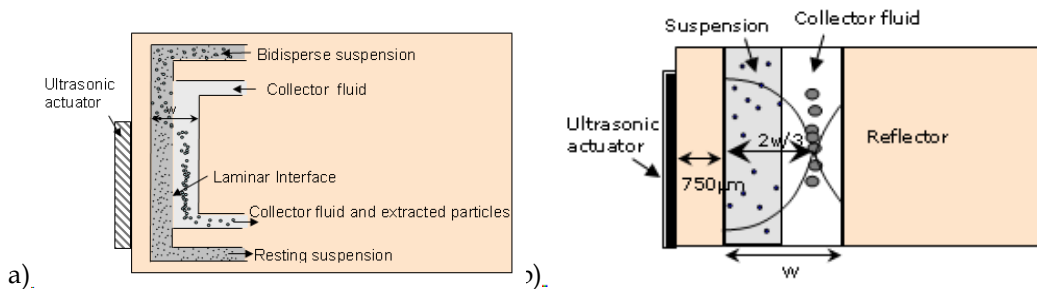
Prozedimentu experimentalerako mikrodispositiboaren deskribapena

Mikrodispositiboa 200µm x 250µm sekzioa duten bi sarreretan, bi sarrerak elkartzen diren eta banaketa selektiboa gertatzen den 400µm x 250µm sekzioa eta 8mm-ko luzeera duen kanal zentral baten eta 200µm x 250µm sekzioa duten bi irteeretan oinarritzen da. Dispositiboaren geometria 1. Ir. an ikus daitezke



3. Ir. Mikrodispositiboa euskarri polimerikoarekin [5]

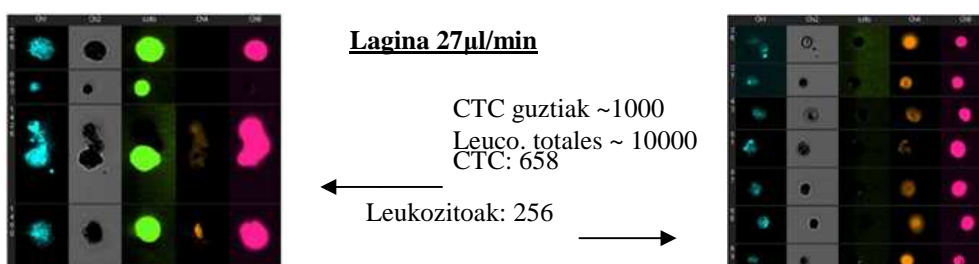
Sarrera batetik CTC-ak eta globulu zuriak dituen lagina sartzen da PBS-an 1x (%10 PBS eta %90 H₂O) eta bestetik, fluxu kolektore gisa, PBS 1x zelulengandik libre. Bi fluxu hauek paraleloki jariatzen dira kanal zentralean. Txiparen ertzean itsatsitako aktuatzailu piezoelektrikoa (PZ26) baten bidez, ultrasoinuak sortzen dira. Hauek posizio zehatz baten kanalaren barnean presiozko nodo bat sortzen dute (2. Ir.), zeinek zelulak bere tamaina eta dentsitatearen arabera garraiatzen dituen. Kasu honetan, zelula kanzerigeno kolorektalak gainontzeko zelulak baino dezente handiagoak direnez, hauek presiozko nodo horretarantz bultzatuak izango dira. Kasu honetan, presiozko nodoa PBS 1x fluxu kolektorearen altueran kokatzen da. Honela, irteera batera PBS 1x CTC-ak bidaliko dira eta beste irteeran CTC-rik gabeko gainontzeko fluxua batuko da. 2. Ir. txiparen barneko geometria eta bere funtzionamendua ikus daitezke.



4. Ir: Banaketa selektiboko mikrodispositiboaren eskema [5]. a) Sistemaren irudi eskematikoa, b) ekingiza modua

CTC zelulentzat aplikazioa

Zelulen aurrera eramandako entsegu experimentalak leukozitoekin (15 μm diametro inguru) eta zelula tumoral kolorrektalekin (30 μm diametroa baino handiagoa) egin dira. Ateratako laginen banaketa mailaren ikerketa Elxeko Ospitale Unibertsitario Orokorrean aurrera eraman da. Horretarako, zelula kantzerigenoen banaketa maila identifikatu ahal izateko, markazio fluoreszente ezberdinak erabili dira. Konkrétuki, DGRAG5 (arrosa fluoreszentea) markazioa erabili da, zelula guztien nukleorako, CK (berde fluoreszentea) espezifikoko CTC-ak markatzen dituen eta CD45 (laranja fluoreszentea) espezifikoki leukozitoak markatzen dituen. 3. Ir-an analisisetako bat ikus daiteke, non ezkerrean CTC-en kontaketa ikus daitekeen eta eskuinean leukozitoena.

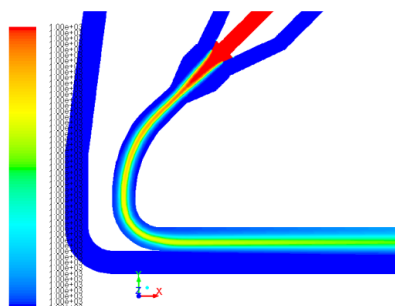


5. Ir: Lagin bereizketa azterketa.

Txiparen konfigurazioan 6 eta 20 μm -ko poliestirenozko partikula sintetikoaren banaketa selektiboa altua izan den arren [5], CTC-en banaketa selektiboa ez da %60 baino altuagoa izan. Hau fenomeno ezberdinengatik gertatu da. Alde batetik, zelulak paretetarantz erakarriak dira, itsatsita geratuz eta hauen banaketa selektiboa eragotziz. Bestalde, zelulen izaera, zeinen jarrera biskoelastikoak energia xurgatzen duen, eremu estuago batekin lan egitera behartzen gaitu. CTC-en eta gainontzeko zelulen arteko aldarapen indarren arteko margena txikia baita. Honekin batera, luzeago ere izan behar da, banaketa osoa eta hormetatik aldentzea zelulak bertan ez taldekatzea lortu ahal izateko lan denbora nahikoa izan dadin. Muga hauek guztiak kontutan hartuz, errendimendu handiagoa lortzeko helburuarekin zitometro bat txertatua duen bigarren prototipo bat garatu da. Zitometro hau zelulak lan eremuan fokalitzatzeko eta hauek hormetatik aldentzea mantentzeko baliagarria izango da. Bere diseinurako Ansys-Fluent 14.0 softwarearen bidez aurrera eramandako simulazio numerikoak erabili dira.

Txiparen optimizazioa

Banaketa selektibo maila handiagoak lortzeko, simulazio numerikoaren bitartez zitometroaren eragina aztertu da. Simulazioa hauetan mikrodispositiboan koloideen berrantolaketa lan kondizio desberdinetan aztertu da. Horretarako fluxu multifasikoko modeloa indar ultrasonikorik gabekoa erabili da. 4. Ir-an laginaren sarreran zitometro ezarriz lortutako emaitza erakusten da, non gorritz odol lagina irudikatzen da eta urdinez fluxu kolektorea. Zitometroa erabiliz, laginaren fluxua lan eremuan mugatzeaz aparte, paretetatik urrun gotea lortzen da.



6. Ir: Laginaren banaketan lortutako erantzuna zitometroa erabiliz.

Ondorioak

Lan honetan, CTC-en banaketa selektiborako plataforma mikrofluidiko baten garapena aurkezten da. Zelulan izaera biskoelastikoa dela eta, bere errendimendua ez da egokia. Beraz, simulazio numerikoak erabiliz, odol lagina lan eremuan fokatzeko zitometro baten erabilera aztertu da. Zitometro honekin banaketa selektiboaren eraginkortasuna handitzea espero da.

Eskerrak

Lan hau Espainiar Gobernuaren, BIO2008-06843-C04 eta BIO2011-30535-C04-01,02,03, proiektuei, MICROSCALE IE13-360, Eusko Jaurlaritzako ikerketa estrategikoko proiektuari eta Eusko Jaurlaritzak Mondragon Goi Eskola Politeknikoko Jariakin Mekanikako departamentuari (IT557-10) emandako proiektuei esker burutu da.

Erreferentziak

- [1] S.L. Stotta et al, "Isolation of circulating tumor cells using a microvortex-generating herringbone-chip", PNAS, 107(47), pp. 18392–18397, (2010).
- [2] E. Racila, et. al, "Detection and characterization of carcinoma cells in the blood", PNAS, 95, pp. 4589-4594, (1998).

- [3] N. Garrigós, et. al, “Circulating tumour cell analysis as an early marker for relapse in stage II and III colorectal cancer patients: a pilot study”, *Clin Transl Oncol.* 12(2), pp. 142-7, (2010).
- [4] I. González, et. al, Patente solicitada P200703248, (2007).
- [5] I. González, et.al, “A polymeric chip for micromanipulation and particle sorting by ultrasounds based on a multilayer configuration”, *Sens. Actuators: B.*, 144(1), pp. 310-317, (2010).

HOSTOEN IKERKETA EREDU BIOMIMETIKO GISA

G. Vargas¹, M. Lozano²

¹ *Materialak+Tecnologiak taldea, Ingeniaritza Mekanikoa Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

² *Adierazpen Grafikoa eta Ingeniaritzako Proiektuak, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

¹gustavo.vargas@ehu.es, ²maria.lozano@ehu.es

Gako-hitzak: Biomimetika, Landareen biomimetika, Hostoak, Egiturazko elementuak, Eguzki-energia.

Laburpena. Zer da biomimetika? Zertarako balio du? Natura begiratzeak ahalbidetzen du jakitea nola mota guztietako espezieek aurre egiten dieten beren erronkei abantaila lehiakorra garatzeko, beren arrakastaren gakoak analizatzea eta ezaguera hau erabiltzea konponbide berritzaileak garatzeko.¹

Ikerketa honetan, biomimetikaren helburuak adierazten dira, eredutzat natura hartuz, material berriak aurkitzeko, diseinu eta prozesuak, eta garapen teknologikoen kalitatea ebaluatzeko gida bat aurkitzeko.

Ikerketa hostoetan zentratzen da, eta analizatzen dira beren egitura-ezaugarriak eta eguzki-energia era eraginkorrean hartzeko duten gaitasuna.

Hostoek portaera mekanikori, mugimendu-ahalmenari eta eguzki-energia hartzeko gaitasunari esker, frogatu da hostoak hautagai ideala direla eguzki-energia kaptadore, egiturazko elementu eta sistemetako diseinu erreferentzi gisa.²

Hostoak aztertzen dira panel fotoboltaiko bioinspiratuak lortzeko, teknologia fotoboltaikoa eta piezoelektrikoa bateratuz. Era berean, lortu nahi da hostoek antzeko estetika eta inguruneke naturarekin mimetiza dadila. Gizaki, enpresa eta komunitateen behar energetikoak asetzen saiatuko da, diseinu jasangarriari eta ingurune-kudeaketako balioetan arreta ipiniz.³

Labur esanda, biomimetikari esker posible da naturaren ezaguera ebolutiboa aprobetxatzea material, egitura eta sistema berriak eskuratzeko, zientzia eta teknologiari berrikuntza-puntua emanaz.

Sarrera

Naturak, bizitza Lurrean agertu zenetik orain dela 3.800 milioi urte, bere bilakaeraren bidez eta bizirik irauteko konpetentzia iraunkorren bidez, diseinu eraginkor eta iraunkorrenak identifikatzen ikasi du. Gaur egun, huts egin zuten modeloak fosilak dira, bizirik atera zirenak arrakastadun historiak dira berriz.

Biologiak etengabe modeloak eskaintzen ditu erreminta hobekoak, materialak, algoritmoak, mekanismo berriak eta errendimendu handiko prozesuak garatzeko. Naturan aurkitzen den ahalmen hori oso aurretik dago gure eduki teknologikoengandik.⁴

Diseinugile askok, ingeniariak, biologoak eta beste zientzialari batzuek jarraitu diote pentsaera honi produktu-kategoria zabala sortzeko. Adibidez, abiadura handiko tren bat sortu dute hegazti baten antzeko fronte aerodinamikoa duena, edota zuhaitzetako hostoak bezala lantzen duen eguzki-zelda bat.

Biomimetikaren helburua

Biomimetika hitzaren esanahia hau da: *bios*, bizitza, eta *mimesis*, imitatzea. Naturaren ideiarik onenak ikertzen dituen zientzia berria da eta bere diseinuak eta prozesuak imitatzen ditu giza arazoak ebazteko. Biomimetika, errealitatean ezagutzen den bezala, ez da produktu-kategoria bat,

baizik eta metodo bat. Honen bidez diseinugileek eta ingeniariak ikerkuntza biologikoak egiten dituzte organismoek arazo konplexuak nola ebazten dituzten zehazteko. Gakoa da jakitea nola erabiltzen duen naturak urteetan zehar jasotako informazioa diseinuak sortzeko. Orain dela gutxi, pentsamendu-mota hau merkataritza-testuinguruan eman da, produktu berri asko produzitu dira, adibidez, itsasgarri ez toxikoak, garraioak, egitura hauskaitz eta arinak, arteko sentsoreak, sare neuronalak, etab.⁵

Bilakaeraren bidez, naturak bere erronketarako hainbat konponbide esperimentatu ditu eta hobetu ditu arrakastatsuenak. Espezifikoki, naturak esperimentatzen du fisikaren printzipioekin, kimikarekin, mekanikarekin, material-zientziarekin, higikortasunarekin, kontrolarekin, sentsoreekin eta zientziagatik eta ingeniariagatik ezagutzen ditugun beste alor askorekin. Sistema bizidunen artxiboek informazioa biltzen eta metatzen dute, hura espezieetako geneetan kodetuz eta informazioa beste belaunaldi batzuetara pasatuz.

Kontzeptu honen ideia zentrala da naturak, egokigarri beharagatik, gu gaur egun ebazten saiatzen garen arazo asko ebatzi dituela jada. Animaliak, landareak eta mikroorganismoak organismo bikainak dira. Bere bilakaeran zehar asmatu dute zer da funtzionatzen duena eta Lurrean luze dirauena. Naturaren jenialtasuna emulatzea iraute-estrategia da humanitatearentzat, etorkizun iraunkorreranzko bide baterako. Gure mundua mundu naturalaren antza badauka, gero eta handiagoa izango da bertan bizirik irauteko aukera.⁶

Gizakia puntu kritiko batera iritsi da bere bilakaeran, populazioa eta bere ohiturak ez dira iraunkorrak. Naturaren tolerantzia mugara iritsi da eta azken aldi honetako galdera hau da: Planeta hondatu gabe nola bizirik atera? Jasangarritasuna prozesu dinamiko bat da non bizidun bakoitzak bere potentziala garatu dezake eta bizi-kalitatea hobetu dezake bizitza Lurrean hobetzen dituzten jokaerekin. Biologia eta kimikari begira ziurtatu daiteke naturak gu baino askoz gehiago dakielako.

Hain zuzen, bizidunek ingurunari moldatzeko ahalmen itzela dute, betikotzea, ikastea, bere burua antolatzea eta konpontzea, posibilitateak edo egoerak identifikatzea, etab. Aplikazioak joan daitezke hobetzearen eremutik edo mekanismo biziduneko asmaketatik (robotikoa, adibidez), sistema antolatueta, enpresen dinamikara edo merkatuko bizirik irautea arte.⁷

Biomimetikak metodo bat garatzen du erantzunak emateko, egin beharreko galdera da: zer egingo luke naturak? Metodo hau hiru printzipiotan oinarrituta dago:⁸⁻⁹

1) Natura modelo bezala: naturako modeloak ikertzen dira eta gero diseinu eta prozesuetarako inspirazioak bilatzen dira, giza arazo teknologikoak ebazteko asmoz.

2) Natura irakasle bezala: biomimetikak estandar ekologikoa erabiltzen du gure berrikuntzen ziurtasuna epaitzeko. 3.800 milioi urte bilakaeraren ondoren, naturak zer den funtzionatzen duena ikasi du, zein da egokia, luze dirauena.

3) Natura neurri bezala: biomimetika era berri bat da natura ikusteko eta epaitzeko. Haren ezagueraren bidez, gizakiak aro bat has dezake naturari begira eta hartako ikasi, eta ez bertatik atera dezakeguna ikustea bakarrik.

Biomimetikaren aplikazio handienetako batzuk biomaterialen alorrean gertatzen dira: material biologikoen sintesia edo kopiak egin eta diseinu praktikoetan aplikatu. Materialen adibide asko daude naturan erabilerako ezaugarri paregabeekin. Biomaterialen abantaila handien bat biodegradagarriak direla da.⁸⁻⁹

Hostoen estrategiak

Artikulu hau landare eta zuhaitz hostoetan aplikatutako biomimetikan oinarritua dago. Bere estrategiak ikertuko dira energikoki eraginkorrak izateko. Horretarako haien tamaina eta forma aztertuko da.¹

Zurruntasuna. Pertsonak lehentasuna dute lauagatik; lurzoruak, paretak, teilatuak, mailak... etab. Ordea, naturak lau azalerak oso gutxi produzitzen ditu. Zerura begira dauden azalerak oso garrantzitsuak dira naturan argia jasotzeko, eta hauek naturan gutxitan izaten dira lauak.

Lehenik, lauaren abantailak nabarmenduko dira. Oso erabilgarritasun zehatza du grabitateak menderatutako mundu batean. Lau azalerak eraikitzea errazagoak dira eta erabilera aldakorragoa dute. Baina lauak eragozpenak ditu ere. Mundu errealean, lerro zuzeneko linea mugagabea ez da zeregin erraza grabitateak autokargak inposatzen dituen zailtasunengatik, trakzio-indarrak itzelak izatera heltzen dira eta pandeo-egoerak sortarazten dira.

Naturan hostoak adar nahiko horizontaletatik ateratzen dira, baina ondoren lau azalereetan zurruntasun handiagoa ematen dieten hainbat elementu bereiz daitezke.

Lehen elementu bezala, hosto askoko beheko azalereetako nerbioak estima daitezke. Aipaturiko nerbioek hostoaren lodiera funtzionala handitzen dute soilik material-inbertsio txiki batekin. Egia esan, habeak dira eta, haiei esker, hostoak askoz gutxiago kurbatzen dira. Osterantzean gehiegi kurbatuko lirakeke.

Hostoei zurruntasuna ematen duen bigarren elementua bere kurbadura arina da. Kurbadurak grabitatearen erakarpena konpentsatzen laguntzen du.

Hirugarren elementua tolesak dira. Hauek kurbadura gertatu behar izango lukeen norabideari jarraitzen diote. Tolestutakoarekin inertzia-momentua handitzen da habeak gehitu behar izan gabe azalaren azpian, nerbioak hostoen kasuan.

Beraz, zurruntasuna handitzeko nerbio, kurbadura eta toles konbinazioa behar da.

Malgutasuna. Material ez zurrunezko erabilerak askoz gehiago egin dezake material biologikoetan haustura batzuk saihestea baino, gai honetan natura oso jakintsua da.

Malgutasunak irmotasuna eta inpaktuaren aurkako erresistentzia hobetzen du, baina askoz gehiago egiteko gai da. Egiturak eraikitzeko modu bat da non, kargan egonda, formaz alda daitezke era espezifiko eta egokian.

Hostoen estrategiak malgutasunaren erabilera oso trebea eskaintzen du. Malguak dira aerodinamikoagoak izateko, eta bere malgutasunari esker haizeak putz egiten duenean kono edo zilindro itxura hartzeko gai dira gero eta gehiago estutuz. Aipaturiko forma koniko edo zilindrikoa egonkorra da eta erresistentzia aerodinamiko baxu samarra esperimendatzen du, laugarren parte gutxi gorabehera. Kasu honetako desabantaila da eguzki argitarako azalera gutxitu egiten dela.

Gizakiek adierazitako estrategia ez dute inoiz erabili. Konponbidea beti izan da erresistentzia handiegoko materialak erabiltzea. Dударik gabe, soluzio askoz gutxiago eraginkorra.

Bihurdura. Hostoen beste estrategia bat eguzki-argi bila bihurdurarako ahalmena da. Hartarako hostoek arteka batzuk dauzkate bere peziolo-etako goialdean. Peziolo-a harizpi bat da eta zurtoina eta hostoaren zati laminarra elkartzen ditu. Artekek bihurdura errazten dute kurbadura kontutan hartuta. Egitura bihurdu behar da, baina ez kurbatu.

Gaur egungo teknologiako aplikazioak

Gaur egun eguzki-energia-ustiapenerako konponbide ugariak daude: fotoboltaiko eta piezoelektriko panelak, kolektore termikoak, etab.

Eguzki-ustiapenarekin erlazionatuak dauden elementuak bilatuz aurkitzen dira: aplikazioak eraikuntzan, eguzki-hartzeko elementuak, eguzki-babesak, eraikinen aurrealdeak, teilatuak eta estalkiak... etab. Hauetarako, hostoetan oinarritutako estrategia biomimetikoa planteatzen da.

Lehen aipatu den moduan, hiru baldintza bete behar dira:

- 1) Prozesu eta diseinu-inspirazio bezala natura ikertzea.
- 2) Gure berrikuntzen ziurtasuna epaitzeko irakasle bezala naturara jotzea.
- 3) Neurri bezala natura erabiltzea bertatik ikas daitekeena ikusteko.

Honela, biomimetika naturaren jenialtasuna antzeratzeko erabiltzen da, bere estrategiak eguzki-energiako ustiapen elementuetan aplikatuz gaur egungo mundu teknologikoan. Erreferente bat da eguzki-argia kaptadore sistemak diseinatuz, energetiko, metaboliko eta egiturari begira eraginkorrak izateko.

Ondorioak

Landare eta zuhaitzetako hostoek naturak sortarazten dituen karga mekanikoak jasateko ondo diseinatuak daudela dirudite. Bere konposizioa, egitura eta morfologia itxuratzen dituzte behar bezain zurrun, malgu eta mugitzeko gai izateko argi bila era eraginkorren. Hautagai ideal batzuk dira egiturazko elementuko diseinuan eta sistemetan erreferentzia hartzeko bere portaera mekanikoagatik, eguzki-energiako kaptazio ahalmenagatik eta mugimendurako gaitasunarengatik.

Helburua hostoetan bioinspiratutako panel fotovoltaikoak eta piezoelektrikoak lortzea da, eraginkorrago atera daitezela eta, are gehiago, naturarekin mimitiza daitezela hauen antzeko estetika bilatzen da. Era honetan, gizakien, enpresen eta komunitateen behar energetikoak ase daitezke diseinu iraunkorreko eta ingurune-kudeaketako balioetara arreta ipiniz.

Erreferentziak

1. S. Vogel. Comparative biomechanics: life's physical world. Princeton University Press, Princeton, 2003.
2. K. J. Niklas and H-C Spatz. Plant Physics. University of Chicago Press, Chicago, 2012.
3. B. Bhushan. Biomimetics: bioinspired hierarchical-structured surfaces for green science and technology. Springer, Heidelberg, 2012.
4. M. Fernández. Biomimética: Creatividad e innovación. España, 2012.
5. M. Y. Bnyus. Biomimicry: innovation inspired by nature. William Morrow and Company Inc., Nueva York, 1997.
6. Y. Bar-Cohen. Biomimetics-using nature to inspire human innovation (Bioinspiration & Biomimetics), núm.1, pp.1-12, 2006.
7. H. Tributsch. How to Live: Adaptation in Nature. MIT Press, Cambridge, Massachussets, 1982
8. J. Carlson; S. Ghaey; S. Moran; C.A. Tran; D. L. Kaplan. Biological materials in engineering mechanisms, CRS Press, Boca Raton, Florida, 2005.
9. D. Chiras. Lessons from nature: learning to live sustainably on the earth. Island Press, Washington, DC, 1992.

ZUNTZ ETA ERRETXINA MOTAREN ERAGINA INPAKTU EGITUREN ENERGIA XURGAPEN AHALMENEAN

A. Esnaola^a, I. Ulacia^b, J. Aurrekoetxea^b, I. Gallego^a

^aCIDIA; Mondragon Automoción S. Coop., Uribarri Etorbidea, 19, 20500 Arrasate, Euskal Herria.

^bMekanika eta Ekoizpen Industrial saila, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate, Euskal Herria
(*aesnaola@mondragon.edu*)

Gako-hitzak: zuntza, erretxina, energia xurgapena, kolapso, konpresio.

Laburpena. Ikerketa honetan, material ezberdinetako egitura semi-hexagonalak fabrikatu dira infusio metodoa erabiliz. Beraiekin, baldintza kuasiestatikoetan oinarritutako konpresio-entseguak burutu dira, egituren energiaren xurgapen-ahalmen espezifikoak (*SEA: Specific Energy Absorption*) aztertu ahal izateko. Orotara 7 konfigurazio ezberdin aztertu dira, 4 zuntz mota eta bi erretxina konbinatuz.

1. Sarrera

Erregai-kontsumoa eta CO₂ emisioak gutxitze aldera, autoen pisu-murrizketa geroz eta garrantzitsuagoa bilakatzen ari den helburua da. Aitzitik, autoen segurtasun-maila mantendu edo hobetzea ezinbestekoa da bertan doazen bidaiarien ongizatea bermatu ahal izateko istripu baten kasuan. Arlo honetan, material konposatuz eginiko inpaktu-egiturek, autoari pisua murrizteaz gain, istripu batean sortzen diren energia kantitate altuak xurgatzeko ahalmena dutela erakutsi dute [1,2].

Hala ere, energia kantitate handiak xurgatu eta *SEA* balio altuak lortu ahal izateko, ezinbestekoa da material konposatuz eginiko egitura hauetan kolapso egonkor eta jarraitua bermatzea [3]. Hainbat ikerlariaren arabera, kolapso-abiarazle ezberdinak erabili daitezke egitura hauen kolapso egonkor eta jarraitua bermatzeko. Beraien artean, alaka eta tulipa itxurako abiarazleak dira egokienak [3,4].

Material konposatuz eginiko egitura hauek fabrikatzerako orduan erabili diren materialek ere badute bere garrantzia energiaren xurgapen-ahalmen espezifikoan. Warrior eta bere ikerlari taldearen arabera, epoxy motako erretxina da energia gehien xurgatzeko ahalmena duen erretxina vinilester-erretxina eta poliester-erretxinaren ahalmenaren gainera [5]. Bestalde, arrazoi ekologikoak medio, jatorri minerala duten basaltoa bezalako zuntzak ikertzen dabilta hainbat ikerlari talde. Lopresto eta bere ikerlari taldearen arabera, basalto-zuntzen propietate mekanikoak, beira-zuntzen propietateak baino %35-42 altuagoak izatera iritsi daitezke, nahiz eta oraindik karbono-zuntzen propietate mekanikoak bezain altuak izatera ez iritsi [6].

Ikerketa lan honetan aztertu diren parametroak, egiturak fabrikatzeko erabili diren zuntz-materialak eta erretxin-materialak dira, egituraren *SEA*-n duten eragina aztertu ahal izateko. Egituraren kolapso-abiarazlea eta geometria konstante mantendu dira. Alaka itxurako kolapso-abiarazlea erabili da egitura guztientzat eta ikerketa aurrera eramateko aukeratu den geometria, egitura semi-hexagonala da.

2. Prozedura experimentalak

2.1. Probeten geometria

Entsaiatu diren probetek, geometria semi-hexagonala dute, 1(a) Irudian ikus daitekeen moduan. Probeta orok, 60 mm-ko luzera eta 2 mm inguruko lodiera daukate, 8 zuntz kapaz osatuak egonik.

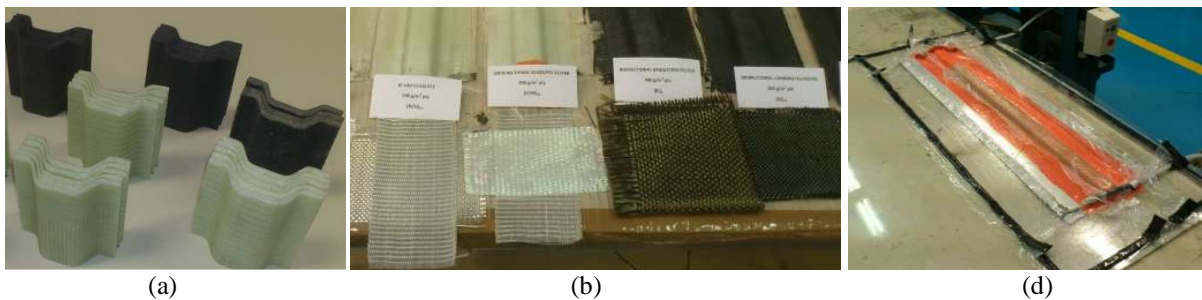
2.2. Erabilitako materialak

Alde batetik, material ezberdinetako zuntzak aztertu dira (ikus 1(b) Irudia): norabide bakarrean orientatutako beira-zuntzak (300 g/m^2), bi norabidetan orientatutako beira-zuntzak (300 g/m^2), bi norabidetan orientatutako basalto-zuntzak (400 g/m^2) eta bi norabidetan orientatutako karbono-zuntzak (200 g/m^2). Bestetik, bi erretxina erabili dira erretxinaren eragina aztertzeko: poliester-erretxina eta epoxi-erretxina.

Material hauek konbinatuz, orotara 7 konfigurazio ezberdin aztertu dira: beiraU/poliester (norabide bakarrean orientatutako beira-zuntzak erabiliz), beiraBi/poliester (bi norabidetan orientatutako beira-zuntzak erabiliz), basalto/poliester, karbono/poliester, beiraU/epoxy, basalto/epoxy eta karbono/epoxy konfigurazioak.

2.3. Fabrikazio prozesua

Material konposatuz eginiko probeta semi-hexagonalak fabrikatzeko, infusio metodoa erabili da 1(d) Irudian ikus daitekeen moduan. Behin profila ondurik dagoela, moldetik atera eta probetak neurrira mozten dira. Azkenik, 45° -ko alaka mekanizatzen zaie, kolapso-abiarez gisa lan egin eta probeten kolapso egonkor eta jarraitua bermatzeko.



1. Irudia: (a) probeta semi-hexagonalak. (b) erabilitako zuntz ezberdinak. (d) infusio metodoa

2.4. Entseguak

Konpresio-entseguak burutu dira baldintza kuasiestatikoan, 10 mm/min -ko konpresio-abiadura konstantean. Entseguak, Instron 4206 trakzio makina unibertsalean burutu dira, 100 kN -eko kargazelula erabiliz. Konfigurazio bakoitzeko 3 probeta entsegutu dira, entsegu-prozesuaren errepikakortasuna bermatzeko.

Entseguetan lortutako indar-desplazamendu kurbak erabiliz, ondorengo balioak kalkulatu dira parametro nagusienak aztertu eta konparatu ahal izateko:

- Indar pikoak (P_{\max}): lehen indar pikoan ematen den indar balio maximoa.
- Bataz besteko indarra (P_{mean}): kolapsoan zehar eman den indarraren batez besteko balioa; 1. Ekuazioa erabiliz kalkulatzeko dena.

$$P_{\text{mean}} = \frac{\int_0^{l_{\text{mean}}} P(l) dl}{L_{\text{max}}} \quad (1)$$

- Xurgatutako energia (A_e): indar-desplazamendu kurbaren azpiko area, 2. Ekuazioa.

$$A_e = \int_0^{l_{max}} P(l)dl \quad (2)$$

- Energia xurgapen ahalmen espezifikoa (SEA): kolapsatu den masa unitateko xurgatu den energia kantitatea, 3. Ekuazioa.

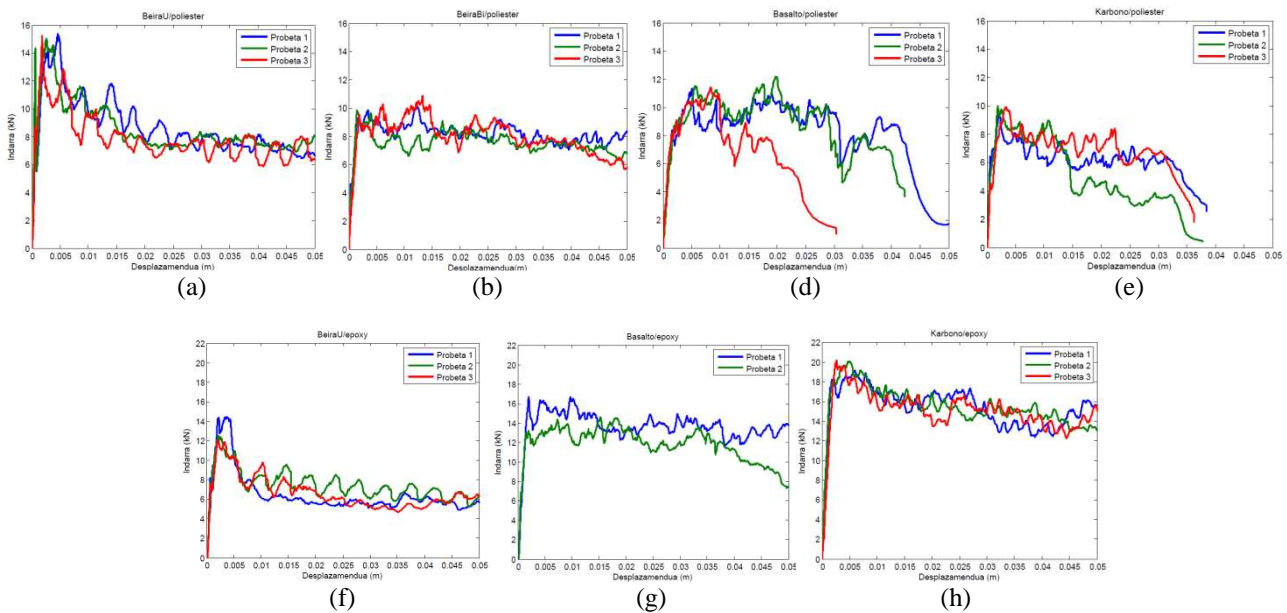
$$SEA = \frac{\int_0^{l_{max}} P(l)dl}{m_t} \quad (3)$$

- Kolapso efizientzia (η_c): batz besteko inadarraren (P_{mean}) eta indar piko maximoaren (P_{max}) arteko proportzioa ehunekotan, 4. Ekuazioa.

$$\eta_c = \frac{P_{mean}}{P_{max}} 100 \quad (4)$$

3. Emaitzak

2. Irudian ikus daitezke entseguetan lortu diren indar-desplazamendu grafikoak konfigurazio guztientzat. Bestalde, 1. Taulan, konpresio-entsegu hauetan lortutako datuekin kalkulaturako emaitzak ageri dira, konfigurazio ezberdinak elkarren artean alderatu ahal izateko.



2. Irudia: Indar-desplazamendu grafikak. (a) BeiraU/poliester. (b) BeiraBi/poliester. (d) Basalto/poliester. (e) Karbono/poliester. (f) BeiraU/epoxy. (g) Basalto/epoxy. (h) Karbono/epoxy.

1. Taula: Parametro nagusien emaitzak

Konfigurazioa	Probeta	SEA (kJ/kg)	P_{max} (kN)	P_{mean} (kN)	A_e (kJ)	\square_c (%)	SEA_{mean} (kJ/kg)
BeiraU/poliester	1	32.38	15.38	8.60	0.44	56	31.09±1.70
	2	31.73	15.04	8.47	0.43	56	
	3	29.16	15.23	7.80	0.40	51	
BeiraBi/poliester	1	31.07	9.33	8.13	0.42	87	30.74±0.86
	2	29.76	9.86	7.53	0.38	76	
	3	31.39	9.57	7.91	0.41	83	
Basalto/poliester	1	24.15	11.34	7.88	0.40	69	23.78±3.09
	2	26.67	11.50	8.64	0.37	75	
	3	20.52	11.43	5.36	0.20	47	
Karbono/polyester	1	27.93	9.40	6.09	0.24	65	26.66±4.25
	2	21.91	9.98	4.92	0.19	49	
	3	30.13	9.91	6.71	0.25	68	
BeiraU/epoxy	1	25.45	14.46	6.43	0.33	45	26.92±1.99
	2	29.18	12.50	7.38	0.38	59	
	3	26.13	12.08	6.61	0.34	55	
Basalto/epoxy	1	42.96	16.68	13.58	0.70	81	36.96±4.24
	2	36.96	14.62	11.67	0.59	80	
Karbono/epoxy	1	64.72	19.12	15.29	0.77	80	63.43±1.29
	2	63.44	20.12	15.39	0.78	76	
	3	62.13	20.15	14.98	0.76	74	

Ondorioak

Poliester erretxinari dagokionez, basalto/poliester eta karbono/poliesterrez eginiko egiturek kolapso ezegonkor bat jasan dute konpresio-entseguetan gilborduraren ondorioz. Bestalde, norabide bakarreko nahiz bi norabidetako beira-zuntzez eginiko egiturek kolapso egonkor eta jarraitua izan dute, 30 kJ/kg-ko SEA balioak lortuz.

Epoxi erretxinari dagokionez berriz, zuntz ezberdinez egindako egitura guztiek erakutsi dute kolapso egonkor eta jarraitua, karbono/epoxi egitura izanik SEA balio altuenak lortzen, 60 kJ/kg inguru. Basalto/epoxi egiturek 40 kJ/kg inguruko SEA balioak dituzte eta beira/epoxiz eginiko egiturek, aldiz, 25 kJ/kg.

Erreferentziak

- [1] D. Hull, Compos. Sci. Technol., vol. 40, pp. 376–421, 1991.
- [2] P. Thornton, J. Compos. Mater., vol. 13, pp. 247–262, 1979.
- [3] S. T. W. Lau, M. R. Said, M. Y. Yaakob, Compos. Struct., vol. 94, no. 3, pp. 803–812, 2012.
- [4] M. Czaplicki, P. Thornton, R. Robertson, How to apply Adv. Compos. Technol. 4th Annu. Conf. Adv. Compos., pp. 39–46, 1988.
- [5] N. A. Warrior, T. A. Turner, F. Robitaille, C. D. Rudd, Composites: Part A, vol. 34, pp. 543–550, 2003.
- [6] V. Lopresto, C. Leone, I. De Iorio, Compos. Part B Eng., vol. 42, no. 4, pp. 717–723, 2011.

MOTELGAILU MAGNETO-ERREOLOGIKOEN PORTAERA

J. Berasategui^{1,a}, L. Irazu^{1,b}, I. Agirre-Olabide^{1,c}, M.J. Elejabarrieta^{1,d}, M.M. Bou-Ali^{1,e}

¹*Mondragon Unibersitatea - Goi Eskola Politeknikoa, Mekanika eta ekoizpen industrial departamentua
Loramendi kalea 4, 20500 Arrasate- Mondragón.*

^ajberasategui@mondragon.edu, ^bleire.irazu@alumni.mondragon.edu, ^ciker.agirreo@alumni.mondragon.edu,
^dmjelejabarrieta@mondragon.edu, ^embouali@mondragon.edu

Gako-hitzak: motelgailua, magneto-erreologia, energia-ahultzea, mugimendua.

Laburpena. Motelgailu magneto-erreologikoak mugimendu oslizakorren indargabetzea optimizatzeke erabiltzen dira. Horretarako, motelgailu hauek fluido magnetikoen portaera erreologiko doigarria erabiltzen dute. Lan honetan motelgailu magneto-erreologikoen portaera aztertzen da ezarritako lan-baldintzen arabera. Horretarako bi mugimendu mota ezberdin ezarri dira bi entsegu-metodo erabilita. Mugimendu mota hauek eremu magnetiko ezberdinekin entseatu dira, hainbat maiztasun eta mugimendu-anplitude erabiliz. Lortutako emaitzek erakutsi dute motelgailu magneto-erreologikoen energia-ahultze ahalmena ezarritako mugimenduaren arabera dela.

Sarrera

Motelgailu magneto-erreologikoek fluido magnetikoen portaera erreologiko doigarria erabiltzen dute mugimendu oslizakorren indargabetzea optimizatzeke [1]. Motelgailu hauek sinpletasun estrukturala, bat-bateko erantzun erregulagarria eta energia-kontsumo baxua aurkezten dute [2], horregatik hainbat sektore industrialetan aplikatuak izan dira [3-4]. Motelgailu magneto-erreologikoetan erabiltzen diren fluido magnetikoak partikula ferromagnetikoen suspentsioak dira likido eramangarri batean [5]. Fluido hauei eremu magnetiko baten ezartzen zaienean, partikula magnetikoak fluxu magnetikoaren norabidean lerrotzen dira. Honen ondorioz, fluido magneto-erreologikoen portaera Newtondarra izatetik fluxu magnetikorik gabe, ebakidura-atalaseak definituriko portaera izatera igarotzen da fluxu magnetikoa ezartzean [6].

Motelgailu arrunten moduan, motelgailu magneto-erreologikoak indar-desplazamentu eta indar-abiadura kurben bidez karakterizatzen dira [7]. Motelgailu magneto-erreologikoen erantzuna eremu magnetikoaren arabera denez, entseguak eremu magnetikoaren intentsitate ezberdinetan gauzatzen dira. Motelgailuen kurba karakteristikoak lortzeko metodo ohikoena mugimendu sinusoidal baten ezartzea da [8-9]. Entseguko hauetan, mugimendua behartua dagoenez, irteera bakarra motelgailuaren indarra da. Alternatiba moduan, berriki motelgailuak karakterizatzeke entsegu-metodo bat garatu da [10]. Entsegu honetan, motelgailuari kitzikatze oszilakor bat ezartzen zaio, eta ez da mugimenduaren kontrolik burutzen. Honela, motelgailuaren erantzun librea neurtzen da, eta entseguaren irteerak kurba zinetatikoak eta indarra dira.

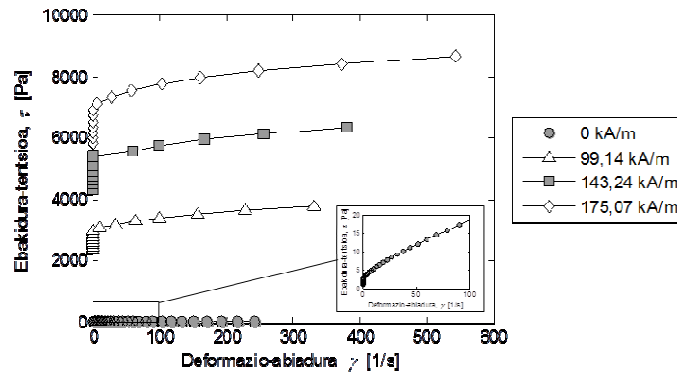
Lan honetan, motelgailu magneto-erreologiko bat diseinatu eta eraiki da, bertan fluido magneto-erreologiko komertzial bat erabili delarik. Motelgailu honen karakterizazioa bi mugimendu ezberdinekin aztertu da: ezarritako mugimendu harmonikoa eta mugimendu librea. Bi mugimendu hauekin entseguak eremu magnetiko ezberdinekin burutu dira, mugimendu anplitude desberdinak ezarritako hainbat maiztasunetara.

Sistemaren deskribapena eta metodologia

Diseinatu eta eraiki den motelgailuan MRF-122EG (LORD) fluido magnetiko komertziala erabili da. Fluido hau MCR-501 (Anton Paar) erreometro birakor batekin karakterizatu da. Eremu magnetikoa ezartzeko MRD 70/1T zelula eta plater paralelo konfigurazioa (PP20/MRD) erabili

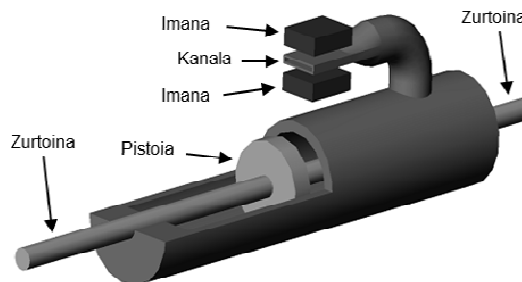
dira. Temperaturaren kontrola F-25 (Julabo) bainu termostatikoz burutu da eta eremu magnetikoa GH-55 (Magnet-Physik) gausimetroaren bidez neurtu da.

1. Ir.-an MRF-122EG fluidoaren fluxu kurbak erakusten dira eremu magnetiko ezberdinekin. Hauek deformazio-abiaduraren malda logaritmikoko bat ezarriz neurtu dira. Fluido honek eremu magnetikoarekiko erantzun handia erakusten du. Ebakidura-atalasea gorakorra da eremu magnetikoaren intentsitatearen arabera. Bestalde, ebakidura atalase ondorengo portaera pseudo-plastikoa da.



1. Ir. MRF-122EG fluidoaren fluxu kurbak eremu magnetiko ezberdinekin.

Diseinatu eta eraiki den motelgailu magneto-erreologikoa (ikus 2. Ir.) bi zurtoin ditu, eta fluidoaren zirkulazioa kanpo-hodi batez burutzen da. Kanpo-hodi honetan laukizuzen formako kanal bat aurkitzen da. Bertan eremu magnetikoa aplikatzen da neodimiozko imanek erabiliz. Eremu magnetikoaren intentsitatea imanen kopurua eta hauen arteko distantziaren arabera kontrolatu da. Motelgailuaren zirkuitu hidraulikoa galera likatsuak ekiditeko diseinatu da, eta marruskadura baxuko junta hidraulikoak erabili dira.



2. Ir. Motelgailu magneto-erreologikoa.

Motelgailuaren karakterizazioa burutzeko bi entsegu-metodo ezberdin erabili dira. Alde batetik, ezarritako mugimendu harmonikoa MTS 810 makina erabiliz. Entsegu-metodo honetan motelgailuari mugimendu sinusoidal bat ezarri zaio zilindro hidrauliko bat erabiliz (ikus 3.a Ir.). Motelgailuaren indarra Dytran 105V4 neurgailu piezeletrikoaz neurtu da, eta mugimendua neurtzeko B&K Type 4371 azelerometroa erabili da.

Beste alde batetik, motelgailuaren mugimendu librea neurtu da. Horretarako kitzikatzaile elektromagnetiko bat erabili da (ikus 3.b Ir.). Motelgailuaren indarra Dytran 105V4 neurgailu piezeletrikoaz neurtu da, eta mugimendua neurtzeko Polytec OFV-505 LR100 laserra erabili da.

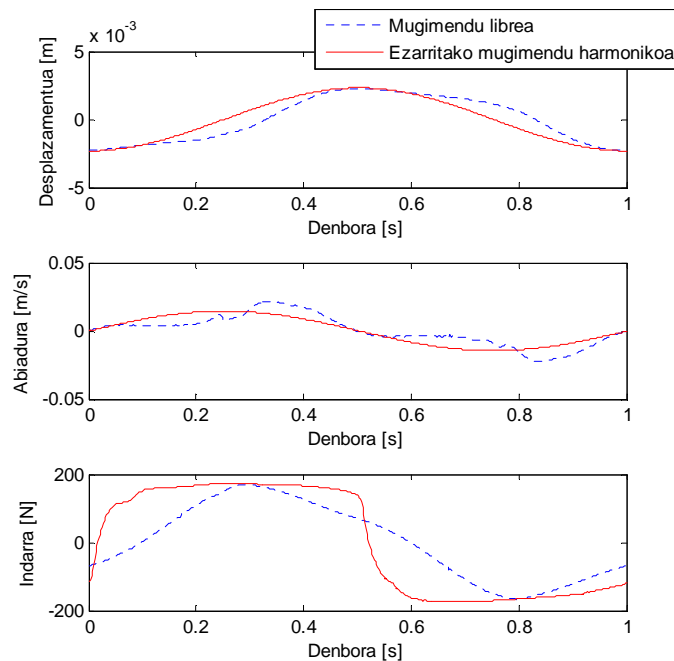
Bi entsegu-metodoak eremu magnetiko ezberdinekin burutu dira 0 eta 343 kA/m artean. Seinaleen eskuratzea OROS OR254II sistemaren bidez burutu da, laginketa maiztasuna 512 Hz izanik.



3. Ir. Motelgailuaren entsegu-metodoak; a) ezarritako mugimendu harmonikoa; b) mugimendu librea.

Emaitzak eta analisia

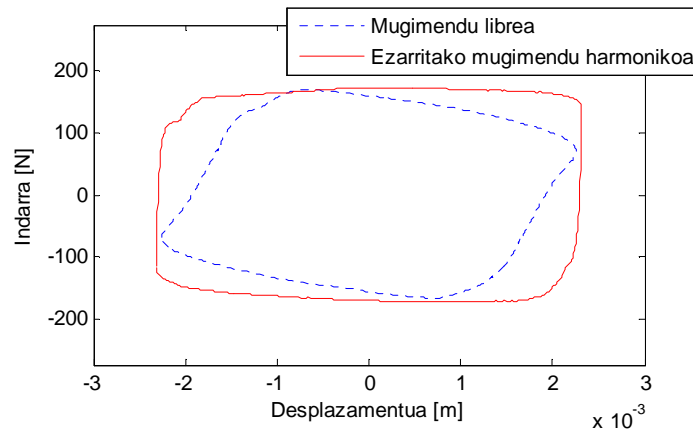
Atal honetan bi entsegu-metodoekin lortutako emaitzak konparatzen dira. Horrela, 4. Ir.-an 1 Hz eta 99,47 kA/m-tara burututako entseguak konparatzen dira. Mugimendu librea 0,75 V-ko potentzialarekin ezarri da, eta 2,3 mm-tako desplazamendu maximoa aurkeztu du. Bi entsegu moten arteko konparaketa zuzena burutzeko, mugimendu harmonikoa ezarri da 2,3 mm-ko desplazamendu amplitudearekin. 4.a Ir.-an erakusten denez, bi entseguek desplazamendu maximo oso antzekoa aurkezten dute, baina kurbaren forma ezberdintasun nabariak daude. Honen jatorria abiadura kurban aurkitzen da. Mugimendu librea neurtzean, abiadurak hasierako tarte bat aurkezten du balio baxuetara. Tarte hau motelgailu magneto-erreologikoaren hasierako erresistentziaren ondorioa da [11]. Bi entsegu-metodoen artean kurba zinematikoetan nabari diren ezberdintasunak indarraren kurban islatzen dira. Ezarritako mugimendu harmonikoan, indarraren kurban balore negatiboetatik positiboetara bat-bateko trantsizioa ematen da, motelgailuaren hasierako erresistentzia berehala gainditzen delako. Aldiz, mugimendu librea neurtzen denean, abiadura baxuak ematen dira zikloaren hasieran, eta honek indarraren igoera geldoa ahalbidetzen du.



4. Ir. Mugimendu librea ($V = 0,75$) eta ezarritako mugimendu harmonikoa ($X_{max} = 2,3$ mm) 1 Hz eta 99,47 kA/m-tara; a) Desplazamentua; b) Abiadura; c) Indarra.

5. Ir.-an Indar-desplazamentu kurbak irudikatzen dira aurrez aipatutako baldintzatan. Kurba honek bildutako azalerak motelgailuak energia-ahultzeko duen gaitasuna adierazten du. Bi entsegu-

metodoen artean aurrez ikusitako ezberdintasunen ondorioz mugimendu harmonikoa ezartzen denean motelgailuak energia gehiago xahutzen du, nahiz eta bi mugimenduen desplazamendu maximo oso antzekoa izan.



5. Ir. Indar-desplazamendu kurbak: mugimendu librea ($V = 0,75$) eta ezarrirako mugimendu harmonikoa ($X_{max} = 2,3$ mm) 1 Hz eta 99,47 kA/m-tara.

Ondorioak

Bi mugimendu ezberdin aplikatuz motelgailu magneto-erreologikoaren portaera konparatu da. Horretarako bi entsegu prozedura erabili dira: ezarrirako mugimendu harmonikoa eta mugimendu librea. Motelgailuaren mugimenduari kontrolik ezean, motelgailuaren hasierako erresistentziaren ondorioz abiadura baxua duen hasierako tarte bat agertzen da. Aldiz, mugimendu harmonikoa bat ezartzen denean, hasierako erresistentzi hau azkar gainditzen da. Horrela, motelgailuaren energia-ahultzea handiagoa da mugimendu harmonikoa bat ezartzen denean.

Eskertzak

Ikerketa hau Eusko Jaurlaritzako BF109.44 bekak, ACTIMAT proiektuak eta Ikerkuntza Taldeak programak, eta Espainiar Gobernuako MAGNETO proiektuak finantzatu izan da.

Erreferentziak

1. Carlson J. D., Chrzan M.J., US Patent US5277281, 1994.
2. Symans M.D., Constantinou M.C., Eng. Struct. 21 469-87, 1999.
3. Lindler J.E., Dimock G.A., Wereley N.M., Proc. SPIE 3985 426-37, 2000.
4. Dyke S.J., Spencer B.F., Sin M.K., Carlson J.D., Smart Mater. Struct. 7 693, 1998.
5. Rabinow J., AIEE Trans. 67 1308-15, 1948.
6. Dixon J.C. The Shock Absorber Handbook, SAE International, USA, 1999
7. Snyder R.A., Kamath G.M., Wereley N.M., AIAA J. 39 1240-53, 2001.
8. Yi F., Dyke S.J., Caicedo J.M. Carlson J.D., J. Eng. Mech. 127 1152-64, 2001.
9. Zubieta M., Elejabarrieta M.J., Bou-Ali M.M., Mech. Mach. Theory 44 1560-9, 2009.
10. Berasategui J., Elejabarrieta M.J., Bou-Ali M.M., Smart Mater. Struct. 24: 045025, 2014.

HAZKUNDE-FAKTOREETAN ABERATSA DEN PLASMA LORTZEKO PROZESUAREN OPTIMIZAZIOA

K. del Teso^{1,a}, A. Martin^{1,b}, M. Aginagalde^{1,c}, M. Bou-Ali^{1,d}

¹*Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Saila. Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate.*

^akdelteso@mondragon.edu, ^bamartin@mondragon.edu, ^cmaginagalde@mondragon.edu,

^dmbouali@mondragon.edu

Gako-hitzak: Plasma, PRFG, odola, odolaren zatikatzea.

Laburpena. Plasma edo odol-gazura aberatsa da substantzia eta proteinetan; horietako batzuk hazkunde-faktoreak izenez ezagutzen dira. Proteina horiek hainbat ehun mota birsortzeko prozesu fisiologikoan parte hartzen dute, batez ere azaleko zaurien orbaintzean.

Plasma lortzeko eta prozesatzeko prozedurari PRGF (Plasma Rich in Growth Factors) esaten zaio; pazienteari odol kantitate txikiak ateratzen zaizkio, eta handik bere hazkunde-faktoreetan aberatsa den plasma lortzen da.

PRGF prozeduraren jatorrizko teknika hobetzeko, zenbakizko eta esperimenezko ikerketa garatu da. Hori aurrera eramateko, plasma eskuz pipeteatzeko gailuaren geometria optimizatu da.

Aldi berean, odolaren propietate termofisiko eta erreologiko berdinak dituen jariakin bat sintetizatu da. PRGFaren teknika erabiltzen ikasteko, garapen klinikoan eta makineria hematologikoaren kalibraketan aplikatuko da jariakin berri hori. Horrek odol-lagin errealak erabiltzea saihesten du, zeinak biosegurtasuneko prebentzio-neurriak behar izateaz gainera, balio handikoak eta mugatuak baitira.

Sarrera

Odola osasunaren anomaliari buruzko informazioa jasotzen duen adierazle onenetako bat da. Hala ere, analisi biologikoko gehienak globuluetan libreak diren laginez osatuta daude, hots, plasmaren bitartez. Plasma globuluetatik bereizi ahal izateko metodorik ezagunena eta hedatuena zentrifugazioa da. Plasmaren ikerketa eta odola zatitzeko metodo aurreratuen bidez, plasmaren aplikazio iraultzaile berriak identifikatu dira.

Horrela, plasmaren erabileraren bitartez medikuntza birsortzailerako teknika berriak garatzen ari dira. Plaketek, plasmaren esekidura koloidalak, ugaritze zelularra estimulatzeko eta lesioa dagoen ataleko proteinen segregazioaren bitartez, ehuna orbaintzeko boterea dute. Modu honetan, ehuna orbaintzeko eta matrizeen birmoldaketa estrazelularrerako beharrezkoak diren eratzailak ematen ditu.

Plasma lortzeko eta prozesatzeko prozedurari PRGF esaten zaio; pazienteari odol kantitate txikiak ateratzen zaizkio, eta handik bere hazkunde-faktoreetan aberatsa den plasma lortzen da. PRGFa lortzeko kontrolatutako zentrifugazio bat egin behar da¹. Gero hau beste gainazal edo biomaterialekin konbinatu, nahastu, gehitu edo erantsi daiteke, ehunaren birsorkuntza bizkortzeko^{2,3}. Horrekin, PRGFaren moldakortasuna eta aukera terapeutikoak handitzen dira. Ezaugarri hauengatik metodo honek aplikagarritasun handia du hezurren birsorkuntzan, loturazko beste ehun batzuetan, tentsioen tratamendu muskular eskeletikoan, ahoko kirurgian eta azalaren zahartzearen aurka^{4,5}. PRGFaren teknologiak, gainera, hantura maila txikiagoak erakusten ditu, eta minaren sentazio gutxitzen du, plaketek dituzten bakterien aurkako efektuak direla eta^{6,7}.

Honen ondorioz, ahalegin asko egiten ari dira protokolo bateratu bat ezartzeko, odoleko plasma atera eta PRGFaren aktibazioa ahal izateko.

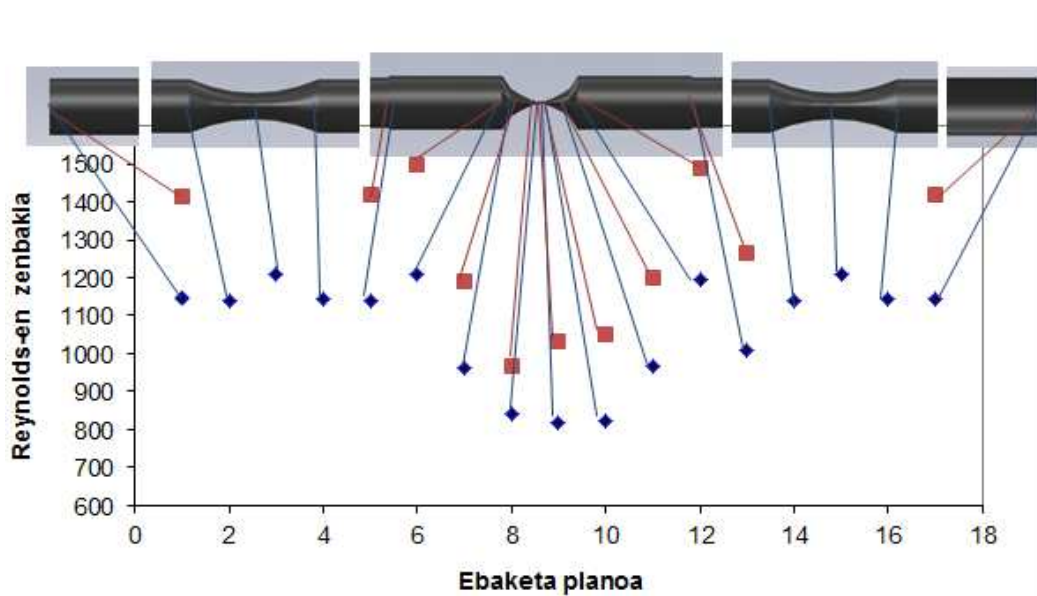
Oso zuhurra izan behar da plaketan ahalmen terapeutikoa ulertzeko eta baloratzeko orduan, izan ere, hori benetan eraginkorra eta segurua izango da baldin eta modu egokian formulatzea lortzen bada, kaltetutako zeregin tisularrak minimizatzeke helburuarekin. Berez, aktibazio

plaketario desegokia eta askatutako faktoreen dosi eskasa edo gehiegizkoa guztiz eragingabea gertatu daiteke edo are gehiago tratamendu terapeutikoa kaltetu dezake.

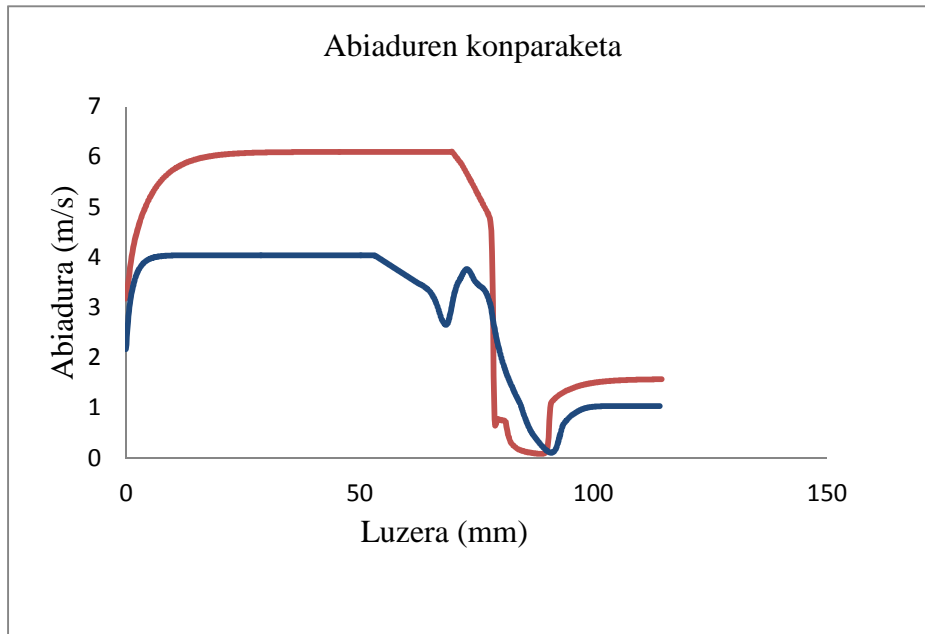
PRGFaren prozesuaren hobekuntza

Gaur egun PRGFa lortzeko odol-plasmaren eskuzko pipeteatzearen erauzketaren metodoarekin egiten da. Honekin zailtasun askorekin topo egiten da, pipetak bolumen mugatua daukanez, erauzketarako zein ebakuaziorako mugimendua egin behar da. Hau hobetzeko, Biotechnology Institute enpresak eta MGEPEko Fluido Mekanikako taldearekin elkarlanean plasmaren erauzketa hobetzen duen sistema bat diseinatu dute. Sistema hau xiringa eta orratz batez osatuta dago, non hutsaren bidez odoleko zati bakoitza banatzea lortzen den. Honela, erauzketarako mugimendua soilik da beharrezkoa (1 Ir.).

ASNYS-FLUENT erreminta informatikoaren bidez, zenbakizko analisia egin da odolaren zatikatze prozesuaren hobekuntza balioztatzeko. Hau guztia, gailuaren barnean sortzen diren turbulentzia erregimenak eta abiadura profilak ikertuz lortu da. (2. Ir.).



Irudia 1. Reynolds-en zenbakia orratzaren zenbait puntu kritikoetan. Gorriz hasierako prototipoa eta urdinez bukaerako prototipoa.



Irudia 2. Abiduraren konparazioa bi prototipoen artean. Gorriz hasierako prototipoa eta urdinez bukaerako prototipoa.

Aldi berean, odolaren propietate termofisiko eta erreologiko berdinak dituen jariakin bat sintetizatu eta patentatu da⁸. PRGFaren teknika erabiltzen ikasteko, garapen klinikoan eta makineria hematologikoaren kalibraketan aplikatuko da jariakin berri hori. Horrek odol-lagin errealak erabiltzea saihesten du, zeinak biosegurtasuneko prebentzio-neurriak behar izateaz gainera, balio handikoak eta mugatuak baitira.

Ondorioak

Odolaren zatikatzearen prozedura optimizatu da ASNYS-FLUENT erreminta informatikoaren bidez. Hau biomedikuntzaren eremuan interes handikoa da, geroz eta gehiago erabiltzen baita PRGFaren teknikaren lorpenerako.

Aldi berean, odolaren propietate termofisiko eta erreologiko berdinak dituen jariakin bat sintetizatu da.

Erreferentziak

1. Anitua E. and Andia I., BTI Implant System: El primer sistema de implantes con superficie bioactiva. *Revista Maxillaris*. 39:2, 2001.
2. Anitua E., Plasma Rich in Growth Factors: Preliminary Results of Use in the Preparation of Future Sites for Implants. *International Journal Maxillof Implants*.14:529, 1999.
3. Anitua E., The Use of Plasma-Rich Growth Factors (PRGF) in Oral Surgery. *Practical Procedure and Aesthetic Dentistry*. 13:487, 2001.
4. Anitua E., Andia I., Ardanza B. and Nurden P. Autologous Platelet Source of Proteins for Healing and Tissue Regeneration”, *Journal of Thrombosis and Haemostasis*. 91:4, 2004.
5. Anitua E., Carda C. and Andia I., A Novel Drilling Procedure And Subsequent Bone Autograft Preparation: A Technical Note. *International Journal of Maxillofacial Implants* 22. 2007.
6. Anitua E., Andia I. and Sanchez M., Autologous Preparations Rich in Growth Factors Promote Proliferation and Induce VEGF and HGF Production by Human Tendon Cells in Culture. *Journal of Orthopaedic Research*. 23:281, 2005.

7. Anitua E. and Sanchez M., Autologous Fibrin Matrices: A Potential Source of Biological Mediators that Moderate Tendon Cell Activities. *Journal of Biomedical Materials Research*.77:285, 2006.

8. del Teso K., Bou-Ali M., Martin A., Larrañaga M., Fantoma de Sangre, Admisión a trámite de la solicitud de Patente Nacional, España.

ITURRI BERRIZTAGARRIETATIK EKO-PINTURETARA

M. Moreno¹, M. Goikoetxea², M. J. Barandiaran^{1,a}

¹*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Etorbidea 72, 20018 Donostia.*

²*CIC nanoGUNE Consolider, Tolosa Etorbidea 76, 20018 Donostia.*

^amariaje.barandiaran@ehu.es

Egun industriaren zein komunitate zientifikoaren erronka nagusietakoa, petroliotik eratorritako materialak iturri berriztagarrietatik lortutakoekin ordezkatzeko da. Gainera, gizarteak ingurumenarekiko duen arreta geroz eta handiagoa denez, prozesu garbiak lehenesten dira. Lan honen helburua landare-olioen eratorriak erabiliz uretan dispersatutako polimeroak sintetizatzea da, estaldura-produktutzat erabili ahal izateko. Kongresu honetan, miniemulsio-polimerizazioz erdietsitako polimeroen sintesia azalduko da, eta latex horiek erabiliz formulatutako pinturen propietateak erakutsiko dira.^{1,2}

1. Moreno M., Goikoetxea M., Barandiaran M.J. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50: 4628-4637, 2012.
2. Moreno M., Goikoetxea M., Barandiaran M.J. Macromol. React. Engin. DOI: 10.1002/mren.201370026 (2013).

ALTZAIRU-POLIMERO MARRUSKADURA AZTERKETA IGOGAILUEN GIDATZE SISTEMETARAKO

A. Aginagalde^{1,a}, J. Bilbao¹, F. Martinez²

¹*MGEP, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi kalea 4, 20500 Arrasate.*

²*Materialak+Tecnologiak taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta ingurugiroa saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^a*aaginagalde@mondragon.edu*

Lan honen helburua igogailu-enpresa batek erabiltzen dituen gidatze-sistema desberdinek kontsumo energetikoan nola eragiten duten aztertzea da. Horretarako gidatze-sistema bakoitzak marruskaduran nola eragiten duen analizatu dugu. Gida eta pieza polimeriko baten arteko kontaktuak bermatzen du gidatze honetan marruskadura handiak ez ematea. Soluzio desberdinak erabiltzen ditu enpresak gida eta polimero horiek aukeratzeko orduan eta, beraz, marruskaduran efektua dute. Marruskaduraren fenomenoaz aztertzeko 5 polimero desberdin aztertu ditugu, baita 5 gida desberdin ere. Polimeroen kasuan material desberdinetako piezak ditugu bostak, marruskadura txikiko polimeroak. Giden kasuan, aldiz, fabrikazio-prozesu desberdinen ondorioz lortzen diren gidak dira, mekanizazio-prozesu bidez zimurdura desberdinak lortuz ekoizten direnak alde batetik, eta kalibratze-prozesu bidez ekoizten direnak bestetik. Marruskadura aztertzeko tribometroa eta saiakuntza-banku esperimentalak erabili ditugu. Marruskadura gainazalen topografiarekin erlazionatuta dagoenez, perfilometria bidezko neurketak ere egin ditugu. Ondorioetan ikusi ahal izango dugunez, marruskadura fenomenoan giden fabrikazio-prozesuaren eragina handiagoa da polimeroen materialena baino.

ERRETINAKO GAITZETARAKO POLIMERO ETA LIPIDO KATIONIKOZ OSATUTAKO MEDIKAMENDU GENETIKOEN GARAPEN PREKLINIKOA

M. Agirre^{1,2,a}, J. Zarate^{1,2,b}, G. Puras^{1,2,d}, E. Ojeda^{1,2,e}, J.L. Pedraz^{1,2,f}

¹NanoBioCel ikerketa Taldea, Farmazia eta Elikagaien Zientziak Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Farmazi Fakultatea, Unibertsitatearen paseabidea 7, 01006 Vitoria-Gasteiz.

²Networking Biomedical Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine; CIBER-BBN; SLFPB-EHU; Vitoria-Gasteiz.

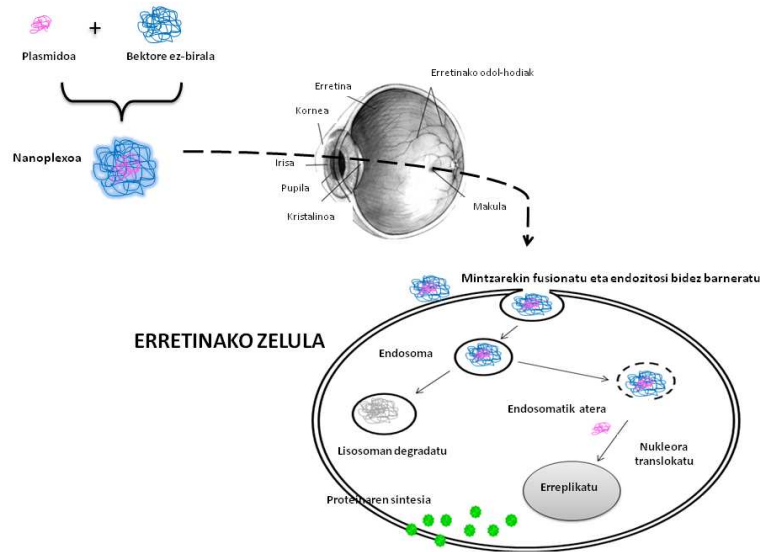
(mireia.agirrediez@gmail.com^a, jon.zarate@ehu.es^b, gustavo.puras@ehu.es^d, edi082@hotmail.com^e, joseluis.pedraz@ehu.es^f; <http://www.ehu.es/eu/web/nanobiocel/home>)

Gako-hitzak: Erretina, poliplexoak, lipoplexoak, plasmidoa, transfekzioa.

Laburpena. Erretinaren endekapena eragiten duten gaixotasun genetikoentzako tratamendurik oparoenetakoa da terapia genikoa. Azido nukleikoak erretinan modu eraginkorren transfektatzeko garraiolari eraginkorrenak birusak diren arren, polimeroekin (kitosanoarekin) edo lipido kationikoekin (2,3-di(tetradeciloxi)propan-1-aminarekin) eratutako garraio-sistemak (poliplexoak eta lipoplexoak) askoz seguruagoak dira. Beraz, gure laborategian medikamendu genetiko ez-biralen garapen preklinikoa burutzen dugu. Lehendabizi, poliplexoen eta lipoplexoen ekoizpen prozesurako metodo teknologiko eta baldintza egokienak aztertzen ditugu. Ondoren, zeluletan *in vitro* saioetarako nanoplexo egokienak aukeratzeko, nanoplexoen karakterizazio fisiko-kimikoa burutzen dugu ondorengo parametroak aztertuz: diametro hidrodinamikoa, zeta potentziala, polidispersio indizea, tanpoi-gaitasuna eta azido nukleikoa lotzeko, askatzeko eta babesteko gaitasuna. Jarraian, zitometriaren laguntzarekin *in vitro* transfekzio efizientziarik altuena eta zelula-bideragarritasun onena duten nanoplexoak arratoien erretinan administratzen ditugu. Azkenik, arratoien erretinak erauzten ditugu eta teknika immunohistokimikoen bitartez transfekzio-gaitasuna eta transfektatzen diren erretinako zelula motak zehazten ditugu.

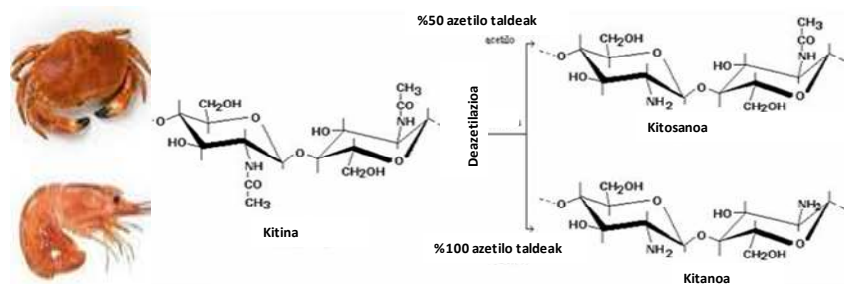
Sarrera

Terapia genikoa arrakastatsua izan dadin ezinbestekoa da gene terapeutikoa zelularen nukleoraino degradatua izan gabe heltzea eta bertan transkribatzea. Helburu hori lortzeko ezinbestekoa da gene terapeutikoa entzimen degradaziotik babestuko duten bektoreak garatzea. Entzimen degradaziotik babesteaz gain, bektoreek gene terapeutikoa zelularen mintzetan zehar garraiatzeko gai izan behar dira. Bektorerik eraginkorrenak birusak dira, baina birusek segurtasun arazo garrantzitsuak eragiten dituzte¹. Ondorioz, ikerketa talde ugari ari da birikoak ez diren bektoreak garatzen. Gure laborategian zitotoxizitate baxuko polimero kationikoekin eta lipido kationikoekin eraturiko bektoreak garatzen ditugu² (1. Ir.).



1. Irudia. Begian injektatutako nanoplexo batek erretinako zelulak transfektatu ditzan gaintu beharreko hesiak

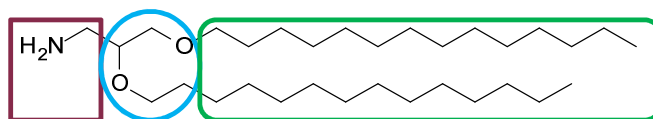
Polimero kationikoei dagokienez, lan gehienak kitosanoarekin egin ditugu. Kitosanoa jatorri naturala duen polimeroa izaki, biobateragarria eta biodegradagarria da. Gainera karga positiboa duen polimeroa denez, karga negatiboa duten azido nukleikoekin erraz lotzen da eta poliplexoak eratzen ditu. Kitosanoekin eginiko bektoreak geneak transfektatzeko eraginkorrak izan daitezten faktore ugari izan behar dira kontutan. Faktore horien artean garrantzitsuenak kitosanoaren pisu molekularra eta deazetilazio gradua dira³. Kitosanoaren pisu molekularrak eragin handia dauka erazten diren poliplexoen tamainan, azido nukleikoekin lotura gaitasunean, zelula-barneratzean eta, azken finean, transfekzio efizientzian. Pisu molekular baxuko kitosanoak terapia genikorako egokiagoak direla frogatuta dago eta horien artean oligokitosanoak dira eraginkorrenak⁴. Pisu molekular baxuaz gain, ikerketa gehienek deazetilazio gradu altuko kitosanoak (>90%) hobekien direla erakutsi dute. Izan ere, deazetilazio gradu altuko kitosanoak erabiliz lotura sendoagoko poliplexo egonkorragoak lortzen dira⁵ (2. Ir.).



2. Irudia: Kitosanoaren jatorri naturala, sintesi eta egitura kimikoa.

Lipido kationikoekin eraturiko niosomak dira gure ikerketa taldean garaturiko beste bektore motak. Lipido kationikoek geneak zelularaino garraiatzeko egitura kimiko aproposa dute. Batetik, zelularen mintzak zeharkatzeko gaitasuna ematen dioten kate alifatikoak dituzte; bestetik, karga negatiboa duten azido nukleikoekin lotzen den buru polar positiboa dute; eta azkenik, buru polarra eta kate alifatikoa lotzen dituen talde kimikoa edo *linker-a*⁶. Niosomak eratzeko hiru osagai erabiltzen ditugu: 1) Tentsioaktibo ez-ionikoa (adibidez, *Tween*-ak edo *Span*-ak), 2) Lipido kationikoa eta 3) Lipido laguntzailea (adibidez, kolesterola edo eskualenoa). Niosomak ekoizteko teknika ezberdinak erabili daitezke. Gure laborategian transfekziorako gaitasun handieneko niosomak emulsio bidezko teknika erabilia lortu ditugu. Azpimarratu beharra dago, niosomak eratzeko erabiltzen ditugun lipido kationikoak berritzaileak direla eta *Ramon Eritja doktorea buru*

duen Bartzelonako IQAC-CSIC ikerketa taldekoek sintetizatzen dizkigutela. Kitosanoa bezala, positiboki kargatutako niosomak karga negatiboa duten plasmidoekin lotzen ditugu lipoplexoak sortzeko⁶ (3. Ir.).



3. Irudia. Lipido kationikoaren egitura kimikoa. Morea: buru polarra; Urdina: linker-a; Berdea: kate alifatikoak.

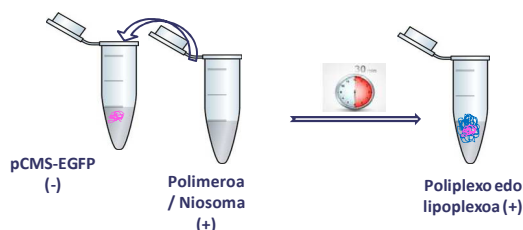
Begian kokatzen diren ehun ezberdinak terapia genikorako oso egokiak dira, zeren eta erraztasunez heldu gaitzke ehun hauetara, neurri batean begia organo immunoprivilegiatua da, begiko anatomía oso ondo zehaztua dago eta begian administratutako farmakoek ez dutenez zirkulazio sistemikora difusio handirik aurkako eraginak jasateko arriskua txikia da.

Beraz, artikulu honetan laburbiltzen da erretinaren endekapena pairatzen duten gaixotasun genetikoaren tratamendurako eraginkorrak izan daitezkeen poliplexoen eta lipoplexoen garapen preklinikoa nola burutzen dugun. Helburu nagusia epe luzera erretinitis pigmentarioa, Stargardt-en gaixotasuna, adinari loturiko makularen endekapena edo Koroideremia bezalako ondorentasun-gaitzentako estrategia terapeutiko eraginkorra garatzea da.

Poliplexoen eta lipoplexoen prestaketa

Poliplexoen prestaketa. Poliplexoak ekoizteko pisu molekular baxuko oligokitosanoen soluzioa (2 mg/mL) plasmido soluzioarekin (0,5 mg/mL) nahasten dugu *vortex* batean indarrez irabiatuz. Ondoren, nahasketa 30 minutu uzten dugu atsedean hartzen polimeroa plasmidoarekin indar elektrostatikoen eraginez erabat lotu dadin. Prozesu honetan kitosanoaren eta plasmidoaren arteko proportzio ezberdinak dituzten poliplexoak prestatzen ditugu. Zehatz-mehatz kitosanoaren amina positiboaren eta plasmidoaren fosfato talde negatiboaren erlazioa adierazten duen *N/P ratio* ezberdinak dituzten poliplexoak eratzen ditugu.

Lipoplexoen prestaketa. Lehendabizi niosomak prestatzen ditugu. Horretarako ultrasoinuen bidez ((Branson Sonifier 250, Danbury) emulsio bat prestatzen dugu plasmidoa eta Tween 80 disolbatuta daraman fase urtsua eta lipido kationikoa eta eskualenoa diklorometanoan disolbatuta daraman fase organikoa nahastuta. Lipoplexoak ekoizteko niosomen esekidura koloidala (1 mg/mL) plasmido soluzioarekin (0,5 mg/mL) nahasten dugu *samurtasunez* irabiatuz. Ondoren, nahasketa 30 minutu uzten dugu atsedean hartzen niosomaa plasmidoarekin indar elektrostatikoen eraginez erabat lotu dadin. Prozesu honetan niosomaren eta plasmidoaren arteko pisu proportzio (w/w) ezberdinak dituzten lipoplexoak prestatzen ditugu (4. Ir.).

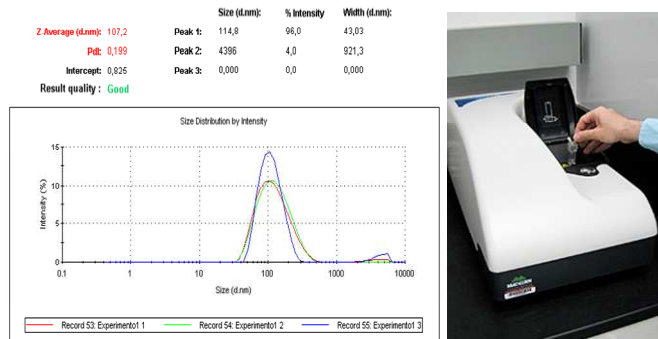


4. Irudia. Poliplexoen eta lipoplexoen prestaketa prozesua

Poliplexoen eta lipoplexoen karakterizazio fisikokimikoa

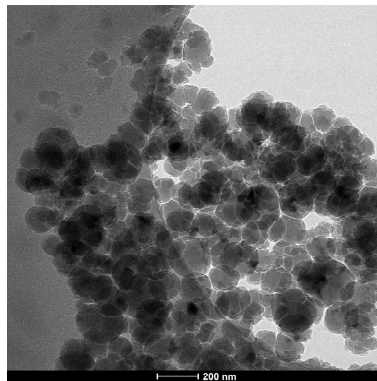
Zetasizer Nano ZS. Malvern Instruments etxeko aparatu honen bidez eratutako poliplexoen eta lipoplexoen partikula tamaina, polidispersio indizea eta gainazal-karga (zeta potentziala) neurtzen ditugu. Partikula tamaina hidrodinamikoa eta polidispersio indizea neurtzeko aparatuak *Dynanic*

Light Scattering metodoa erabiltzen du. Zeta potentziala neurtzeko aldiz, *Laser Doppler Velocimetry* metodoa erabiltzen du. Garatzen ditugun nanoplexoak 100-200 nm ingurukoak izaten dira eta zelularen mintzarekin elkarrekintza hobea izan dadin karga neto positiboa izatea interesatzen zaigu (5. Ir.).



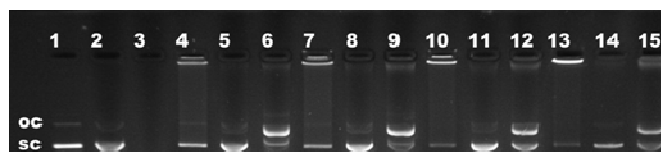
5. Irudia. Eskuinaldean tamaina, polidispersio indizea eta zeta potentziala neurtzeko erabiltzen dugun Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments etxeko aparatua. Ezkerraldean kitosanoarekin eratutako poliplexoen lagin batetako partikulen tamainen banaketa grafika.

Transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa. UPV/EHUko SGIker mikroskopia zerbitzuan transmisio bidezko mikroskopia elektronikoaren (*TEM*) bidez lortzen ditugu poliplexoen eta lipoplexoen irudiak. Irudi hauei esker lortutako nanopartikulen morfologia aztertu genezake (6. Ir.).



6. Irudia. Cryo-TEM bidez lortutako kitosanoekin egindako poliplexoen irudia.

Elektroforesia agarosa gelean. Agarosa gelean eginiko elektroforesi entseguari esker, poliplexoek eta lipoplexoek azido nukleikoarekin duten elkarrekintzaren berri ematen diguten zenbait ezaugarri aztertu genitzake. Batetik, nanoplexoak azido nukleikoarekin ondo lotzen diren frogatzeko balio digu. Era berean, laginean tentsioaktiboak gehituz azido nukleikoa askatzeko gai diren erakusten digu. Eta azkenik, laginean tentsioaktiboak eta entzima degradatzaileak gehituz azido nukleikoa babesteko gai diren ikusteko balio digu elektroforesi entseguak (7. Ir.).



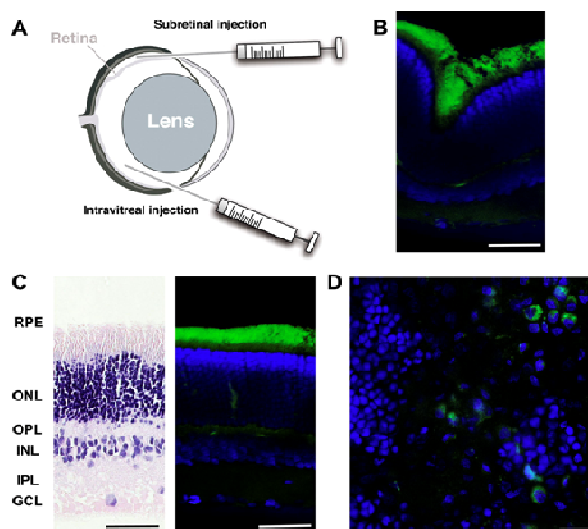
7. Irudia. Agarosa gelaren irudia. Bandak plasmidoari dagozkio. 1-3 lerroak: kitosanoarik gabeko plasmido biluziaren bandak. 4-12 lerroak: poliplexoan txertatutako plasmidoaren bandak. Poliplexoek plasmidoa lotzeko gaitasuna 4, 7, 10 eta 13 lerroetan neurtzen da. Poliplexoek plasmidoa askatzeko gaitasuna 5, 8, 11 eta 14 lerroetan neurtzen da. Poliplexoek plasmidoa babesteko gaitasuna 6, 9, 12 eta 15 lerroetan neurtzen da.

Kultura zeluletan transfekzio-efizientziaren neurketa.

Transfekzio-efizientziaren neurketa *in vitro*. Transfekzioaren efizientzia neurtzeko *in vitro* gizakiaren erretinako epitelio-zelula pigmentarioak (*ARPE-19*) erabiltzen ditugu. 24 putzuko plakak erabiltzeko ditugu entsegu honetarako. Plakako putzu bakoitzean aztertu nahi dugun baldintzarako zelulak hasten ditugu eta %80ko konfluentzia lortzean nanoplexoekin kontaktuak jartzen ditugu. Ondoren, denbora tarte ezberdinetan transfektatu diren zelulen portzentaia eta transfekzioaren intentsitatea neurtzen dugu fluxu-zitometroan (Becton Dickinson Bioscience, San Jose, USA). Fluxu zitometroan transfektatutako zelula gainontzekoetatik ezberdintzeko nanoplexoan garraiatzen dugun plasmidoak proteina fluoreszente berdearen (*GFP*-aren) sekuentzia darama kodifikatuta. Beraz, plasmidoa transfektatzea lortu den zelulak fluoreszentsia berdea igorriko du eta zitometroaren FL1 detektagailuari esker, fluoreszentsia den zelula eta fluoreszentsiaren intentsitatea neurtu genezake.

Transfekzio saioa animalien erretinan

Gaixotasunik gabeko arratoietan eta erretinako endekapena duten arratoi transgenikoetan *GFP* proteinaren sekuentzia txertatuta daramaten poliplexoak eta lipoplexoak begian administratu ostean transfekzioa aztertzen dugu. Administrazio bide bi frogatu ditugu: *erretina azpian injekzioa* eta *humore beirakarako injekzioa*. Bektoreak injektatu ostean, hiru, zazpi eta hogeita hamar egunera arratoiak arratoiak sakrifikatu eta begiak erauzten dizkiegu. Erauzitako begietan *immuhistokimika* bidez transfekzioa aztertzen dugu. Transfektatu diren erretinaren geruzak zeintzuk diren eta geruza horietan transfektatu diren zelula motak deskribatzen ditugu (8. Ir.). *Arratoiaren erretinako in vivo entseguak Eduardo Fernández doktoreak zuzenduriko Elcheko Miguel Hernández Unibertsitateko Neuroprothesis and Neuroengineering ikerketa taldearen laguntzarekin burutzen ditugu.*



8. Irudia. Sprague Dowley arratoiaren erretinan *GFP*-ren espresioa (kolore berdea) eta zelulen nukleoak (urdinez) erakusten dizkigute irudi hauek. (A) Erretina azpiko eta humore beirakarako injekzioaren irudi grafikoa. (B) Erretina azpian poliplexoak injektatu zaizkion animaliaaren erretinaren zeharkako ebaketa. Eskala-barra: 50 μ m. (C) Arratoiaren erretinaren zeharkako ebaketaren hematoxilina-eosina tindaketa eta fluoreszentsia irudia. RPE (erretinako epitelio-zelula pigmentarioen geruza), ONL (kapoko geruza nuklearra), OPL (kanpoko geruza plexiformea), INL (barruko geruza nuklearra), GCL (gongoil-zelulen geruza). Eskala-barra: 50 μ m. (D) Erretinaren RPE geruza osoaren fluoreszentsia irudia. Eskala-barra: 50 μ m. Irudi hau 7. erreferentziatik hartu da Elsevierren baimenarekin.

Ondorioak

Arratoi osasuntsuen begian kontrako eragin larririk sortu gabe zelula mota ezberdinak transfektatzen dituzten poliplexoak eta lipoplexoak garatzeko gai izan gara. Hala ere, klinikoki eraginkorra izango den medikamendu genetikoak lortzeko hainbat gauza hobetu behar ditugu.

Batetik, nanoplexoen transfekzio-iraupen luzeagoa lortu behar dugu, gaur egun hilabetetik gorako daturik ez dugu. Bestetik, modu espezifikoan zelula-mota bat bakarrik transfektatzeko gai diren bektoreak garatu behar ditugu. Horretarako ezinbestekoa da nanoplexoei zelula-ituak bakarrik ezagutuko dituen molekulak gehitzea. Eta guzti hau gainera, erretinako endekapena duten arratoi transgenikoetan frogatu behar dugu animalia handiagoetara pasatu aurretik.

Esker onak

Eskerrak eman nahi dizkiogu UPV/EHUri emandako babesagatik (UFI 11/32), baita Eusko Jaurlaritzari ere ikerketa talde kontsolidatu gisa emandako diru laguntzagatik eta Mireia Agirrerren doktorego aurreko bekagatik (BFI-2011-226) eta azkenik, Mexikoko Gobernuari Edilberto Ojedaren doktorego aurreko bekagatik (Grant of the National Council of Science and Technology, CONACYT; Reg. 217101).

Erreferentziak

1. Dewey R.A., Morrissey G., Cowsill C.M. *et al.*, *Nat. Med.*, 5:1256–1263, 1999.
2. Lv H., Zhang S., Wang B. *et al.*, *J. Control. Release*, 114:100–109, 2006.
3. Romoren K., Pedersen S., Smistad G. *et al.*, *Int. J. Pharm.*, 261:115–127, 2003.
4. Agirre M., Zarate J., Puras G. *et al.*, *Drug Deliv.* 2014 [prentsan].
5. Huang M., Fong C., Khor E. *et al.*, *J. Control. Release* 106:391–406, 2005.
6. Puras G., Mashal M., Zárate J. *et al.* *J. Control Release*. 174:27-36, 2014.
7. Puras G., Zarate J., Díaz-Tahoces A. *et al.* *Eur. J. Pharm. Sci.* 48(1-2):323-31, 2013.

ERREGAI-PILATAN ERABILTZEKO ELEKTROKATALITZAILEEN EUSKARRI MESOPOROTSU NANOEGITURATUEN SINTESIA

I. Lascurain¹, N. Ruiz^{2,a}, M.M. Antxustegi^{1,b} eta A.R. Pierna^{2,c}

¹*Elektrokimika eta Industri Kimika Laborategia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, E.U.I.T.I.-Eibar, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Otaola Etorbidea 29, 20600 Eibar.*

²*Elektrokimika eta Industri Kimika Laborategia taldea, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Eskola Politeknikoa, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

^anoelia.ruiz@ehu.es, ^bmirari.antxustegi@ehu.es, ^ciapropia@sp.ehu.es

Gako-hitzak: OMC, soft-templating, katalizatzaile-euskarriak, erregai pilak.

Laburpena. Karbonozko euskarriak sarritan erabiltzen dira tenperatura baxuko erregai pilatan elektrokatalizatzailea eusteko. Euskarri hauen egitura eta propietate fisikoek eragina izan dezakete elektrokatalizatzaile hauen propietateetan, beraz helburua gainazal-azalera handiak, eroankortasun elektriko ona, errektiboak katalizatzaile garraiatzeko egitura porotsu egokiak dituen eta gelaxkaren lan-baldintzatan egonkorak izango diren euskarriak lortzea da. Lan honetan karbonozko euskarri mesoporotsu nanoegituratuak lortzen saiatu da, *soft-templating* teknikaz baliatuz¹. Horretarako, karbono aitzindaria kopolimero tribloke batekin batera polimerizatu beharko da, *soft-template* delakoa. Gero, lortutako nanokonposateak tratamendu termiko kontrolatu jasango du, kopolimeroa deskonposatu eta egitura mesoporotsu bat eratuz. Bukatzeko, pirolisiaren bidez karbonizatu egingo da. Lortutako euskarriak gero PEM baten ezarritako tinta elektrokatalitikoak eratzeko erabili da. Elektrokatalizatzaile desberdin bi erabili dira bere jokaera aztertzeko anodoan: $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Ru_{0,4}$ eta $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0,6}Sn_{0,4}$

Sarrera

Temperatura baxuko erregai pilatan, katalizatzaileak gainazal handiko materialak erabiltzen dituzte euskarri bezala elektrokimikoki aktiboa den gainazala handitzeko. Hori dela-eta, azkenaldi hontan material berriak interes handia piztu dute elektrokatalizatzaileen euskarri bezala izan ditzaketen erabilera potentzialagatik, beraien propietate elektriko eta mekanikoak medio, eta bere poro tamaina eta banaketa egokitzeko gaitasunagatik. Helburua, azalera handia, konduktibitate elektriko eta termiko onak, erregai-jario onak baimentzen dituen poro-egitura egokia eta eroankortasun handiko euskarriak lortzea da, ahal denik eta sintesi metodorik eta sinpleenak erabiliz.

3D-ordenatutako poro egiturek erregai pila funtzionamenduan errektiboen eta produktuen masa garraioa errazten dutela ikusi da². Hori dela-eta, ordenatutako karbono mesoporotsuak, OMC deituak, interes handia eragin dute beraien poro egiturak erabilera espezifikoetan erabiltzeko izan dezaketen potentzialagatik. Erretxina fenolikoaren eta Pluronic kopolimeroen arteko ensanblaiak *soft-template* metodoaren bidez ongi egituratutako mesoegitura polimerikoak eratzeko bidea eman du, OMCen prestatzeko modu erraz bat emanez^{3,4}.

Esperimentala

Euskarrien prestatketa

Lan honetan karbonozko euskarri mesoporotsu nanoegituratuak lortzen saiatu zen, *soft-templating* teknikaz baliatuz[1]. Kasu honetan, karbono aitzindaria *resol* motako fenol-formaldehido erretxina bat izan da Pluronic F-127 kopolimero triblokearekin batera polimerizatu beharko dena (*soft-template* delakoa). Horretarako, 2g fenol eta 5g formaldehido (%38ko soluzioan)

gehitu ziren 50g NaOH 0.1M disoluzio bati. Nahastea irabiatzen mantendu zen 72°Ctan 30 minutuz. Gero 4.8g Pluronic F-127 eta 50g desionizatutako urez osatutako disoluzioa gehitu zitzaion eta 3 orduz giro tenperaturan irabiatzen utzi. Ondoren, irabiatzen mantendu zen 120 orduz 64°Ctan eta beste 48 orduz 72°Ctan. Prozesua bukatzerakoan marroi koloreko partikulak ikus litezkeen azpikaldean, filtrazioz batu zirenak. Lortutako erretxina-kopolimero nanokonposita airean lehortzen utzi zen.

Lortutako nanokonpositak labe tubular batean sartu ziren tratamendu termiko kontrolatu bat jasatzeko. Lehenengo, lagina 350°Ctara berotu zen 2 orduz, 5°C/min berotze maldarekin nitrogeno jariopean, kopolimeroa deskonposatu eta egitura mesoporotsua eratzeko eta, jarraian, 700°Ctara berotu zen 2 orduz, 1.5°C/min berotze maldarekin nitrogeno jariopean, pirolisiaren bidez lagina karbonizatu eta OMC lortuz.

Lortutako materialaren jokaerari buruzko ideia argiago bat izateko, euskarri karbonotsu komertzial batekin aldaratuko dugu, kasu honetan Glassy carbon deritzoguna, Sigma-Aldrich etxekoa.

Saiakuntza elektrokimikoa

Karbonozko materialak (OMC eta glass carbon-a) tinta katalitikoak prestatzeko erabiltzen dira, gero mintz polimeriko elektrolitiko baten gainean aplikatuko direnak MEA (mintz-elektrodo mihizadura) eratzeko. Anodoko tintaren konposaketa, 40 mg aleazio ($\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{X}_{0.4}$; X= Ru, Sn), 15 mg Glass Carbon (Sigma-Aldrich) edo OMC, 1 ml H_2O / 2 ml Etanol eta 120 μl Nafion %20 (Sigma-Aldrich). Katodoko tinta 40 mg PtC (%20 pisan Pt, Alfa Aesar), 1 ml H_2O / 2 ml Etanol eta 120 μl Nafion %20 (Sigma-Aldrich) nahastuz prestatu zen.

Lan honetan erabilitako mintza, Nafion 117 (DuPont), prestatzeko, lehenengo H_2O_2 (%5 pisan) erabilia tratatu zen ordu betez 80 °Ctan inpurutasunak eliminatzeko eta ondoren, beste ordu betez H_2SO_4 1M arekin 80 °C tan, protonatzeko.

MEAk pintatzeko aerografo bat erabili zen sistema estatiko bezala eta mintza kokatzen zen xafla sistema dinamiko bezala. Mintza heltzen zuen xafla mugimendu konbinatuko erregulatzaile automatiko baten bidez kontrolatuta zegoen eta kontrolatutako parametroak mugimendu-abiadura eta zabaltasuna ziren. Ekipoak argi-lanpara bat dauka tintaren disolbatzailea eliminatzeko sprayinga egiteko orduan eta irabiatzaile bat tinta-suspentsio jarraitu eta homoginoa edukitzeko.

Katalizatzailea mintzaren alde bietara (anodora eta katodora) eutsi eta gero, MEA prensa isostatiko baten bidez prentsatu zen 120°Cko tenperatura, 50 $\text{kg}_f \text{cm}^{-2}$ presiopean 90 segundoz. Ondoren, MEAren anodoaren aldea kimikoki aktibatu zen HF %48 erabiliz katalizatzailearen prestaketa prozesuan sor daitezken oxidoak eliminatzeko.

Azkenik, zeldaren neurketak Scribner Associates Inc. Mod. 850e saiakuntza-banku esperimentalean egin ziren. Erregai-emariak 20 ml min^{-1} O_2 eta 40 ml min^{-1} H_2 eta lan-presioak 0.5 bar O_2 eta 1 bar H_2 izan ziren. Lan-tenperatura 25 °C eta % 0 hezetasun erlatiboan.

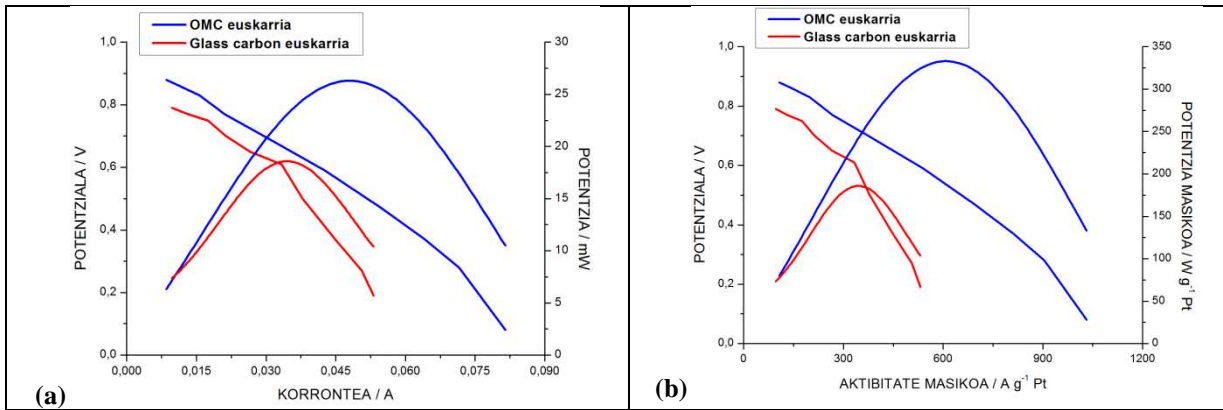
Emaitzak eta eztabaida

Saiakuntza-bankuan lortutako emaitza nagusien laburpena 1.Taulan jasota dago. NiNbPtRu aleazio amorfoa anodoan erabiliz, katodoan Pt komertziala erabiltzen den bitartean, OMC katalizatzaile-euskarriaren eragin positiboa nabaria da, glass carbon komertziala erabiltzerakoan lortzen den emaitzekin aldaratzerakoan, potentzia maximoak 26.30 mW balioa lortuz 0.048 A-tako

korrontean eta 0.54 V de potentzialarekin (1.Ir.). Potentzia masikoa eta aktibitate masikoaren balioak ere ia bikoiztu egiten dira OMCarenak glass carbonarenarekin konparatuz.

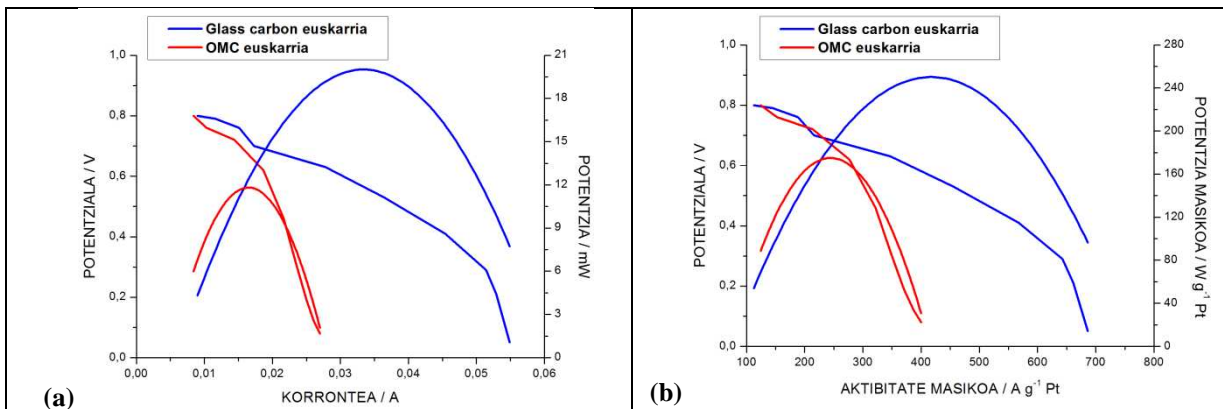
1. Taula: Saiakuntza-banku esperimentalean egindako neurketak spraying bidez pintatutako MEA desberdinentzat, non karbonozko euskarria aldatu da anodoko tinta egiterakoan. 5'' eta 10'', HF %48 erabilia katalizatzailea aktibatzeke behar den denbora optimoa da: 5 segundu NiNbPtRu aleazioarentzako eta 10 segundu NiNbPtSn aleazioarentzako.

Anodoa / Katodoa	Euskarria	Katalizatzaile karga [mg Pt]	Potentzia Maximoa [mW]		Potentzia Masikoa [W g ⁻¹ Pt]		Potentziala [V]		Intentsitatea [A]		Korronte dentsitatea [mA cm ⁻²]	
			5''	10''	5''	10''	5''	10''	5''	10''	5''	10''
NiNbPtRu / PtC	OMC	0.0812 / 2.2	26.30	---	323.82	---	0.54	---	0.048	---	590.99	---
	Glass	0.1044 / 2.6	18.58	---	177.93	---	0.56	---	0.035	---	335.17	---
NiNbPtSn / PtC	OMC	0.0695 / 2.0	---	11.81	---	169.81	---	0.67	---	0.016	---	230.01
	Glass	0.0811 / 1.6	---	20.01	---	246.61	---	0.56	---	0.034	---	419.02



1. Irudia: Konparaketa-grafikoak ikusteko (a)korrontea vs potentziala eta korrontea vs potentzia (b)Aktibitate masikoa vs potentziala eta aktibitate masikoa vs potentzial masikoaren kurbak NiNbPtRu aleazioarentzako euskarri desberdinak dituen MEAk erabiliz.

Bestalde, NiNbPtSn erabili denean anodoan eta Pt komertziala katodoan (2.Ir.), argi ikus daiteke potentzial maximo handiena glass carbonarekin lortu dela, 20.01 mW, 0.034 A-tako korronterako eta 0.56 V potentzialarekin. Kasu honetan, potentzia masikoa eta aktibitate masikoaren balioak ia bikoiztu egiten dira glass carbonarenarekin OMCarekin konparatuz.



2. Irudia: Konparaketa-grafikoak ikusteko (a)korrontea vs potentziala eta korrontea vs potentzia (b)Aktibitate masikoa vs potentziala eta aktibitate masikoa vs potentzial masikoaren kurbak NiNbPtSn aleazioarentzako euskarri desberdinak dituen MEAk erabiliz.

Azkenik aipatu beharra dago, anodo lana egiteko NiNbPtRu aleazio amorfoak NiNbPtSn aleazioak baino erresultatu hobek ematen dituela rutenioaren presentziak kokatalizatzaile lana egiten platinoaren elektroio-hodeiaren propietateak aldatzen dituelako, CO_{ads} monogerruza txikituz eta horrela bere elektro-oxidazioa erraztuz platinoaren zentro aktiboen gehikuntza medio.

Ondorioak

Ikusi da nola OMCaren erabilerak elektrokatalizatzaile hauen euskarri bezala MEA hauek eratzeko orduan, eragin bereziki positiboa izan duela $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Ru_{0.4}$ erabili denean glass carbon erabiltzearekin aldaratuz, baina ez dela gauza bera gertatu $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Sn_{0.4}$ arekin erabiltzerakoan. Hala ere, kontuan izanda orokorrean emaitza hobek lortzen direla Rutenioa duen aleazioa erabiltzerakoan eta OMCaren erabilerak ere efektu hori areagotu egiten dutela, egokia litzateke biek elkarrekin erabiltzea.

Eskerrak

Egileek eskerrak eman nahi diote Eusko Jaurlaritzari (IT515-10) eta DAFCMA proiektuari (SAIOTEK 2011) emandako diru-laguntzagatik.

Erreferentziak

1. Zhang F., Meng, Y., Gu D. Yu, C. Tu, B. and Zhao, D., J. A.C.S. 127(39), 2005. P. 13508-13509.
2. Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M., Adv. Mater. 13 (2001) P. 677.
3. van der Voort P., Benjelloum M., Vansant, E.F., J. Phys. Chem. B., 2002, 106, P. 9027
4. Kleitz F., Liu D.N., Anilkumar G.M., Park I.S., Solovyov A., Shmalkov A.N. eta Ryoo R., J. Phys. Chem. B., 2003, 107, P. 14296.

ONTZI AKTIBOEN ERAGINA OZPINAREN BIZI-IRAUPENEAN.

R. Hernandez^{1,a}, E. Fernandez^{2,b}, E. Diaz de Apodaca^{3,c}, L. Fernandez de Castro^{3,d}

¹LEARTIKER-MATERIALEN TEKNOLOGIA, *Lea Artibai ikastetxea, Xemein etorbidea, 12-A, 48270 Markina-Xemein.*

²LEARTIKER-ELIKAGAIEN TEKNOLOGIA, *Lea Artibai ikastetxea, Xemein etorbidea, 19, 48270 Markina-Xemein.*

³TECNALIA - *Research and Innovation, Osasun saila, Arabako Parke teknologikoa, Leonardo Da Vinci 11-01510 Miñano.*

^arhernandez@leartiker.com, ^befernandez@leartiker.com,

^celena.diazdeapodaca@tecnalia.com, ^dlaura.fernandezdecastro@tecnalia.com

Gako-hitzak: Polimeroen nahasteak, ontzi aktiboak, biziraupena.

Laburpena. Elikagaien biziraupena luzatzeak garrantzi handia du gaur egun produktuek duten saltzeko gaitasunean. Lan honetan hainbat gehigarri natural eta sintetikoak nahastu dira dentsitate handiko polietileno (HDPE) eta poli (azido laktikoarekin) (PLA) bi torloju duen estrusora baten bitartez. Polimero-nahaste horiekin tapoiak injektatu dira eta ozpina ontziratuta da gehigarri ezberdinen efektuak aztertzeko. PLA materiala hauskorra izanik ez du ontziaren estankotasuna bermatzen eta gehigarrien emaitzak ez dira izan adierazgarriak. Aldiz Polietileno egindako tapoiekin ontziratutako ozpinen botiletan ezberdintasun handiak ikusi dira gehigarrien artean. Oxigeno-xurgatzailea zuten tapoiak eraginkorrenak izan dira ozpinaren oxidazioa ekiditeko, tapoi hauekin lortutako emaitzak konparagarriak dira kontrolean botilekin, nahiz eta atmosfera babeslerik izan ez.

Sarrera

Elikagaien biziraupena luzatzeak garrantzi handia du gaur egun produktuek duten saltzeko gaitasunean. Horretarako elikagai gehienak kanpoko agenteotaz babestu egin behar dira eta horretarako ontziratuta egiten dira. Munduan produzitzen diren ontzien %52 erabiltzen da elikagaiak babesteko edo komertzializatzeko. Ontzi guzti horietatik %40 plastiko sintetikoegindak daude.

Plastiko sintetiko hauek, orokorrean, ez dira konpostableak, ezta biodegradagarriak ere, eta gure gizartean arazo bat bihurtu dira zabor kudeaketa egokia ez dagoelako. Badaude ere iturri naturaletatik sortutako polimeroak eta biodegradagarriak eta konpostableak direnak ere, baina kasu hauetan lortzen diren prestazioak ez dira konparagarriak aldarrikatu nahi diren material sintetikoekin dituzten propietateekin.

Ontziratze munduan bada beste ikerketa lerro oso interesgarria, ontzi aktiboena, kasu hauetan lortu nahi dena zera da: Ontziak funtzio bat betetzea, ez bakarrik kanpo eragileen langa modura jokatzeko, baizik eta paper aktibo bat jokatzeko elikagaiaren babesean edo kontsumitzaileari informazioa helarazteko ontziratutako elikagaiaren kalitateaz (ondo babestua izan den, hotz-katea apurtu egin den ala ez, mikroorganismoren bat hazten ari dela eta abar).

Lan honetan elikagaiak eta ontzi plastikoekin bi ikerketa lerro hauek jarraitu dira, alde batetik material bio erabili da plastikoekin tapoiak egiteko eta bestetik hainbat gehigarri erabili dira polimeroekin nahasteak egiteko eta lortutako formulazioekin tapoiak injektatzeko.

Alde experimentalak

Erabilitako materialak:

Lan honetan Enbalatap konpainiak erabiltzen duen dentsitate altuko polietilenoa erabili da nahasteen oinarri modura, hortaz gain Natureworks etxeko poli (azido laktikoa) erabili da oinarri gisa ere eta

gehigarrien artean estraktu naturalak Frutarom etxeok dira eta oxigeno-xurgatzailea Albis etxeak Shelf-Plus O₂® izenean komertzializatzen du.

Nahasteen prestaketa:

Gehigarri aktiboak polimeroetan txertatzeko egoera urtuko nahaste prozesua erabili da bi torloju korrotanteak dituen Brabender etxeok estrusora baten bitartez. Horretarako torlojuaren konfigurazioak garraio zonaldeaz gain hiru nahaste (kneading) zonaldeak ditu eta amaieran dispertsio zonalde bat. Nahaste guztiak 200°C-tan prestatu dira. Estrusoratik irteten zen haria ur-bainu batean hoztu eta berehala moztu egin da aleak lortzeko. Plastikoko bikor hauek lehortu eta injektatu dira Demag InteElect 100/470-340 makinan. (1. Irudian injektatutako tapoi batzuk ikus daitezke). Gehigarriak hautsak ziren kasuetan, polimeroekin nahasteko konponente biak polietilenoazko poltsa batean sartu dira eta ondo astindu ondoren estrusoraren kalapatxan elikatu dira.

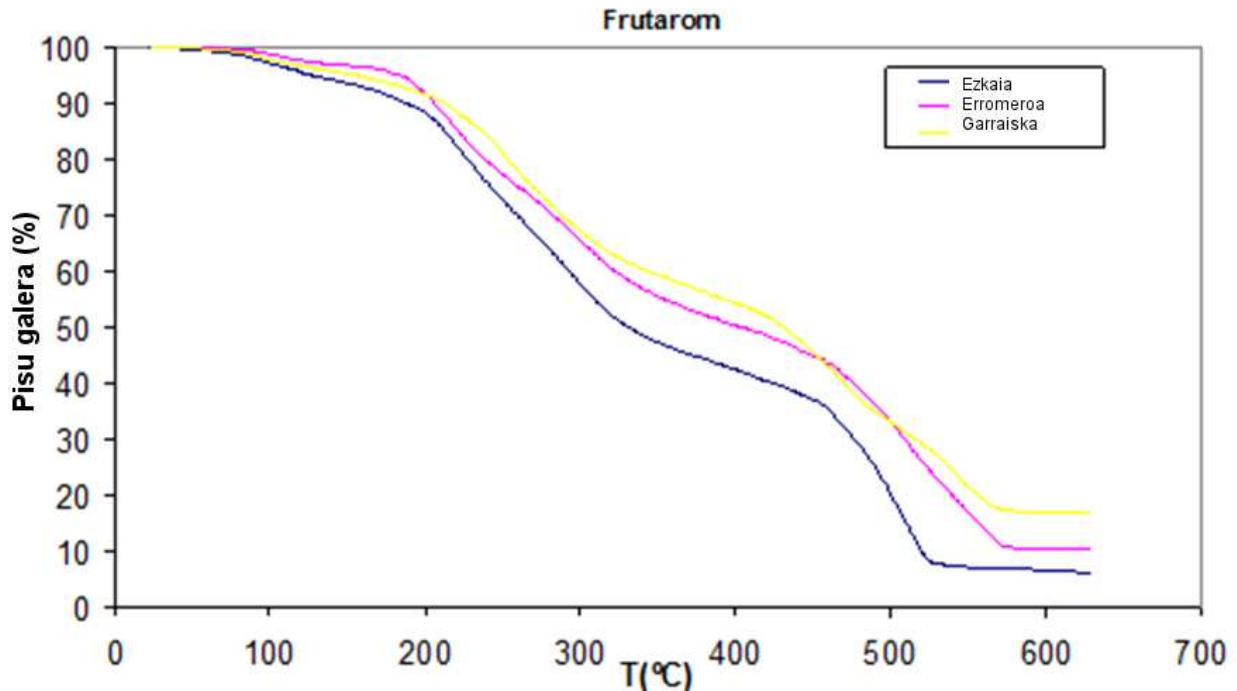


1. Ir. Injektatutako Polietilenoazko tapoiak.

Estraktu naturalen aukeraketa:

Merkatuan hainbat estraktu natural aurkitzen dira, batzuk mikroorganismoen kontrako eragina dute eta beste batzuk oxidazioarekiko babesa ematen dute. Estraktu egokienak aukeratzeko Frutarom etxeak dituen baraxuri, erromero, garraiska eta ezkaia eta Chemital etxeok Spicebac 105 eta Spicebac 300 saiatu ziren. Horretarako agarrean estraktu bakoitzaren disoluzioak (hautsak diren kasuetan) edo sustantzia bera (likidoen kasuan) erabili ziren hurrengo bakterien hazkuntza inhibizioa neurtzeko: *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus* eta *Serratia liquefaciens*.

Bakterien kontra eraginkorrak izateaz gain gehigarriak ez ziren degradatu behar polimeroaren transformazio prozesuko tenperaturetan eta tenperaturekiko egonkortasuna aztertzeko termograbitmetriak egin ziren. 2. Irudian Frutarom etxeok erromero (arrosa), garraiska (horia) eta ezkaia (urdina) estraktuen termogramak ikus daitezke. Beste gehigarriak ez bezala hauek oso pixugaltze txikia adierazten dute 200°C arte eta egokiak kontsideratu ziren. Bakterien aurreko analisiak kontsideratuz erromeroa alde batera utzi zen eta nahasteak ezkaia eta garraiskarekin egin ziren.



2. Ir. Estraktu naturalen termogramak.

Ozpinaren biziraupenaren neurketa:

Ozpinaren botila guztiak lote berdinekoak izateko paleta bat eskatu zen. Kontrol botilei ez ezik beste guztiei tapoiak kendu eta nahaste prozesuan prestatutako tapoiekin ontziratu egin ziren. Kontuan hartu behar da kasu gehienetan ozpina ontziratzean atmosfera aldatua erabiltzen dela eta gure kasuan hori ezinezkoa izan zen. Beraz lan honetan prestatutako botila guztien buru espazioa airez beterik zen eta ez nitrogenoz edo beste atmosfera babesgarri batez. Efektu hau kontuan hartzeko 6 botilei tapoia kendu eta berriro ipini zitzairen, manipulazio prozesu berbera jaso zezaten. 3. Irudian lan honetan erabili diren botila batzuk ikus daitezke.



3. Ir. Polietilenoazko tapoiez ontziratutako ozpin botilak.

Tapoia ezartzerakoan arazo batzuk izan genituen material biodegradagarrien kasuan, nahiko hauskorrak direnez moldetik ateratzerakoan estankotasuna egin behar zuten erliebe batzuk ez ziren osorik atera eta horrek bere eragina izan zuen geroago ikusiko diren emaitzetan. Halere, arazo potentzial horretaz ohartuta parafinaz itxi ziren botila horiek kanpo atmosferak ahalik eta efektu txikien izan zedin.

Ontziratutako ozpinaren biziraupena aztertzeko zahartze azeleratua egitea erabaki zen eta lan honetan aztertu ziren botilak 45°C-tan mantendu ziren 90 egunez. Ikerketaren erdibideko emaitzak izateko lehenengo taulan ikus daitekeen planifikazioa jarraitu zen.

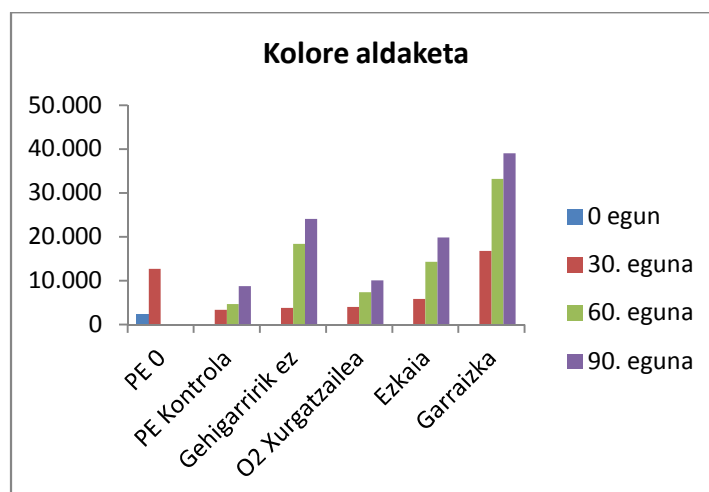
1. Taula: Ozpin botilen azterketaren planifikazioa eta bikoizketak.

	0E	30E	60E	90E
Kontrola	1	1	2	2
Kontrola irekia		1	1	2
PE		2	2	2
PE + O ₂ xurgatzailea		2	2	2
PE + ezkaia		2	2	2
PET + garraiska		2	2	2
PLA		2	2	2
PLA + O ₂ xurgatzailea		2	2	2
PLA + ezkaia		2	2	2
PBS		2	2	2

Taulan adierazten den modura hasieran kontrol botilaren karakteristikak aztertu ziren; pH-a, kolorea eta uhertasuna eta 30, 60 eta 90. egunean beste botilen parametro fisikoak aztertu ziren.

Ondorioak

Parametro fisiko eta kimikoak aztertuta PLA eta PBSrekin ontziraturako ozpinaren kasuan ezin da esan emaitza esanguratsuak izan direnik, estankotasuna bermatu ez denez botila guztiek jasan dute oxidazioa maila berbera eta ezin dira baloratu gehigarrien efektuak. Aldiz, polietileno ontziraturako botilen kasuan ikusi da garraiska eta ezkaia ez direla izan eraginkorrak ozpinaren oxidazioa ekiditeko, baina oxigeno-xurgatzaileak eragin handia izan du kolore eta uhertasunean, eta kontroleko botilen emaitza berberak ematen ditu, nahiz eta atmosfera babeslerik ez izan. Ikusi 4. Irudia.



4. Ir. Kolore aldaketa 30, 60 eta 90 egunetan 45°C-tan mantendutako tapoi ezberdinekin ontziraturako ozpinarentzat.

Erreferentziak

1. M. Casale, M. Saiz Abajo, J. Gonzalez Saiz, C. Pizarro, M. Forina, *Analytica Chimica Acta* 557: 360–366, 2006.
2. S. Ji-yong, Z. Xiao-bo, H. Xiao-wei, Z. Jie-wen, L. Yanxiao, H. Limin, Z. Jianchun, *Food Chemistry* 138:192–199, 2013.
3. M. Cocchi, C. Durante, M. Grandi, P. Lambertini, D. Manzini, A. Marchetti, *Talanta* 69: 1166–1175, 2006.

Eskerrak: Lan hau diruz-lagundua izan da Eusko Jaurlaritzako Gaitek programaren bidez.

ZUHAITZEN ADARREN BIOMEKANIKA, ERAGINKORTASUN ENERGETIKOA ETA EGITURAZKO ERAGINKORTASUNA EREDU GISA

N. Urquía¹, G. Vargas²

¹*Energia Eraginkortasun eta Jasangarritasunaren Ikerketa Industrian, Garraioan eta Eraikuntzan eta Hirigintzan Unibertsitate Masterra, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

²*Materialak+Teknologiak taldea, Ingeniaritza Mekanikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Europa Plaza 1, 20018 Donostia.*

[*\(nereaurquia@ehu.es\)*](mailto:nereaurquia@ehu.es)

Biomimetikak naturak erabiltzen dituen printzipioak ezagutu eta sistema teknologikoetan aplikatzea du helburu, eta hura elementu eta prozesuen sorkuntzan inspirazio-iturri gisa hartuz. Honen helburua, teknologia jasangarriak diseinatzea da ingurune naturaleko egiturak egokituz, naturak bere sistema biologikoak optimizatuz (animaliak, landareak), modu iraunkorrean, eta, gainera, eraginkortasun energetikoa eta metabolikoa kontuan edukiz. Landareek eta zuhaitzek eraikuntzaren sektoreko egiturazko sistemen portaera mekanikoa optimizatzeko eredu biomimetiko gisa balio dezakete; izan ere, zuhaitzek beren barne-egitura (egurraren hormen zuntzak) nahiz kanpoko (tamaina, sindikatuak, hitzarmenak) jasaten dituzten kanpoko eragileen arabera egokitzen dute¹.

Halaber, zuhaitzen hazkundean zehar, bai altuera bai zama-baldintzak aldatu egiten dira, bere pisua (grabitarearena) kanpoko karga desberdinekin (haizea, elurra, izotza, animaliak...) konbinatuz². Honekin, zurtoina egituraren lehen osagai bihurtzen da. Honela, estruktura adarkatuek, zurtoin eta adarren nahiz adar eta hostoen artean gertatzen den bezala, beren egitura-ahalmena optimizatzen dute, gertatzen diren egituraren baldintzei aurre egiteko³.

Horrela, lan honek biomekanika eredutzat hartuz, zuhaitzen azterketa bat aurkezten du, batez ere zurtoin eta adarren arteko lotura; horrek hainbat karga-baldintzen portaera ulertzeko balioko du. Zentzu horretan, jakinarazpen honek puntu kritikoen loturen portaera mekanikoa aztertzen du bi ikuspegitatik: barne-egitura (artikulazioetan materialaren barruko antolamendua) eta kanpoko morfologia (loturen geometria). Hortaz, ikerlan honek soluzio berritzaile eta eraginkorrak emango ditu karga-baldintza desberdinetan, hainbat soluzio eraikuntzen egituretan, eraikuntza nahiz ingeniariatza zibileko proiektuetan.

1. K. J. Niklas. *Plant biomechanics*. University of Chicago Press, Chicago, 1992.

2. R. Ennos. *Solid biomechanics*. Princeton University Press, Princeton, 2012.

3. C. Mattheck. *Design in nature: learning from trees*. Springer, Heidelberg, 1998.

GOI-MAILAKO SUKALDARITZAKO TRESNERIA FABRIKATZEKO MATERIALEN HAUTAKETA

I. Beitia^{1,a}, I. Urrutibeascoa^{1,b}, X. Gómez^{1,c}

¹*Mekanika eta Ekoizpen Industrial saila, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Arrasate*

^ai.beitia@alumni.mondragon.edu, ^biurrutibeascoa@mondragon.edu, ^cxgomez@mondragon.edu

Gako-hitzak: aplikazioak, sukaldaritza-tresneria, material-hautaketa, Ashby.

Laburpena. Sukaldeak laborategi bilakatu dira, eta teknika berritzaileak agertu dira; horren ondorioz, tresnek bete beharreko espezifikazioak aldatu egin dira. Hala nola, mikrofiltrazioa, nitrogeno likidoa, izotz lehorra eta gelifikazioa erabili ohi dira, eta materialek jasan behar dituzten tenperaturak aldatu egin da. Lan honetan aurkezten da zenbait tresnarentzako materiala aukeratzeko prozesua, Ashby-ren metodologian oinarrituta¹; lan hau Diseinu Industrialeko Ingeniaritzako proiektu bateko Idoia Beitia ikasleak egin du, Xabier Gomezen zuzendaritzapean. Aztertu diren tresnak, labana eta lapikoa. Lehenik eta behin, tresna bakoitzak bete beharreko espezifikazioak zehaztu dira, eta Ashbyren metodologia jarraitu da tresna bakoitzarentzat material egokia aurkitu arte. Materialaren hautaketa-metodologia hau honetan datza²: produktuaren funtzioak zehazten dira (“zer egin behar duen”), bete behar dituen baldintzak adierazten dira (erabilpen-tenperatura, dimentsioak...), eta erabakitzen da diseinuaren helburua (masa ahalik eta txikiena, merkea izatea...); gero, hau guztia kontuan izanik, albo batera uzten dira baldintzak beteko ez dituzten materialak; eta azkenik, propietateen arteko erlazioak bilatzen dira (portaera-indizeak edo material-indizeak), zeinak irizpidetzat erabil baititzakegu geratzen diren materialen egokitasuna sailkatzeko. Hau guztia egiteko, Cambridge University-n software bat garatu zen, Granta Design Ltd-ek zabaldu zuena³: materialen datu-baseak eta metodologia aplikatzeko egokiak diren iragazkiak aplikatzea eta grafikoak marraztea errazten du. Mondragon Unibertsitatean erabiltzen da ikasleei erakusteko baldintza egokiak ipintzearen garrantzia, propietateen arteko erlazioa eta materialen bat izatea, nahiz eta irakaskuntzan motaka erakutsi ohi diren.

Sarrera

Sukaldaritza berria, hein handi batean, Frantziako sukaldaritzako (*Nouvelle cuisine française*) ideia berritzaileei sor zaio. Oinarri sendoak dituen filosofia da: merkatu-sukaldaritza (sasoian sasoiko osagaiak erabiltzea), gastronomiaren sinplifikazioa eta teknifikazioa eta sormena lantzea, besteak beste.

Gastronomiaren sinplifikazio eta teknifikazio horretan, teknologiak lagunduta lortu diren jakiak prestatzeko teknika berriek goitik behera aldatu dute sukaldaritza. Teknika berri horien artean, honakoak daude: mikrofiltrazioa, gelifikazioa, destilazioa hutsean, nitrogeno likidoa, CO₂ solidoa.

Tresna gehienak, ohiko sukaldaritzan erabiltzen diren tresna berak dira. Hala ere, badaude material ezberdinez fabrikatutakoak (zeramikazko labanak, adibidez). Azken finean, aldatzen dena, lana baino, lan baldintzak dira. Horregatik, eskakizun zehatzei erantzuteko, material egokiak bilatu izan dira.

Lan honetan, tresna bakoitzarentzako material egokia hautatzeko, Ashbyren metodologia erabili izan da.

Ashbyren material-hautaketa metodologia

Diseinuaren faseak, hiru etapatan bana daitezke:

Materialen hautaketaren prozesua diseinuaren etapa guztietan ageri da. Diseinu kontzeptuarekin material denak dira aztergai, baina espezifikazio-koadernoan idatzitako mugak (lan-tenperatura, ingurugiroa eta abar) kontuan izanik egiten da lehen bazterketa.

Murrizketa hauek gaintzen dituzten materialak diseinu pertsonifikatuan ikertzen dira. Etapa honetan, datu zehatzagoak eskuartean izanda, kalkuluak eta optimizazioak egiten dira.

Azterketa hau egiteko, datu-baseak erabiltzen dira. Hemen, mugak eta funtziorik garrantzitsuenak hartzen dira kontuan. Funtzioak zein propietaterekin erlazionatuta dauden aztertzen da, itzulpen bat eginaz. Batzuetan, funtzioa betetzeak propietateen arteko erlazioen bat betetzea eskatzen du. Helburua lortzeko kontuan hartu beharreko propietateak, edo propietateen arteko erlazioak, *errendimendu-indize* deitzen dira.

Materiala aukeratzeko errendimendu-indizeak aztertzen dira, eta begiratzen da zein materialek duen indizea ahalik eta handien edo ahalik eta txikien.

Diseinu zehatza egiterakoan, zerrendako materialak banan-banan eta zehatz-mehatz aztertu eta egokiena aukeratu da.

Labanarentzako materiala aukeratzeko

Espezifikazio-koadernoak. Sukaldeko labanaren ahoak bete beharreko funtzioak:

- *Jakiak moztu.* Beraz, sorbatz egokia, gogortasuna eta higadurarekiko erresistentzia ona behar du
- *Askotan zorrozteko beharrik ez izan.* Horretarako, gogortasuna eta higadurarekiko erresistentzia ona behar du
- *Ez korroitu.* Korrosioarekiko erresistentzia ona sukaldean agertzen diren ingurunean: ur gazia eta ur geza, azido ahulak (jakiak), base ahulak (garbigaiak), disolbatzaile organikoak ...
- *Erabiltzerakoan ez okertu.* Eskuarekin jakiaren kontra indarra egitean, hau da, gilbordurarekiko zurruntasuna, zein Young-en Moduluarekin erlazionatuta dagoen
- *Arina izan.* Esku bakarrarekin erabiltzen da eta. Hau dentsitatearekin dago erlazionatuta.
- *Tenperatura hotzak jasan.* Goi mailako sukaldaritzan erabiltzen diren teknikak kontuan hartuz, labana giro tenperaturan izanik, -180°C -tan dagoen jakiarekin ukipenean izatera pasatu daiteke. Tenperatura horiek jasan izateaz gain, talka termikoa jasateko gai izan behar du; hori dela eta, ahalik eta zurrunen (Young-en Modulu handia) eta zabalkuntza-koefiziente txikien izan behar du.

Metodologiaren aplikazioa. Errendimendu indizeak:

- Arina izan, zurruntasuna galdu gabe

$$M_1 = E/\rho \quad (1)$$

- Tenperatura hotzak jasan

$$M_2 = \frac{R_e}{E \cdot \alpha} \quad (2)$$

Materialaren hautaketa datu-basean. Hautaketa errazteko, CES software³-a erabili izan da, grafikoak egiteko eta abar. Software honekin joan gaitezke material-kopurua murrizten, ze baldintzak sartu ahala doa mantentzen bakarrik filtro guztiak pasatzen dutenak.

Honela, lehenengo grafikoan M_1 lehenengo indizea aztertzen da. Guretzako material egokiak izango dira M_1 ahalik eta handien dutenak, hau da, ondoko irudian (1. Ir.) koloreztatuta erakusten diren materialak:

jauzi, eta *altzairu herdoilgaitza* geratzen da. *Laban gogorra*: aho zorrotzak ahalik eta denbora gehien iraun dezan, zeramiko bat aukeratuko genuke: *alumina* eta *zirkonioa*. Azkenik, *tenperatura hotzetarako labana*: hauetan, talkarekiko erresistentzia bilatuko zen, gehi talkarekiko erresistentzia. Beraz, *nikelezko superaleazioak* geratzen zaizkigu

Lapikoarentzako materiala aukeratzen

Espezifikazio-koadernoak. Lapikoek bete beharreko funtzioak bilatzen dira.

Metodologiaren aplikazioa. Errendimendu indizeak Ashbyk berak proposatzen dituenak erabili izan dira² funtzio hauek bete ditzaten:

- Arina izan, zurruntasuna galdu gabe

$$M_1 = \frac{E^{1/3}}{\rho}. \quad (3)$$

- Jakiak berotu

$$M_2 = \lambda \quad (4)$$

- Jakiak azkar berotu

$$M_3 = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}. \quad (5)$$

Emaitzen analisia. Lapikoaren kasuan, lortzen diren materialak metalikoak dira:

Kobrea aspaldian erabili izan da, baina oxidatzean, gardinga izeneko berde-urdin koloreko geruza bat agertzen da, eta sustantzia hau pozoitsua izan daiteke. Horregatik dagoeneko ez da erabiltzen.

Beste material bat oso erabilia izan dena da *aluminioa*. Behar den forma sakona fabrikatzeko aproposa (harikortasun handikoa) eta oso bero-eroale ona, orain urte gutxirarte ikusi izan da sukalde guztietan, eta leku askotan oraindik mantentzen da. Bere akats handiena da beroarekin deformatu egiten dela. Hau dela eta, baztertua izan da.

Titanio eta nikel aleazioak, bere prezioarengatik, ez dira sukaldaritzan erabiltzen, baina bai laborategietan, antzerako lanetan (tenperatura altuetan ere ez dutelako erreakzionatzen edukiarekin).

Hau dela eta, gehien erabiltzen den materiala *altzairu herdoilgaitza* da.

Ondorioak

Ashbyren Materialaren hautaketa-metodologia erabili izan da goi mailako sukaldaritzarako tresneriako materiala aukeratzeko.

Bi tresna aztertu izan dira: labanaren ahoa eta lapikoa.

Bakoitzarentzako material-multzo bat bilatu da, eta ikusi da erabilpenaren arabera multzo horietatik bat ala beste erabiltzen direla.

Labanaren ahoaren kasuan, bi aukera nagusi aurkitu dira: *altzairu herdoilgaitzak* eta zeramikoak.

Lapikoaren kasuan, berriz, historikoki erabili izan diren materialak aurkitu dira, eta ikusi da zergatik gaur egun gehien erabiltzen den materiala *altzairu herdoilgaitza* da.

Erreferentziak

1. Ashby M.F., *Materials Science and Technology*, vol 5, 517-525, 1989.
2. Ashby M.F., *Materials Selection in Engineering Design*, Pergamon Press Inc., Elmsford, NY, 1992
3. CES-Edupack'08, Granta Design Ltd., Cambridge, UK, 2008