

ESTIMULU-ERANTZUN POLIURETANOEN SINTESI ETA KARAKTERIZAZIOA DIELS-ALDER KIMIKAN OINARRITUTA



June Aizpurua Lariz

Zuzendariak

Lourdes Irusta Maritxalar

María José Fernández-Berridi Taberna

Donostia, 2017

Azkenean iritsi da orri hau idazteko momentua. Nahiz eta urte luze zein motz hauetan batzutan amaiera iritsiko ez zela pentsatu, hemen da egindako lan guztiaren emaitza. Eta noski hau posible izatea egin duzuen horiei eskerrak eman nahi dizkizuet, emandako laguntza eta bultzadengatik.

Hasteko, Lourdes eta Josepi eskertu nahi nituzke, beraien laborategian niretzako leku bat egiteagatik, eta tesi honen gidaritzagatik. Batez ere azken urte honetan emandako laguntza eta tesi honetan jarritako esfortzuagatik. Asimismo, quiero agradecer a Alba la ayuda que me ha aportado con las medidas de transporte. Bestalde, nahiz eta gure taldekoa ez izan baina gertu sentitzen dugun Loliri ere eskerrak eman nahi dizkiot. Eskerrik asko egindako mila neurketengatik.

Agradecer también al grupo de reología, sobre todo a María Eugenia y a Merche por el tiempo que han dedicado para entender mis sistemas. Gracias por tu paciencia Merche.

Analisi termikoko taldea ere eskertu nahi nuke bertan mikroskopio optikoarekin emandako laguntzagatik. Eta batez ere, Nerea eskerrik beroenak zuri, urte hauetan zehar behar izan zaitudanean ondoan sentitu zaitudalako. Mila esker benetan.

Itziar, Aitziber, Aintzane, Irati, Eneko, zuek aipatu gabe ezin zaituztet utzi. Eskerrik asko azken urte hauetako zuen animoengatik.

Urte hauetan zehar taldean hainbat bizipen on pasa ditugu eta hauek eskertu nahiko nizkizueke. Taldearen giro ona ezinbestekoa da lana aurrera ateratzeko, beraz eskerrik asko hau posible izaten laguntzeagatik. Eskerrik asko, beraz, ni sartu nintzenean jada taldean zeudenei (Izaskun, Alex, Robert, Oihane) eta ondoren etorri direnei (Álvaro, Ane, Ana). Eta ezin ahaztu azken urte honetan laborategian master eta graduko proiektuak egiten aritu direnak (Senda, Aarón, Unai, Leire, Irati). Eskerrik asko zuei ere taldearen giro onean zuen alea jartzeagatik. Mención especial merece Álvaro por todas las horas que

*me ha dedicado resolviendo tanto problemas informáticos como personales.
Gracias por desbloquear mil y una veces mi disco duro!*

Kimikako mundutik kanpora ere jasotako babesa eskertu nahi dut. Eskerrik asko ondoan izan ditudan lagun guztiei, ni ulertzen saiatu diren horiei, nire umore aldaketak aguantatu dituzuen guztiei. Eskerrik asko bihotzez.

Eta azkenik nire bihotzean leku garrantzitsuena okupatzen duten familiako kide guztiei, beraien ulermena eta maitasuna bihotzez eskertu nahiko nituzke. Eskerrik asko nire gurasoei nigan sinisteagatik eta beti aurrera egiten irakasteagatik. Elena eskerrik asko zuri ere urte hauetan emandako baldintzarik gabeko laguntza eta babesagatik, zure pazientziagatik eta nire egun txarrak on bihurtzeagatik.

AURKIBIDE OROKORRA

1. Kapituluak: Sarrera	1
2. Kapituluak: Poliuretanoen sintesia era karakterizazioa	37
3. Kapituluak: Tenperaturarekiko erantzuna duten poliuretanoen sintesia, furano taldea duten poliuretanoetatik abiatuta.....	89
4. Kapituluak: Tenperaturarekiko erantzuna duten ur-faseko poliuretanoak	131
5. Kapituluak: Poliuretanoen konpontze eta birziklatze propietateak..	173
6. Kapituluak: Ondorio orokorrak	205
Eranskinak.....	211

1. KAPITULUA

Sarrera

1.1. Sarrera orokorra	3
1.2. Estimulu-erantzun materialak	4
1.2.1. Sare kobalente moldakorrak.....	7
1.2.2. Material auto-konpontzaileak (Self-healing).....	10
1.2.2.1. Polimeroen konponketa mekanismoa.....	11
1.2.2.2. Self-healing polimero motak	13
1.3. Diels-Alder erreakzio itzulkorra	15
1.4. Poliuretanoak	18
1.4.1. Poliuretano segmentatuak	21
1.4.2. Ur faseko poliuretanoak	23
1.4.3. Estimulu-erantzun poliuretanoak.....	25
1.5. Helburuak	26
1.6. Erreferentziak	29

1.1. Sarrera orokorra

“Estimulu-erantzun poliuretanoen sintesi eta karakterizazioa Diels-Alder kimikan oinarrituta” izeneko lan hau Mintz Polimeriko eta Gainestalduren taldean burutu da. Talde hau Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) Polimeroen Zientzia eta Teknologia sailean eta POLYMAT Institutuaren barnean aurkitzen da.

Talde honek esperientzia handia du poliuretanoen sintesi eta karakterizazioan, 25 urte baitaramatza eremu honetan lan egiten. Urte hauetan zehar polimero hauekin erlazionatutako aspektu asko landu eta hainbat ikerketa proiektu eta doktorego tesi gauzatu dira. Horrela, taldearen lanek ikerketa eremu honetan aurrerapen handia izan dute, oinarritzko sintesitik hasi, ingurumenarekiko material jasangarrien sintesiarekin jarraitu, hala nola, ur faseko poliuretanoak sintetizatuz, eta estimulu erantzun poliuretanoen sintesira arte. Estimulu-erantzun materialak material adimendun bezala ere ezagutzen dira. Material hauek kanpo-baldintza edo kanpo-estimulu baten aurrean esanguratsuki eta modu itzulgarrian bere propietateak aldatzen dituzte.

Lan hau, “Interfaces de poliuretano sensibles a estímulos externos” izeneko MINECO-ko (CTQ2013-41113-R) proiektuaren barruan kokatzen da. U-SMART akronimoa duen proiektu hau 2013-2016 urte bitartean garatu zen. Proiektu honen helburu orokorra itsasgarri adimendu edo iragazkortasun eta selektibotasun moldakorra duten mintzen aplikaziorako erabili daitezkeen polimero multifuntzionalen ikerkuntzan oinarritu zen. U-SMART proiektuan argiaren ondorioz edo Joule efektuarekin sortutako beroketa lokal baten bidez beraien propietateak aldatuko zituzten estimulu-erantzun poliuretanoak sortzeko ahaleginak egin ziren. Proiektuaren barnean bi ildo ezberdinetan lan egin zen: alde batetik, grafenoa zuten poliuretano semikristalinoen prestakuntzan. Konposite honek poliuretanoaren fusio tenperaturan

bere propietateak aldatuko ditu. Bestetik, argiarekin eta tenperaturarekin erreakzio itzulgarriak dituzten poliuretanoen sintesian. Tesi hau, azken ildo honetan oinarrituko da, tenperaturaren ondorioz erantzun itzulgarriak dituzten poliuretanoen sintesian.

1.2. Estimulu-erantzun materialak

Inguratzen gaituen natura distiratsua eta koloretsua da. Natura gozatzeko eta bere edertasuna mirestekoa gai gara, inguratzen gaituzten objektuak bereizien kolore eta kontraste diferentziagatik ikusi eta bereizi ditzakegulako. Objektuak ikusteko gure gaitasuna erretinaren fotoisomerizazio prozesu naturalari esker ematen da. Hau naturak dituen hainbat estimulu-erantzun jarduera itzulgarrien adibide bat besterik ez da. Naturaren jarduera eraginkor hauek inspiratuta, komunitate zientifikoak material eta sistema artifizialen garapenean murgildu dira naturaren estimulu-erantzun jarduerak ulertu eta imitatzeko, eta azkenik gizakiaren onurarako erabiltzeko.

Bestalde, nanoteknologiaren alorraren garapen azkarrak bultzada handia eman dio estimulu-erantzun materialen garapenari, zeintzuk aukera zabal batekin diseinatuak izan daitezkeen. Gainera, material hauek dituzten funtzionalitate eta propietate makroskopikoengatik, diziplina asko barne hartzen dituzte, hala nola, nanoteknologia, materialen zientziak, polimeroen zientzia, kimika organikoa, biokimika, medikuntza eta ingeniari-tza.

Estimulu-erantzun materialak maila molekularreko aldaketak maila makroskopikoan eragina izateko diseinatuak daude. Aldaketa hauek kanpo estimulu batek eragindakoak dira, argia, tenperatura, pHa, eremu magnetiko zein elektrikoa, adibidez.

Estrategia ezberdin asko ezagutzen dira estimulu-erantzun materialak eratzeko [1]. Horietako bat lotura dinamikoak dituzten materialen eraketa da

[2–4]. Material hauetan, blokezko eraketak edo egitura unitateak lotura itzulgarrien bitartez egitura handiagoak osatzen dituzte eta hauek gai dira barne berrantolaketa bat emateko. Loturaren eratze edo zatiketa dinamikoki gertatzen da, eta prozesu bat edo bestearen gailentzea erreakzio edo prozesuaren oreka baldintzen araberakoa da. Orekaren egoera, estimulu-erantzun materialen kasuan, aurretik aipaturiko kanpo estimuluekin kontrolatua dago.

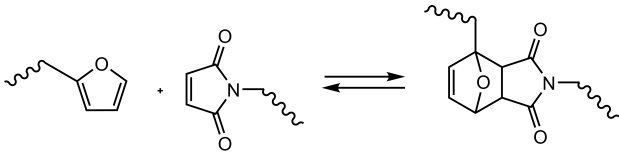
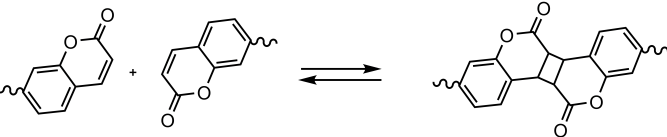
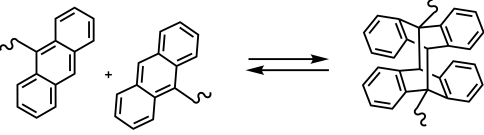
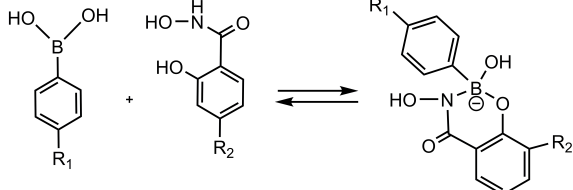
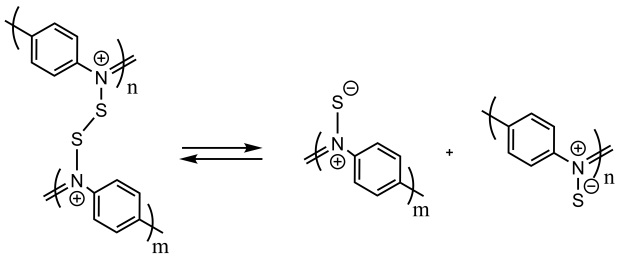
Beraz, aurreko kontzeptuak erabiliz estimulu-erantzun polimeroak eratu daitezke funtzio talde egokiak dituzten monomero edo egitura bloke eraikitzaileetatik abiatuz. Talde hauek erreakzionatu eta lotura kobalente berriak eratu ditzakete edo gai izan daitezke kobalenteak ez diren interakzioak emateko, hala nola, hidrogeno loturen bitartez edo metal ioi konplexioz (egitura supramolekularrak).

Ohiko polimero batekin alderatuz, supramolekular edo lotura dinamiko kobalenteak dituzten polimeroek loturak sortu eta hautsi ditzakete eskariaren arabera estimulu egokia erabiliz. Biak konparatzen baditugu argia da lotura dinamiko kobalenteak dituen materiala egonkorragoa dela interakzio supramolekularrak dituen polimeroa baino [5]. Kobalentea ez den loturaren indarra txikiagoa da kobalentea den loturarekin konparatuta eta gainera parametro askoren menpekoa izan daiteke, besteak beste, disolbatzailearen polartasuna, pH balioa edo kontzentrazioa. Ondorioz, kobalenteki loturiko polimeroak askotan abantailatsuak kontsideratuak dira, beraien egonkortasun handiagoatik [4].

1.1.Taulan estimulu-erantzun jokamoldea azaltzen duten zenbait erreakzio agertzen dira, hauek aktibatzeke erabiltzen den estimuluarekin batera.

1. Kapitulua

1.1.Taula Estimulu-erantzun erreakzio desberdinak [6–10].

Temperatura	<p>[4+2] zikloadizioa Diels-Alder erreakzioa</p> 
Argia	<p>[2+2] zikloadizioa</p>  <p>[4+4] zikloadizioa</p> 
pH-a	<p>Azido salzilhidroxamiko eta azido boronikoaren komplexaketa</p> 
Elektrikoa	<p>Erredox erreakzio elektrokimikoa</p> 

1.1.Taulan azaltzen diren erreakzioetan lotura kobalente bat eratu edo hausti daiteke modu itzulkor batean. Eratze edo hauste prozesu hau, kanpo estimulu batek eragiten du (tenperatura, argia, pHa, elektrizitatea). Honela, erreakzio hauek emateko gai diren talde funtzionalak dituen materialak estimuluarekiko erantzuna azalduko du, estimulu egokiaren aplikazioa dela

eta lotura kobalente baten haustura edo eraketa gertatuko baita. Modu honetan, materialak aplikazio askotan interesgarria izan daitekeen portaera adimendua azalduko du. Adibidez, polimero termoplastiko batean lotura kobalente baten hausturak pisu molekularra txikitu dezake, eta honek materialaren likatasuna nabarmenki aldatu. Polimero termoeogonkorretan, lotura kobalente baten hausturak saretze mailaren txikitzea dakar, eta honek abantaila handiak ekar ditzake, hurrengo atalean ikusiko dugunaren arabera. Modu orokor batean, estimulu-erantzun jokamoldea azaltzen duten polimeroek aplikazio ugari dituzte sare kobalente moldakor eta material auto-konpontzaile (self-healing material) gisa.

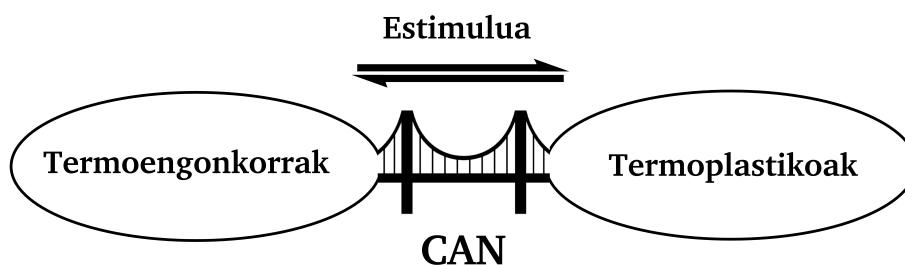
1.2.1. Sare kobalente moldakorrak

Kobalenteki saretutako polimero sistemak, hau da, polimero termoeogonkorrek, aplikazio ugarietarako egokiak dira, berain propietate mekaniko eta egonkortasun termiko altuengatik. Hala nola, estalduretan, itsasgarrietan, material biomedikoetan eta eraikuntzan erabiltzen dira. Gurutzaketa kobalenteen presentziengatik materialak tentsio deformazio bat jasaten duenean portaera elastikoa izango du. Gainera, saretutako egiturak polimeroaren forma eta izaera iraunkorra mantentzen du. Horrela injekzio moldeaketaz erreazionatutako epoxiak, fotopolimerizatutako akrilato sareak edo termikoki saretutako polimeroak, behin saretze erreakzioa eman ondoren, prozesaketan finkatutako polimero sarea, trata ezina, urtuezina eta molda ezina bihurtzen da. Beti “gogoratuko” du sortze prozesuan hartu zuen forma. Nahiz eta portaera hau erakargarria den indar mekaniko eta modulu altuak aurkezten dituztelako, material termoeogonkorrek desabantaila batzuk dituzte: ezin dira birziklatu eta ezin dute beraien forma aldatu. Azken finean, desiragarriak diren propietate termo-mekanikoak dituen saretutako egiturak, geroago materialaren muga larriak dakartza.

1. Kapitulua

Desabantaila hauen baitan ikerketa asko egin da kobalente saretutako materialaren propietateak, material termoplastikoen propietateekin konbinatzeko. Horrela sare kobalente moldakorrak sortu dira, hauek CAN (Covalent Adaptable Network) bezala ezagutzen dira [11–13]. Polimero hauek gurutzaketa kimikoz osatuta daude, baina gurutzaketa hauek lotura dinamiko itzulgarriez osatuta daudenez, erreakzio itzulgarriak eman ditzakete berregituratzea emanez. Berregituratze honek mekanismo mikroskopikoen bidez fluxu eta tentsio erlaxazio makroskopikoa eragiten du, hau ezinezkoa da material termoeгонkor batentzat. Gainera, egitura itzulgarrien aktibazioa kanpo edo ingurumenaren estimulu batekin aktibatu daitekeenez, estimulerantzun material adimendu bat litzateke.

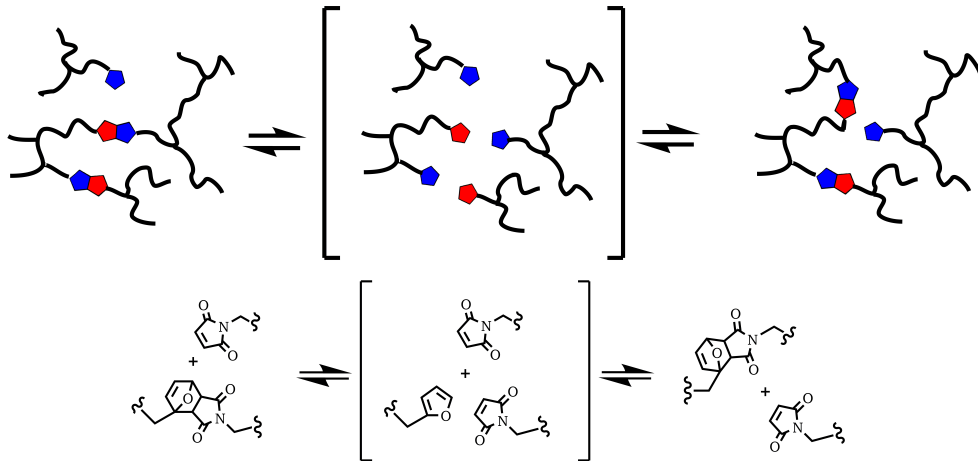
Sare kobalente moldakor hauek ohiko polimero termoeгонkorren abantaila mekanikoak aurkezten dituzte, baina beraien lotura kimikoen egitura paregabeak aplikatutako estimuluei selektiboki erantzutea ahalbidetzen du, materialaren egitura, propietateak eta forma aldatzeko. Beraz, material hauen egitura molekular ahaltsuak polimero termoeгонkor eta polimero termoplastikoen artean dagoen amildegian, zubi bat eraikitzea ahalbidetzen du non estimulu zehatzen bidez portaera termoeгонkor batetik portaera termoplastiko batera pasa daitekeen [14] (1.1. Irudia). Portaera hau oso interesgarria da material termoeгонkorrek birziklatzea ahalbidetzen baitu.



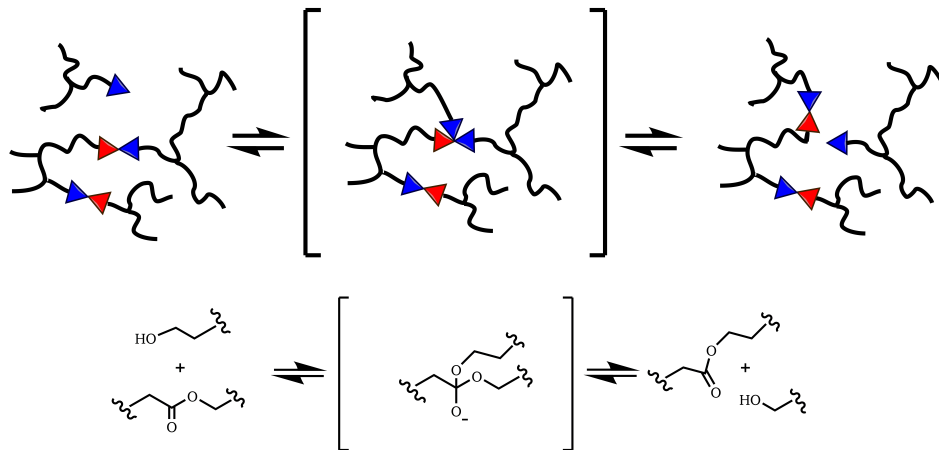
1.1. Irudia CAN materialek duten ahalmenaren irudi eskematikoa [14].

Sare kobalente moldakorrak bi taldeetan banatu daitezke sarearen berregituratze mekanismoaren arabera:

a) Disoziatiboak



b) Asoziatiboak



1.2. Irdia Sare kobalente moldakorren sailkapena: a) disoziatiboa eta b) asoziatiboa.

Lehenengo taldeak disoziaziozko berregituratze mekanismoa du (1.2. Irdia (a)). Berregituratze mota honetan lehenik loturen haustura ematen da eta ondoren loturen berrantolaketa, loturak berriro eratuz. Kasu honetan,

berregituratzeak trantsizio bat dakar, non saretze maila txikituko den. 1.2. Irudian sare kobalente moldakor disoziatiboaren adibide bat ageri da [15]. Adibide honetan polimero sarea Diels-Alder erreakzioaren bitartez sortu da, furano eta maleimida konposatuen erreakzioz. Materiala berotzean polimero sareak retro Diels-Alder erreakzioa jasango du sarearen haustura emanez eta ondorengo sarearen ordenaketa ahalbidetuz.

Bigarren taldeak berregituratze mekanismo asoziatiboa du (1.2. Irudia (b)). Berregituratze honetan, lotura berri baten eraketa gertatzen da lehenengo, eta ondoren loturaren haustura. Kasu honetan, trantsizioan zehar saretze maila konstante mantentzen da. Mekanismo asoziatiboaren adibidean, polimero sarea, epoxi eta azido karboxiliko monomeroen arteko erreakzioaren bitartez sortu da [16]. Polimeroak ester saretze puntuak eta katean zintzilik alkohol talde funtzionalak ditu. Tenperatura handituz eta katalizatzaile baten presentziaz, ester saretze puntuek transesterifikazio erreakzio azkar bat ematen dute, loturen berregituraketa eta sarearen ordenaketa ahalbidetuz.

1.2.2. Material auto-konpontzaileak (Self-healing)

Material polimerikoek erabilpen asko dituzte biomedikuntzan, mikroeletronikan, garraioan eta aeroespazial alorretan. Hauen erabilpenean hausturak eta mikropitzadurak sortu daitezke. Pitzadura horien hazkuntzak eta pilaketek haustura katastrofikoak eragin ditzakete, materialen bizi-iraupena murriztuz. Polimeroen bizi-iraupen hau luzatu eta segurtasuna handitu asmoz, azken bi hamarkada hauetan kalteak konpondu ditzaketan materialen garapenak interes eta hazkuntza handia izan du.

Material hauek material auto-konpontzaile (self-healing) bezala ezagutzen dira eta gai dira beraien burua eraberritzeko, behin, edo behin baino gehiagotan, bai automatikoki eta baita kanpo estimulu baten ondorioz ere. Oroko-

rrean, polimero hauek agente aktiboak izaten dituzte (polimero matrizean txertatuta edo polimero katean lotuta) zeintzuk gai diren sentsoze bezala jokatu eta kalteak konpontzeko. Beraz, self-healing materialak, seguruagoak, fidakorrak eta iraunkorrak izango dira. Gainera, materialen mantentze kostua murriztu egingo dute ere.

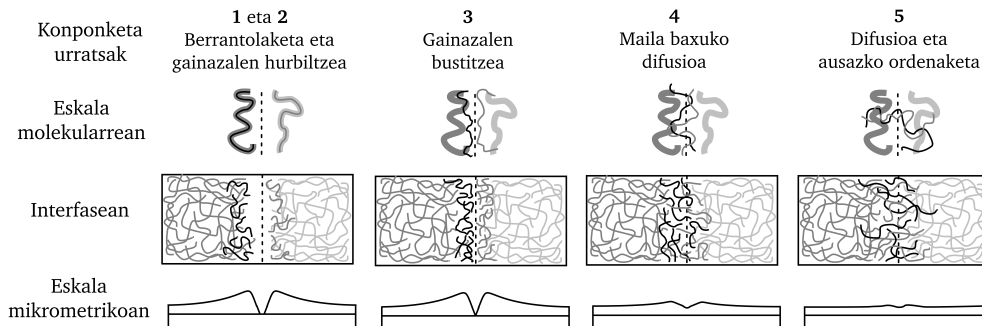
1.2.2.1. Polimeroen konponketa mekanismoa

Nahiz eta egungo garapenek self-healing materialen aspektu sintetikoak duten aztergai, polimeroaren propietate fisikoen papera garrantzitsua da konpontze prozesuan. Konpontze prozesua eman dadin, ezinbestekoa da fase mugikor baten eraketa, elementu aktiboen difusioan lagunduko baitu. Elementu hauek kalte edo pitzadurara iritsiko dira eta bete egingo dute. Beraz, beharrezkoa da polimeroaren diseinua ondo pentsatzea propietate fisiko eta erreologiko egokiak izan ditzan.

Pitzaduraren osaketaren teoria onartuena Wool eta bere taldeak proposatutakoa da [17,18]. Hauek polimero difusioaren modeloa 5 etapetan banatzen dute: gainazalaren berrantolaketa, gainazalaren hurbilketa, bustitzea, difusioa eta kateen ausazko ordenaketa (1.3. Irudia).

Teoria honen arabera, pitzadura eratzen denean, polimero kate muturrak gainazal berrian erabilgarri daude. Kate mutur hauek berrantolatu egingo dira (1) eta /edo osatze prozesuari hasiera emango diote. Berrantolaketa hau pitzaduraren alde banatan gertatzen bada osatze prozesua atzeratu edo oztopatuko du. Bestalde, kate mutur hauek pitzaduraren beste alderako bi-dea hartzen badute, gainazalaren hurbiltze (2) bat emango da, bustitze prozesua emanez (3). Ondorioz, polimero kateen difusio bat gertatuko da (4) eta azkenik materialaren kateen ausazko ordenaketa (5) emango da.

1. Kapitulua



1.3. Irudia Konponketa mekanismoa interdifusio molekularren bitartez.

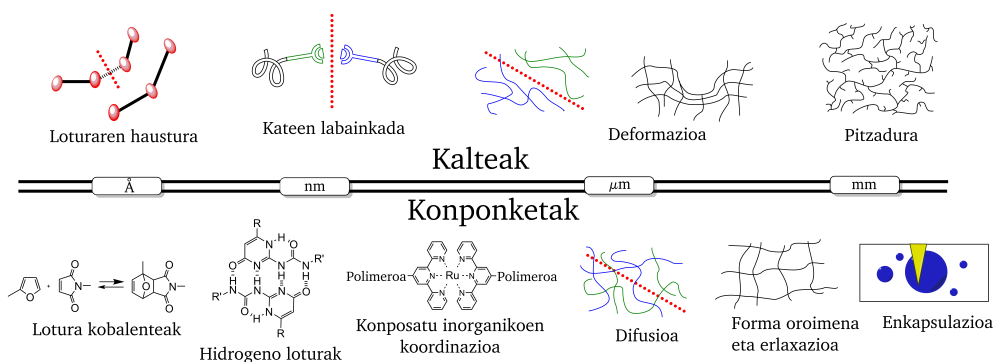
Aipatu behar da azken bi etapak polimero kateek duten difusio koefizientearen araberakoak direla, beraz, polimero izaeraren araberakoa. Polimero termoplastikoen kasuan $T_{\text{konponketa}} > T_g$ denean, material osoak hasi dezake konpontze prozesua. Aldiz, polimero termoeogonkorren kasuan, pitzaduraren eraginez eratutako kate mutur askeak izango dira polimeroaren autodifusioaren eragileak.

Gainera, ausazko kateen ordenaketaren ondoren, immobilizazio prozesu bat gertatzen da, polimeroaren propietate mekanikoen itzultze partzial edo oso bat emanez. Immobilizazio prozesu hau materialaren tenperaturaren jaitsieraren edo osaketa agenteak eragindako erreakzio kimiko baten ondorio izan daiteke [6,19].

Nahiz eta teoria honek polimeroaren propietate fisikoak bakarrik kontuan izan, konpontze prozesuan kaltearen ezaugarriak ere kontutan eduki behar dira konpontzea eraginkorra izan dadin. Hala nola, kaltearen izaera bera, sakonera, geometria, etab. Kalteak materialean degradazio fisiko eta/edo kimikoak eragiten ditu kaltearen eskalaren arabera, Angstrom eskalatik, nano-, mikro eta milimetro arteko eremuan. Ondorioz, ikerlariek osaketa estrategia ezberdinak garatu dituzte, non elkarrekintzak eskala zabal batean emateko gai diren. 1.4. Irudian materialaren kaltetzean eskala ezberdinetan ger-

ta daitezkeen zenbait prozesu fisiko-kimiko ikus daitezke, baita hauek konpontzeko zenbait osaketa mekanismo ere.

Ikusi daitezkeen bezala, kaltearen agerpenak eskala ezberdinetan degradazio prozesuak eragiten ditu. Hala ere, kaltearen eraketa prozesu dinamiko bat denez Angstrom eskalan ematen den kaltea eskala handiagoetara pasako da eta alderantziz. Adibidez, eskala txikian gertatzen den kalteak polimero kateen lotura kobalenteen haustura sortuko du, honek polimero kateen labainketa eragingo du, materialean deformazioa eraginez, eta azkenik pitzadura bat sorraraziz.



1.4. Irudia Kalte eta konponketaren mekanismoa eskala ezberdinetan [10].

Orokorrean, self-healing materialen sintesian konponketa emango duten konposatuek eskala batean eragingo dute eta ondoren molekulen difusioaz edo forma oroimenaren efektuaz baliatuko dira eskala handiagoan konponketa emateko.

1.2.2.2. Self-healing polimero motak

Self-healing polimeroak bi taldeetan banatu daitezke, beraien portaera autonomiko edo ez-autonomikoaren baitan. Bi hauen arteko diferentzia konpontze prozesua hasteko abiarazlean datza.

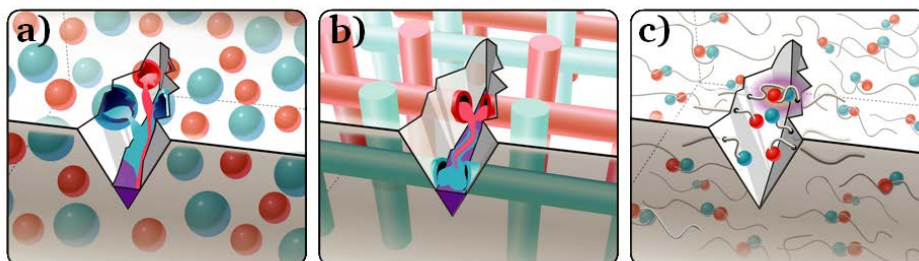
1. Kapitulua

Self-healing material autonomikoetan, materialak berak konpondu dezake kaltea inongo esku-hartze gabe. Hau da, kalteak abiarazten du konponketa mekanismoa. Self-healing material ez-autonomikoek, ordea, kanpo estimulu bat behar dute konpondu ahal izateko. Beraz, estimulu-erantzun materialak talde honetan aurkitzen dira.

Self-healing materialak sintetizatzeko orduan materialaren propietateak eta funtzioaz gain, beraien bizi denboran jasan ditzaketen kalteak ere kontutan hartu behar dira. Material ezberdinei konpontze ahalmena eman asmoz, sintesi aukera zabal bat aztertu da. Erabilitako estrategiak bi multzo handitan banatu daitezke [20], estrintsekoak eta intrintsekoak, polimero matrizeak konpontze prozesuan parte hartzearen baitan.

Material estrintsekoak likido konpontzaileez betetako ontziak izaten dituzte, hauek kapsulak edo zuntzak izan ohi dira eta polimero matrizean aurkitzen dira. Ontzi hauek gai dira pitzadura sortzen denean bertara iritsi eta agente konpontzailea askatzeko. Horrela pitzadura bete eta materialaren konponketa emango da.

Self-healing materialen sintesi aukera hau maiz polimero termoe gonkor eta konpositeetan erabilia izan da. Saretze maila altua duten material termoe gonkorretan konpontze prozesua mugatua dago materialaren mugimendu molekular txikiagatik. Hala ere, agente konpontzaileen likatasun txikia dela eta, kaltea dagoen lekura iritsi eta pitzadura bete dezakete. 1.5. Irudian bi polimero estrintsekoen osaketa prozesua ikus daiteke, mikrokapsulak (a) dituen eta zuntz hutsak dituen (b) [21,22]. Prozesu hau pitzadura sortzen den azalean agente konpontzaileak daudenean bakarrik da efektiboa. Gainera, behin konponketa prozesua gertatu denean likido konpontzailea agortzen da eta horregatik teknika hau ez-itzulgarria kontsideratzen da.



1.5. Irudia *Self-healing material estrintsekoen (a,b), eta intrintsekoen (c) irudi eskematikoak* [23].

Behin baino gehiagotan osaketa prozesua eman dezaketen materialak sortzeko, ikerlariak material intrintsekoetan oinarritu dira (1.5. Irudia (c)). Material hauetan “lotura ahulen” presentzia derrigorrezkoa da, zeintzuk gai izan behar diren kaltearen ondorioz hautsi eta berrerratzeko. Kimika egokia aukeratuta, lotura ahul hauek berriz elkartu daitezke materialaren egitura berreskuratuz eta konpontze prozesua emanez. Self-healing material intrintsekoak eratzeko erabiltzen diren konposatuak lotura dinamikoak dituztenak dira. Bi eratako lotura dinamikoak erabili daitezke: lotura kobalenteak eta interakzio supramolekularrak. Ikuspuntu hau polimero termoplastiko eta termoegonkorretan aplikatu daiteke, baita elastomeroetan ere.

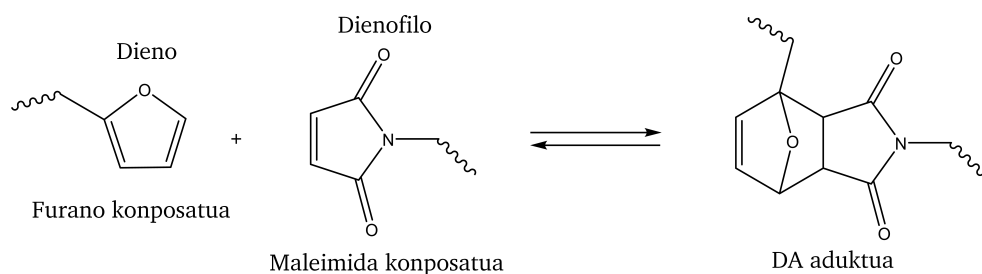
1.3. Diels-Alder erreakzio itzulkorra

Tenperatura estimulu gisa duten estimulu-erantzun material erabilienak Diels-Alder erreakzioa emateko gaitasuna duten materialak dira. Diels-Alder erreakzioaren itzulkortasuna Diels eta Alder ikerlariek 1928an antzeman zuten, furano eta anhidrido maleikoaren aduktua osatu eta honen disoziazioa 125°C-tan ematen zela ikusi zutenean [24]. Hau izan zen publikaturiko lehen lana eta ondorengo lanek frogatu zuten Diels-Alder erreakzioaren moldakortasun eta orokortasuna. Ikerketa hauengatik Diels eta Alder ikerla-

1. Kapitulua

riek 1950. urtean kimikako Nobel saria jaso zuten, dieno sintesien aurkikuntza eta garapenarengatik.

Diels-Alder erreakzioa dieno konjokatu baten eta dienofilo baten adizioa da, non bi C-C lotura berri eratzen diren ziklohexano eraztun bat osatzeko. Eratzen den konposatu honi Diels-Alder aduktoa (DA aduktoa) deitzen zaio (1.6. Irudia). Erreakzioan parte hartzen duten dieno eta dienofilo konposatuak eraldatu daitezke edozein funtzionalitate txertatzeko, beraz Diels-Alder erreakzioa kimika organikoan dauden erreakzioetatik moldakorrenetarikoa da. Gainera, ziklo-adizio erreakzio hau termo itzulkorra da, tenperatura handituz DA aduktoak sorturiko loturak hautsi eta berriro dieno eta dienofilo konposatuetara pasatzen baitira. Itzulgarritasun honek erakusten dituen abantailengatik, bere aplikazioa estimulu-erantzun eta self-healing materialen eremuan kokatu daiteke.



1.6. Irudia Diels-Alder erreakzioa termo-itzulkorra.

Dieno ziklikoak Diels-Alder erreakzio emateko dieno erreaktiboan dira, beraien cis konfigurazioagatik. Horregatik Diels-Alder kimikaren alorrean furanoa eta diziklopentadienoa dira gehien ikertu diren konposatuak.

Diels-Alder erreakzioarekin sortutako lehen polimero termo-itzulkorra 1979an sintetizatu zen, diziklopentadieno taldeak polimero katean zehar zintzilikari gisa txertatuz. Honela polimeroak saretze termo-itzulkorra eman zezakeen. Sistema bera ikertzen jarraitu zen termoeogonkorra den polimero

birziklagarri bat helburu izanik [25,26]. Bestalde, 1990. urtean furano eta maleimida taldeak dieno/dienofilo bikote gisa erabiltzen hasi ziren, gel termo-itzulkorrak, birziklagarriak diren sare elastomerikoak eta hidrogel saretuak eratzeko [27–32]. Azken bi hamarkada hauetan, konposatu dendritikoak eratzeko ere erabilia izan da, termikoki loturak hautsi eta beraien monomero unitateetara itzuli daitezkeen molekula handiak eratzeko [33]. Bestalde, apar enkapsulatzailerik gisa ere erabili da, kimikoki labila den loturaren eraketarengatik apar enkapsulatzailerik erraz kendu daitekeelarik [34]. Ondorengo lanetan Diels-Alder erreakzioaren termo-itzulgarritasuna aprobetxatuz termikoki saretze itzulgarria duten polimeroak sintetizatu dira [35–37].

Diels-Alder-aren kimika self-healing material bezala 2002. urtean Chen eta taldekideek erabili zuten [15]. Ikerlari hauek lotura kobalente termo-itzulkorrak dituen makromolekula sare bat sintetizatu zuten, multi-furano eta multi-maleimida monomeroak Diels-Alder erreakzioaren bidez erreakzionaraziz. Autore hauek retro Diels-Alder erreakzioa pitzaduraren hazkuntzaren errudun handiena zela proposatu zuten, Diels-Alder erreakzioan sortzen den lotura polimeroaren beste loturekin konparatuz ahulena baita. Beraz, honek esan nahi du pitzaduraren hazkuntzaren prozesuan Diels-Alder erreakzioa emango duten talde funtzionalak presente egongo direla ondorengo konpontze prozesua ahalbidetuz, Diels-Alder aduktoaren berosaketarekin. Material honek egitura komuna duten epoxi materialen antzeko propietate mekanikoak dituela frogatu zuten, beraz ingeniartzan erabiltzeko materiala izan daiteke. Polimero honen hasierako azterketetan konpontze errendimendua % 57koa izan zen, 120-150 °C arteko tenperatura estimulu baten pean. Datu hau aipagarria da osagai gehigarririk gabeko saretutako polimero termoegonkor batentzako. Hala ere, % 100ko konponketa ez izatearen arrazoia, kaltean lagina bi zatitan banatu zenez, konpontze prozesuan bi zatien gaina-

zalen arteko kontaktu eskasa izan daiteke. Hala eta guztiz ere, sistema hone-tan azpimarragarria dena konpontze prozesua hainbat aldiz eman daitekeela da.

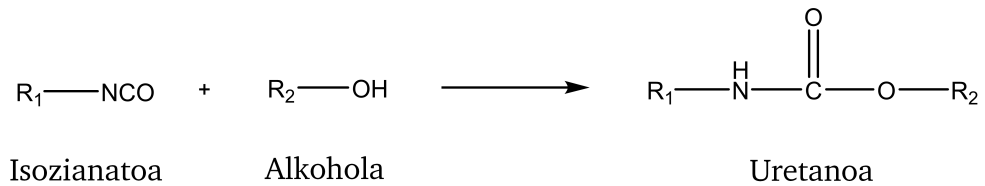
Talde horren ondorengo lanetan, aurreko sistemaren hobekuntzak egin zituzten eta lagin geometria berri bat planteatu zuten [38]. Geometria hone-tan laginak zulo bat du, pitzaduraren hazkuntza oztopatuko duena. Honek lagina pieza batean mantentzea ahalbidetzen du, konpontze prozesuan gainazalen arteko kontaktua hobetuz eta era berean konpontze errendimendua handituz. % 80ko konpontze errendimendua lortu zuten geometria honekin eta sistemak osaketa prozesua hainbat aldiz gertatzeko ahalmena ere bazu-en.

Ondorengo hamarkadetan furano/maleimida sistema, polimero ezberdin askotan self-healing materialak osatzeko asko ikertu da, hala nola, epoxi [39–44], polizetona [45,46], poliestireno [47], polietileno [48–50], poliami-da [36,51] eta polimetilmetakrilato [35,52,53] polimeroetan.

1.4. Poliuretanoak

Poliuretanoak moldakortasun handiko polimeroak dira. Sintesarako egokiak diren errektibo talde zabala dela eta, propietate ezberdineko materialak lortzen dira. Polimero hauek egituran duten ezaugarria uretano funtzio-taldea da, isozianato eta hidroxilo taldeen arteko adizio erreakzioaren bitar-tez osatzen dena (1.7. Irudia).

Nahiz eta erreakzio hau den poliuretanoen kimikan ematen den garrantzi-tsuena, badira ematen diren beste erreakzio batzuk ere. 1.1. Eskeman ikus daitekeen moduan isozianato taldeek hidrogeno aktibodun beste konposatu batzuekin erreakzionatu dezake, hala nola, ura, amina, azido karboxilikoa, etab.

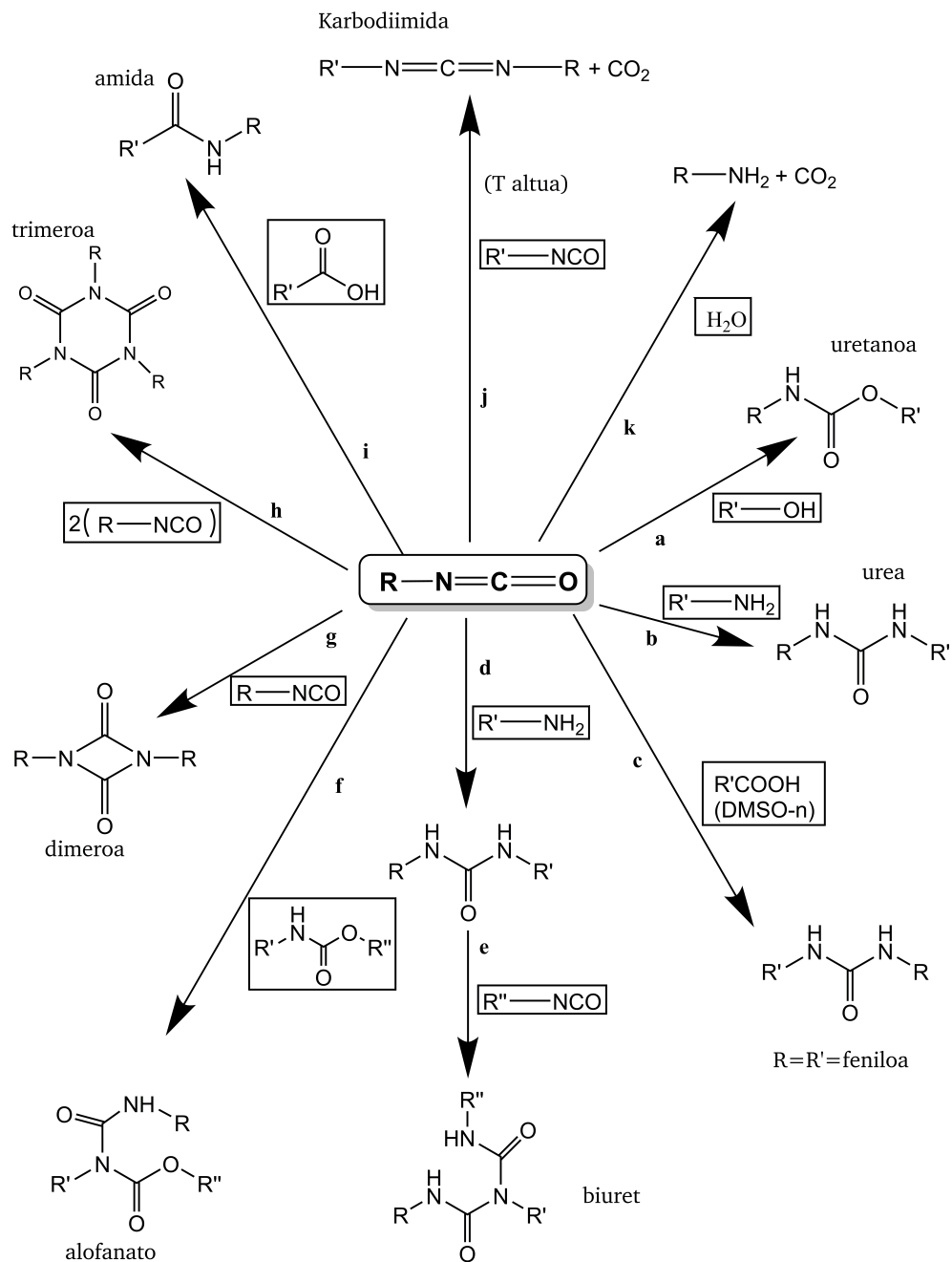


1.7. Irudia Isozianato eta hidroxilo taldeen arteko adizio erreakzioa.

1.1. Eskeman ikus daitekeen gisan isozianatoek urarekin ere erreakzionatu dezakete azido karbamikoa eratuz, hau konposatu ezegonkorra denez, amina eta karbono dioxidoan deskonposatuko da (k). Erreakzio hau poliuretano aparren sintesian erabiltzen da, karbono dioxidoak aparra puztu eta material porotsuaren eraketa ahalbidetzen baitu. Poliuretano elastomeroen sintesian, ordea, uraren presentzia ekidin behar da, bestela eratzen diren amina taldeek isozianatoekin erreakzionatuko dute, hauek alkohol taldeak baino erreaktibotasun altuagoa baitute.

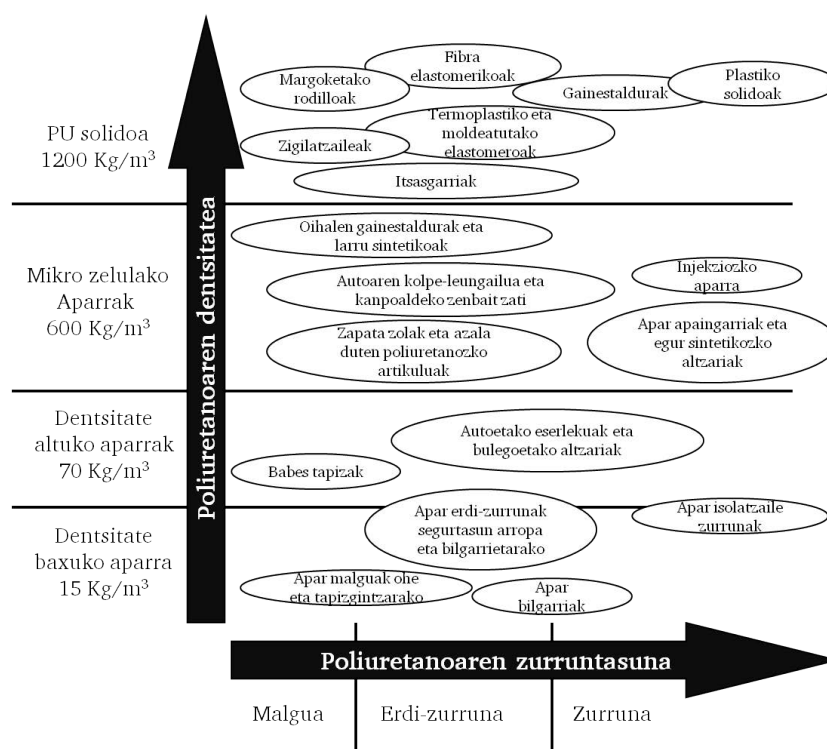
Isozianato taldeak, soberan egonik, tenperatura altu nahiz katalizatzaile organometalikoaren presentzian uretano eta urea taldeekin erreakzionatu dezakete, alofanato (f) eta biuret (d,e) taldeak eratuz, hurrenez hurren. Era berean, isozianato dimero (g), trimero (h) eta karbodiimidak (j) eratu daitezke isozianato taldeen autokondentsazioz, hau tenperatura altu nahiz amina erako katalizatzaile edo katalizatzaile organometaliko basikoen presentzian gerta daiteke [54].

1. Kapitulua



1.1. Eskema Isozianato taldeek eman ditzaketen hainbat erreakzio.

Poliuretanoen poliadizio erreakzioa 1937. urtean deskribatu zen lehenengoz, Otto Bayer alemaniarrek hexametilendiisozianato eta 1,4-butanodiolaren erreakzioa aztertu zuenean. Geroztik poliuretanoak asko ikertu dira eta gaur egun komertzialki erabilera handia dute, produktu mota ezberdin asko formulatu daitezkeenez, eguneroko bizitzan erabiltzeaz gain industrian ere erabiltzen baitira. Polimeroaren zurruntasun eta dentsitatearen arabera poliuretanoak aplikazio eremu ugari ditu 1.8. Irudian ikus daitekeen moduan.



1.8. Irudia Poliuretanoen aplikazio ezberdinak dentsitate eta zurruntasunaren arabera.

1.4.1. Poliuretano segmentatuak

Poliuretanoen sintesia pisu molekular baxuko isozianato eta makropoliol baten arteko erreakzioan oinarritzen da. Honez gain, poliuretano ugari be-

1. Kapitulua

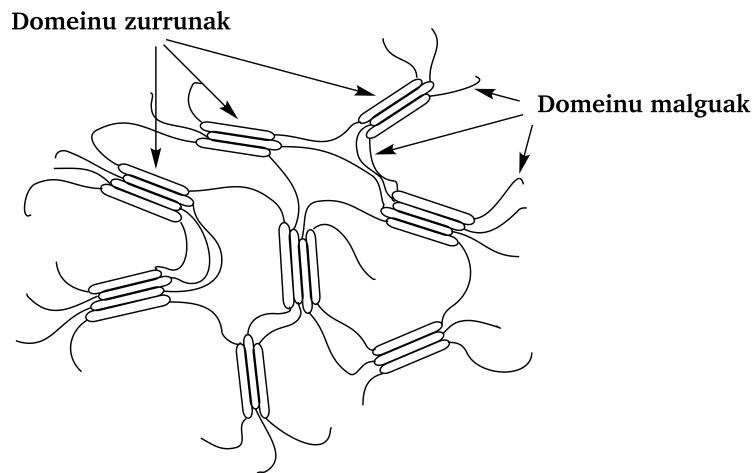
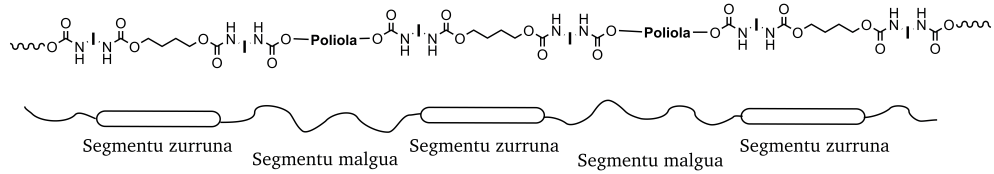
raien polimero estrukturan diol eta diaminak txertatuta dituzte kate luzatzailer gisa. Honek katean zehar funtzionalitate ezberdinak txertatzea ahalbidetzen du.

Pisu molekular baxuko eta altuko poliolen konbinaketaren ondorioz poliuretanoak segmentu zurrun eta malguak izango ditu. Segmentu zurrunak Tg altua du eta isozianato eta kate luzatzaileen arteko loturek osatzen dute. Segmentu malguak aldiz, Tg baxua du eta pisu molekular altuko makrodiolez osaturik dago [55,56]. Tenperatura baxuetan materialak dituen propietateak segmentu malguak kontrolatuko ditu, tenperatura altuko portaera ordea segmentu zurrunak finkatuko du.

Segmentu malgu eta zurrunen arteko bateraezintasun termodinamikoa dela eta, poliuretanoek orokorrean fase banaketa aurkezten dute. Segmentu zurrunek agregatuak osatzeko joera dute domeinu zurrunak eratuz. Domeinu hauek gurutzaketa fisiko bezala lan egiten dute uretano taldeen bitartez, non segmentu bateko N-H taldea eta beste bateko C=O taldearen arteko hidrogeno loturak eratzten diren [57]. Segmentu malguk agregatu hauek bata bestearekin konektatzen dituzte, 1.9. Irudian ikus daitekeen moduan.

Fase banaketa hainbat faktoreen menpekoa da, hala nola erreaktiboen egitura, segmentuen luzera, segmentuen arteko afinitatea, hidrogeno loturak eta kristalinitatea [58].

Fasez banatutako morfologia honek polimeroari elastomero portaera ematen dio, estimulu-erantzun materialen sintesirako erakargarria dena. Domeinu zurrunen interakzioak materialean lotura fisikoak eragiten ditu eta domeinu malguak aldiz Tg baxuagatik kateen mugikortasuna ahalbidetzen du konpontze prozesuan ezinbestekoa dena.



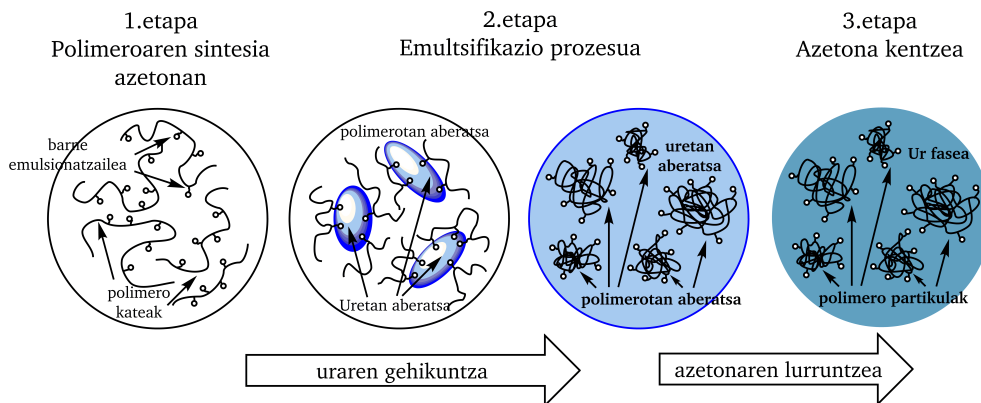
1.9. Irudia Poliuretano segmentatuaren egitura eta fase banaketaren morfologia.

1.4.2. Ur faseko poliuretanoak

Isozianato eta alkoholaren arteko erreakzioa azkar eta etekin handiarekin gertatzen da bai disoluzioan eta baita masan ere. Hala ere, ingurumenarekiko kezka dela eta gaur egun ur faseko poliuretanoen teknologia aurre hartzen doa. Produktu hauen abantaila nagusia konposatu organiko lurrunkorren jaitsiera da [59]. Ur faseko poliuretanoen sintesirako arazo handiena isozianatoak urarekin duen erreaktibitate altua da [56]. Ondorioz, erreakzioa burutzeko beste zenbait bide garatu dira ur faseko poliuretanoak lortzeko, hala nola, mini-emultsio polimerizazioa, prepolimeroen nahasketa prozesua, etab [60–64].

1. Kapitulu

Estrategi hauen artean sintesi bide erakargarriena azetona prozesua da [60,65,66]. Azetona prozesuak hiru etapa ditu, 1.2. Eskeman ikus daitekeen moduan.



1.2. Eskema Azetona prozesuaren etapa ezberdinak.

Lehenengo etapan, poliuretanoaren sintesia burutzen da irakite baxua duen disolbatzaile batean, normalean azetonan. Polimerizazioan zehar, polimero katean talde hidrofiloak txertatzen dira. Talde hauek barne-emultsionatzaile bezala jokatu dute ur-dispersioa egonkor bilakatuz. Talde hidrofilo hauen izaera, ionikoa edo ez ionikoa izan daiteke, nahiz eta konposatu ionikoak diren erabilienak [67,68]. Bigarren etapan, polimero disoluzioari ura era kontrolatu batean gehitzen zaio eta azken etapan ur-faseko poliuretanoari disolbatzailea kentzen zaio.

Metodo hau bereziki erakargarria da, polimeroan zenbait modifikazio egitea ahalbidetzen baitu. Hala eta guztiz ere, polimeroaren formulazioa (barne-emultsionatzaile kantitatea, neutralizazio maila, etab.) eta dispersioaren baldintzak (uraren adizioa, lurruntze tenperatura, etab.) oso ondo egokitu behar dira poliuretano ur-dispersio egonkorak lortzeko [59,69,70].

1.4.3. Estimulu-erantzun poliuretanoak

Poliuretanoek dituzten karakteristika espezifikoengatik estimulu-erantzun materialak osatzeko hautagai paregabeak dira, bai sare kobalente moldakor eta baita self-healing material gisa ere. Polimero estruktura funtzionalizatzeko erraztasunagatik eta materialaren propietate fisikoen moldakortasunagatik ikerlarien arreta erakarri dute.

Nahiz eta self-healing materialetan poliuretanoak enkapsulatzaile modura ere erabili diren, orokorrean material intrintseko gisa erabili dira, konposatu konpontzaileak edo estimulu-erantzun konposatuak txertatuz polimero katean.

Hauen artean, alkoxilamina, disulfuro aromatikoak, ureidopirimidinona eta metallosupramolekular konposatuak txertatu izan dira, self-healing material autonomikoak eratuz [71–76]. Bestalde, kanpo estimuluei erantzun dezaketen estimulu-erantzun konposatuak txertatuz self-healing material ez autonomikoak eta sare kobalente moldakorrak sortu dira. Ahalegin arrakastatsuenak tiurano eta kumarina konposatuen gehikuntza eta Diels-Alder erreakzio termo-itzulgarria emango duten konposatuen gehikuntzak izan dira, argiarekiko erantzuna duten materialak eta tenperaturarekiko erantzuna duten materialak eratzeko, hurrenez hurren [77–83].

Estimulu-erantzun materialak txertatzeaz gain, poliuretanoek ezaugarri gehigarri bat aurkezten dute osaketa material gisa jokatu ahal izateko. Polimero katean uretano taldeen presentziagatik, poliuretanoek kateen artean hidrogeno loturak osatzeko ahalmena dute. Gainera, poliuretano kateetan ohikoak diren urea eta azido taldeak kobalenteak ez diren interakzioak eman ditzakete. Interakzioa hauek 1.4.1. atalean azaldutako fase banaketa emateaz gain, materialean kaltea sortzen denean polimeroaren berrantolaketa eta elementu konpontzaileen interakzioa errazten du [55,72,84,85].

1.5. Helburuak

Ondorengo lan honek estimulu-erantzun poliuretanoak sintetizatzeko helburua du, estimulu bezala tenperatura erabiliz. 1.3. atalean azaldu den gisan, tenperaturarekiko erantzuna duten materialen artean ikertuena Diels-Alder erreakzio termo-itzulkorra duen materiala da. Nahiz eta ikerketa asko egin den polimeroetan Diels-Alder erreakzioaren kimika aplikatzeko, erreakzio honen potentziala ikusirik, oraindik ere Diels-Alder erreakzioaren kimika asko ikertu daiteke material berriak eratzeko aplikazio oso interesgarrietarako, hala nola, biomedikuntzarako, material birziklagarrien osaketarako eta self-healing materialetarako. Gainera, gaur egungo kimikak material geroz eta jasangarriagoak eta ingurumenarekiko arduratsuagoak behar ditu, beraz, Diels-Alder kimikak, aurretik aipaturiko aplikazioetan erabili ahal izateko gaitasun beharko dituen aspektuak asko dira oraindik.

Kimika berdearen alorrean, azken urte hauetan ur faseko poliuretanozko gainestaldurek industriaren arreta erakarri dute, izan ere, poliuretanozko gainestaldurak egokiak dira gainazal malgu edo zurruntzat, hala nola, larru, metal, plastiko edo papera. Ondorioz, automobil, textil eta pinturaren industrian aplikazio ugari izan dituzte [55,56,60,86,87]. Material hauei, funtzio berriak sartzea estimulu-erantzun ahalmena duten talde funtzionalak txertatuz, oso interesgarria izan daiteke konpondu daitezken pinturak garatzeko.

Nahiz eta estimulu erantzun material ugari garatu diren, baita poliuretanoetan ere, dakigunez ur faseko poliuretanoetan estimulu-erantzun material bakarra txertatu da, kumarina konposatua duena, hain zuzen. Ikerketa hau gure taldean garatu da. Ur faseko poliuretano hauek argi ultramorearekiko erantzun itzulgarria dute, self-healing material gisa erabiltzeko egokia dena [88]. Nahiz eta estimulu-erantzun materiala ez den, gure taldea ere aitzinda-

ri izan da self-healing propietateak dituen poliuretano dispertsioen garapean, disulfuro lotura dinamikoak poliuretanoaren egituran txertatuz [89].

Aurreko irizpideak kontuan izanik, lan honen oinarrizko helburua Diels-Alder funtzionalitatea duten poliuretanoak sintetizatzea da, hauek tenperaturaren ondorioz polimero kateen luzatze itzulgarria edo saretze itzulgarria emango dute, Diels-Alder funtzionalitatea duen konposatuaren kokapenaren arabera. Bestalde, sintesirako aukera ezberdinen artean jasangarrienak aukeratu dira, beraz, konposatu organikoen kantitatea murriztu da ur faseko poliuretanoak sintetizatuz. Material hauek, aplikazio ugari dituzte material birziklagarrien eta self-healing materialen eremuan.

Aipaturiko helburu hauek irizpidetzat hartuta, tesia ondorengo kapituluetan banatu da:

- 2. Kapituluak estimulu-erantzun konposatuak dituzten poliuretanoen sintesi eta karakterizazioan oinarritzen da. Lehenik, Diels-Alder erreakzioa emango duten konposatuak poliuretano katean txertatzen dira, honela poliuretanoak katearen luzatze itzulgarria eta materialaren saretze itzulgarria emateko gai izango dira. Ondoren, disolbatzaile organiko lurrunkorren kantitatea murrizteko sistemak moldatuko dira, ezaugarri antzekoak dituzten ur faseko poliuretanoak osatzeko.
- 3. Kapituluak Diels-Alder erreakzioaren kimika aztertuko da, furano taldea duten poliuretanoetan. Ondoren, polimero hauek tenperaturarekiko duten erantzun itzulgarria aztertuko da, bai kimikoki eta baita fisikoki ere.

1. Kapitulua

- 4. Kapituluari ur faseko poliuretanoak aztertuko dira. Lehenik akrilato taldea duen poliuretanoaren saretzea aztertuko da. Ondoren, sistema lineal eta saretuek tenperaturarekiko duten erantzuna aztertuko da.
- 5.kapituluari sintetizaturiko poliuretanoek duten birziklatzeko gaitasuna eta konpontze prozesua emateko ahalmena aztertuko dira. Horretarako, analisi kualitatibo eta kuantitatiboak egin dira.
- 6. Kapituluari lan honetan lortutako ondorio garrantzitsuenak aipatuko dira.

1.6. Erreferentziak

- [1] F. Liu, M.W. Urban, Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 3–23.
- [2] J. Lehn, Dynamers : dynamic molecular and supramolecular polymers, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 814–831.
- [3] Y. Jin, C. Yu, R.J. Denman, W. Zhang, Recent advances in dynamic covalent chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6634.
- [4] T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 581–604.
- [5] J. Brandt, K.K. Oehlenschlaeger, F.G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, A. Lederer, State-of-the-art analytical methods for assessing dynamic bonding soft matter materials., *Adv. Mater.* 26 (2014) 5758–85.
- [6] Y. Yang, M.W. Urban, Self-healing polymeric materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7446–67.
- [7] S.D. Bergman, F. Wudl, Mendable polymers, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 41–62.
- [8] J.I. Jay, K. Langheinrich, M.C. Hanson, A. Mahalingam, P.F. Kiser, Unequal stoichiometry between crosslinking moieties affects the properties of transient networks formed by dynamic covalent crosslinks, *Soft Matter.* 7 (2011) 5826–5835.
- [9] Y.-Z. Su, Y.-P. Niu, Y.-Z. Xiao, M. Xiao, Z.-X. Liang, K.-C. Gong, Novel Conducting Polymer Poly [bis (phenylamino) disulfide]: Synthesis , Characterization , and Properties, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 2329–2339.
- [10] M.W. Urban, *Handbook of Stimuli-Responsive Materials*, WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- [11] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules.* 43 (2010) 2643–2653.
- [12] C.N. Bowman, C.J. Kloxin, Covalent Adaptable Networks: Reversible Bond Structures Incorporated in Polymer Networks, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 4272–4274.
- [13] W. Denissen, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.* 7 (2016) 30–38.

- [14] C.J. Kloxin, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7161–7173.
- [15] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science*. 295 (2002) 1698–702.
- [16] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, *Science*. 334 (2011) 965–968.
- [17] Y.H. Kim, R.P. Wool, A theory of healing at a polymer-polymer interface, *Macromolecules*. 16 (1983) 1115–1120.
- [18] R.P. Wool, K.M. O'Connor, A theory of crack healing in polymers, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5953–5963.
- [19] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. Van Der Zwaag, U.S. Schubert, Self-healing materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5424–5430.
- [20] S.Y. An, D. Arunbadu, S.M. Noh, Y.K. Song, J.K. Oh, Recent strategies to develop self-healable crosslinked polymeric networks, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13058–13070.
- [21] J.W.C. Pang, I.P. Bond, A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1791–1799.
- [22] S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos, P. V. Braun, Polydimethylsiloxane-based self-healing materials, *Adv. Mater.* 18 (2006) 997–1000.
- [23] S.R. White, B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, Self-healing polymers and composites, *Am. Sci.* 99 (2011) 392–399.
- [24] O. Diels, K. Alder, Syntheses in the hydroaromatic series. I. Addition of “diene” hydrocarbons, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928) 98–122.
- [25] J.P. Kennedy, K.F. Castner, Thermally reversible polymer systems by cyclopentadienylation. I. A model for termination by cyclopentadienylation of olefin polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 2039–2054.
- [26] J.C. Salamone, Y. Chung, S.B. Clough, A.C. Watterson, Thermally reversible, covalently crosslinked polyphosphazenes, *J. Polym. Sci.*

Part A Polym. Chem. 26 (1988) 2923–2939.

- [27] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, Reversible Gelation of Polyoxazoline by Means of Diels-Alder Reaction, *Macromolecules*. 23 (1990) 2636–2641.
- [28] A. Gandini, S. Boufi, H. Laita, The application of the Diels-Alder reaction to polymers bearing furan moieties. 1. Reactions with maleimides, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 1203–1211.
- [29] J.R. Jones, C.L. Liotta, D.M. Collard, D.A. Schiraldi, Cross-Linking and Modification of Poly (ethylene terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate) by Diels - Alder Reactions with Maleimides, *Macromolecules*. 32 (1999) 5786–5792.
- [30] Y. Imai, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, Thermally Reversible IPN Organic - Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels - Alder Reaction, *Macromolecules*. 33 (2000) 4343–4346.
- [31] M.P. Stevens, A.D. Jenkins, Crosslinking of Polystyrene via Pendant Maleimide Groups, *J. Polym. Sci.* 17 (1979) 3675–3685.
- [32] N. Kuramoto, K. Hayashi, K. Nagai, Thermoreversible reaction of Diels-Alder polymer composed of difurufuryladipate with bismaleimidodiphenylmethane, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 32 (1994) 2501–2504.
- [33] J.R. McElhanon, D.R. Wheeler, Thermally responsive dendrons and dendrimers based on reversible furan-maleimide Diels-Alder adducts, *Org. Lett.* 3 (2001) 2681–3.
- [34] B. Kumar, P. De P, S. De K, A.K. Bhowmick, D.G. Peiffer, Removable foams based on an epoxy resin incorporating reversible Diels-Alder adducts, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 1496–1502.
- [35] A.A. Kavitha, N.K. Singha, A Tailor-Made Polymethacrylate Bearing a Reactive Diene in Reversible Diels–Alder Reaction, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 45 (2007) 4441–4449.
- [36] Y.L. Liu, Y.W. Chen, Thermally reversible cross-linked polyamides with high toughness and self-repairing ability from maleimide- and furan-functionalized aromatic polyamides, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 224–232.
- [37] V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina, E. Buruiana, Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks, *Des. Monomers Polym.* 15 (2012) 63–73.

- [38] X. Chen, F. Wudl, A.K. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials, (2003) 1802–1807.
- [39] Q. Tian, Y.C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, A thermally remendable epoxy resin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1289–1296.
- [40] A.M. Peterson, R.E. Jensen, G.R. Palmese, Reversibly cross-linked polymer gels as healing agents for epoxy-amine thermosets, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 992–995.
- [41] Y. Liu, C. Hsieh, Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 905–913.
- [42] Q. Tian, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.C. Yuan, Synthesis and characterization of epoxy with improved thermal remendability based on Diels-Alder reaction, *Polym. Int.* 59 (2010) 1339–1345.
- [43] G. Scheltjens, J. Brancart, I. De Graeve, B. Van Mele, H. Terryn, G. Van Assche, Self-healing property characterization of reversible thermoset coatings, *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 805–809.
- [44] A.M. Peterson, R.E. Jensen, G.R. Palmese, Room-temperature healing of a thermosetting polymer using the diels-alder reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1141–1149.
- [45] Y. Zhang, A.A. Broekhuis, F. Picchioni, Thermally Self-Healing Polymeric Materials : The Next Step to Recycling Thermoset Polymers ?, *Macromolecules.* 42 (2009) 1906–1912.
- [46] C. Toncelli, D.C. De Reus, F. Picchioni, A.A. Broekhuis, Properties of Reversible Diels-Alder Furan/Maleimide Polymer Networks as Function of Crosslink Density, *Macromol. Chem. Phys.* 213 (2012) 157–165.
- [47] S.A. Canary, M.P. Stevens, Thermally Reversible Crosslinking of Polystyrene via the Furan-Maleimide Diels-Alder Reaction, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 30 (1992) 1755–1760.
- [48] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 442–448.
- [49] M. Watanabe, N. Yoshie, Synthesis and properties of readily recyclable polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and

- multi-maleimide linkers, *Polymer*. 47 (2006) 4946–4952.
- [50] N. Yoshie, M. Watanabe, H. Araki, K. Ishida, Thermo-responsive mending of polymers crosslinked by thermally reversible covalent bond: Polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and tris-maleimide, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 826–829.
- [51] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, Thermally reversible cross-linked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels–Alder reaction, *Polymer*. 47 (2006) 2581–2586.
- [52] A.A. Kavitha, N.K. Singha, “Click chemistry” in tailor-made polymethacrylates bearing reactive furfuryl functionality: A new class of self-healing polymeric material, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1427–1436.
- [53] M. Wouters, E. Craenmehr, K. Tempelaars, H. Fischer, N. Stroeks, J. van Zanten, Preparation and properties of a novel remendable coating concept, *Prog. Org. Coatings*. 64 (2009) 156–162.
- [54] G. Woods, *The ICI polyurethanes book*, 2nd editio, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1990.
- [55] Y. He, D. Xie, X. Zhang, The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 7339–7352.
- [56] P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 915–1015.
- [57] T.A. Speckhard, K.K.S. Hwang, C.Z. Yang, W.R. Laupan, S.L. Cooper, Properties of segmented polyurethane zwitterionomer elastomers, *J. Macromol. Sci. Part B*. 23 (1984) 175–199.
- [58] K. Bagdi, K. Molnár, M. Kállay, P. Schön, J.G. Vancsó, B. Pukánszky, Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1854–1865.
- [59] J. Luna, M. Lansalot, H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process : A Study of Colloidal Features, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 2054–2062.
- [60] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of

- polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418.
- [61] M. Barrère, K. Landfester, High Molecular Weight Polyurethane and Polymer Hybrid Particles in Aqueous Miniemulsion, *Macromolecules*. 36 (2003) 5119–5125.
- [62] A. Barni, M. Levi, Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerization processes, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 716–723.
- [63] A. Santamaria-Echart, I. Fernandes, A. Saralegi, M. Rui P. F. N. Costa, F. Barreiro, M. Angeles Corcuera, A. Eceiza, Synthesis of waterborne polyurethane-urea dispersions with chain extension step in homogeneous and heterogeneous media, *J. Colloid Interface Sci.* 476 (2016) 184–192.
- [64] A. Santamaria-Echart, A. Arbelaz, A. Saralegi, B. Fernández-d'Arlas, A. Eceiza, M.A. Corcuera, Relationship between reagents molar ratio and dispersion stability and film properties of waterborne polyurethanes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482 (2015) 554–561.
- [65] B. Vogt-Birnbrich, Novel synthesis of low VOC polymeric dispersions and their application in waterborne coatings, *Prog. Org. Coatings*. 29 (1996) 31–38.
- [66] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), *Polymer*. 51 (2010) 5051–5057.
- [67] O. Jaudouin, J. Robin, J.M. Lopez-Cuesta, D. Perrin, C. Imbert, Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications, *Polym. Int.* 61 (2012) 495–510.
- [68] M.S. Yen, P.Y. Chen, H.C. Tsai, Synthesis, properties, and dyeing application of nonionic waterborne polyurethanes with different chain length of ethyldiamines as the chain extender, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2824–2833.
- [69] A.K. Nanda, D. Wicks, The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process, *Polymer*. 47 (2006) 1805–1811.
- [70] C. Chinwanitcharoen, S. Kanoh, T. Yamada, S. Hayashi, S. Sugano,

Preparation of Aqueous Dispersible Polyurethane : Effect of Acetone on the Particle Size and Storage Stability of Polyurethane Emulsion, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 3455–3461.

- [71] C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Self-healing polyurethane elastomer with thermally reversible alkoxyamines as crosslinkages, *Polym.* 55 (2014) 1782–1791.
- [72] A. Rekondo, R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H.J. Grande, I. Odriozola, Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis, *Mater. Horizons.* 1 (2014) 237–240.
- [73] K.E. Feldman, M.J. Kade, E.W. Meijer, C.J. Hawker, E.J. Kramer, Model transient networks from strongly hydrogen-bonded polymers, *Macromolecules.* 42 (2009) 9072–9081.
- [74] Y. Lin, G. Li, An intermolecular quadruple hydrogen-bonding strategy to fabricate self-healing and highly deformable polyurethane hydrogels, *J. Mater. Chem. B.* 2 (2014) 6878–6885.
- [75] Y. Jinchun, X. Fang, L. Zhang, G. Hong, Y. Lin, Q. Zheng, Y. Xu, Y. Ruan, W. Weng, H. Xia, G. Chen, Multi-responsive self-healing metallo-supramolecular gels based on “click” ligand, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11515–11522.
- [76] A. Ruiz de Luzuriaga, A. Rekondo, R. Martin, G. Cabañero, H.J. Grande, I. Odriozola, “Metallophilic Crosslinking ” to Provide Fast-Curing and Mendable Poly (urethane-metallothiolate) Elastomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 1061–1066.
- [77] Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3975–3980.
- [78] J. Ling, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373–18380.
- [79] J. Ling, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives, *Polym.* 53 (2012) 2691–2698.
- [80] P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels–Alder reaction, *RSC Adv.* 3 (2013) 15475–15482.

- [81] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Diels-Alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40234.
- [82] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, Polyether-maleimide-based crosslinked self-healing polyurethane with Diels-Alder bonds, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41944.
- [83] O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, C.D. Varganici, Thermal properties of thermoresponsive networks based on polyurethanes, *Rev. Roum. Chim.* 61 (2016) 379–384.
- [84] M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, Self-repairing property of polymer network with dangling chains, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1396–1399.
- [85] Y.J. Kim, P.H. Huh, B.K. Kim, Synthesis of self-healing polyurethane urea-based supramolecular materials, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 468–474.
- [86] H.W. Engels, H.G. Pirkel, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 9422–9441.
- [87] J.Y. Cherng, T.Y. Hou, M.F. Shih, H. Talsma, W.E. Hennink, Polyurethane-based drug delivery systems, *Int. J. Pharm.* 450 (2013) 145–162.
- [88] R.H. Aguirresarobe, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, UV-light responsive waterborne polyurethane based on coumarin: synthesis and kinetics of reversible chain extension, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 505.
- [89] R.H. Aguirresarobe, L. Martin, M.J. Fernandez-Berridi, L. Irusta, Autonomic healable waterborne organic-inorganic polyurethane hybrids based on aromatic disulfide moieties, *Express Polym. Lett.* 11 (2017) 266–277.

2. KAPITULUA

Poliuretanoen sintesia eta karakterizazioa

2.1. Kapituluaren lapurpena	39
2.2. Sarrera	39
2.2.1. Diels-Alder funtzionalitatea duten poliuretanoak.....	42
2.2.2. Diels-Alder funtzionalitatea duten ur faseko poliuretanoak.....	43
2.3. Atal esperimentalak	45
2.3.1. Materialak.....	45
2.3.2. Poliuretanoen sintesia eta karakterizazioa	58
2.3.2.1. Polimerizazio erreakzioak	58
2.3.2.2. Ur dispersioak	64
2.3.2.3. Nomenklatura.....	65
2.3.2.4. Sintesiaren jarraipena eta egituraren karakterizazioa	68
2.3.3. Poliuretano ur dispersioen karakterizazioa eta egonkortasuna.....	77
2.4. Ondorioak.....	81
2.5. Erreferentziak	84

2.1. Kapituluaren lapurpena

Kapitulu honetan estimulu-erantzun poliuretanoen sintesia deskribatuko da. Estimulu-erantzun poliuretanoak sintetizatzeko Diels-Alder erreakzioa eman dezaketen funtzio taldeak txertatu behar dira polimero katean. Ikusi den bezala, erreakzioan parte hartzen duten dieno/dienofilo bikote erabilienak furano eta maleimida taldeak dira. Beraz, lan honetan talde hauek txertatuko dira katean zehar.

Lehenik, furano taldeak txertatu dira polimeroan bi era ezberdinetan: kate muturrean batean eta katean zehar bestean. Bigarrenik, Diels-Alder funtzionalitatea duten ur faseko poliuretanoak sintetizatu dira. Horretarako, bi estrategi ezberdin erabili dira: alde batetik bi ur faseko poliuretano ezberdin sintetizatu dira, furano eta maleimida taldeak kate muturretan dituztenak. Bi polimero hauek nahastean Diels-Alder erreakzioa emango da. Bestetik, poliuretano katean zehar DA aduktoa txertatu da, zuzenean Diels-Alder funtzionalitatea duen ur faseko poliuretanoa osatzeko.

Poliuretanoen sintesia espektroskopia infragorritz (FTIR) jarraitu da eta lorturiko polimeroen karakterizazio kimikoa erresonantzia magnetiko nuklearraren bidez (EMN) egin da. Ondoren, polimeroek duten dispertsatzeko gaitasuna ere aztertu da, eta argi dispertsio dinamikoa (DLS) erabili da dispertsioen partikula tamaina neurtzeko.

2.2. Sarrera

Poliuretanoak erraz moldatu daitezkeen polimeroak dira beraien katean zehar monomero ezberdinak txertatuz. Beraz, amaierako produktuan nahi diren propietate fisikoak lortu daitezke, monomero egokiak aukeratuz. Ondorioz, poliuretanoek erabilera ugari dituzte eraikuntzan, ehungintzan,

2. Kapitulu

isolamendu termiko nahiz akustikoan, automobilgintzan, kirol arloan edo biomedikuntzan [1–7].

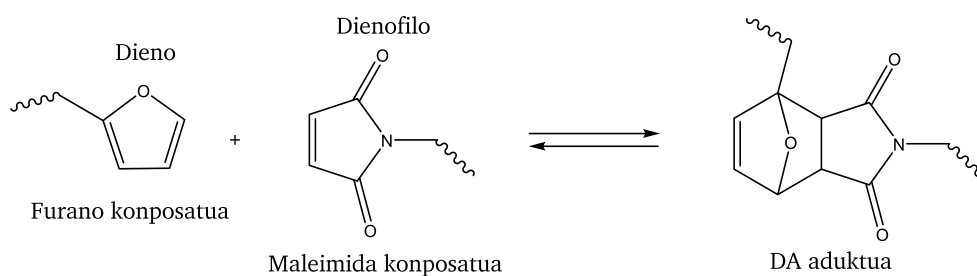
Estimulu-erantzun polimeroak sintetizatzeke, polimeroaren katean estimulu-arekiko erantzuna izango duten konposatuak txertatu behar dira. Txertatu-tako konposatuen arabera, lortutako polimeroek, estimulu bati edo beste bati erantzungo diote.

Konposatu hauek polimeroaren egituran txertatzeko isozianato taldeekin erreakzionatzeko gai izan behar dira. Horretarako, hidrogeno aktibo bat izan behar dute. Hala nola, amina edo alkohol talde bat. Bestalde, estimuluarekiko erantzunak materialaren propietateetan aldaketa nabariak izateko konposatu hauen kantitate minimo bat behar da. Hala ere, kontutan eduki behar da konposatuaren kantitatea handitzean poliuretanoaren propietate fisikoak mantendu behar direla.

Temperaturarekiko erantzuna duten konposatuen artean Diels-Alder erreakzioa eman dezaketenak dira ezagunenak. Diels-Alder erreakzioa dieno eta dienofilo artean gertatzen den ziklo-adizio itzulgarria da, DA aduktoa sortuz (2.1. Eskema). Dieno/dienofilo bikote den furano/maleimidak ezaugarri interesgarriak aurkezten ditu Diels-Alder erreakzioa ematerakoan. Konposatu furanikoek erreakzioa azkar eta etekin altuarekin eman dezakete. Bestalde, maleimidak dienofilo bezala oso erabiliak dira, aurkezten duten erreaktibotasun altuarengatik eta nitrogeno atomoan ordezkatzailaren izaeraren arabera eman ditzaketen egitura ezberdinengatik [8–10].

Diels-Alder ziklo-adizio [2+4] termo-itzulgarria 2.1. Eskeman ikus daiteke. Erreakzio honek bi konposatuak batu edo banatzea ahalbidetzen du tenperaturaren arabera. Honela, konposatu hauek polimero katean txertatzen badira, tenperatura jakin batean Diels-Alder erreakzioa eman dezakete. Erreakzio

honek polimeroaren kateen luzatzea edo saretzea eragin dezake Diels-Alder funtzio-taldeek katean duten posizioaren arabera. Lortutako produktuak, tenperatura altuagoan jartzen badira, retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen da, DA aduktoa puskatuz. Honek pisu molekularren edo saretze mailaren jaitiera eragingo du, lehen aipatu bezala Diels-Alder erreakzioa emango duten taldeen kokapenaren arabera. Honela, furano eta maleimida taldeak txertatuta dauzkaten poliuretanoek tenperaturarekin alda daitezkeen propietateak izango dituzte. Erreakzioaren izaera itzulgarria dela eta, prozesua hainbat alditan errepikatzea posible izango da.



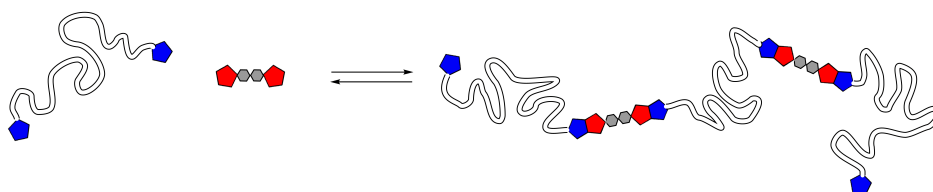
2.1. Eskema Diels-Alder ziklo-adizio termo-itzulgarria.

Argiak dira beraz Diels-Alder erreakzioa emango duten talde funtzionalak edo DA aduktoa bera, poliuretano kateetan sartzearen abantailak. Hori lortzeko lehen azaldu den bezala, furano eta maleimida konposatuek isozianato taldeekin erreakzionatzeko gai diren funtzio taldeak izan behar dituzte. Bestalde, azaldu denaren arabera funtzio talde hauek poliuretano katean duten kokapenak polimeroak izango duen erantzuna definituko du (katearen luzatzea edo saretzea). Guzti hau kontuan izanik, furano eta maleimida taldeak poliuretano kateetan sartzeko bideen azterketa ezinbestekoa da material egokiak diseinatzeko. Estrategia hauek hurrengo atalean azaltzen dira.

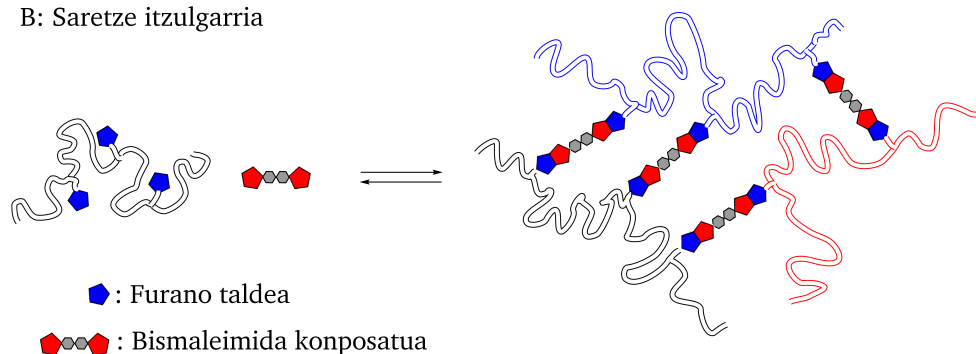
2.2.1. Diels-Alder funtzionalitatea duten poliuretanoak

Diels-Alder funtzionaltasuna polimeroan sartzeko bide desberdinen artean lan honetan bi erabili dira, honela bi polimero ezberdin sintetizatuz. Bi estrategi hauek 2.2. Eskeman laburtzen dira.

A: Katearen luzatze itzulgarria



B: Saretze itzulgarria



2.2. Eskema Poliuretano egituren irudikapen eskematikoak: Kate muturretan furano taldea duen sistema (A) eta katean zehar furano taldea duen sistema (B).

Lehen estrategian, furano taldea poliuretanoaren kate muturretan txertatuko da eta bigarrengean aldiz, polimeroan zehar txertatuko da. Ondoren bifuntzionala den maleimida bat gehituko da. Maleimidak polimeroaren furano taldeekin Diels-Alder erreakzioa emateko gaitasuna du, baina bi kasuetan lorturiko polimeroaren izaera desberdina izango da, furano taldeak polimero katean duen posizioaren arabera. Honela, furano taldeak polimero kate muturretan daudenean, maleimidarekin erreakzionatzerakoan katearen luza-

tzea gertatuko da, polimeroaren pisu molekularra handituz. Bestalde, furano taldeak polimero katean txertatua daudenean, maleimidarekin erreakzionatzean saretze prozesu bat eragingo dute.

Diels-Alder erreakzioa itzulgarria denez, lehenengo sisteman katearen luzatze itzulgarria eman ahal izango da eta bigarrenengan, berriz, polimeroaren saretze itzulgarria.

2.2.2. Diels-Alder funtzionalitatea duten ur faseko poliuretanoak

Ur faseko polimerizazioaren ezaugarri bereziak direla eta, Diels-Alder funtzionaltasuna polimero kateetan sartzeko erabili beharreko estrategiak desberdinak dira. 2.2.1. atalean dauden estimulu-erantzun poliuretanoak osatzeko erabilitako bismaleimida ez da uretan disolbatzen eta honek bere erabilera mugatzen du. Honela, Diels-Alder funtzionalitatea ur faseko poliuretanoetan sartzeko bi estrategi erabili dira.

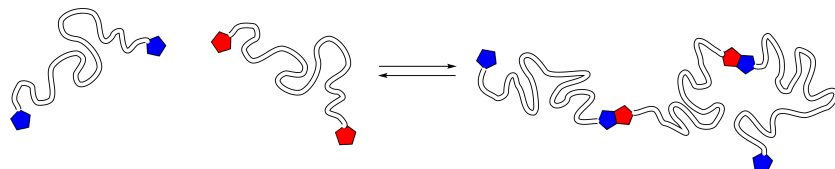
Lehenengoan, bi ur faseko poliuretano ezberdin sintetizatu dira: kate muturretan furano taldeak dituen eta kate muturretan maleimida taldeak dituen. Bi dispartzio hauek proportzio egokian nahastuz Diels-Alder erreakzioa gertatzen da.

Bigarrenengan, DA aduktoa duen konposatu bat sintetizatu da eta hau poliuretanoaren polimerizazioan katean bertan txertatu da. Horretarako DA aduktoa duen dialkohol bat sintetizatu behar izan da. Lorturiko polimeroak DA aduktoa duenez, retro Diels-Alder erreakzioa emateko gaitasuna izango du.

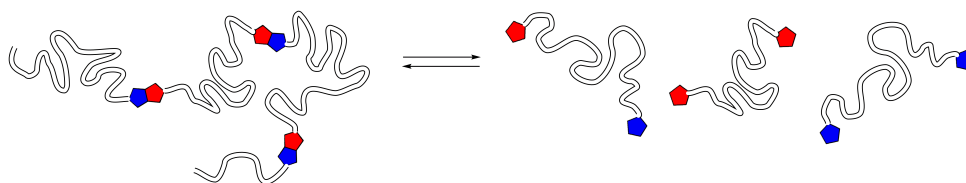
Erabilitako bi estrategietan Diels-Alder funtzio-taldeek duten posizioa dela eta tenperaturaren erantzun gisa katearen luzatzea edo moztea emango da, polimeroaren pisu molekularren handitzea eta txikitzea lortuz. Bi estrategia hauek 2.3. Eskeman laburtzen dira.

2. Kapitulua

A: Katearen luzatze itzulgarria bi dispertsiotik abiatuta



B: Katearen luzatze itzulgarria DA aduktoa duen dispertsiotik abiatuta



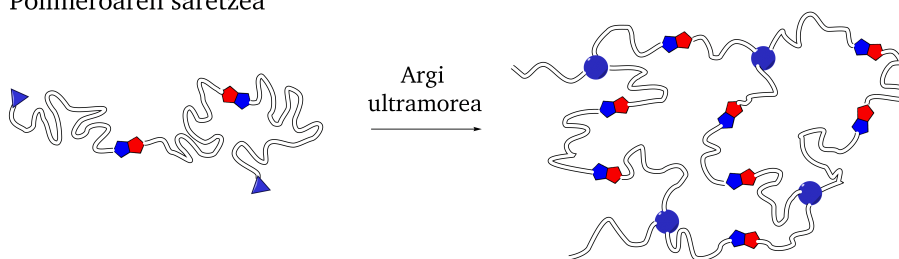
◆ : Furano taldea ◆◆ : DA aduktoa
◆ : Maleimida taldea

2.3. Eskema *Ur faseko poliuretano egituren irudikapen eskematikoa: Furano eta maleimida taldeez amaitutakoak (A) eta DA aduktoa katean zehar duen sistema (B).*

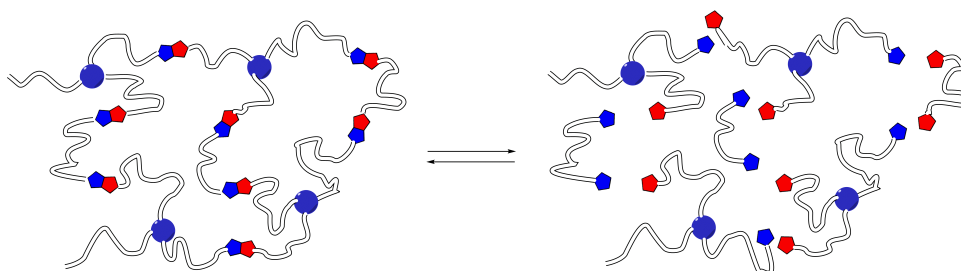
Eskeman argi ikusten den moduan, erabilitako lehen bi estrategiek ez dute polimero saretuen sintesia baimentzen. Hortaz, polimero saretua lortzeko asmoz, hirugarren estrategia bat erabili da. Estrategia hau bigarren strategiaren modifikazio bat da non DA aduktoa kate luzatzaile gisa sartzeaz gain akrilato taldea sartzen den kate muturretan. Akrilato hauek fotohastarazle baten presentzian argi ultramorearen bidez kateen polimerizazio eman dezakete. Beraz, poliuretanoaren saretzea ahalbidetzen dute. Proposatutako polimeroaren egitura 2.4. Eskeman ikus daiteke. Lorturiko poliuretano saretuak DA aduktoa egiturean duenez tenperaturarekiko erantzuna izango du. Honela, tenperatura altuan retro Diels-Alder erreakzioa gertatuko da sarea irekiz. Aipatzekoa da, 2.2.1. atalean sistema saretuak lortzeko erabili den

estrategiarekin konparatuz, estrategia honetan Diels-Alder erreakzioa ez dela saretze puntuetan gertatzen, eta honek, bi sistemek duten portaera ezberdina izatea dakar, aurrerago ikusiko den moduan.

Polimeroaren saretzea



Saretze itzulgarria



- ◆ : Furano taldea ► : Akrilato taldea ● : Akrilatoaren saretze puntuak
◆ : Maleimida taldea ◆ : DA aduktoa

2.4. Eskema DA aduktoa katean zehar eta akrilato taldeak kate muturretan dituen ur faseko poliuretano egituraren irudikapen eskematikoa.

2.3. Atal esperimentalak

2.3.1. Materialak

Monomeroen aukeraketa garrantzitsua da poliuretanoaren propietateak baldintzatuko baititu.

Aukeratutako erreaktibo guztiak Sigma-Aldrich etxeak dira, Vestanat isozianatoa izan ezik, hau Evonik enpresakoa da. Espektroskopia infragorritz (FTIR) eta erresonantzia magnetiko nuklearra (EMN) teknikak erabili dira

2. Kapitulua

erreaktiboak karakterizatzeko. Tekniken zehazpenak eta monomeroen espektroak eranskinean aurki daitezke.

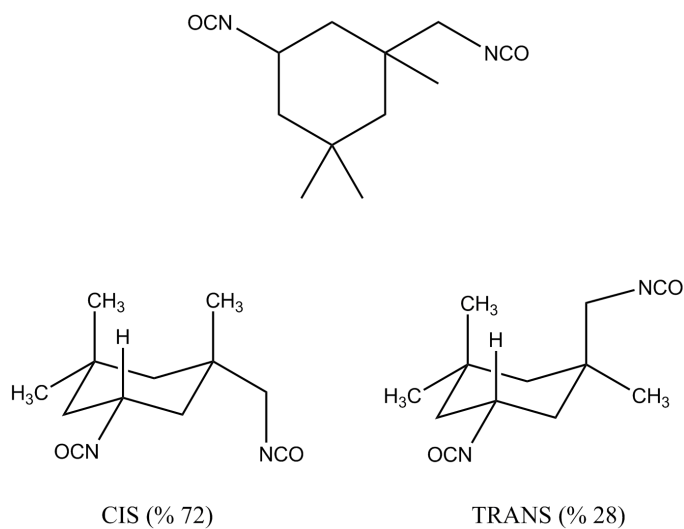
Ondoren erabilitako monomeroak azalduko dira:

a) Isozianatoak

Poliuretanozko estalduren sintesian erabiltzen diren isozianato polifuntzionalak aromatikoak, alifatikoak, zikloalifatikoak edo poliziklikoak izan daitezke. Erabiltzen den isozianatoaren arabera poliuretanoaren propietateak ezberdinak izango dira. Adibidez, isozianato aromatikoek poliuretanoari zurruntasun handiagoa ematen diote alifatikoek baino, baina ultramorearekiko eta oxidazioarekiko egonkortasun eskasa dute. Gainera, beraien erabilera poliuretanoaren industrian jaisten ari da diamina aromatiko kartzinogenoak (tolueno diamina (TDA) edo 4,4'-metilen dianilina (MDA)), diisozianato aromatiko ohikoenen, tolueno diisozianatoaren (TDI) eta 4,4'-difenilmetano diisozianatoaren (MDI), degradazio produktuak direla aipatzen baita [11,12].

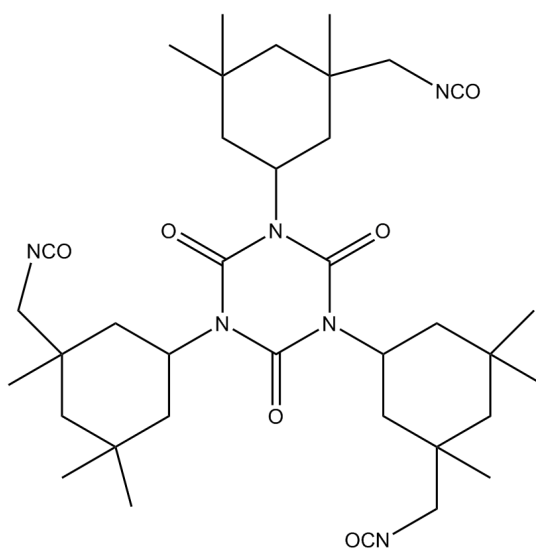
Lan honetarako isozianato komertzialen artean isoforona diisozianatoa (IPDI) aukeratu da (2.1. Irudia). Isozianato zikliko honek oxidazioarekiko eta ultramorearekiko egonkortasun ona erakusten du, baita egonkortasun termiko ona ere [13]. Gainera, IPDIa ur faseko poliuretanoen sintesian maiz erabilia izan da [14–17].

IPDIaren estrukturak, 2.1. Irudian ikusi daitekeen bezala, bi isozianato talde ezberdin ditu, erreaktibotasun ezberdina dutenak [14]; NCO sekundarioa, zikloari zuzenean lotua dagoena, eta NCO talde primarioa, lehen mailako karbono bati lotua dagoena. Aipatu behar da monomero komertziala cis eta trans isomeroen nahasketa dela, cis isomeroaren portzentajea % 72 delarik [18].



2.1. Irdia Isoforona diisozianatoaren (IPDI) egitura kimikoa eta cis eta trans isomeroak. Parentesi artean hauen portzentajea aipatzen da.

Isozianato trifuntzional bat ere erabili da Vestanat T 1890 E (IPDI_t), honek egituran 3 isozianato talde ditu (2.2. Irdia)

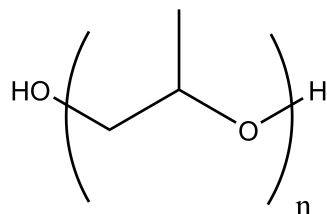


2.2. Irdia Vestanat T 1890 E (IPDI_t) egitura kimikoa.

2. Kapitula

b) Poliolak

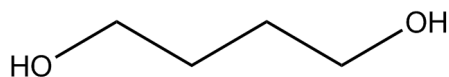
Poliolak hidroxilo funtzio taldeak dituzten makromolekulak dira. Poliuretanoen sintesian gehien erabiltzen diren poliolak poliester eta polieter erakoak dira eta $10000-250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bitarteko masa molekularra eta 2-8 arteko funtzionalitatea dute. Lan honetan, makrodiol gisa polieter bat aukeratu da, poli-propilen glikola (PPG) hain zuzen. Hiru pisu molekular ezberdin erabili dira, $425 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eta $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. PPGaren egitura kimikoa 2.3. Irudian agertzen da.



2.3. Irudia Polipropilen glikolaren (PPG) egitura kimikoa.

c) Kate luzatzaileak

Kate luzatzaileak masa molekular baxuko diol edo diaminak dira. Hauek isozianatorekin erreakzionatzean polimero katearen segmentu zurruna erazten dute. Lan honetan, 1,4-butanodiola (BD) (2.4. Irudia) erabili da kate luzatzaile moduan.



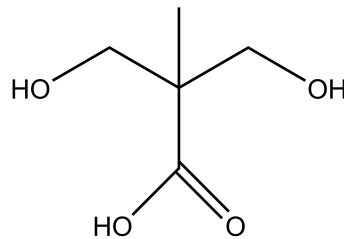
2.4. Irudia 1,4-butanodiolaren (BD) egitura kimikoa.

d) Diol funtzionalizatuak

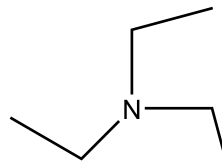
Poliuretanoak uretan disolbagarriak ez direnez, poliuretano ur-dispertsio egonkorak lortzeko beraien egitura kimikoa aldatu behar da [19–28]. Horretarako surfaktante edo talde hidrofiloak txertatzen dira katean zehar.

Hauek barne-emultsionatzaile bezala jokatzen dute dispertsioaren egonkortasuna hobetuz. Hiru egonkortzaile talde nagusi daude: anionikoak, kationikoak eta ez-ionikoak.

Lan honetan, barne surfaktante anioniko bat erabili da, azido 2,2'-Bis(hidroximetil)propionikoa (DMPA). Konposatu honen bitartez (2.5. Irudia) talde azidoak txertatzen dira katean. Talde azido hauek neutralizatu egin behar dira barne emultsionatze gisa jokatu ahal izateko, beraz, agente neutralizatzaile bat ere erabiltzen da, trietilamina (TEA), hain zuzen.



DMPA



TEA

2.5. Irudia Azido 2,2'-Bis(hidroximetil)propionikoaren (DMPA) eta trietilaminaren (TEA) egitura kimikoak.

e) Katalizatzaileak

Isozianato eta alkoholaren arteko erreakzioaren erreaktibitatea isozianatoaren izaeraren menpekoa da. 2.1. Taulan zenbait diisozianatoen eta alkoholaren arteko erreakzioaren oreka konstanteak azaltzen dira. Bertan ikus daitekeen bezala, isozianato aromatikoaren erreaktibitatea, alifatikoena baino askoz handiagoa da. Hau, eraztun aromatikoak isozianatoaren karbonoaren elektrozaletasuna handitzen duelako gertatzen da. Lan honetan erabili den isoforona diisozianatoak (IPDI) erreaktibotasun baxua du [29,30], beraz katalizatzaileen erabilera beharrezkoa da polimerizazio erreakzioa sustatzeko.

2. Kapitulua

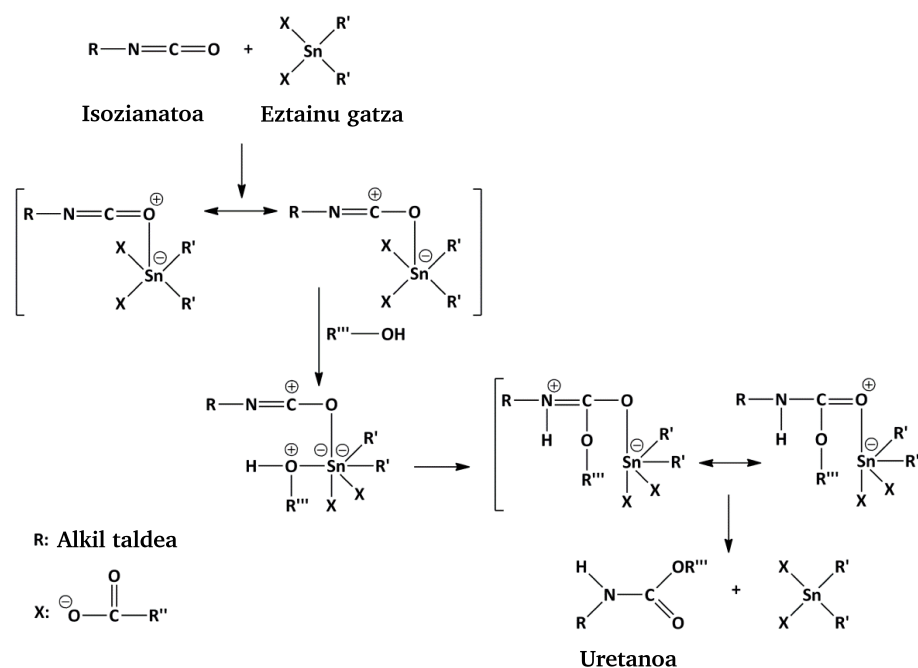
2.1. Taula Diisozianato komertzialen erreaktibotasun erlatiboa 25 °C-tan.

Isozianatoa	k1*	k2*
2,4-Tolueno diisozianatoa (TDI)	400	33
4,4'-Difenilmetano diisozianatoa (MDI)	320	110
Hexametilen diisozianatoa (HDI)	1	0,5
Isoforona diisozianatoa (IPDI)	0,62	0,23
4,4'-diziklohexilmetano diisozianatoa (H12-MDI)	0,57	0,4

*k1: Lehen isozianatoaren erreakzio konstantea

*k2: Bigarren isozianatoaren erreakzio konstantea

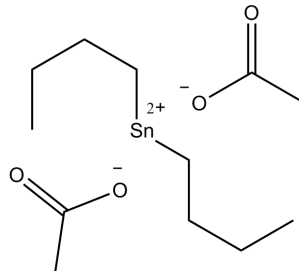
Poliuretanoen sintesian gehien erabiltzen diren katalizatzaileak konposatu organometalikoak dira, gehienbat eztainu gatzak [31].



2.6. Irudia Proposaturiko eztainu gatzaren katalisi mekanismoa.

Onartuen dagoen gatz hauen katalizatzeko mekanismoa ondorengoa da: isozianato-metal konplexuaren eratzearen ondorioz, isozianato taldearen polarizazioa gertatzen da eta ondoren hidroxilo taldearen eraso nukleofilikoa ematen da [32–35] (2.6. Irudia).

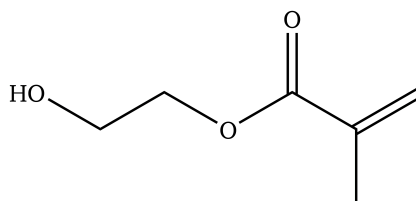
Lan honetan burututako poliuretanoen sintesi guztietan dibutil eztainu diazetatoa (DBTDA) erabili da katalizatzaile bezala (2.7. Irudia).



2.7. Irudia *Dibutil eztainu diazetatoaren (DBTDA) egitura kimikoa.*

f) Kate muturrak

Poliuretanoaren polimerizazioaren ondoren saretzea eman dadin, lotura bikoitz erreaktiboak dituen konposatu bat erabili da. Akrilatoen lotura bikoitzek argi ultramorearen pean erreaktibotasun altua dutenez [36,37] lan honetarako aukeratu ditugu. Talde hauek poliuretano katean txertatzeko funtzio talde egokiak dituzten konposatuak erabili behar dira. Honela, talde akrilikoaz gain hidroxiloa duen monomeroa aukeratu da, 2-hidroxietil metakrilatoa (HEMA) hain zuzen (2.8. Irudia).



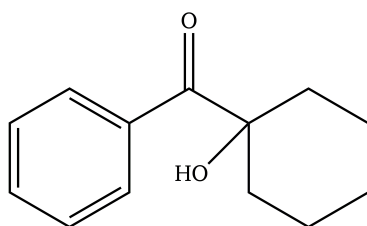
2.8. Irudia *2-hidroxietil metakrilatoaren (HEMA) egitura kimikoa.*

Monomero hau, poliuretano katean txertatu da hidroxilo eta isozianato taldeen erreakzioari esker. Behin txertatuta, polimeroari sartzeko gaitasuna emango dio.

2. Kapitulua

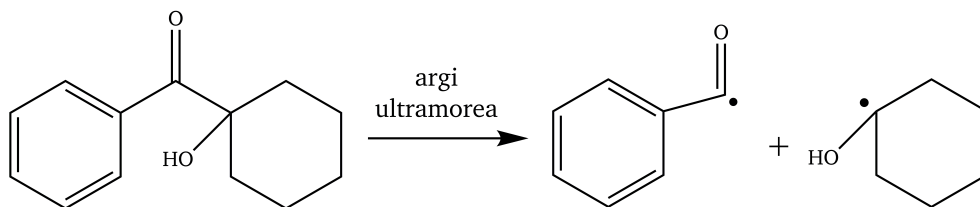
g) Fotohastarazlea

Fotosaretze prozesua eman dadin, fotohastarazlearen presentzia beharrezkoa da. Erabilitako fotohastarazlea 1-hidroxiziklohexil fenil zetona da Irgacure 184 izenez ezagutzen dena (2.9. Irudia).



2.9. Irudia 1-hidroxiziklohexil fenil zetonaaren egitura kimikoa.

Fotohastarazle honek hiru absortzio maximo azaltzen ditu ultramorean, 240, 280 eta 340 nm-tan. Fotohastarazle hau argi ultramorearen bidez kitzikatzen denean deskonposatu egiten da bi erradikal emanez (2.10. Irudia). Sortutako erradikal hauek gai dira fotopolimerizazio erreakzioa hasteko.



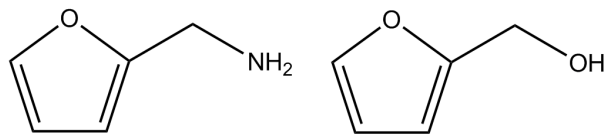
2.10. Irudia Argi ultramorearekin sortzen diren fotohastarazlearen erradikalak.

h) Estimulu-erantzun konposatuak

Aipatu bezala lan honetan Diels-Alder erreakzioa emango duten konposatuak erabili dira tenperaturarekiko erantzun itzulgarria duten poliuretanoak sintetizatzeko. Horretarako dieno/dienofilo bikote gisa furano/maleimida konposatuak erabili dira.

- Konposatu furanikoak

Poliuretano katean txertatzeko helburuarekin, furano taldea duten amina eta alkohol konposatuak erabili dira, furfurilamina (FAM) eta furfuril alkohola (FA), hain zuzen. 2.11. Irudian beraien egitura kimikoak ikus daitezke.

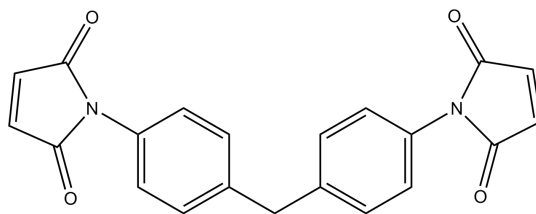


2.11. Irudia Furfurilamina (FAM) eta furfuril alkoholaren (FA) egitura kimikoak.

Konposatu hauek dituzten alkohol eta amina taldeek polimero muturretan edo katean dauden isozianato taldeekin erreakzionatuko dute, furano taldearen txertatzea modu kobalente batean emanez.

- Maleimida konposatuak

Bi maleimida mota erabili dira, bifuntzionala eta monofuntzionala. Bismaleimida komertzialen artean 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida aukeratu da (2.12. Irudia). Konposatu honek ez du hidrogeno aktiborik, beraz ezin du isozianato taldeekin erreakzionatu. Ondorioz, poliuretano kateetan beste modu batera txertatu behar da. Txertaketa egiteko furano taldea aurretik txertatua duten polimeroak erabili dira eta horrela konposatu hau furano/maleimida-ren arteko Diels-Alder erreakzioaren bidez sartu da.

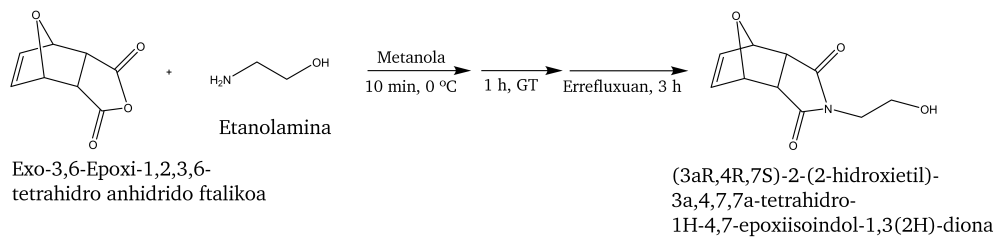


2.12. Irudia 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen) bismaleimidaren (BMI) egitura kimikoa.

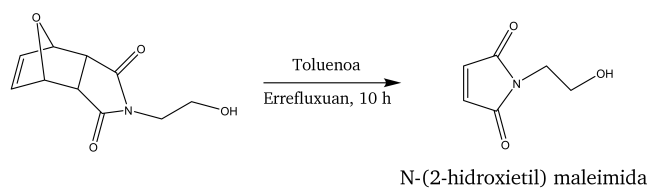
2. Kapitulua

Bestalde, hidrogeno aktiboa duten maleimida monofuntzionalak ez dira asko merkatuan daudenak, eta gainera daudenak oso garestiak dira, beraz, lan honetarako N-(2-Hidroxietyl)maleimidaren (MA) sintesia egin da (2.13. Iru-dia).

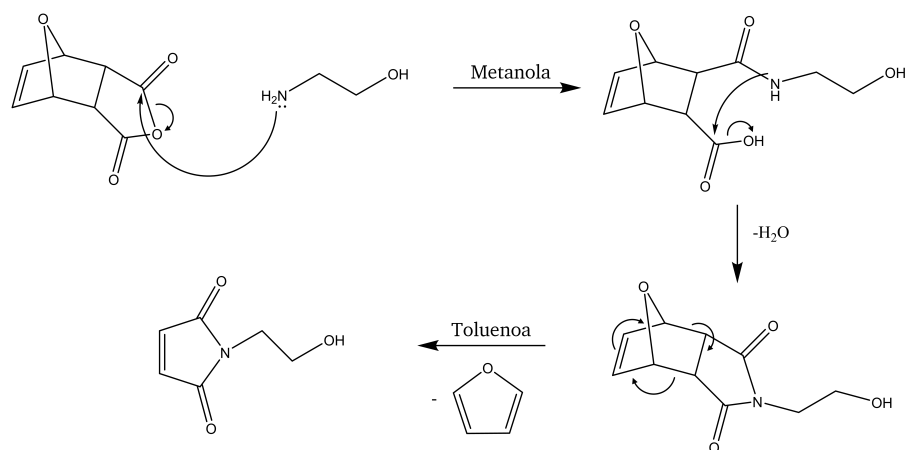
1. Etapa:



2. Etapa:

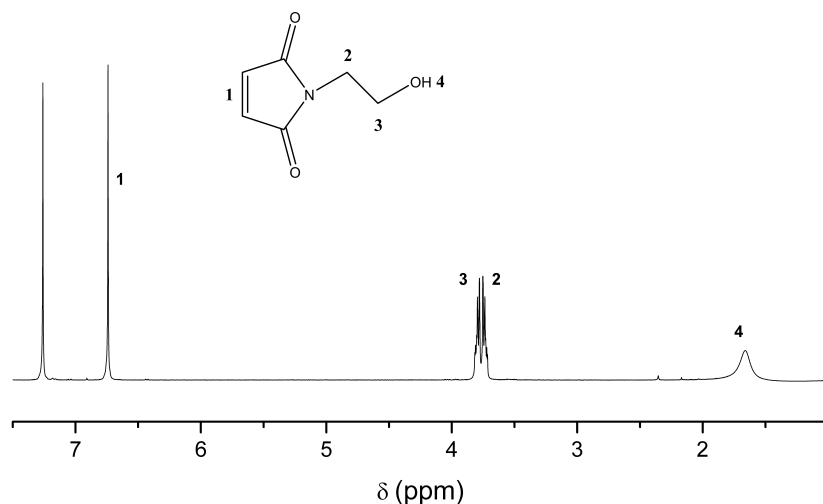


2.13. Irudia N-(2-Hidroxietyl)maleimidaren (MA) sintesi erreakzioa.



2.5. Eskema N-(2-Hidroxietyl) maleimida (MA) konposatua eratzeko sintesia-ren mekanismoa.

Sintesia bi pausuetan egiten da[38]. Lehen pausuan kondentsazioa ematen da Exo-3,6-Epoxi-1,2,3,6-tetrahidro anhidrido ftaliko eta etanolamina produktuaren artean imida eratuz. Bigarren etapan babes taldea kentzen da retro Diels-Alder erreakzioaren bitartez. Erreakzio honen mekanismoa 2.5. Eskeman ikus daiteke. MAren sintesia eranskinean azaltzen diren baldintzetan burutu da eta bere egitura EMN bidez karakterizatua izan da.



2.14. Irudia *N*-(2-Hidroxietyl) maleimidaren ¹H-EMN espektroa CDCl₃-tan.

2.14. Irudian EMN espektroa ikus daiteke, bertan seinaleak asignatuta daude eta 2.2. Taulan seinaleen integral erlatiboak daude. Ikus daitekeenez asignazio eta integralek proposatutako egitura baieztatzen dute.

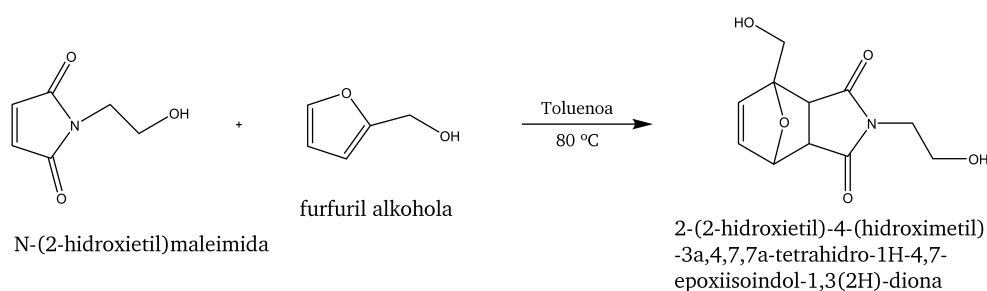
2.2. Taula *N*-(2-Hidroxietyl)maleimidaren (MA) seinaleen asignazioa eta integralen balioak.

Protoien asignazioa	¹ H-lerrakuntza kimikoa	Integrala	Multiplizitatea
H-1	6,74	2H	bakuna
H-2	3,78	2H	hirukote
H-3	3,73	2H	hirukote
H-4	1,66	1H	bakuna

2. Kapitulua

- DA aduktua duen konposatua

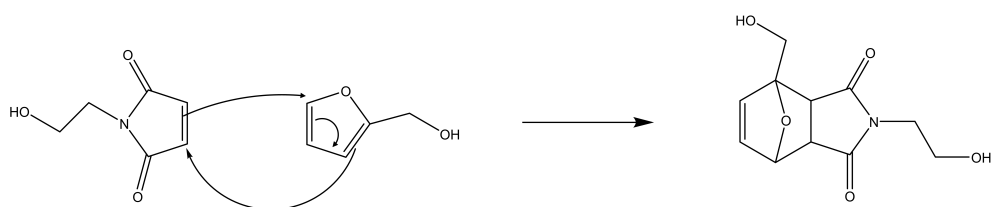
Aipatu dugun bezala, Diels-Alder funtzionaltasuna poliuretano katean sartzeko erabili dugun estrategia aduktoa duen diol bat erabiltzea izan da. Honela, diola poliuretanoaren sintesian kate-luzatzaile moduan erabil daiteke, DA aduktoa polimeroan txertatuz.



2.15. Irudia 2-(2-hidroxietyl)-4-(hidroximetil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisoindol-1,3(2H)-diona-ren (DA2OH) sintesi erreakzioa.

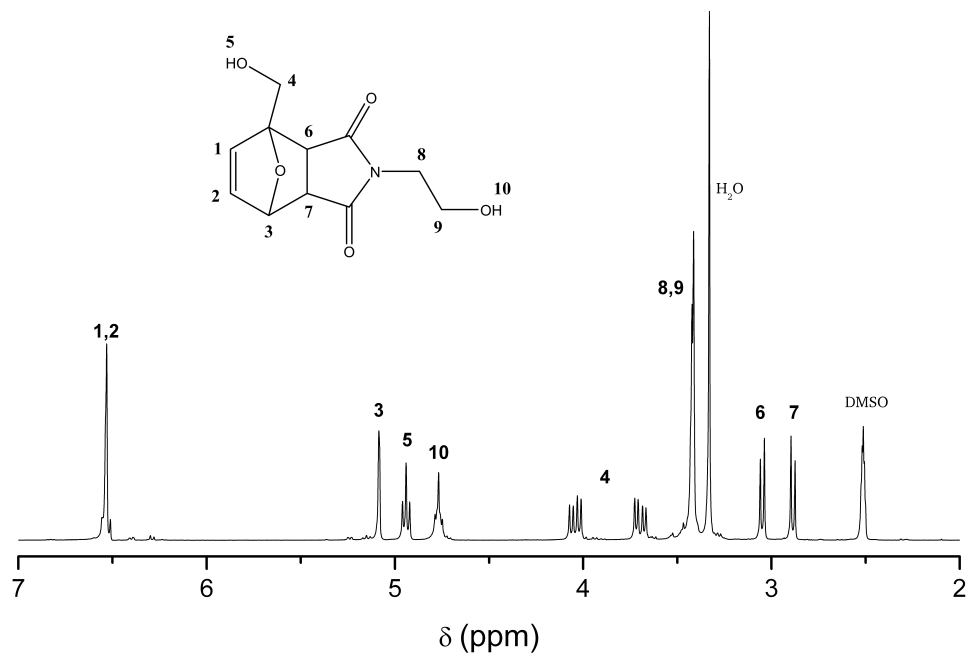
Komertzialki DA aduktoa duten diolak eskuragarri ez daudenez, 2-(2-hidroxietyl)-4-(hidroximetil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisoindol-1,3(2H)-diona (DA2OH) sintetizatu da (2.15. Irudia), eranskinean aurkezten diren baldintza esperimentalak erabiliz [39].

Sintesia N-(2-hidroxietyl)maleimida eta furfuryl alkoholaren arteko Diels-Alder erreakzioaren bitartez burutzen da. Ziklo-adizio honen mekanismoa 2.6. Eskeman ikus daiteke.



2.6. Eskema DA2OH sintesiaren mekanismoa.

Konposatuaren egitura EMNz karakterizatu da eta seinaleak egoki asignatu ahal izan dira (2.16. Irudia eta 2.3. Taula).



2.16. Irudia DA2OH-ren ^1H -EMN espektroa d_6 -DMSO-tan.

2.3. Taula DA2OHren pikoien asignazioa eta integralen balioak.

Protoien asignazioa	^1H -lerrakuntza kimikoa	Integrala	Multiplizitatea
H-1	6,53	1H	zabala
H-2	6,53	1H	zabala
H-3	5,09	1H	bakuna
H-4	4,07-3,67	2H	bikote bikoitza
H-5	4,94	1H	hirukote
H-6	3,04	1H	bikote
H-7	2,90	1H	bikote
H-8	3,41	2H	zabala
H-9	3,41	2H	zabala
H-10	4,77	1H	hirukote

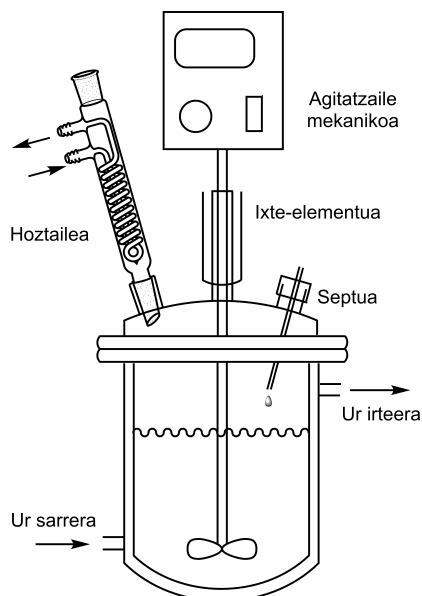
2.3.2. Poliuretanoen sintesia eta karakterizazioa

Sarreran aipatu bezala Diels-Alder erreakzioa emango duten konposatuak txertatu behar dira poliuretano katean. Atal honetan talde hauek nola txertatu diren azalduko da.

Gainera, polimerizazio erreakzioaren jarraipena ere burutu da espektroskopia infragorriaren (FTIR) bidez. Horretarako, erreakzio denbora ezberdinetan espektro infragorriak egin dira. Teknika hau oso baliagarria da erreakzioa jarraitu ahal izateko, poliuretanoen sintesian sortzen eta desagertzen diren funtzio-taldeek banda oso esanguratsuak aurkezten baitituzte FTIR espektroetan.

2.3.2.1. Polimerizazio erreakzioak

2.17. Irudian ikus daitekeen bezala polimerizazio erreakzioak atorra bero emailea duen 250 mL-ko beirazko errektore batean burutu dira, agitatzaile mekaniko (95 bira minutuko agitazio abiaduran), ixte-elementu, septua eta hoztaile batekin.



2.17. Irudia Erabilitako erreakzioa tresneriaren eskema.

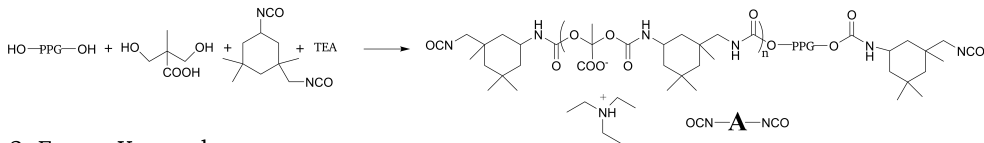
Erreakzio muntai honek disolbatzailearen lurruntzea ekiditen du bai erreakzioan zehar, bai erreaktiboan adizioan zehar ere, hauek septutik injektatzen baitira. Erreakzioaren tenperatura kontrolatzeko, zirkulazio fluidoa duen ur bainu termostatikoa bat erabili da (R400 Lauda). Bainu honek erreaktorearen atorra berotzen du, erreakzioaren tenperatura kontrolatuz.

Ondorengo lerroetan burututako erreakzioa ezberdinak aipatuko dira:

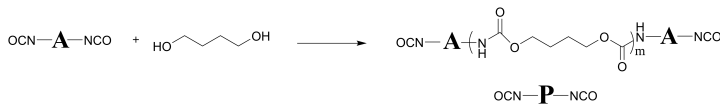
a) Poliuretanoa furano amai-taldeekin

Furano taldeaz amaitutako poliuretanoen polimerizazio erreakzioa 2.7. Eskeman ikus daiteke. Erreakzioa hiru etapetan banatu daiteke: i) prepolimeroaren sintesia, ii) kateen luzatzea eta, iii) furano taldeen gehikuntza.

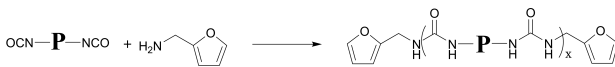
1. Etapa: Prepolimeroaren sintesia



2. Etapa: Kateen luzatzea



3. Etapa: Furano taldeen gehikuntza



2.7. Eskema Polimerizazio erreakzioaren eskema furano taldeez amaitutako poliuretanoentzat.

Lehenik poliola (PPG), barne-emultsionatzailea (DMPA) trietilaminarekin (TEA), pisuzko 1:1 erlazioan, eta katalizatzailea (DBTDA, 800ppm) erreaktorean sartu dira. Erreakzio tenperatura 70 °C-tara iristean diisozianatoa (IPDI) gehitu da eta erreakzioa 4 orduz mantendu da. Bigarren pausu batean

2. Kapitulu

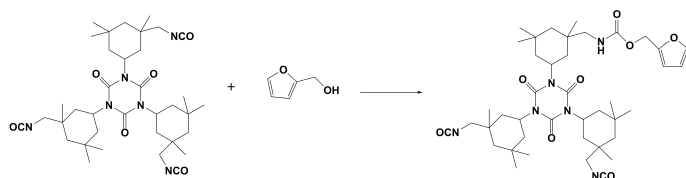
prepolimero kateak BDaren bitartez luzatu dira, erreakzioa 70 °C-tan beste ordu batez mantenduz. Ondoren, erreaktorearen tenperatura 35 °C-tara jaitsi da furano konposatua gehitzeko (FAM). Konposatu honek erreakzionatu gabeko isozianatoekin berehala erreakzionatzen du. Erreakzioak erlazio estekiometrikoan burutu dira, hau da, NCO taldeak = OH + NH₂ taldeak.

Erreakzioa guztietan 1000 g·mol⁻¹ pisu molekularra duen poliola erabili da. Polimero desberdinak lortu dira furano portzentajea aldatuz. Lorturiko polimeroen deskribapena, erabilitako kantitateak adieraziz, 2.3.2.3. atalean aurki daitezke.

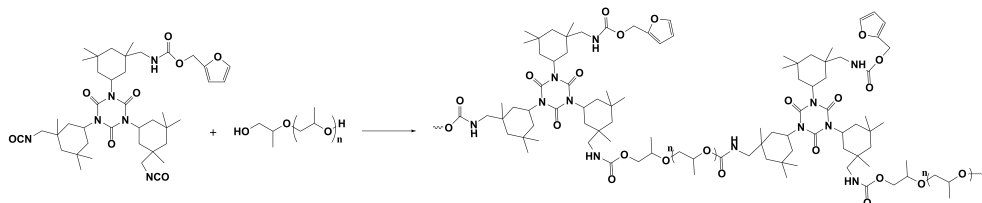
b) Furano taldeak katean zehar dituen poliuretanoa

Katean zehar furano taldeak dituzten poliuretanoen polimerizazio erreakzioa 2.8. Eskeman ikus daiteke. Kasu honetan, sintesian erabilitako pausuak ezberdinak dira. Lehenengo pausuan, IPDI trifuntzionala bifuntzional bihurtuko da, polimerizazioan zehar saretzea ekiditeko. Ondoren, bigarren pausuan, polimeroaren sintesia burutuko da.

1. Etapa: Konposatu difuntzionalaren sintesia



2. Etapa: Polimeroaren sintesia



2.8. Eskema Polimerizazio erreakzioaren eskema katean zehar furano taldea duten poliuretanoentzat.

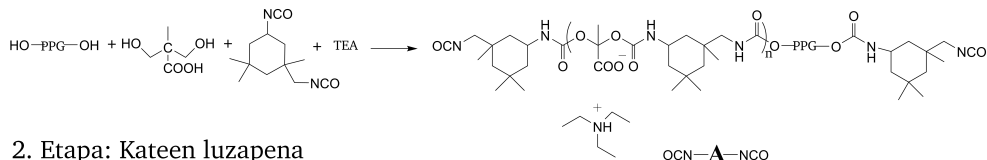
Polimerizazioa errektorean burutu da (2.17. Irudia), lehenik isozianatoa (IPDI) alkoholarekin (FA) erreakzionarazi da 6 orduz 57 °C-tan. Ondoren, erreakzio tenperatura mantenduz poliola (PPG) gehitu da erreakzionatu gabeko isozianatoekin erreakzionatu dezan. Erreakzioa bukatutzat eman da isozianatoaren absortzioaren banda infragorrian desagertu denean. Erabilitako katalizatzaile (DBTDA) kopurua 800 ppm izan da.

Kasu honetan, bi polioli desberdin erabili dira, 1000 g·mol⁻¹ eta 2000 g·mol⁻¹ pisu molekularra dutenak. Lortutako polimeroen deskribapena eta erabilitako kantitateak 2.3.2.3. atalean laburtzen dira.

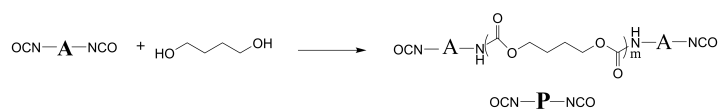
c) Poliuretanoa maleimida amai-taldeekin

Maleimida taldea ere poliuretanoaren kate muturretan txertatu da 2.9. Eskeman ikus daitekeen bezala.

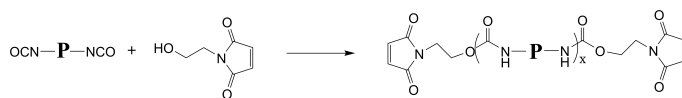
1. Etapa: Prepolimeroaren sintesia



2. Etapa: Kateen luzapena



3. Etapa: Maleimida taldeen gehikuntza



2.9. Eskema Polimerizazio erreakzioaren eskema maleimida taldeez amaitutako poliuretanoentzat.

2. Kapitulua

Polimerizazio erreakzio hau ere 3 pausutan ematen da. Lehenengo bi pausuetan furano taldeez amaitutako poliuretanoen berdinak dira. Baina kasu honetan erreakzioa azetonan egiten denez (% 30 pisan), maleimidaren disoluzioa ahalbideratzeko, erabiltzen den tenperatura 57 °C da. 3. pausuan N-(2-Hidroxietil) maleimida (MA) gehitzen da erreakzionatu gabeko isozianatoekin erreakzionatzeko. Honela, maleimida taldeak kate muturretan txertatzen dira. Erabilitako katalizatzaile (DBTDA) kopurua ere 800 ppm izan da eta erreakzioa amaitutzat eman da infragorrian isozianatoaren absortzioaren banda desagertu denean.

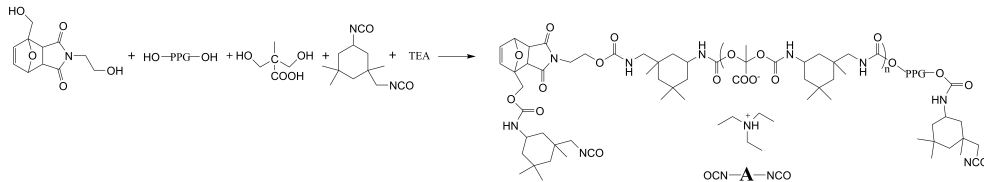
Erreakzio hauek $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pisu molekularra duen poliola erabiliz egin dira, maleimida talde funtzional portzentaje ezberdinak kate bukaeran kokatuz. Produktuen deskribapena 2.3.2.3. atalean azaltzen da.

d) Poliuretanoa DA aduktoarekin

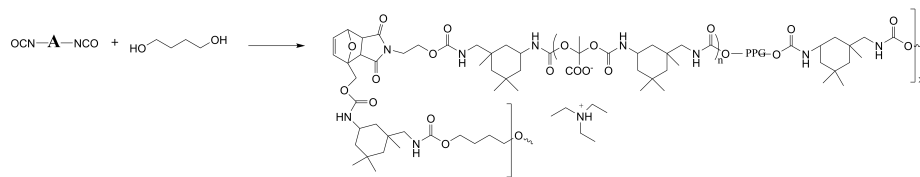
DA aduktoaren txertatzea poliuretanoaren katean bi pausuetan egin da 2.10. Eskeman ikus daitekeen bezala. Lehenik poliola (PPG), barne-emulSIONATZAILEA (DMPA) trietilaminarekin (TEA) pisuzko 1:1 erlazioan, DA aduktoa (DA2OH), katalizatzailea (DBTDA, 800ppm) eta disolbatzailea (azetona, % 30 pisan) errektorean sartu dira. Erreakzio tenperatura 57 °C-tara iristean isozianatoa (IPDI) gehitu da. Erreakzioa 24 orduz mantendu da eta azkenik, bigarren etapan BD gehitu da, isozianato askeekin erreakzionatzeko. Honela, polimero kateak luzatzen dira. Erreakzioa bukatutzat eman da isozianatoaren absortzioa infragorrian desagertzen denean.

Erreakzio guztiak $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pisu molekularra duen poliola erabiliz egin dira eta adukto kantitate desberdinak txertatu dira (2.3.2.3. atala)

1. Etapa: Prepolimeroaren sintesia



2. Etapa: Kateen luzapena



2.10. Eskema Polimerizazio erreakzioaren eskema DA konposatua katean duten poliuretanoentzat.

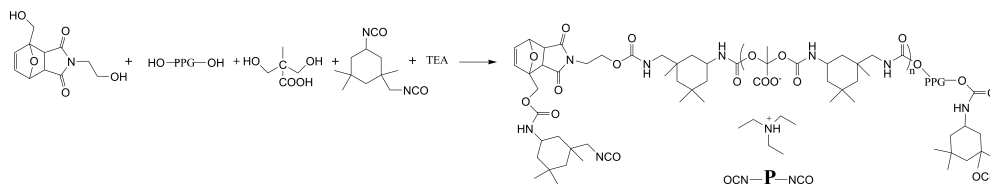
e) Poliuretanoa DA aduktoa eta akrilato amai-taldeekin

Kasu honetan, aurreko polimeroaren sintesian bezala 2 pausu erabili dira. Lehenengo pausua DA aduktoa duen poliuretanoaren sintesiaren berdina da, eta erreakzioa 57 °C-tan burutzen da ere. Bigarren pausuan, temperatura bera mantenduz, akrilato amai taldeak polimeroaren kate muturretan sartzeko 2-hidroxietil metakrilato konposatua gehitzen da geratzen den isozianatoarekin erreakzionatu dezan. Erreakzioa amaitutzat eman da isozianatoaren absortzioa infragorrian desagertu denean.

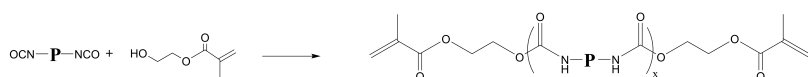
2.11. Eskeman erabilitako pausuak azaltzen dira. Polimero desberdinak lortu dira DA adukto kantitatea eta akrilato amai taldeen kopurua aldatuz. (2.3.2.3. atala)

2. Kapitulu

1. Etapa: Prepolimeroaren sintesia



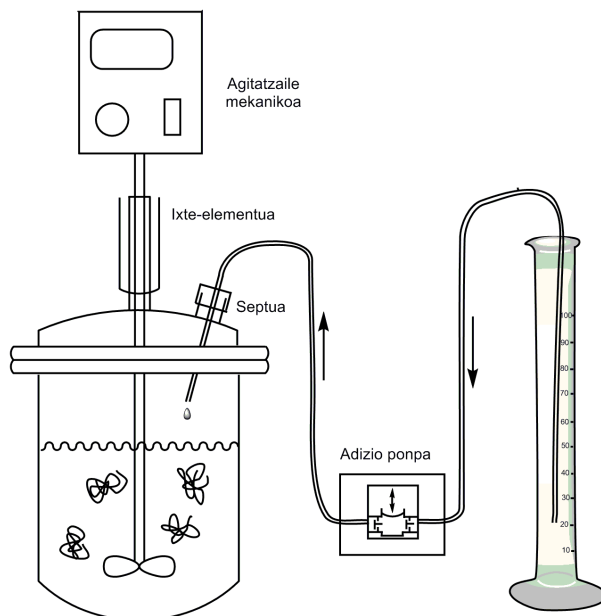
2. Etapa: Akrilato taldeen gehikuntza



2.11. Eskema Polimerizazio erreazioaren eskema DA konposatua katean duten eta akrilato taldeak kate muturrean dituzten poliuretanoentzat.

2.3.2.2. Ur dispersioak

Emulsifikazio prozesuaren parametro esperimentalek berebiziko garrantzia dute dispersioaren egonkortasunean. Hala nola, polimeroaren kontzentrazioak, emulsifikazio tenperaturak, uraren gehikuntzaren abiadurak eta disolbatzailearen lurruntzearen tenperaturak eragina dute[20]. Dispersioaren egonkortasunean eta polimeroen partikula tamainan, estimulu-erantzuna duten konposatuen eragina aztertzeko, emulsifikazio prozesuan parametro esperimental berdinak erabili dira ur dispersiozko poliuretano sistema guztientzat. Ur dispersioak errektore batean egin dira, agitatzaile mekaniko batekin. Ura era kontrolatu batean gehitzeko adizio ponpa erabili da (2.18. Irudia).



2.18. Irudia *Dispertsio* prozesuan erabilitako ekipamenduaren eskema.

Uraren gehikuntzaren aurretik polimeroaren kontzentrazioa % 70-era doitu da, azetona erabiliz. Emultsifikazio prozesua giro tenperaturan eta 300 bira minutuko agitazio abiaduran burutu da. Polimeroaren disoluzioa erreaktorean jarri ondoren ura ponparen bitartez tantaz tanta gehitu da, $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ -ko abiaduraz. Azkenik, azetona hutsunepeko errota-baporean lurrundu da, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan. Lortutako ur dispertsioen solido portzentajea % 20koa da.

2.3.2.3. Nomenklatura

Lan honetan, estimulu-erantzun konposatuaren portzentajea aldatuz polimero sistema bakoitzean formulazio ezberdinak sintetizatu dira.

Furano taldea poliuretano katean zehar dagoen sisteman estimulu-erantzun konposatuaren pisuzko portzentajea aldatzeko poliolen pisu molekularra aldatu da formulazio batetik bestera, 2.4. Taulan ikus daitekeen moduan.

2. Kapitulua

2.4. Taula Furano taldea katean zehar duten poliuretanoen sintesian erabilitako erreaktiboaren kantitatea.

Polimeroa	PPG 1000 (mmol)	PPG 2000 (mmol)	IPDIt (mmol)	FA konposatua (mmol)	(% masan)
PUT1FA6	11,4	-	12,0	13,2	6,3
PUT12FA5	5,7	5,7	12,0	13,2	4,9
PUT2FA4	-	11,4	12,0	13,2	4,0

Lagin hauentzat erabilitako nomenklatura ondorengoa da: Lehenengo 2 letrak sistema guztientzat berdinak izango dira, PU, poliuretanoa dela adierazten baita. Hirugarren letra (T) IPDI trimeroa erabiltzen dela adierazteko da eta ondorengo zenbakiak, erabilitako poliolen pisu molekularra adierazten du: 1 zenbakia erabilitako poliolen pisu molekularra 1000 g·mol⁻¹ denean eta 2 zenbakia erabilitako pisu molekularra 2000 g·mol⁻¹ denean. Bi poliolen nahasketa erabiltzen denean (1:1 moletan) 1 eta 2 zenbakiak agertuko dira. Azkenik, erabiltzen den estimulu-erantzun konposatua, kasu honetan FA eta konposatu honen polimeroarekiko masa portzentajea azaltzen da.

Beste sistema linealetan, formulazio ezberdinak sintetizatzeko orduan bi irizpide jarraitu dira. Alde batetik, segmentu zurrun eta malguen erlazioa konstante mantendu da. Bestetik, DMPA kantitatea ere konstante mantendu da, estimulu-erantzun konposatuek ur dispersioan duen eragina ikusi ahal izateko. Ondorioz, formulazioetan estimulu-erantzun konposatuaren kantitatea handitzeko BD-aren kantitatea txikituko da. Sintetizatutako polimeroentzako erabilitako erreaktiboaren kopuruak ondorengo tauletan ikus daitezke (2.5. Taula, 2.6. Taula eta 2.7. Taula).

Sistema hauen nomenklatura PUTFA sistemaren berdina da, kasu hauetan T hizkia desagertzen da diisozianatoa erabiltzen delako. Azken hizki eta zenbakiak aurreko sisteman bezala estimulu-erantzun konposatuari dagokio:

hizkiak zein konposatu erabili den azaltzen du (FA: furfuril alkohola, FAM: furfuril amina, MA: maleimida, DA: DA aduktoa) eta zenbakiak konposatua-ren portzentajea.

2.5. Taula *Furano taldeak kate muturretan dituzten poliuretanoen sintesian erabilitako erreaktiboaren kantitatea.*

Polimeroa	PPG (mmol)	DMPA (mmol)	IPDI (mmol)	TEA (mmol)	BD (mmol)	FAM konposatua (mmol)	(% masan)
PUFAM5	18,0	8,8	45,2	12,0	10,8	15,2	4,7
PUFAM7	18,0	8,8	45,2	12,0	6,4	24,0	7,3
PUFAM10	18,0	8,8	45,2	12,0	2,0	32,8	9,8

2.6. Taula *Maleimida taldeak kate muturretan dituzten poliuretanoen sintesian erabilitako erreaktiboaren kantitatea.*

Polimeroa	PPG (mmol)	DMPA (mmol)	IPDI (mmol)	TEA (mmol)	BD (mmol)	MA konposatua (mmol)	(% masan)
PUMA6	18,0	8,8	45,2	12,0	10,8	15,2	6,4
PUMA10	18,0	8,8	45,2	12,0	6,4	24,0	10,2
PUMA14	18,0	8,8	45,2	12,0	2,0	32,8	13,6

2.7. Taula *DA aduktoa katean zehar duten poliuretanoen sintesian erabilitako erreaktiboaren kantitatea.*

Polimeroa	PPG (mmol)	DMPA (mmol)	IPDI (mmol)	TEA (mmol)	BD (mmol)	DA2OH konposatua (mmol)	(% masan)
PUDA6	18,0	8,8	45,2	12,0	10,8	7,6	5,7
PUDA9	18,0	8,8	45,2	12,0	6,4	12,0	9,3
PUDA12	18,0	8,8	45,2	12,0	2,0	16,4	11,8

Azkenik, erradikal bidez saretu daitekeen poliuretanoaren formulazioetarako PUDA9 formulazioan oinarritu gara, erabilitako BD kopurua konposatu akri-likoaz (HEMA) ordezkaturik. Aipatu behar da BDa bifuntzionala denez, eta hidroxilo eta isozianato kopurua mantendu behar denez, HEMA monofuntzionala izanik, moletan kantitate bikoitza behar dela. DA portzentaje handiagoa duten laginak prestatzeko, erabilitako HEMA kantitatea txikitu da, DA kantitatea handituz.

2. Kapitulua

Sistema honetan erabiliko den nomenklaturak aurreko sistemen irizpide berdinak jarraitzen ditu: Lehenengo bi letrak PU, poliuretanoa dela adierazteko. Ondoren estimulu-erantzun konposatuari dagozkion letrak, sistema honetan, DA eta konposatu honen pisuzko portzentajeren zenbakiak. Eta azkenik sistema honi dagokion bukaera taldeen hizkiak, HEMA, eta honen pisuzko portzentajea.

Sintetizaturiko polimeroentzako erabilitako errektiboen kopuruak 2.8. Taulan eta 2.9. Taulan azaltzen dira.

2.8. Taula DA aduktoa katean zehar eta akrilato taldeak kate muturretan dituzten poliuretanoen sintesian erabilitako errektiboen kantitatea.

Polimeroa	PPG (mmol)	DMPA (mmol)	IPDI (mmol)	TEA (mmol)	HEMA (mmol)	DA2OH (mmol)	DA2OH (% masan)	HEMA (% masan)
PUDA9HEMA5	18	8,8	45,2	12	12,8	12	9,29	4,93
PUDA11HEMA3	18	8,8	45,2	12	6,8	15	10,60	2,6

2.9. Taula Akrilato taldeak kate muturretan dituen eta DA aduktorik gabeko poliuretanoaren sintesian erabilitako errektiboen kantitatea.

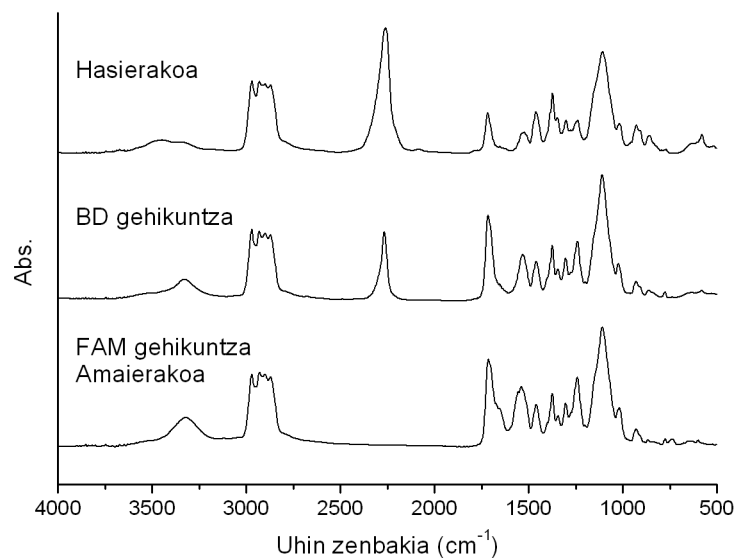
Polimeroa	PPG (mmol)	DMPA (mmol)	IPDI (mmol)	TEA (mmol)	HEMA (mmol)	DA2OH (mmol)	BD (mmol)	HEMA (% masan)
PUHEMA5	18	8,8	45,2	12	12,8	0	12	5,13

2.3.2.4. Sintesiaren jarraipena eta egituraren karakterizazioa

Polimerizazio errektzioaren jarraipena espektroskopia infragorri (FTIR) bidez egin da. Teknika hau balagarria da errektzioa jarraitu ahal izateko, sintesian zehar desagertu eta osatzen diren funtzio-taldeak banda esanguratsuak azaltzen baitituzte infragorri espektroetan. 2.19. Irudian PU-FAM sistemaren espektroak daude errektzioaren une ezberdinetan.

Hasierako espektroa IPDIa gehitu deneko unearna da, bertan banda sendo bat ikus daiteke 2260 cm^{-1} -ean isozianato taldeen tentsio bibrazioari dagokion. Errektzioa aurrera doan heinean banda hau desagertzen joango da eta

uretano taldeko Amida I eta Amida II bandak, 1714 cm^{-1} eta 1540 cm^{-1} hurrenez hurren, azalduko dira. BDaren gehikuntzarekin, isozianato bandaren txikitzeaz gain eta uretano banden handitzeaz gain, espektroan ez da aldaketa handirik nabaritzen. FAMa gehitzerakoan isozianatoaren banda berehala desagertzen da, honek erreakzioa amaitu dela adierazten digu. Amina eta isozianato taldeen erreakzioaren ondorioz urea taldea eratzen denez, 1650 cm^{-1} -eko banda agertzen da, urearen karboniloaren tentsio bibrazioari dago-kiona.

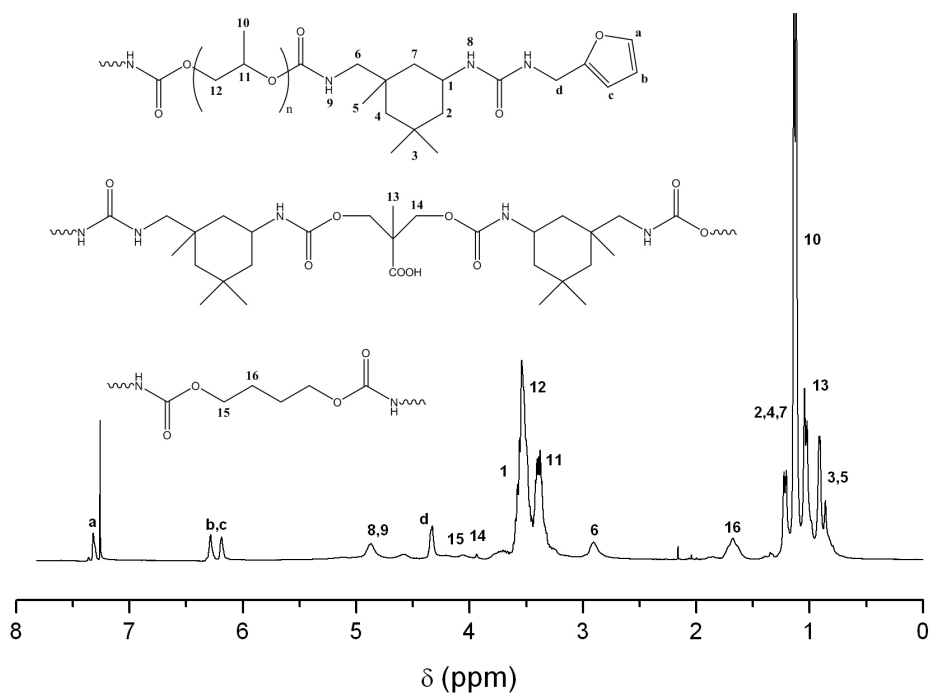


2.19. Irudia *FTIR espektroak erreakzioaren une ezberdinetan PUFAM sistemarentzat.*

Amaierako produktuaren egitura karakterizatzeko $^1\text{H-EMN}$ erabili da (2.20. Irudia). Espektroan poliolar dagozkion seinaleak dira nagusi (10, 11 eta 12 protoiak), hau lorturiko poliuretanoan poliolak duen pisu portzentaje altuari atxikitzen zaio. IPDIaren seinaleak ere ikus daitezke. 7,5-6ppm bitartean furanoaren protoiak agertzen dira. Bestalde, 4,5 eta 3,5ppm eremua esangu-

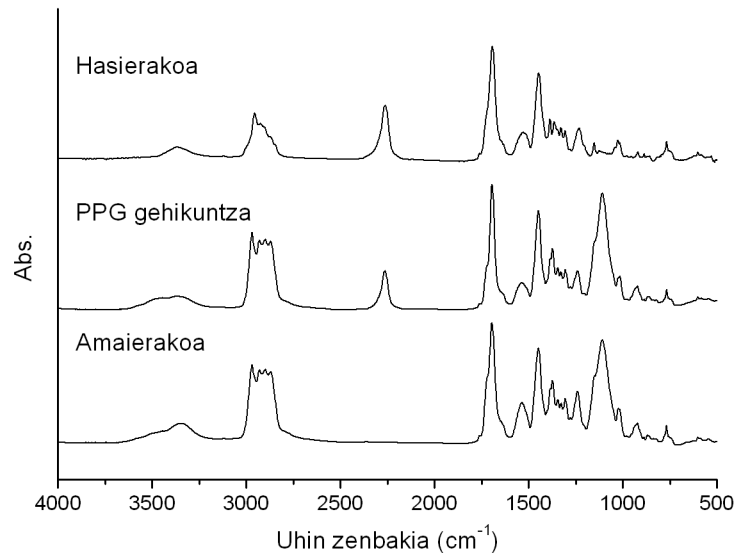
2. Kapitulua

ratsua da, bertan d seinalearen presentziak polimeroaren estrukturan furano konposatua txertatu dela baieztatzen baitigu (4,4 ppm inguruan).



2.20. Irudia PUFAM10 polimeroaren $^1\text{H-NMR}$ espektroa eta seinaleen asignazioa.

PUTFA sintesiaren erreakzioari dagokionez, 2.21. Irudian 3 espektro infragorri ikus daitezke. Hasierakoa IPDitari FA gehitu zaionekoa da. Bertan gehienbat IPDI trimeroaren seinaleak ageri dira. Aipatzeko da IPDI trimeroak 1750 cm^{-1} -ean banda sendo bat azaltzen duela. Banda hau trimeroak daukan isozianurato taldeen karboniloaren seinalea da. PPGa gehitzean, konposatu honek eter taldeak dituenaz, C-O-C tentsioari dagokion banda berri bat azaltzen da 1100 cm^{-1} -etan. Amaierako espektroan isozianato bandarik ez dago (2260 cm^{-1}), beraz, erreakzioa egoki burutu da.

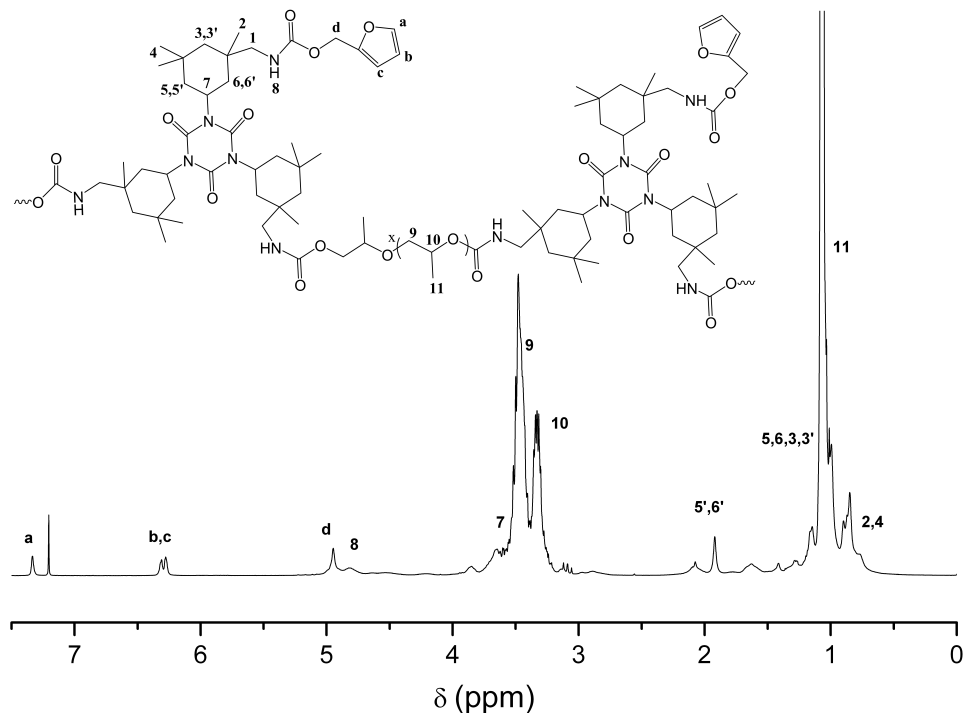


2.21. Irudia FTIR espektroak erreakzioaren une ezberdinetan PUTFA sistema-
rentzat.

PUTFA produktuaren $^1\text{H-NMR}$ 2.22. Irudian ikus daiteke. Espektroa, PU-
FAM sistemetan lortutakoaren oso antzekoa da. IPDI trimeroaren eraztunak
protoirik ez duenez konposatu honek ez du seinale esanguratsurik azaltzen.
Espektroan poliolararen bandak dira nagusi.

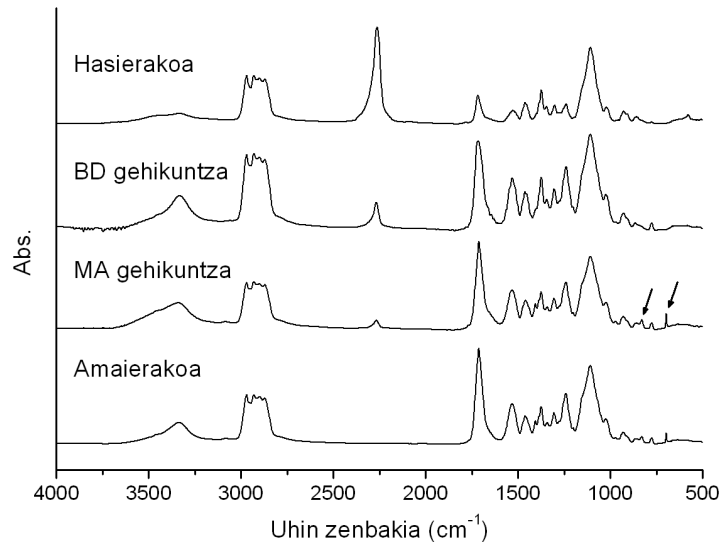
Espektro honetan ere furanoaren protoiak ikus daitezke 6-7,5 ppm bitartean.
Kontuan izan behar dugu, kasu honetan furano taldea poliuretano katean
sartzeko alkohol talde funtzionala erabili dela eta beraz, txertaketa uretano
taldeak sortuz egin da eta ez urea taldeak eratuz, PUFAM sistemetan gerta-
tzen den bezala. Honen ondorioz, furanoa kateari lotzen duten d protoiak
lerrakuntza altuagoan azaltzen dira aurreko kasuarekin konparatuta (5 ppm
inguruan), CH_2 -a uretano taldeari lotuta dagoelako.

2. Kapitulua

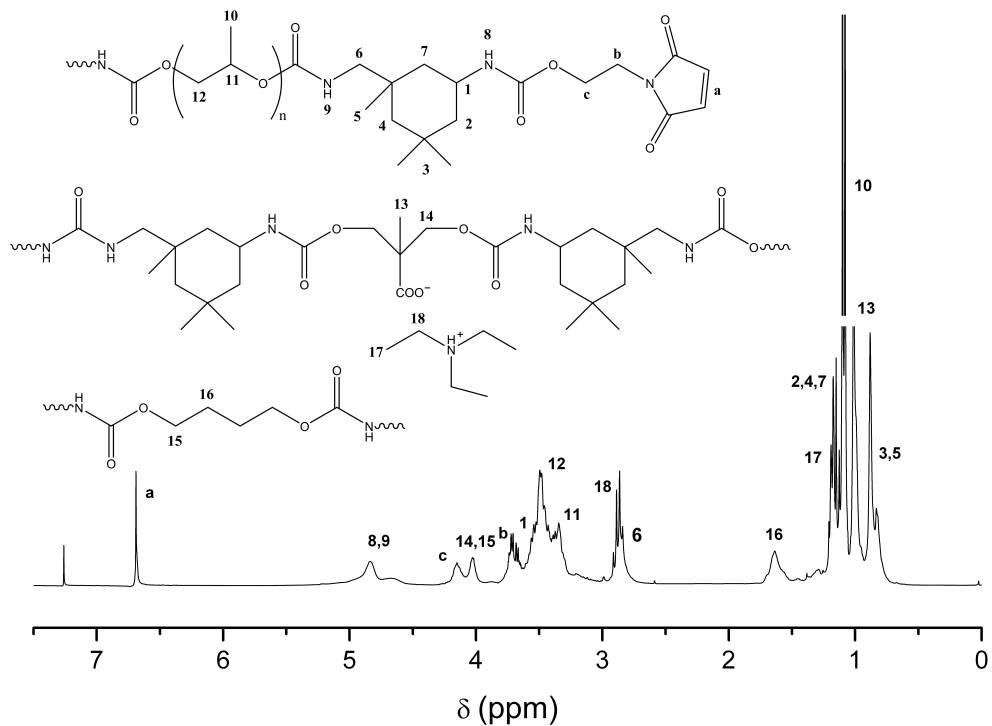


2.22. Irudia PUT12FA5 polimeroaren $^1\text{H-EMN}$ espektroa eta pikoien asignazioa.

PUMA sistemaren polimerizazioa ere FTIR bidez jarraitu da. Kasu honetan 2.23. Irudian lau une ezberdineko espektroak ditugu. Erreakzioa aurrera doan heinean beste sistemetan ikusi den moduan uretano taldeko Amida I eta Amida II bandak agertzen doaz, isozianatoaren tentsioaren intentsitatea jaisten den bitartean. Maleimida konposatua gehitzean 830 cm^{-1} -en eta 700 cm^{-1} -ean bi banda agertzen dira, maleimidaren lotura bikoitzaren $=\text{C-H}$ planoz kanpoko deformazioari dagozkienak. Erreakzioa bukatutzat ematen da isozianatoaren banda (2260 cm^{-1}) desagertzen denean.



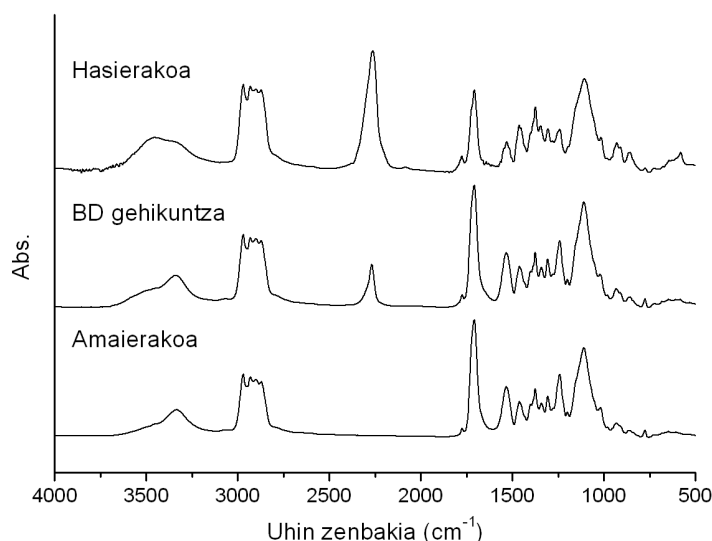
2.23. Irudia FTIR espektroak erreakzioaren une ezberdinetan PUMA sistemarentzat.



2.24. Irudia PU425MA10 polimeroaren $^1\text{H-NMR}$ espektroa eta seinaleen asignazioa.

2. Kapitulu

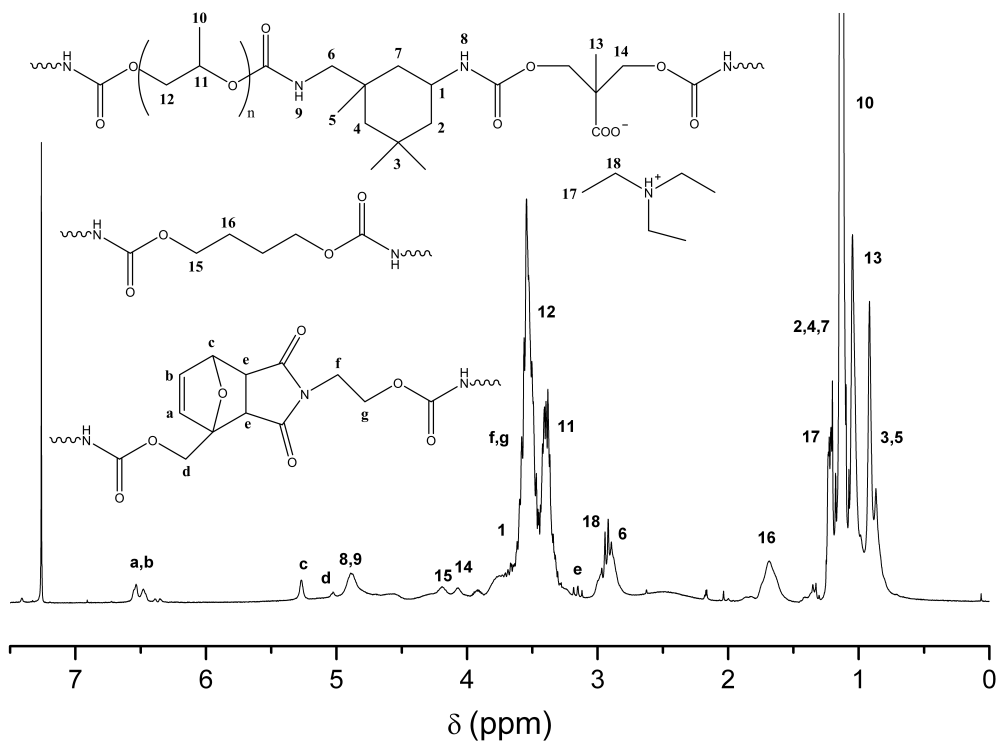
PUMA ^1H -EMNari dagokionez, aipatu behar da maleimida konposatuko protoien seinaleak oso txikiak direnez, pisu molekular baxuagoko poliolarekin lortutako poliuretano bat (PPG $M_n=425 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) erabili dela EMNa asignatzeko. 2.24. Irudian ikus daiteke polimeroaren EMNa, bertan maleimida taldearen lotura bikoitzaren protoiak (a protoiak) 6,7 ppm-an agertzen dira. c protoiak maleimida konposatuan ez bezala, 4,15 ppm-tan daude. Uretano taldeari lotuak daudenez lerrakuntza balio altuagoetan agertzen dira, honek maleimida polimeroan egoki txertatu dela erakusten digu. Beste seinaleak poliolarari eta isoziatoari dagozkie, aurreko kasuetan azaldu den bezala.



2.25. Irudia PUDA sistemaren FTIR espektroak erreakzioren une ezberdinetan.

FTIR espektroaren jarraipena PUDA sistemarentzat 2.25. Irudian ikus daiteke. Lehen espektroa erreakzioari IPDIa gehitu zaionekoa da, bertan isoziatoaren banda sendo bat ikus daiteke, 2260 cm^{-1} -ean, PPGaren eter taldearen C-O-C tentsioren banda 1100 cm^{-1} -ean eta baita DA aduktoaren karboniloaren tentsio bibrazioaren seinalea ere, 1776 cm^{-1} -ean. Erreakzioa aurrera doan heinean, isoziatoaren banda (2260 cm^{-1}) desagertzen joango da eta

Amida I (1710 cm^{-1}) eta Amida II (1550 cm^{-1}) bandak agertzen. BDa gehitzean aurretik aipatutako aldaketez gain ez da beste banda esanguratsurik agertzen. Eta azkenik, azken espektroan aurreko erreakzio guztietan bezala ez da isoianato bandarik agertzen, honek erreakzioa burutu dela adierazten digu.



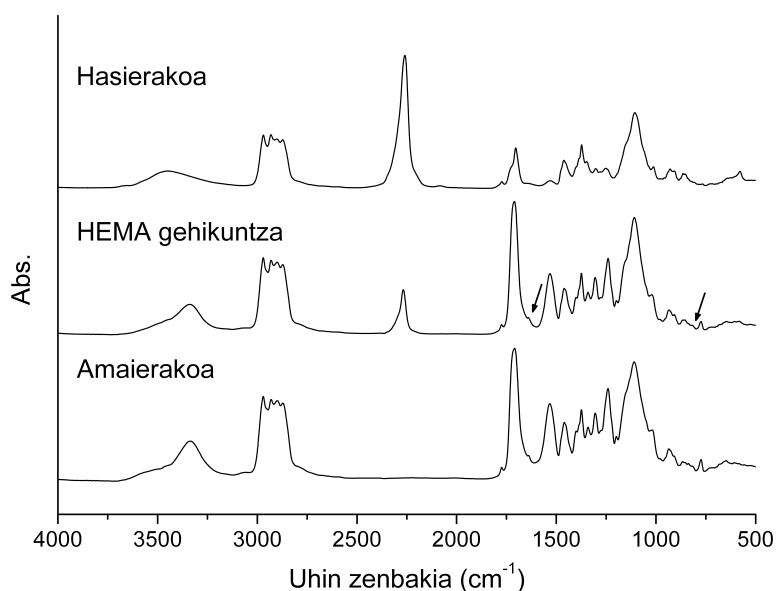
2.26. Irudia PUDA12 polimeroaren $^1\text{H-EMNa}$ eta pikoien asignazioa.

Polimeroaren $^1\text{H-EMN}$ espektroaren pikoien asignazioa 2.26. Irudian ikus daiteke. Bertan, aurretik aipaturiko seinaleez gain, DA aduktoaren seinaleak ikus daitezke, esanguratsuenak 6,5 ppm inguruan lotura bikoitzari lotuta dauden protoiak (a,b) eta 5,27 ppm-an c protoia dira.

Azkenik PUDAHEMA sistemaren FTIR bidezko erreakzioaren jarraipena 2.27. Irudian ikus daiteke. Ikusten denaren arabera, beste sistemetan gertatzen

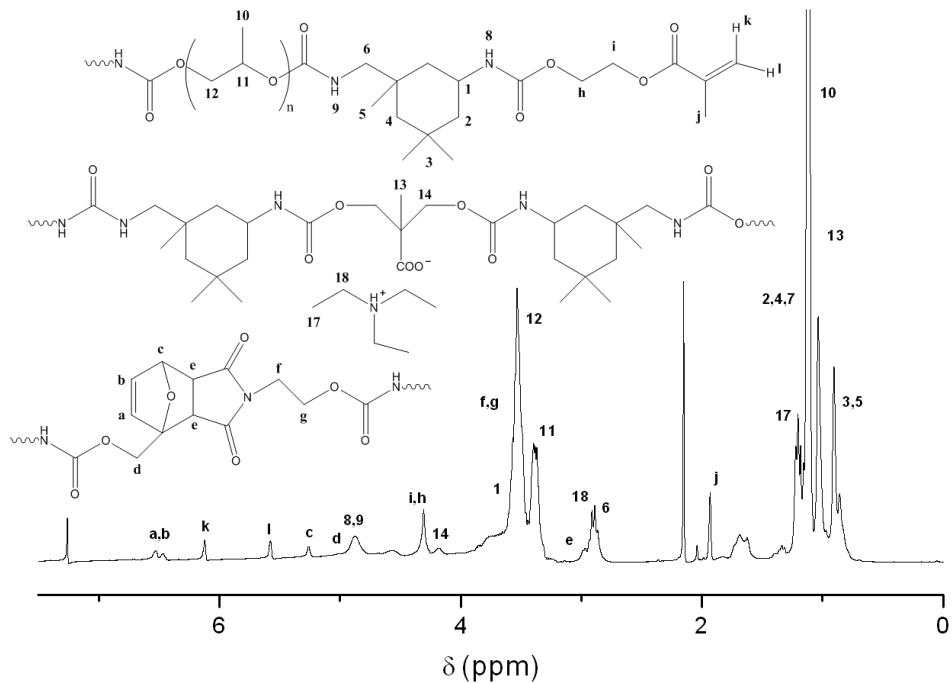
2. Kapitulua

den moduan erreakzioa aurrera doan heinean isoizianato taldeari dagozkion banden desagertzea gertatzen da eta uretano taldearen banden hazkuntza. Hasierako espektroan PUDA sisteman ikusten ziren banda berak ikusten dira. HEMA konposatua gehitzean, akrilato taldeari dagozkion absorzioak ageri dira, hala nola, C=C tentsioa 1650 cm^{-1} inguruan sorbalda moduan ikus daiteke eta =C-H-aren planoz kanpoko deformazioa 810 cm^{-1} inguruan absorzio banda txiki bat ageri da. HEMAren kantitatea polimeroaren pisuarekin konparatuz txikia denez konposatu honek dituen absorzio bandek intentsitate txikia dute.



2.27. Irudia FTIR espektroak erreakzioaren une ezberdinetan PUDAHEMA sistemarentzat.

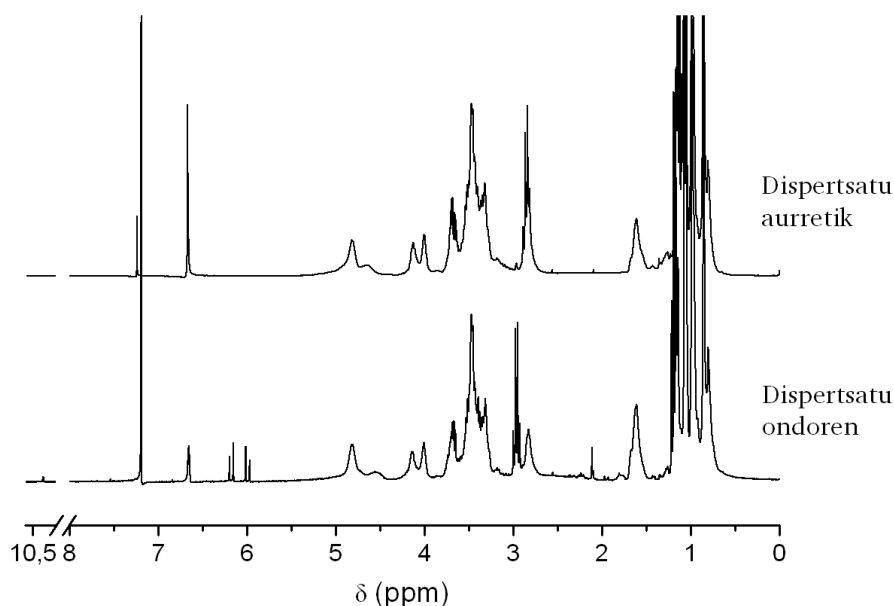
Sistema honen polimeroaren $^1\text{H-NMR}$ espektroa eta bere asignazioa 2.28. Irudian ageri da. Espektro honetan PUDA sisteman agertzen diren seinaleak agertzeaz gain, HEMA taldearen protoien seinaleak ikus daitezke (h, i, j, k eta l).



2.28. Irudia PUDA9HEMA5 polimeroaren $^1\text{H-EMNa}$ eta pikoien asignazioa.

2.3.3. Poliuretano ur dispersioen karakterizazioa eta egonkortasuna

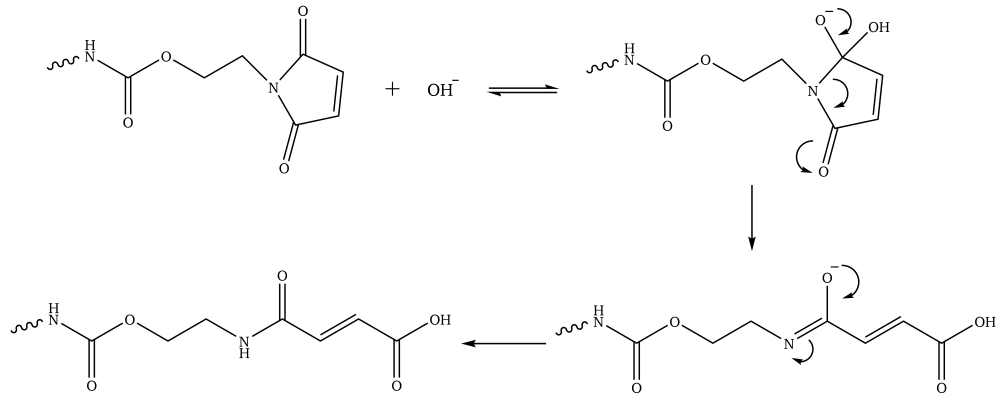
Poliuretanoen ur dispersioen karakterizazio kimikoa dispersioaren egonkortasunean ez ohiko jokaerak ikusi direnean egin da, PUMA sistemaren kasuan gertatu den bezala. Sistema hau, 12 orduko tartean, partikula tamaina handiko dispersio ezegonkor batetik dispersio egonkorra izatera pasa da, partikula tamaina jaitsiera nabarmen batekin. Gainera, dispersio hauek erabiliz Diels-Alder erreakzioa burutzeko egin diren saiaketa guztiek arazoak eman dituzte, nahiz eta arazo hauek ez diren liburu honetan jasotzen. Honen arrazoa aurkitzeko dispersioa lehortu eta PUMA polimeroaren $^1\text{H-EMNa}$ egin da (2.29. Irudia).



2.29. Irudia PU425MA10 polimeroaren dispertsatu aurretik eta ondorengo ^1H -EMN espektroak.

2.29. Irudian PU425MA10 polimeroaren ^1H -EMN espektroa irudikatzen da dispertsatu aurretik eta dispertsatu ondoren. Irudian 6-6.5ppm inguruan dispertsatutako laginean, bikote bikoitz bat ikus daiteke dispertsatu gabeko polimeroaren ^1H -EMN espektroan agertzen ez dena. Seinale hauek maleimida zikloaren irekierarekin azaldu daitezke eta hau maleimida taldearen hidrolisia ematen denean gertatzen da, 2.30. Irudian agertzen den mekanismoaren arabera [40].

Maleimidaren hidrolisiaren ondorioz osatzen den lotura bikoitz berriaren protoiek 6-6.5ppm inguruan dauden bikote bikoitza ematen dute EMNko espektroan.



2.30. Irudia PUMA polimeroan kate muturretan dagoen maleimida taldearen hidrolisiaren mekanismoa.

Beraz, maleimidaren hidrolisia ur basikoan konfirmatuta, argi dago ezin direla maleimidarekin funtzionalizatutako poliuretano dispersio anionikoak lortu. Honek gure sintesi estrategian planteaturiko sistema baten erabilpena mugatzen du, furano taldeez amaitutako ur dispersioen eta maleimida taldeez amaitutako ur dispersioen nahastearena, alegia. Gainera, furano taldean amaitutako ur dispersioen erabilera ere mugatzen du, bertan maleimida duen konposaturen bat botako bagenu, honen hidrolisia gertatuko litzateke, Diels-Alder erreakzioa erabat oztopatuz. Saiaketa batzuk egin ditugu dispersioa neutralizatuz maleimidaren hidrolisia ekiditeko, baina dispersioak pH neutroan ezegonkorak dira eta dispersioko partikulen hauspeatzea gertatzen da.

Honen ondorioz, PUMA eta PUFAM sistemak ezin dira ur fasean erabili eta planteatutako ur sistemetatik bakarrik DA aduktoa dutenekin jarraitu dugu aurrera. Horrela, furanoan bukatutako sistemak dispersatu aurretik erabili dira (disoluzioan) eta maleimida taldean bukatutako sistemak alde batera utzi dira.

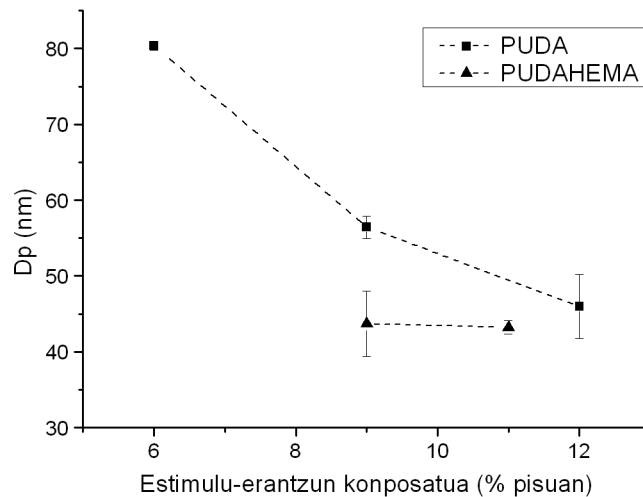
2. Kapitulua

Esan bezala, DA aduktoa duten laginen dispertsioak izan dira ur fasean erabiliko ditugun bakarrak. Hauen egonkortasunari dagokienez, uretan polimeroaren partikula tamaina zuzenean erlazionatua dago dispertsioaren egonkortasunarekin. Beraz, partikula tamainak neurtu dira argi dispertsio dinamikoa (DLS) erabiliz.

Normalean, partikula tamaina txikiak dispertsio egonkorak ahalbidetzen dituzte. Partikula tamainaren handitzeak, ordea, polimeroaren hauspeatzea eman dezakete, dispertsio ez-egonkorra bihurtuz. Aipatu behar da partikula tamainan parametro askok eragina dutela, hala nola, monomeroen izaerak, barne-emultsionatzailearen kontzentrazioak eta neutralizazio mailak. Estimulu-erantzun konposatuek ere, poliuretano ur dispertsioen egonkortasunean eragin dezakete.

Bestalde, baldintza esperimentalek (polimeroaren kontzentrazioak, disolbatzailearen lurruntze tenperaturak, irabiatze abiadurak, etab.) ere ur dispertsioen egonkortasunean eragin handia dute [20]. Baldintza hauek duten efektua ezeztatu asmoz, lan honetan parametro esperimentalak konstante mantendu dira estimululu-erantzun konposatuek ur dispertsioan duten eragina aztertzeko.

2.31. Irudian DA aduktoa duten dispertsioen partikula tamaina irudikatzen da estimululu-erantzun konposatuaren portzentajearen funtzioan. PUDA sistemetan, partikula tamainaren jaitsiera gertatzen da estimululu-erantzun konposatuaren kontzentrazioa handitu ahala. Bukaera akrilikoak duten konposatuetan (PUDAHEMA), PUDA sistemarekin konparatuz estimululu-erantzun portzentaje berdinentzat partikula tamaina txikiagoak lortzen dira. Gainera, PUDAHEMA sistema honetan partikula tamaina ez da DA osagaiaren kontzentrazioarekin aldatzen.



2.31. Irudia *Dispersioen partikula tamaina estimulu-erantzun konposatu kantitatearen arabera.*

Talde akrilikoa duten dispersioen partikula tamaina txikia polimero hauen pisu molekular baxuarekin erlaziona daiteke. PUDA sistemetan, partikula tamainaren txikitzeak DA aduktoaren portzentajea handitzean, aduktoaren polartasunarekin erlazioa eduki dezake. Horrela, lortutako datuek adierazten dutenaren arabera, aduktoaren polartasun altuagoak polimeroaren dispersio-ahalmena handitzen du.

2.4. Ondorioak

Kapitulu hau estimulu erantzun konposatuak dituzten poliuretanoen sintesian eta karakterizazioan oinarritzen da. Baita poliuretano sistema batzuen uretan dispersatzeko gaitasunean ere. Atal honetatik ondorengo ondorioak atera daitezke:

- Posible diren sintesi bideen artean lan honetan 5 estrategia definitu dira estimulu-erantzun poliuretanoak sintetizatzeko. Horretarako,

alkohol taldea duten maleimida monomero mono-funtzionala eta DA aduktoa duen diol monomeroa sintetizatu dira. Konposatu hauek arrakastaz lortu eta karakterizatu dira.

- Estimulu-erantzun konposatuak, bai furano eta maleimida taldeak baita DA aduktoa ere, poliuretanoaren sintesian zehar polimero katean txertatu ahal izan dira, aipaturiko 5 sintesi bideak erabiliz. Txertaketa, EMN teknika erabiliz konprobatu da.
- Disoluzioan oinarritutako sistemen sintesian ez da inolako arazorik izan eta furano konposatuaren portzentaje desberdinak dituzten polimeroak lortu dira. Furano taldeak kate bukaeretan eta katean zehar txertatu dira eta honek lortutako materialei bismaleimida konposatuarekin Diels-Alder erreakzioa ematen dutenean katea luzatzeko edo sartzeko ahalmena ematen die, 3. Kapituluan ikusiko den moduan.
- Uretan oinarritutako sistemetan arazoak izan dira maleimida funtzio taldea duten dispertsioak lortzeko. Polimeroak dispertsatzeko garaietan maleimidaren hidrolisia gertatzen da, Diels-Alder erreakzioa emango duen maleimidaren eraztuna irekiz. Beraz, ezin da maleimida duen ur faseko poliuretanorik lortu azetona prozesuaren bitartez.
- Uretan oinarritutako sistemak DA aduktoa erabiliz lortu dira. Metodologia hau erabiliz bi motako poliuretano dispertsio lortu ahal izan dira, linealak eta erradikalki saretu daitezkeenak.

- Lorturiko poliuretano dispertsioak egonkorak dira. Egitura linealen kasuan, partikula tamaina estimulu-erantzun konposatuaren portzentajearekin txikitzen da DA aduktoaren polartasuna dela eta. Saretu daitezkeen dispertsioen partikula tamainak txikiagoak dira, polimeroaren pisu molekular baxuagoaren ondorioz.

2.5. Erreferentziak

- [1] A. Yari, H. Yeganeh, H. Bakhshi, Synthesis and evaluation of novel absorptive and antibacterial polyurethane membranes as wound dressing, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 2187–2202.
- [2] S.M. Kang, S.H. Kwon, J.H. Park, B.K. Kim, Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam, *Polym. Bull.* 70 (2013) 885–893.
- [3] H.Y. Huang, T.C. Huang, J.C. Lin, J.H. Chang, Y.T. Lee, J.M. Yeh, Advanced environmentally friendly coatings prepared from amine-capped aniline trimer-based waterborne electroactive polyurethane, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 772–780.
- [4] R.M. Hodlur, M.K. Rabinal, Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite, *Compos. Sci. Technol.* 90 (2014) 160–165.
- [5] H.D. Liu, Z.Y. Liu, M.B. Yang, Q. He, Surperhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 3530–3536.
- [6] P. Singhal, W. Small, E. Cosgriff-Hernandez, D.J. Maitland, T.S. Wilson, Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications, *Acta Biomater.* 10 (2014) 67–76.
- [7] A. Silvestri, P.M. Serafini, S. Sartori, P. Ferrando, F. Boccafoschi, S. Milione, L. Conzatti, G. Ciardelli, Polyurethane-Based Biomaterials for Shape-Adjustable Cardiovascular Devices, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 3661–3671.
- [8] R. Gheneim, C. Perez-berumen, A. Gandini, Diels - Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles : Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers, (2002) 7246–7253.
- [9] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 442–448.
- [10] A. Gandini, The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unlick tool in macromolecular synthesis, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1–29.

- [11] R. Jahangir, C.B. McCloskey, W.G. Mc Clung, R.S. Labow, J.L. Brash, J.P. Santerre, The influence of protein adsorption and surface modifying macromolecules on the hydrolytic degradation of a poly(ether-urethane) by cholesterol esterase, *Biomaterials*. 24 (2003) 121–130.
- [12] R.S. Labow, E. Meek, J.P. Santerre, Hydrolytic degradation of poly(carbonate)-urethanes by monocyte-derived macrophages, *Biomaterials*. 22 (2001) 3025–3033.
- [13] D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1068–1133.
- [14] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process, *Prog. Org. Coatings*. 66 (2009) 291–295.
- [15] A. Asif, W. Shi, X. Shen, K. Nie, Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number, *Polymer*. 46 (2005) 11066–11078.
- [16] R. Chen, C. Zhang, M.R. Kessler, Anionic waterborne polyurethane dispersion from a bio-based ionic segment, *RSC Adv.* 4 (2014) 35476.
- [17] H.D. Hwang, C.H. Park, J.I. Moon, H.J. Kim, T. Masubuchi, UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion, *Prog. Org. Coatings*. 72 (2011) 663–675.
- [18] A. Prabhakar, D.K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, K.V.S.N. Raju, Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 1196–1209.
- [19] O. Jaudouin, J. Robin, J.M. Lopez-Cuesta, D. Perrin, C. Imbert, Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications, *Polym. Int.* 61 (2012) 495–510.
- [20] J. Luna, M. Lansalot, H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process : A Study of Colloidal Features, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 2054–2062.

- [21] B. Li, D. Peng, N. Zhao, Q. Mu, J. Li, The physical properties of nonionic waterborne polyurethane with a polyether as side chain, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 1848–1852.
- [22] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Preparation and Physical Properties of Nonionic Aqueous Polyurethane Coatings Containing Different Side Chain PEGME length, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 2266–2273.
- [23] B.K. Kim, Aqueous polyurethane dispersions, *Colloid Polym. Sci.* 274 (1996) 599–611.
- [24] S.K. Lee, B.K. Kim, High solid and high stability waterborne polyurethanes via ionic groups in soft segments and chain termini., *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 208–14.
- [25] A.K. Nanda, D. Wicks, The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process, *Polymer.* 47 (2006) 1805–1811.
- [26] H. Wang, Y. Shen, G. Fei, X. Li, Y. Liang, Micromorphology and phase behavior of cationic polyurethane segmented copolymer modified with hydroxysilane., *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 36–41.
- [27] Y.M. Kim, B. K., Lee, Aqueous Dispersion of Polyurethanes Containing Ionic and Nonionic Hydrophilic Segments, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 1809–1815.
- [28] J. Yoon Jang, Y. Kuk Jhon, I. Woo Cheong, J. Hyun Kim, Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 196 (2002) 135–143.
- [29] M. Szycher, Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2nd ed., Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 1999.
- [30] M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 1st ed., Shropshire, United Kingdom, 2005.
- [31] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J.L. Hedrick, Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective, *Macromolecules.* 48 (2015) 3153–3165.
- [32] A.L. Silva, J.C. Bordado, Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review, *Catal. Rev.* 46 (2004) 31–51.

- [33] M.-C. Chang, S.-A. Chen, Kinetics and mechanism of urethane reactions: Phenyl isocyanate–alcohol systems, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 25 (1987) 2543–2559.
- [34] W. Baker, J.B. Holdsworth, The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol., *J. Chem. Soc.* 191 (1947) 713–726.
- [35] J. Alsarraff, F. Robert, H. Cramail, Y. Landais, Latent catalysts based on guanidine templates for polyurethane synthesis, *Polym. Chem.* 4 (2013) 904.
- [36] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer.* 42 (2001) 5531–5541.
- [37] C. Decker, Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 1067–1093.
- [38] N. Salewska, M.J. Milewska, Efficient Method for the Synthesis of Functionalized Basic Maleimides, *J. Heterocycl. Chem.* 51 (2014) 999–1003.
- [39] X. Ke, H. Liang, L. Xiong, S. Huang, M. Zhu, Synthesis, curing process and thermal reversible mechanism of UV curable polyurethane based on Diels-Alder structure, *Prog. Org. Coatings.* (2015).
- [40] R.G. Barradas, S. Fletcher, J.D. Porter, The hydrolysis of maleimide in alkaline solution, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 1400–1404.

3. KAPITULUA

Temperaturarekiko erantzuna duten poliuretanoen sintesia, furano taldea duten poliuretanoetatik abiatuta

3.1. Kapituluaren laburpena	91
3.2. Sarrera	91
3.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazio kimikoa	94
3.3.1. Infragorri espektroskopia.....	94
3.3.1.1. Erreakzioaren zinetika	99
3.3.1.2. Erreakzioaren termo-itzulgarritasuna.....	107
3.3.2. ¹ H-EMN espektroskopia.....	109
3.3.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa Ekorketa diferentzialeko kalorimetria erabiliz (DSC)	112
3.4. Diels-Alder erreakzioak eragindako aldaketa fisikoak	117
3.4.1. PUFA sistemak	117
3.4.2. PUTFA sistemak	121
3.5. Ondorioak	124
3.6. Erreferentziak	127

3.1. Kapituluaren laburpena

Kapitulu honetan Diels-Alder erreakzioaren kimikaren karakterizazioa egingo da, baita erreakzio honen bitartez materialean ematen diren aldaketa fisikoen karakterizazioa ere.

Diels-Alder erreakzioak polimeroaren egitura kimikoan aldaketak sorrarazten dituen hainbat espektroskopia teknikaz baliatuko gara erreakzioaren karakterizazioa egiteko. Hala nola, infragorria espektroskopia eta erresonantzia magnetiko nuklear espektroskopia. Gainera, lehenengo teknikarekin Diels-Alder erreakzioaren zinetika aztertu da, erreakzioa emateko behar diren baldintza egokienak bilatu nahian.

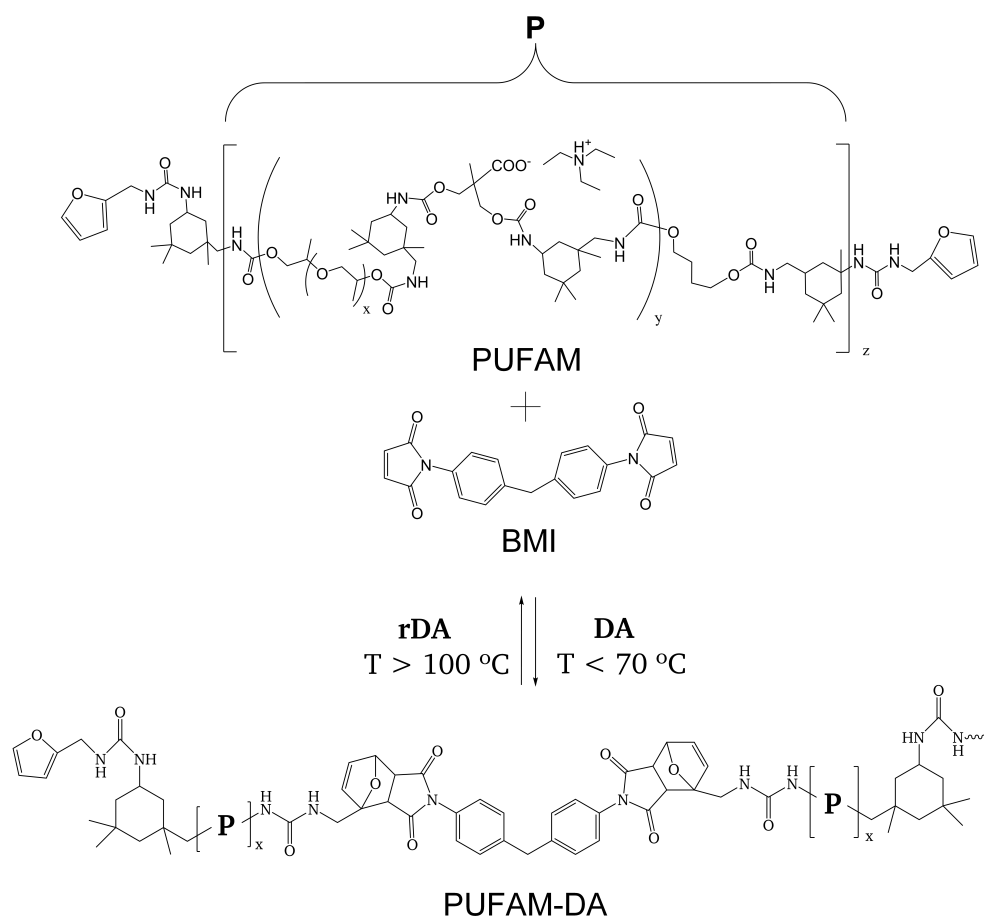
Bestalde, Diels-Alder erreakzioak propietate fisikoetan ere aldaketak ematen dituen, erreologia eta eskusio molekularrezko kromatografiaren (SEC) bidez sistemek jasaten dituzten aldaketak aztertuko dira.

Azkenik, aipatutako teknika guztiekin erreakzioaren termo-itzulgarritasuna aztertuko da.

3.2. Sarrera

Temperaturarekiko erantzuna duten estimulu-erantzun materialen artean, Diels-Alder erreakzio termo-itzulkorra emateko gai direnak propietate erakargarriak aurkezten dituzte. Aurreko kapituluan aipatu bezala Diels-Alder erreakzioa dieno eta dienofilo baten artean ematen da. Gaur egun, gehien erabiltzen diren dieno/dienofilo bikoteen artean ezagunena furano/maleimida bikotea da. Konposatu hauek Diels-Alder erreakzioa ematen dute giro tenperatura eta 70 °C bitartean [1,2], ziklohexano eraztun bat osatuz. Sortutako egitura honi DA aduktoa deitzen zaio. Materiala 100 °C gaineratik berotzen bada, DA aduktoaren disoziazioa emango da [3], berriro furano

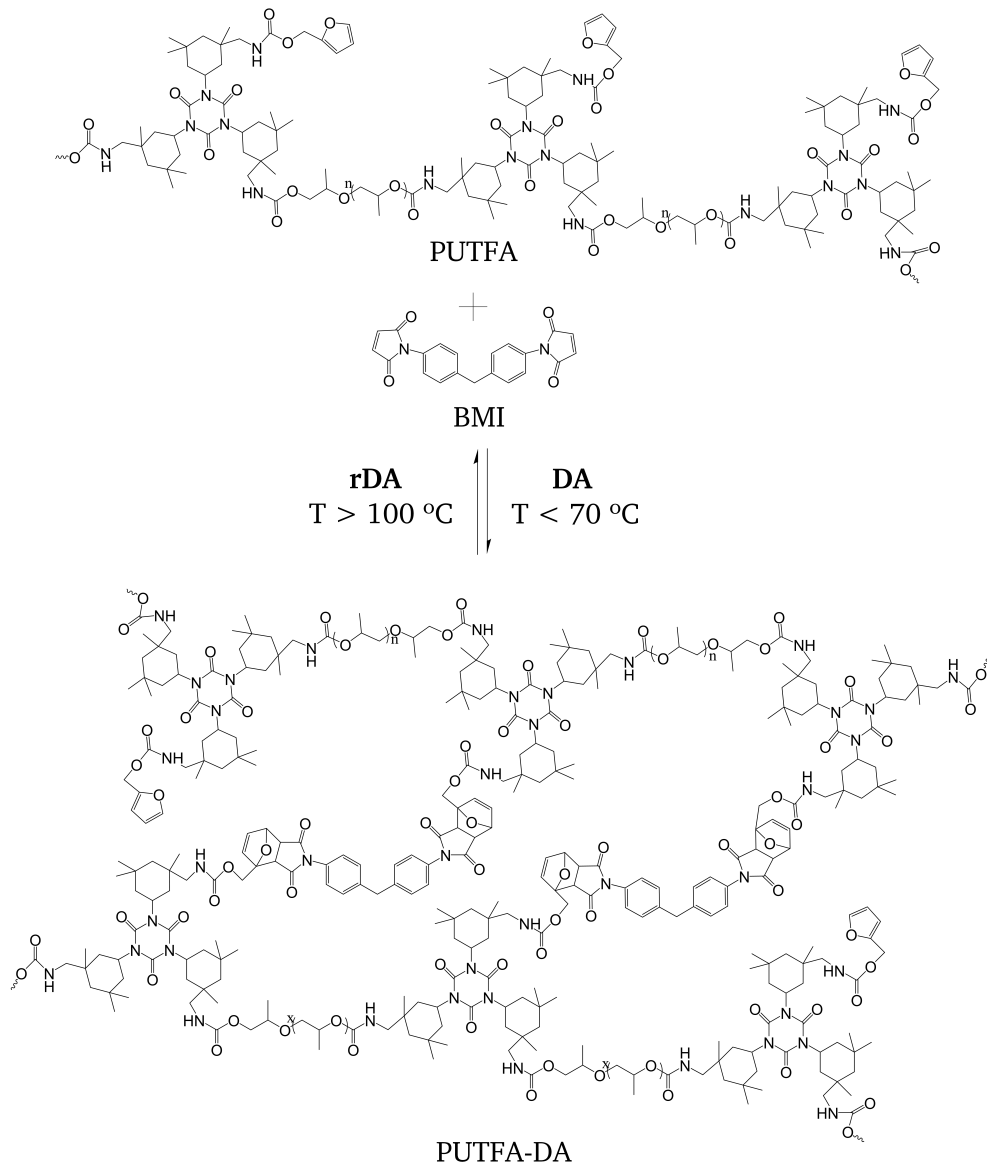
eta maleimida konposatuak eratu. Prozesu honi retro Diels-Alder (rDA) erreakzioa deitzen zaio.



3.1. Irudia PUFAM-DA sistemaren sintesia eta honen temperaturarekiko erantzun itzulgarria.

Erreakzio honen termo itzulgarritasunak dituen abantailak ikusirik 2. kapituluaz azaldu bezala furano eta maleimida taldeak dituzten poliuretano sistema ezberdinak sintetizatu dira. Kapitulu honetan furano taldeak dituzten bi poliuretano sistemak aztertuko dira, PUFAM eta PUTFA sistemak alegia. Sistema hauek euren artean duten ezberdintasun garrantzitsuena furano taldearen kokapena da.

*Temperaturarekiko erantzuna duten poliuretanoen sintesia,
furano taldea duten poliuretanoetatik abiatuta*



3.2. Irudia PUTFA-DA sistemaren sintesia eta honen temperaturarekiko erantzun itzulgarria.

PUFAM sistemaren kasuan, furano taldeak polimero kate muturretan kokatuta daude (3.1. Irudia). Poliuretano sistema honek estimulu-erantzun material

bezala jokatu ahal izateko lehenik maleimida duen konposatu batekin erre-akzionarazi behar da. Horretarako, komertzialki eskuragarri dagoen bismaleimida bat aukeratu da, 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen) bismaleimida (BMI), hain zuzen. Diels-Alder erreakzioa eman ondoren, materialak tenperaturaren eraginez bere pisu molekularra handitu edo txikituko du, 3.1. Irudian ikus daitekeen gisan.

Furano taldeak katean zehar zintzilik kokatuak dituzten poliuretano sistematik ere (PUTFA) bismaleimida berarekin erreakzionarazten dira (3.2. Irudia), estimulu-erantzun materiala sortzeko (PUTFA-DA). Nahiz eta bi sistemetan gertatzen diren erreakzioak berdinak diren, furano taldeen kokapenak materialak edukiko duen tenperaturarekiko erantzuna finkatuko du. Kasu honetan, tenperaturaren erantzun gisa materiala saretu edo lineal bihurtuko da.

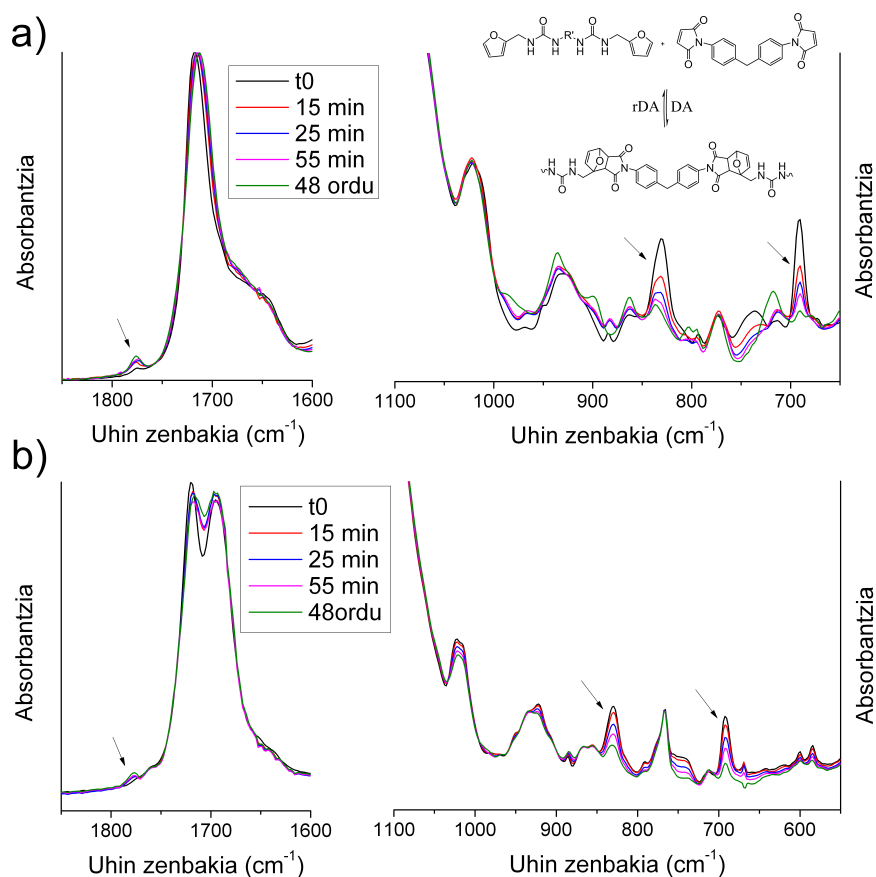
3.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazio kimikoa

Temperaturaren eraginez furano eta maleimida taldeek prozesu kimiko bat jasaten dute, berain egitura molekularra aldatuz. Ondorioz, teknika espektroskopiko ezberdinez erreakzioaren garapena jarraitu daiteke. Gainera, nahiz eta erabilitako teknikek sentsibilitate ezberdina izan gertatzen diren prozesu kimikoekiko, berain konbinaketak informazio gehigarria ematen du eta lortutako emaitzak berresten ahalbidetzen du.

3.3.1. Infragorri espektroskopia

Infragorria espektroskopia baliagarria da erreakzioak jarraitu ahal izateko, beti ere jarraituko den erreakzioak infragorri espektroan aldaketak sortzen baditu. Diels-Alder erreakzioak hainbat aldaketa emango ditu funtzio taldeen bibrazio frekuentzietan, beraz infragorri espektroskopia baliagarria da erre-

akzioa jarraitzeko [4–6]. Gainera, infragorri ekipoak duen berogailu osagarria erabiliz espektroak temperatura desberdinetara egin daitezke. Honek Diels-Alder erreakzioa eta retro Diels-Alder erreakzioa infragorriko ekipoan bertan egitea baimentzen du. Honela, osagarri honen bidez erreakzio hauen jarraipena “in-situ” egin daiteke.



3.3. Irudia PUFAM10 eta PUTFA6 laginen espektro infragorriak denbora ezberdinetan (60 °C-tan).

Diels-Alder erreakzioaren jarraipena burutzeko, beraz, PUFAM eta PUTFA polimeroei BMiA gehitu zaie 1:1 estekiometria erabiliz, disolbatzaile gisa azetona erabili da. Espektro infragorria lortzeko helburuarekin, disoluzioa potasio bromurozko (KBr) pastillaren gainazalean isuri da bertan film mehe

bat osatzeko. Azetona lurruntzen denean, pastilla berogailuan sartu eta denboran zehar espektroak egin dira, 60 °C-tan. 3.3. Irudian PUFAM eta PUTFA laginen adibide banen espektroak ikus daitezke erreazio denbora ezberdinetan. Aldatzen diren banden uhin zenbaki tartea irudikatua dago bakarrik.

Bi sistemetan, erreazioa aurrera doan heinean bismaleimidaren planoz kanpoko =C-H deformazioaren seinaleak txikitu egiten dira, hau da, 830 cm⁻¹ eta 690 cm⁻¹-ko banden intentsitatea txikitu egiten da. Honek Diels-Alder erreazioaren gertaera adierazten du, erreazio honetan maleimidaren lotura bikoitza galtzen baita. Bestetik, 1770 cm⁻¹ean banda txiki bat agertzen da, banda hau DA aduktoaren seinale bereizgarria da eta imidaren karboniloari dagokio [7-9]. DA aduktoa eratzen denean, maleimida imidan bihurtzen denez, bere karboniloak konjokazioa galtzen du. Horrela, C=O tentsioa uhin zenbaki handiagoetan agertzen da.

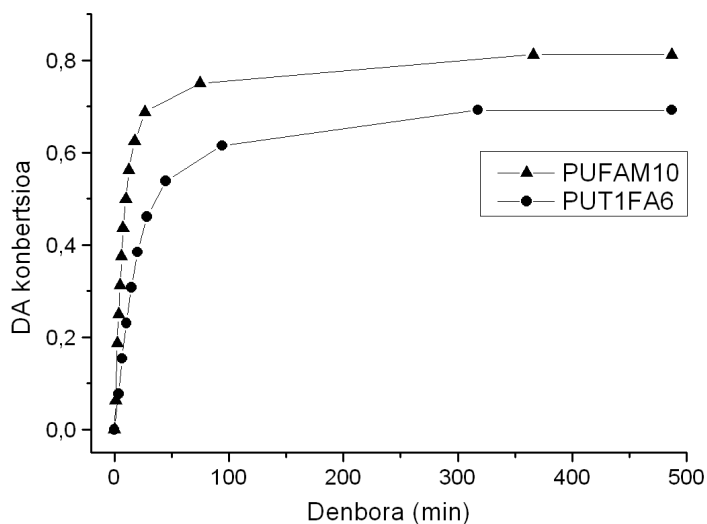
Espektroskopia infragorria baliagarria da aldaketa hauek kuantifikatzeko eta erreazioaren konbertsioa kalkulatzeko Beer-Lambert legearen arabera bandaren absortzioa kontzentrazioarekiko proportzionala baita. Beraz, maleimidaren kontzentrazioa planoz kanpoko deformazio banden jaitsierarekin zuzenki proportzionala izango da. Hortaz, erreazioaren konbertsioa, 830 cm⁻¹ bandaren jaitsiera jarraituz, (1) ekuazioaren bitartez kalkulatu daiteke.

$$\text{Konbertsioa} = 1 - \frac{A_t}{A_{t_0}} \quad (1)$$

Non A_{t0} eta A_t, t=0 eta t denboran, 830 cm⁻¹ bandaren azalerak diren. Laginaren lodiera kontuan edukitzeko asmoz, bandaren azalera talde alifatikoen bibrazio tentsioarekiko (2980-2800 cm⁻¹) normalizatu da.

3.4. Irudian PUFAM eta PUTFA bi sistemen Diels-Alder erreazioan lortutako konbertsioak ikus daitezke. Bi sistemetan gutxi gorabehera denbora berdina behar da lortzen duten konbertsio maximora iristeko. PUFAM10 sistemaren

kasuan Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa % 80ra iristen da, aldiz, PUT1FA6aren kasuan konbertsioa % 70 ingurura iristen da. Gogora dezagun PUT1FA6 sisteman Diels-Alder erreakzioak polimeroaren saretzea dakarrela, PUFAM10 sisteman kate luzatzea dakarren bitartean. Honen ondorioz, PUT1FA6 sisteman, saretzeak kateen mugikortasun galera bat eragiten duela pentsa dezakegu, zeinek Diels-Alder erreakzio maila handiagoetara iristea ekiditen duen. Fenomeno honen azterketa sakonagoa hurrengo puntuetan emango dugu.



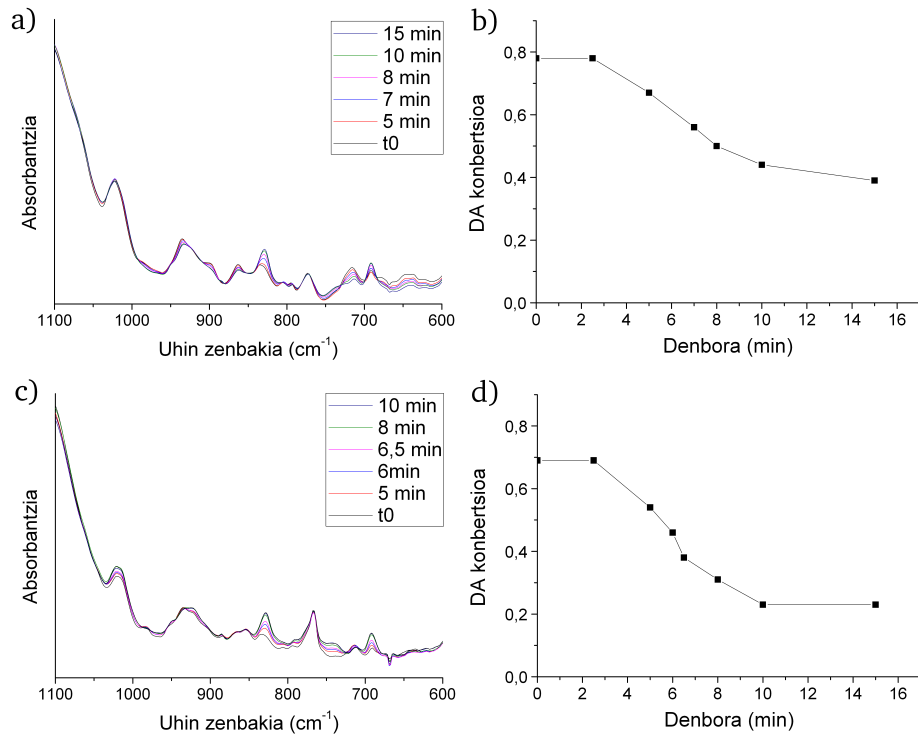
3.4. Irudia PUFAM10 eta PUT1FA6 lagainen Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa denboraren funtzioan, 60 °C-tan.

Aurretik aipatu bezala Diels-Alder erreakzioa itzulkorra da, beraz, era berean, retro Diels-Alder erreakzioa eta honen konbertsioa FTIR bidez jarraitu daitezke. Kasu honetan, lagina 120 °C-tara berotzen da eta espektro infragorriak tenperatura horretan egiten dira. 3.5. Irudian bi sistemetan (PUFAM10-DA eta PUT1FA6-DA) lortutako espektroak azaltzen dira. Ikus daitekeen bezala, denbora aurrera doan heinean, 830 cm^{-1} eta 690 cm^{-1} -etan dauden ban-

den intentsitatea handitzen da. Lehen azaldu den bezala, banda hauek maleimidaren lotura bikoitzaren planoz kanpoko deformazioari dagozkio. DA aduktoak ez ditu absortzio banda hauek aurkezten, baina lagina 120 °C-tan jartzen denean retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen denez, maleimidak bere lotura bikoitza berreskuratzen du. Ondorioz, bi banda hauen absortzioa handitzen da. Banda hauen handitzeak retro Diels-Alder erreakzioaren hedapena kalkulatzea baimentzen du, retro Diels-Alder erreakzioaren ondorioz Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa txikitzen baita. Beraz, Diels-Alder konbertsio baxuak retro Diels-Alder erreakzioaren hedapen altu bati dagokio. Kalkulua 830 cm^{-1} banda erabiliz egin da.

3.5. Irudian PUFAM10-DA (b) eta PUT1FA6-DA (d) laginen retro Diels-Alder erreakzioaren une ezberdinetan kalkulaturiko Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa ikus daiteke. Erreakzioan zehar Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa txikitzen da. Gainera, ikus daiteke retro Diels-Alder erreakzioa, Diels-Alder erreakzioa baino azkarrago gertatzen dela, 15 minututan Diels-Alder konbertsio konstante batera iristen baita. Hala ere, aipatu behar da retro Diels-Alder erreakzioan Diels-Alderraren konbertsioa ez dela zerora iristen. Honek retro Diels-Alder erreakzioa ez dela totala adierazten digu, hau da, Diels-Alder-arekin osatutako adukto guztia ez dela berriro furano eta maleimida konposatuetara itzultzen.

Erabilitako bi sistemak konparatzen baditugu, sistema saretuan (PUT1FA6-DA) Diels-Alder konbertsio baxuagoak lortzen dira. Hala ere, retro Diels-Alder erreakzioaren hedapena antzekoa da bi kasuetan.

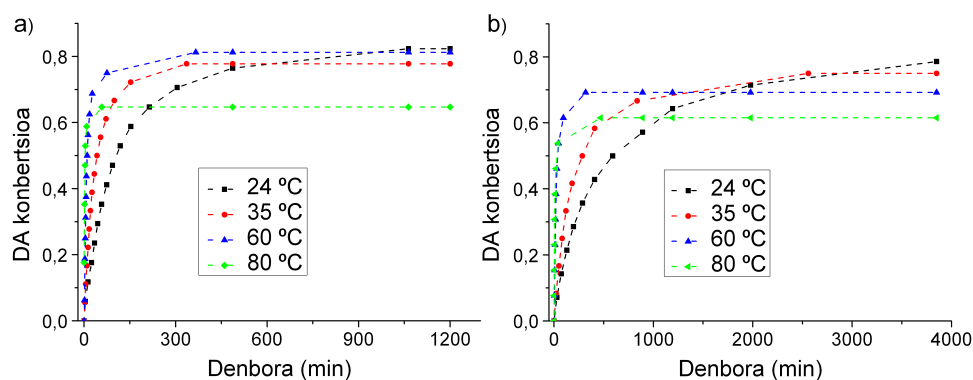


3.5. Irudia PUFAM10-DA (a, b) eta PUT1FA6-DA (c, d) laginaren espektro infragorriak eta hauen DA erreakzioaren konbertsioa denbora ezberdinetan 120 °C-tara.

3.3.1.1. Erreakzioaren zinetika

Aurreko atalean ikusi dugunaren arabera, 60 °C-tan Diels-Alder erreakzioa ematen da. Tenperaturak erreakzio honetan duen eragina aztertzeko asmoz eta erreakzioa emateko baldintza egokienak aukeratzeko, atal honetan Diels–Alder erreakzioa tenperatura ezberdinetan burutu da. Esperimentuak infragorrian egin dira berogailua erabiliz eta lortutako espektroetatik erreakzio-zinetikak tenperatura ezberdinetan lortu dira. Erreakzioaren jarraipena, aurreko atalean egin den moduan, maleimidaren planoz kanpoko bandaren jaitsiera aztertuz burutu da.

3.6. Irudian PUFAM10 eta PUT1FA6 sistemen Diels-Alder erreakzioaren konbertsioak ikus daitezke denboran zehar, hainbat tenperatura ezberdinetan. Ikus daiteke tenperatura handitzean erreakzioaren konbertsio maximoa azkarrago lortzen dela. Honek tenperaturak erreakzio-abiadura handitzen duela adierazten du. Erreakzioaren konbertsioari dagokionez, ikus daiteke lehenengo minutuetan konbertsioak handitze azkar bat duela eta ondoren mantso egiten dela konbertsio maximora iritsi arte. Konbertsio balioari dagokionez, nahiz eta denbora motzeta 60 °C eta 80 °C tenperaturetan laginak konbertsio bera izan, 80 °C-tara dagoen laginak bukaeran lortzen duen konbertsio maximoa baxuagoa da. Portaera honen arrazoa Diels–Alder/retro Diels-Alder erreakzioaren orekan aurki dezakegu. Tenperatura handitzean retro Diels-Alder erreakzioa ere nagusitzen hasten da. Honen ondorioz, 80 °C-tan Diels-Alder erreakzioa azkarra da baina ez dira konbertsio altuak lortzen, retro Diels-Alderrarekin lehia dela eta. Portaera hau literaturan deskribatua dago [10]. Joera bera ikusi da PUFAM eta PUTFA beste sistema guztietan. Beraz, 80 °C ez da tenperatura egokia Diels-Alder erreakzioa burutzeko, ez baitira konbertsio altuak lortzen.



3.6. Irudia PUFAM10 (a) eta PUT1FA6 (b) laginen infragorritz kalkulaturako DA erreakzioaren konbertsioa denborarekiko tenperatura ezberdinetan.

Orain arte aurkeztutako datu guztiak sistema bakoitzaren estimulu-erantzun konposatuaren kantitate finko batenak dira, temperaturaren eragina aztertuz. Hala ere, estimulu-erantzun konposatuaren kontzentrazioak ere eragina eduki dezake erreakzioaren zinetikan. Hau aztertzeko asmoz erreakzio zinetikaren analisi kuantitatibo bat egin da. Horretarako ziklo-adizio erreakzioaren zinetika n ordena duen modelora doitu da [11–13]. Modelo honen arabera, erreakzio-abiadura erreakzionatu gabeko estimulu-erantzun konposatuarekiko proportzionala da (2. Ekuazioa)

$$\frac{dp}{dt} = k(1 - p)^n \quad (2)$$

Non n parametroa erreakzio mailarekin erlazionatua dago, p erreakzioaren konbertsioa den eta k erreakzio abiadura konstantea den. n balioaren arabera, konbertsio eta temperatura datuak, lehenengo, bigarren eta hirugarren mailako zinetiketara doitu dira. Bai furano taldeaz amaitutako poliuretanoen kasuan, PUFAM, eta baita furano taldeak katean zehar zintzilik dituen poliuretanoen kasuan, PUTFA, Diels-Alder erreakzioak bigarren mailako zinetika jarraitzen duela ikusi da, lorturiko datuak ondorengo ekuaziora egoki doitzen baitira. (3. Ekuazioa)

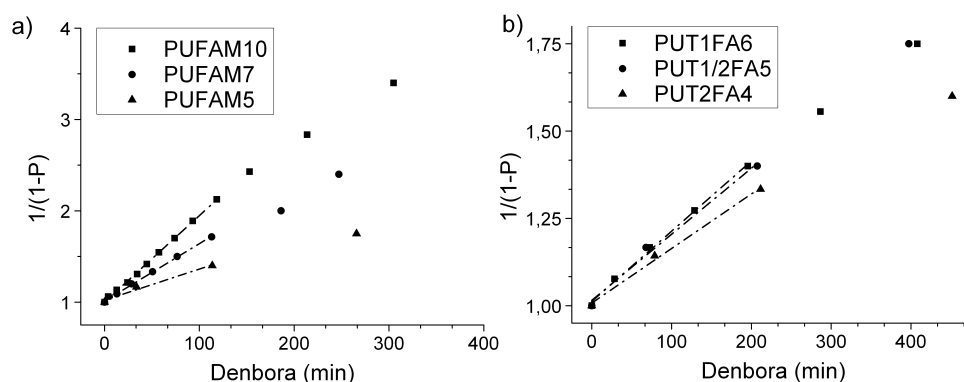
$$\frac{1}{(1 - p)} = kt + C \quad (3)$$

3.7. Irudian $1/(1-p)$ denborarekiko irudikatua dago, PUFAM eta PUTFA sistementzat. Ikus daiteke PUFAM sistemen kasuan lehenengo 100 minutuetan doiketa lagin guztientzat lineala dela, eta PUTFAren kasuan lehenengo 200 minutuetan.

Diels-Alder erreakzioaren datuen doiketa honek maleimida eta furanoaren artean prozesu bimolekularra ematen dela adierazten du, zein bat datorren literaturarekin [4,5,10,14,15]. Bigarren mailako prozesu honetan ziklo-

3. Kapitulua

adizio erreakzioa emateko, bi konposatuen hurbilketa eta interakzioa eman behar da [16].



3.7. Irudia Bigarren mailako zinetika ereduaren doikuntza PUFAM (a) eta PUTFA (b) laginentzat 24 °C-tan.

Bigarren mailako zinetikaren arabera, erreakzio konstanteak kalkulatu dira doiketa kurben maldetatik. 3.1. Taula eta 3.2. Taulan tenperatura ezberdinetan kalkulaturako erreakzio konstanteak daude aztertutako lagin guztientzat.

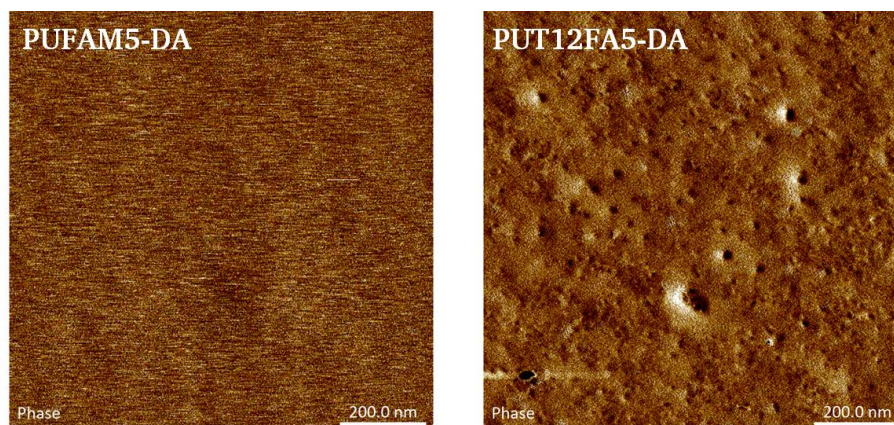
3.1. Taula PUFAM laginen konstante zinetikoak tenperatura ezberdinetan.

Lagina	T (°C)	24	35	60	80
PUFAM10		0,93±0,02	2,25±0,00	10,89±1,51	22,61±0,82
PUFAM7	k (10 ⁻² min ⁻¹)	0,66±0,04	1,30±0,26	6,45±0,25	12,26±0,40
PUFAM5		0,24±0,04	0,98±0,62	2,79±0,49	9,57±1,56

3.2. Taula PUTFA laginen konstante zinetikoak tenperatura ezberdinetan.

Lagina	T (°C)	24	35	60	80
PUT1FA6		0,19±0,03	0,39±0,01	3,04±0,08	7,58±0,67
PUT12FA5	k (10 ⁻² min ⁻¹)	0,18±0,02	0,42±0,02	2,13±0,11	7,43±1,07
PUT2FA4		0,13±0,00	0,33±0,04	2,15±0,11	7,77±0,01

Bi kasuetan nabarmen ikus daiteke erreakzioaren temperatura handitzean konstante zinetikoak handitzen direla. Gainera, furano kantitate finko baten-tzat eta temperatura finko batentzat, saretzen den sistemetan (PUTFA) sistema linealetan (PUFAM) baino konstante txikiagoak lortzen dira. Hau, saretzen den sistemak dituen eragozpen esterikoengatik izan daiteke. Furano kantitateari dagokionez, PUFAM sistemaren kasuan, furano kantitatea handitzean konstante zinetikoak handitzen dira, erreakzioa emango duten konposatuen kantitatea handitzean, hauek aurkitzeko probabilitatea handitzen baita. Saretu daitekeen sisteman (PUTFA), aldiz, formulazio batetik bestera ez da aldaketa handirik ikusten. Portaera honen arrazoia poliuretano sistemaren fase banaketarekin erlazionaturik egon daiteke. Lehenengo kapitulu-an aipatu den bezala, poliuretanoak blokezko kopolimeroak dira eta segmentu zurrun eta malguetan banatzen dira. Hauek bateragarriak ez direnez poliuretanoek fase banaketa aurkezten dute. Materialaren fase banaketa aztertzeko, indar atomikozko mikroskopia (AFM) erabili da.



3.8. Irudia *PUFAM5-DA eta PUT12FA5-DA laginen AFMko fase irudiak.*

3.8. Irudian lortutako bi faseko irudi azaltzen dira. AFMko fase irudiek gogortasun desberdineko faseak bereizten ditu, zona argiak gogorrenak izanik. Hauek, gure kasuan, segmentu zurrunei dagozkie. Aipatu behar da, furano

taldeak segmentu zurrunean aurkitzen direla, erabilitako sintesi bidea dela eta, isoianato taldeari lotuta aurkitzen baitira. Ikus daitekeen moduan, saretua dagoen sisteman (PUT12FA5) zona argiek domeinu handiagoak osatzen dituzte. Honek lagin honetan segmentu zurrinak elkartuagoak daudela adierazten du. Beraz, esan daiteke PUT12FA5 sistemak fase banaketa handiagoa aurkezten duela. Lortutako sistema guztien morfologia aztertzen badugu, kasu guztietan saretu daitezkeen sistemek sistema linealek baino fase banaketa handiagoa azaltzen dutela ikusi da.

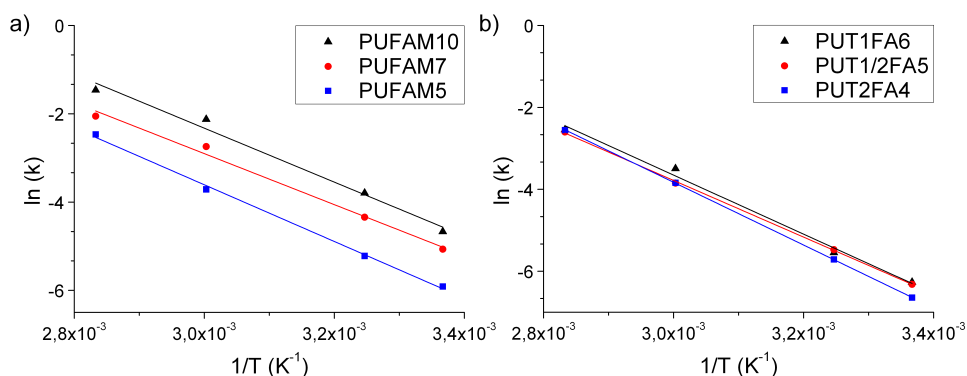
Fase banaketa handiago honek, bi sistemen abiadura konstanteak kontzentrazioarekin duten portaera azal dezake. Sistema linealean abiadura konstantea kontzentrazioarekin handitzen da, talde funtzionalen topaketa errazten delako. Sistema saretuan, ordea, Diels-Alder funtzio-taldeak domeinu zurrunetan kokatuak daude. Hau dela eta, talde funtzionalen kontzentrazioa domeinu zurrunetan konstante mantentzen da eta honen ondorioz konstantearen balorea ez da kontzentrazioarekin aldatzen. Literaturan ere antzeko portaera duten sistemak aurkitzen dira, kumarina estimulu-erantzun funtzio-taldeak dituzten poliuretanoetan [17].

Era berean, tenperatura desberdinetan kalkulaturako konstante zinetikoen bitartez Diels-Alder erreakzioaren aktibazio energia kalkulatu daiteke, Arrhenius ekuazioa erabiliz (4. Ekuazioa). Non k konstante zinetikoa, A maiztasun faktorea, E_a aktibazio energia, R gasen konstante unibertsala eta T tenperatura diren.

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

5. Ekuazioaren irudikapena egin da lagin guztientzat (3.9. Irudia) eta malde-tatik aktibazio energiak lortu dira, 3.3. Taulan ikus daitezke hauen balioak, zeintzuk nahiko gertu dauden literaturan ematen diren datuekin [10].



3.9. Irudia Konstante zinetikoen Arrheniusen irudikapena.

3.3. Taula PUFAM eta PUTFAM laginentzat kalkulaturako aktibazio energiaren balioak.

PUFAM		PUTFA	
Lagina	Ea (KJ·mol ⁻¹)	Lagina	Ea (KJ·mol ⁻¹)
PU10FAM	50,2±3,4	PUT1FA6	59,9±3,4
PU7FAM	47,4±3,4	PUT1/2FA5	57,5±0,8
PU5FAM	53,4±6,7	PUT2FA4	63,7±0,2

Jakina den bezala, aktibazio energiaren kontzeptua, sistema erreakzionatzailer jakin baten energia karakteristiko eta konstante moduan, kolisio edo konplexu aktibatuen teoria tradizioaletik datorren sinplifikazio bat da. Modelo horietan egitura kimiko nahiko sinplea duten eta etapa bakarrean gertatzen diren, gasen arteko oinarrizko erreakzioak kontsideratzen dira, hau da, erreakzio mekanismo konplexurik gabekoak. Lan honetan aztertzen diren erreakzioak oinarrizko erreakzioetatik nahiko urrun daude, hauek solido egoeran

emateaz gain, talde erreakzionatzaileak erreakzioa aurrera doan heinean tamaina handituz doazen molekuletan aurkitzen baitira.

Hala ere, nahiz eta gure sistemek gasen arteko erreakzioak baino konplexutasun handiagoa duten, aktibazio energia fenomenologikoa erreaktiboen izaeraren menpekora dela bakarrik esan dezakegu, sistema bakoitzean aktibazio energia ez baita furano/maleimida kontzentrazioarekin aldatzen.

Bi sistemak konparatzen baditugu, datuek saretzen den sistemaren kasuan Diels-Alder erreakzioaren aktibazio energia altuagoa dela adierazten dute. Honek, lehenengo hurbilketa batean, saretu daitekeen sisteman (PUTFA) Diels-Alder erreakzioa oztopatuagoa dagoela adierazten digu, eragozpen esterikoak direla medio. Honen ondorioz, sistema honetan erreakzioa gertatzeko behar den energia altuagoa da, aktibazio energia altuagoa izanik.

Hala ere, eztabaida hau konplexuagoa izan daiteke, berriki ikusi den moduan [18]. Saretze erreakzio batek, polimerizazioan ematen den ohiko kateen hazkuntza eta sare polimerikoaren eraketa konbinatzen ditu. Saretze erreakzioaren mekanismoa eta zinetikak 70. hamarkadatik aztertutak izan dira, material termoeogonkorrek merkatuan duten garrantziagatik. Hasierako etapetan, prozesua zinetikoa da, erreakzio ohikoetan gertatzen den moduan. Saretzea aurrera doan heinean, mugimendu molekularra geroz eta eragotziago dago eta prozesua molekulen difusio mekanismoak arautzen du. Bi prozesuak aztertutak izan dira epoxi erretxinen saretzean [19,20].

Prozesu batetik besterako trantsizioa aktibazio energiaren tenperaturarekiko pixkanakako aldaketa batean ikus daiteke, edo beste era batetara esanda, Arrheniusen irudikapen klasikoaren zuzenaren malda konstantea ez izatea. Hau gure irudikapenetan antzeman daiteke, nahiz eta lanerako erabili behar izan ditugun tenperatura tarte muga txikiak ondorio garbirik ateratzea ez duen baimentzen.

Ondorioz, bi sistemetan lortutako Diels-Alder erreakzioaren aktibazio energiaren balioak soilik parametro fenomenologiko moduan ikus daitezke, non hauek aztertutako prozesuen abiadura konstanteen temperaturarekiko menpekotasuna adierazten duten.

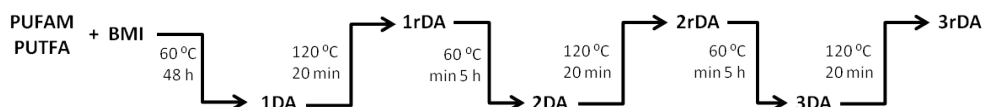
3.3.1.2. Erreakzioaren termo-itzulgarritasuna

Aurreko ataletan agerian geratu da espektroskopia infragorria erabiliz Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioak azter daitezkeela. Teknikak ere erreakzioaren termo-itzulgarritasunaren efizientzia aztertzeko aukera ematen du. Horretarako nahikoa da laginari berotze zikloak aplikatzea eta berotze bakoitzaren ondoren erreakzioaren konbertsioa kalkulatzeko, espektro infragorriaren bidez.

Ziklo desberdinetan erabiliko diren temperatura eta denbora-tarteak erabakitzeke aurreko ataletan lortutako emaitzak kontuan izan dira. Honela, 60 °C aukeratu da Diels-Alder erreakzioa burutzeko temperatura egokiena bezala. Temperatura honetan, erreakzio abiadura azkarra da, eta ez dago retro Diels-Alder erreakzioarekin lehia handirik, 80 °C-tara gertatzen den bezala. Era berean, 120°C aukeratu da Retro Diels-Alder erreakzioa garatzeko temperatura egokiena bezala.

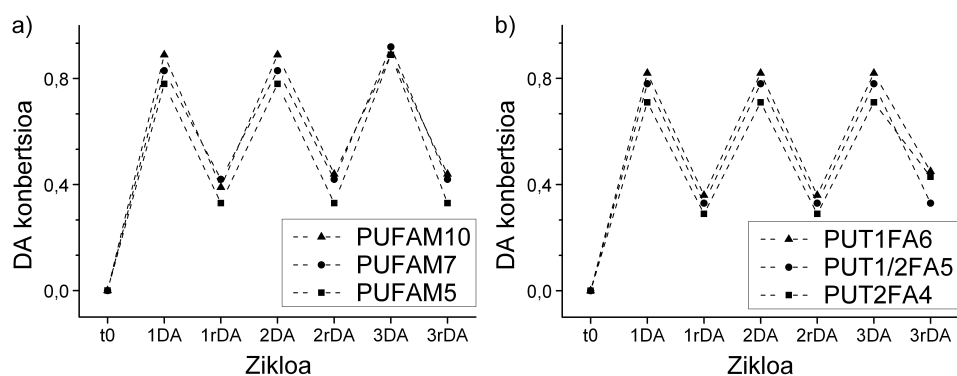
3.1. Eskeman ikus daiteke aplikatutako berotze zikloak. Lehen zikloan 48 orduz 60 °C-tan berotzen da materiala Diels-Alder erreakzioa gertatzeko. Ondorengo Diels-Alder zikloetan minimo 5 ordu utzi dira, lorturiko datuen arabera denbora hau nahikoa baita Diels-Alder erreakzioaren konbertsio maximora berriro heltzeko. Retro Diels-Alder erreakzioari dagokionez, 20 minutuko denbora erabili da aurreko ataleko 3.5. Irudian ikusi den moduan denbora hau nahikoa baita retro Diels-Alder erreakzioa gertatzeko. Berotze ziklo hauek lagin ezberdinetan burutu dira Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa infragorri ziklo bakoitzean ondoren kalkulatzeko.

3. Kapitulu



3.1. Eskema Aplikaturiko berotze zikloak sistemen termo-itzulkortasuna aztertze.

3.10. Irudian ziklo ezberdinak aplikatu ondoren laginak lortzen duten Diels-Alder konbertsioa ikus daiteke. Lehen puntua, t_0 puntua, laginari bismaleimida gehitu zaioneko da, $t=0$ momentuan. Lagina FTIReko berogailu osagarrian sartu da $60\text{ }^\circ\text{C}$ -tara eta bi egunetara infragorri espektroa egin zaio, horrela 1DA puntuko konbertsioa lortzen da. 1rDA puntuko konbertsioa berogailua $120\text{ }^\circ\text{C}$ -tan jarri eta lagina 20 minutuz berotu ondoren egiten den espektroarekin kalkulaturako konbertsioa da. Prozedura hau behin eta berriz errepikatzen da, berogailuaren tenperatura aldatuz eta berotze prozesu bakoitzaren ondoren infragorri espektroa eginez.



3.10. Irudia PUFAM eta PUTFA sistemen DA konbertsioaren balioa aplikaturiko ziklo ezberdinetan.

3.10. Irudian ikus daitekeen bezala Diels-Alder erreakzioan konbertsio altuak lortzen dira, baina retro Diels-Alder erreakzioa ez da totala, Diels-Alder konbertsioa zerora ez baita iristen. Hau, aurreko atalean lorturiko datuekin bat

dator. Bestalde, lagin bakoitzean, bai Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa bai retro Diels-Alder erreakzioa eman ondoren laginak duen Diels-Alder konbertsioa, ziklo desberdinetan ia konstante mantentzen da. Honek egindako ziklo ezberdinetan ez dela erreakzioaren efizientziarik galtzen adierazten du.

Sistema desberdinen jokaerari dagokionez, ikus daiteke saretu daitekeen sisteman (PUTFA) Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa baxuagoa dela. Efektu hau, aipatu den bezala, eragozpen esterikoei atxiki diezaiokegu.

Bukatzeko, estimulu-erantzun konposatuen kontzentrazioari dagokionez ez da portaera argirik ikusten erreakzioaren termo-itzulgarritasunean. Esan dezakegu lagin guztiek antzeko portaera azaltzen dutela.

Guzti honek, Diels-Alder erreakzioaren termo-itzulgarritasuna ziklo desberdinetan egokia dela frogatzen du, esan bezala ez baitu efizientziarik galtzen. Propietate hau oso interesgarria izan daiteke aplikazio desberdinetan, estimulu-erantzun jokamoldea behin eta berriz errepikatzen baita.

3.3.2. ¹H-EMN espektroskopia

Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioak ¹H-EMN disoluzio bidez, beste espektroskopia teknikekin konparatuz hainbat zailtasun agertzen ditu. Alde batetik, teknikaren erabilera disolbatzen diren laginetara mugatua dago. Beraz, teknika honen bitartez PUFAM sistema bakarrik aztertu da, Diels-Alder erreakzioko etapa guztian zehar egitura lineala mantentzen denez, lagina disolbatzeko arazorik ez dagoelako. PUTFA sistemaren kasuan, aldiz, Diels-Alder erreakzioa aurrera doan heinean lagina saretzen doa, honek teknika honen bitartez lagina analizatu ezina sortzen du.

Bestetik, Diels-Alder erreakzioa solido egoeran ematea nahi dugunez, ezin dugu teknika hau erabili erreakzioaren eboluzioa “in-situ” egiteko, espektroskopia infragorria erabiliz egin dugun bezala.

Beraz, Diels-Alder erreakzioa teknika honen bitartez jarraitu ahal izateko polimeroa eta bismaleimida azetonan nahasten dira eta disoluzioa tefloizko plaka baten gainean isurtzen da. Disolbatzailea lanpara baten azpian lurrundu ondoren plaka labean sartzen da 60 °C-tan. Bertatik denbora ezberdinetan alikuota ezberdinak hartu eta ¹H-EMN espektroa burutzen da.

3.11. Irudian denbora ezberdinetan egindako espektroak ikus daitezke. Bertan, erreakzio denbora handitzen den heinean furano eta maleimidaren protoien (a, b, c eta e) seinaleen intentsitateen txikitzea eta DA aduktoari dagoen seinaleen (a', b', c' eta e') agerpena ikus daiteke [8,21].

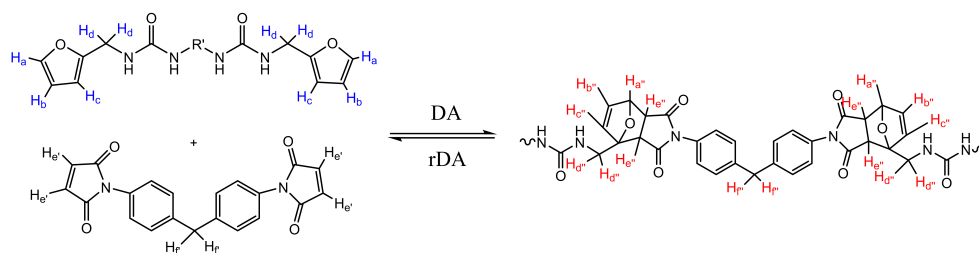
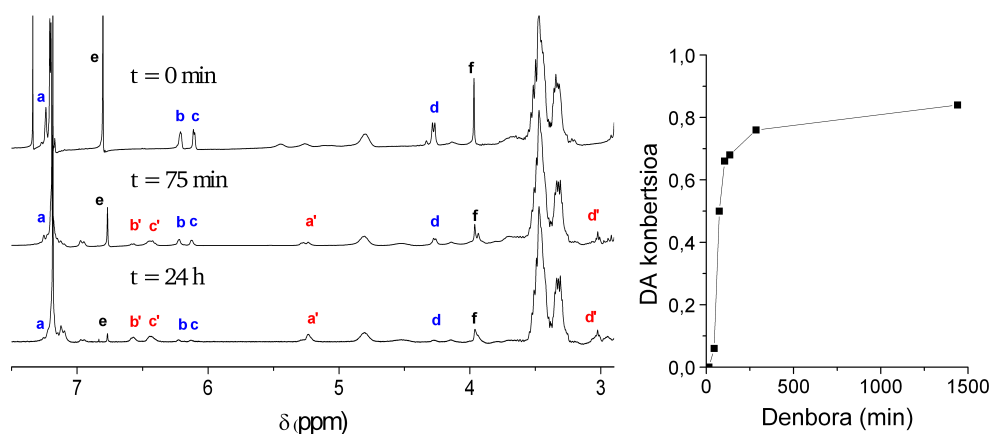
¹H-EMN espektroaren aldaketa hauek Diels-Alder erreakzioaren analisi kuantitatiboa egitea ahalbidetzen du. Honela, furano taldeko protoien seinaleen azaleretatik (b, c eta b', c') Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa kalkulatu daiteke[8], 6. ekuazioa erabiliz.

$$\text{Konbertsioa} = \frac{A_{b'+c'}}{A_{b'+c'} + A_{b+c}} \quad (6)$$

Non $A_{b'+c'}$, furano taldeko b' eta c' protoien seinaleen azaleren batura den, eta A_{b+c} furano taldeko b eta c protoien seinaleen azaleren batura den.

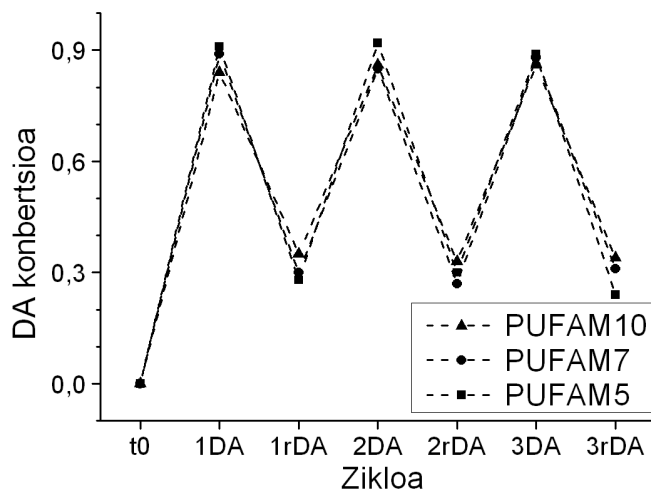
3.11. Irudian Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa irudikatzen da PUFAM10 laginarentzako. Ikusten denez, erreakzioan lortzen den konbertsioa % 80 inguruan kokatzen da. Aipatzekoa da antzeko emaitza lortu dela espektroskopia infragorria erabiliz (3.4. Irudia). Honek adierazten du bi teknikak baliagarriak direla Diels-Alder erreakzioa jarraitzeko.

Erreakzioaren termo-itzulgarritasuna ere teknika honen bitartez aztertu daiteke. Horretarako filmari aurreko atalean aipatutako ziklo termikoak egin zaizkio eta etapa bakoitzean laginaren ^1H -EMN espektroa egin da, Diels–Alder konbertsioa kalkulatu.



3.11. Irudia ^1H -EMN espektroak asigmatuta Diels-Alder erreakzioa une ezberdinetan (a) eta kalkulatu konbertsioak (b) PUFAM10 sistemarentzat, 60°C -tara.

3.12. Irudian lortutako datuak aurkezten dira. Ikus daitezkeen moduan lagin desberdinetan DA ziklo guztietan konbertsioa handitu egiten da retro DA zikloetan txikitzen den bitartean. Honek, Diels-Alder erreakzioa termo itzulkorra dela baieztatzen du. EMNz lortutako joerak infragorritz lortutako berberak dira. Honela, ez dago desberdintasun nabaririk sistema desberdinen artean eta erreakzioaren efizientzia ez da zikloekin txikitzen.



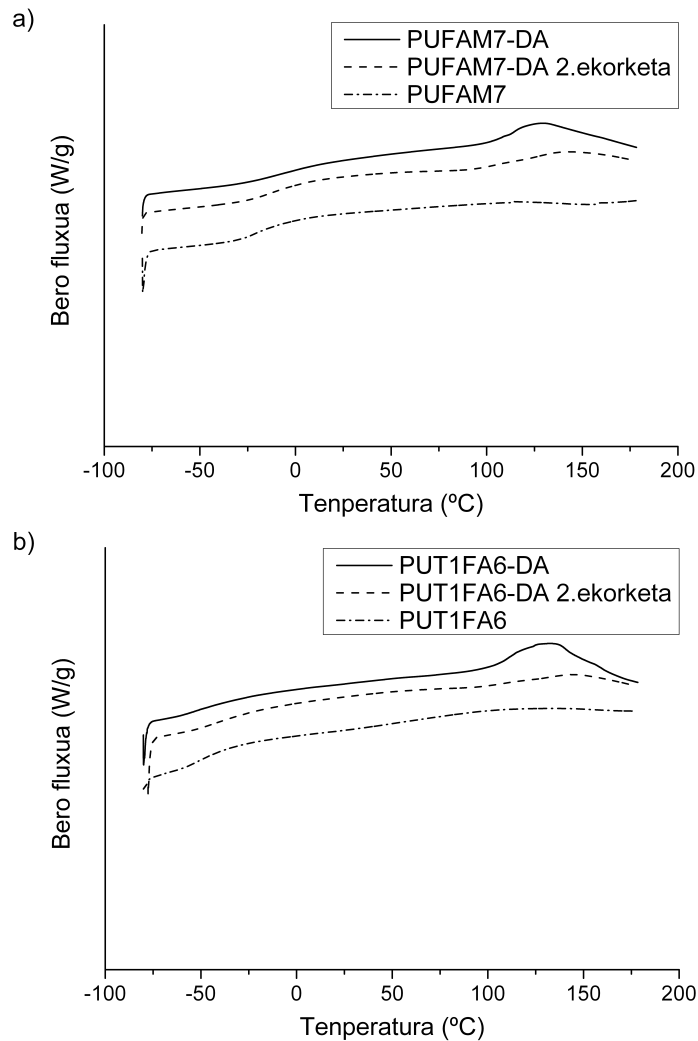
3.12. Irudia PUFAM laginen EMN bidez kalkulaturiko DA konbertsioen balioak aplikaturiko ziklo ezberdinetan.

EMNz egindako Diels-Alder erreakzioaren analisiak infragorritz egindakoa berrestea baimendu du. Aipatzekoa da, ordea, sistema hauek aztertzekeo garian infragorriak abantailak aurkezten dituela, izan ere, infragorritz disolbatzen ez diren laginak ere aztertu ahal izan dira eta erreakzioa “in situ” jarraitu daitekeenez zinetika aztertzekeo teknika egokiagoa dela ondorioztatu daiteke.

3.3.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa Ekorketa diferentzialeko kalorimetria erabiliz (DSC)

Nahiz eta normalean teknika hau materialen aldaketa fisikoak neurtzekeo erabiltzen den, erreakzio kimikoak gertatzen diren laginetan ere baliagarria da. Honela, erreakzioen ondorioz gertatzen den bero trukaketa teknika kalorimetrikoen bidez jarrai daitekeela ezaguna da. DA erreakzioa exotermikoa da, retro DA erreakzioa endotermikoa den bitartean eta prozesu hauek kalorimetriaz ezaugarritu daitezke [22]. Hala ere, Diels-Alder erreakzioa burutzeko behar den denbora luzeak teknika kalorimetrikoaren erabilera muga-

tzen du. Retro Diels-Alder erreakzioa aldiz azkarragoa da, aurreko ataletan ikusi dugun bezala eta beraz kalorimetria erabiliz jarrai daiteke.



3.13. Irudia PUFAM sistemaren termogramak (a) Diels-Alder aurretik (PU-FAM7) eta ondoren (PUFAM7-DA), eta PUT1FA6 luginaren termogramak (b) Diels-Alder aurretik (PUT1FA6) eta ondoren (PUT1FA6-DA).

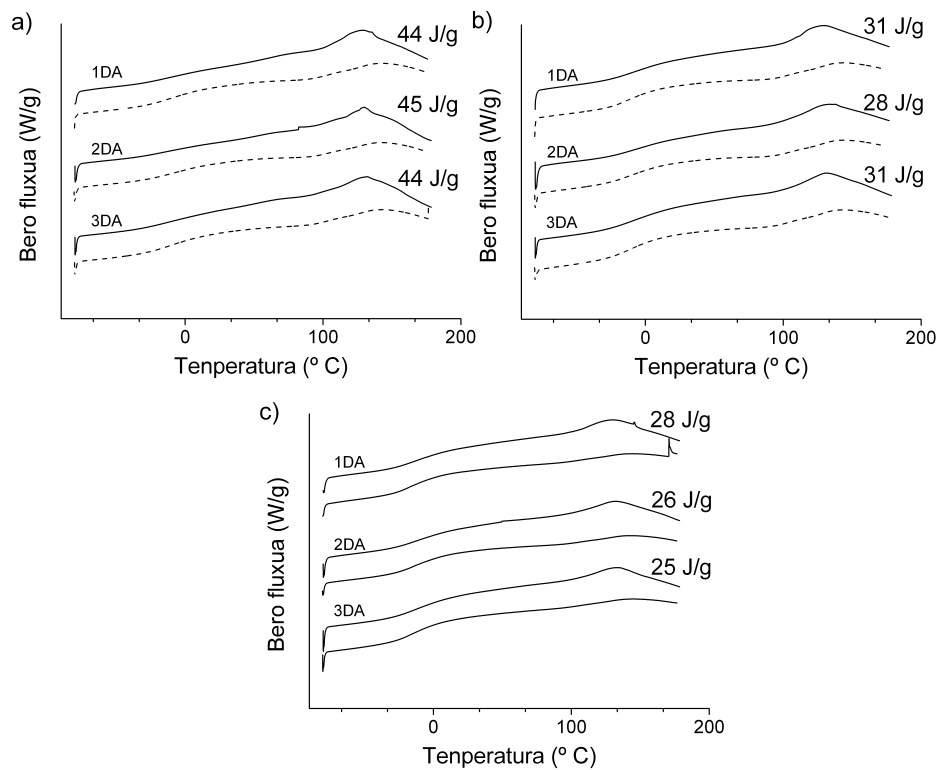
3.13. Irudian PUFAM7 (a) eta PUT1FA6 (b) luginen termogramak daude, Diels-Alder erreakzioaren aurretik eta ondoren. Ikus daitekeen moduan

PUT1FA6 laginak trantsizio bat azaltzen du $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan. Trantsizio hau poliuretanoaren segmentu malguaren beira trantsizioari (T_g) dagokio. PUFAM7 laginean aldiz trantsizio hau balore altuagoetan azaltzen da ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguru). Balio hauen ezberdintasuna bi sistemek aurkezten duten morfologiaren ondorio izan daiteke. Honela, AFMko irudietan ikusi den bezala (3.3.1.1. atala) saretu daitezkeen sistemek, sistema linealek baino fase bana-keta handiagoa aurkezten dute. Ondorioz, saretu daitezkeen sistemetan poliolen segmentu malguak beira trantsizio baxuagoa azalduko du, segmentu zurrunarekin elkarrekintza gutxi baitu. Portaera hau garbi ikusten da lortu-tako termogrametan. Honela saretu daitezkeen sistemaren T_g a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguru kokatzen da, poliolen puruak aurkezten duenetik hurbil (T_g poliola = $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sistema linealean, ordea, bi segmentuen nahasteak T_g aren igoera dakar, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ -taraino handituz.

Honez gain, DA aduktoa duten laginek (PUFAM-DA eta PUT1FA6-DA), DA aduktoa ez duten laginek (PUFAM eta PUT1FA6) ez bezala, lehen ekorketan $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan piko endotermiko bat aurkezten dute. Hau laginaren bigarren ekorketan desagertu egiten da, 3.13. Irudian ikus daitezkeen bezala. Literaturan azaltzen den gisan [9,23] piko endotermiko honen erantzulea retro Diels-Alder erreakzioa da. Lehen ekorketaren ostean, Diels-Alder aduktoa puskatzen da eta ondoren lagina azkar hozten denez, honek ez du denbora nahikorik Diels-Alder erreakzioa emateko eta ondorioz bigarren ekorketan ez da piko endotermikorik azaltzen.

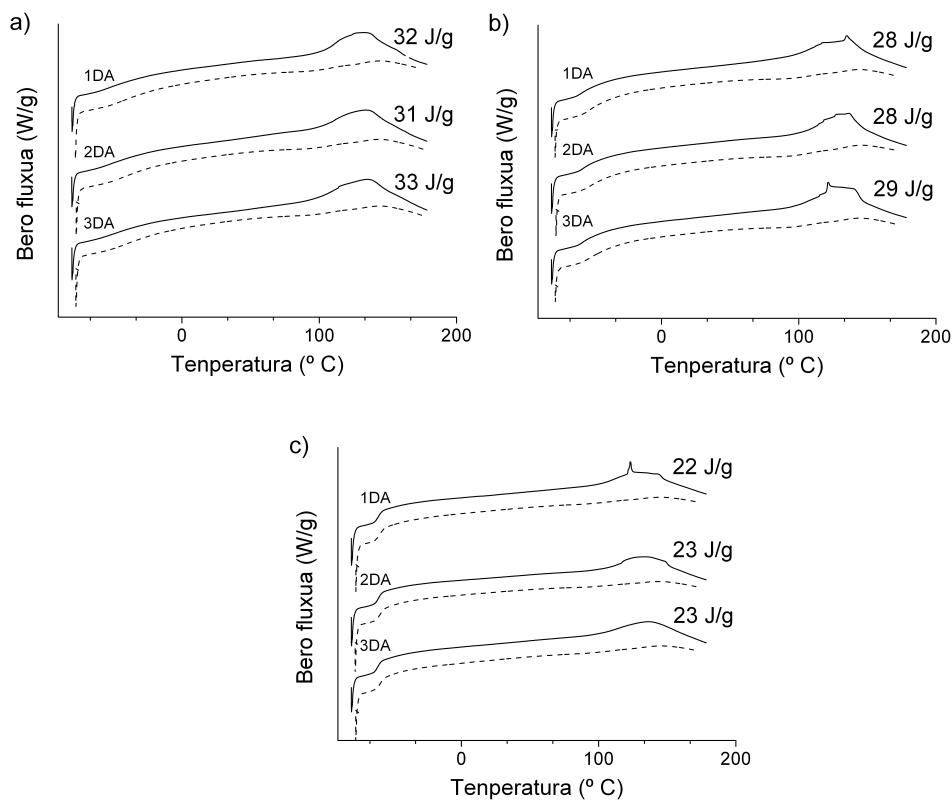
Sistemen termo-itzulgarritasuna ere DSCarekin froga daiteke [23,24]. Horretarako, $^1\text{H-NMR}$ egin den bezala filmari berotze zikloak egin zaizkio eta etapa bakoitzaren ostean filmaren zati bat hartu da, DSCko kapsula prestatzeko. Prozedura hau erabili da berotze prozesu osoa kalorimetroko kapsularen barruan egin beharrean, izan ere, kapsula berdina erabiltzen bada ondo-

ren barruan egin beharrea, izan ere, kapsula berdina erabiltzen bada ondorengo zikloko entalpiak balio baxuagoak azaltzen dituztela ikusi da. Hau albo erreakzio eta degradazioaren ondorioa dela pentsatzen dugu, DSC ekorketan tenperatura 180 °C-taraino igotzen baita. Beraz, hau ekiditeko aurretik aipatutako prozedura erabili da.



3.14. Irudia PUFAM-DA sistemaren DSC termogramak eta entalpien baloreak: a) PUFAM10-DA, b) PUFAM7-DA eta c) PUFAM5-DA.

3.14. Irudia eta 3.15. Irudian PUFAM-DA eta PUTFA-DA hiru laginen ziklo ezberdinetako DSC termogramak daude. Ikus daitekeenez, lagin guztiek lehenengo ekorketan piko endotermikoa azaltzen dute, eta piko hau bigarren ekorketan desagertu egiten da.



3.15. Irudia PUTFA-DA sistemaren DSC termogramak eta entalpien baloreak:

a) PUT1FA6-DA, b) PUT12FA5-DA eta c) PUT2FA4-DA.

Piko hauen entalpia baloreak konparatzeko orduan aipatu behar da lagin batzuen retro Diels-Alder erreakzioaren entalpiaren errorearen batez besteko balioa $\pm 4\text{J/g}$ -koa dela. Beraz, ezin dugu teknika hau prozesua kuantifikatzeko erabili. Hala ere, ondorio orokor batzuk atera ditzakegu. Entalpien balioak konparatzen baditugu, modu orokor batean baloreak furano/maleimida taldeen kontzentrazioarekin handitzen dira, retro Diels-Alder erreakzioa ematen duten konposatuen kontzentrazioa handitzen baita [25]. Bestalde, sistema bakoitzean ziklo desberdinetan lortzen diren entalpiaren balioak antzekoak dira. Datu honen arabera esan daiteke ziklo guztietan retro Di-

els-Alder erreakzioaren hedapena berdina izan dela, beraz esan dezakegu ez dela erreakzioaren efizientziarik galtzen.

Datu hauek guztiak, bai infragorritz eta baita EMNz lortutako ondorio berdinetara eramaten gaituzte, Diels-Alder erreakzioa era eraginkor batean gertatzen dela eta ziklo ezberdinetan ez dela efizientziarik galtzen. Aipatzekoa da, ordea, erabilitako tekniken artean espektroskopia infragorria izan dela egokiena Diels-Alder erreakzioa ezaugarritzeko.

3.4. Diels-Alder erreakzioak eragindako aldaketa fisikoak

Nahiz eta estimulu-erantzun konposatuek polimero katean duten kokapena ezberdina izan, furano eta maleimida konposatuek Diels-Alder erreakzioa eman dezakete, 3.3 atalean berretsi den moduan. Hala ere, konposatuek duten kokapenak, Diels-Alder erreakzioaren ondoren polimeroak izango duen morfologia determinatzen du, beraz, materialak aurkeztuko duen erantzuna bera. Ondorioz, atal honetan alde batetik furano taldeak kate muturretan dituen poliuretanoa (PUFAM) aztertuko da, honek ematen duen erantzuna katearen luzatzea/moztea baita. Bestetik, furano taldeak katean zehar zintzilik duen poliuretanoa aztertuko da (PUTFA), honen erantzuna polimeroaren saretzea/desaretzea baita.

3.4.1. PUFA sistemak

Furano taldeez amaitutako poliuretanoen kasuan, bismaleimidarekin Diels-Alder erreakzioa ematen dutenean, poliuretano kateak elkarrekin lotzen dira, polimero katearen luzera handituz. Bestalde, retro Diels-Alder erreakzioa ematen denean, kontrakoa gertatzen da, hau da, polimero kateak moztu egingo dira.

Sistema honek duen erantzuna polimeroaren pisu molekularren aldaketarekin aztertu daiteke [26]. Beraz, PUFAM sistemaren pisu molekularra SEC bidez karakterizatu da. Teknika honen bitartez posible da polimeroaren pisu molekularren distribuzioa lortzea. Gainera, batez besteko pisu molekular ezberdinak kalkulatu daitezke, zenbakizkoa (M_n) eta pisuzkoa (M_w), poliestireno estandar batekin erreferentziatuta. Datu hauen zatiketarekin polisakabanatze-indizea ere kalkulatu daiteke.

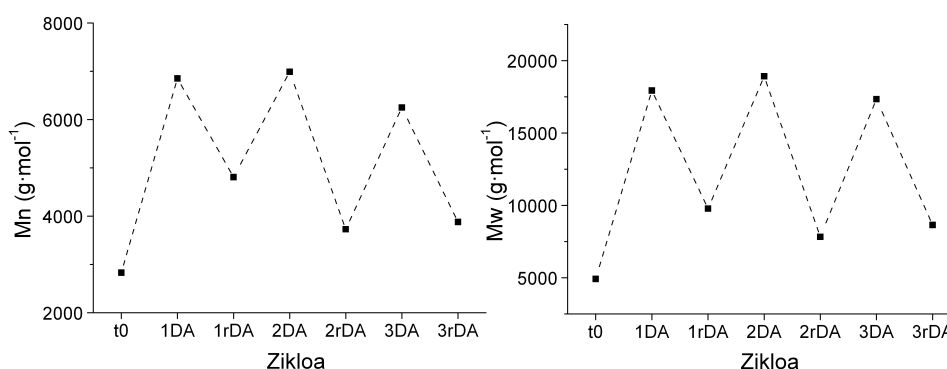
3.4.Taulan PUFAM formulazio guztien batez besteko pisu molekularrak daude, Diels-Alder erreakzioa eman aurrekoak (PUFAM) eta Diels-Alder erreakzioa eman ondorengoak (PUFAM-DA).

Zenbakizko pisu molekular teorikoa erreakzioaren estekiometria erabiliz kalkulatu daiteke. 3.4.Taulan ikusten den moduan, pisu molekular teorikoa furano taldearen kontzentrazioa handitzean txikitu egiten da. Portaera hau logikoa da. Furano taldea konposatu monofuntzional bat erabilia txertatu da kate bukaeran eta ondorioz bere kontzentrazioa handitzean pisu molekularra txikitzen da. Azpimarratzekoa da, SECean lortutako pisu molekularren baloreak teorikotik urruntzen direla. Honen arrazoia SECaren kalibrazioan poliestireno laginen erabilpenean aurki daiteke. Dena den, ez da gure helburua laginen pisu molekularrak zehazki neurtzea, baizik eta Diels-Alder erreakzioak pisu molekularrean duen eragina aztertzea. Honela, taulan azaltzen diren datuek Diels-Alder erreakzioaren gertaera baieztatzen dute, Diels-Alder erreakzioaren ondoren laginen pisu molekularra nabarmenki handitzen baita.

3.4. Taula PUFAM sistema guztien batez besteko pisu molekularren balioak.

	Mn teorikoa	Mn	Mw	P.I.
PUFAM5	4167	3680	7641	2,08
PUFAM5-DA		15860	32553	2,05
PUFAM7	2678	3387	7108	2,10
PUFAM7-DA		13728	25148	3,10
PUFAM10	1990	2828	4920	1,74
PUFAM10-DA		6852	17936	2,62

Sistemen termo-itzulkortasuna ere teknika honekin aztertu daiteke [26]. Horretarako aurretik aipatutako prozedura erabiltzen da, lagina tenperatura ziklo desberdinetan berotuz.



3.16. Irudia PUFAM10 laginaren pisu molekularren baliok (Mn eta Mw) ziklo ezberdinetan.

3.16. Irudian ikus daiteke pisu molekularra handitu eta txikitu egiten dela ziklo batetik bestera, sistemaren itzulkortasuna frogatuz. Bai FTIR, bai EMN teknikak erabiliz ikusi den bezala, badirudi Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioen konbertsioa ez dela zikloekin aldatzen, erreakzioaren efizientzia galtzen ez dela adieraziz.

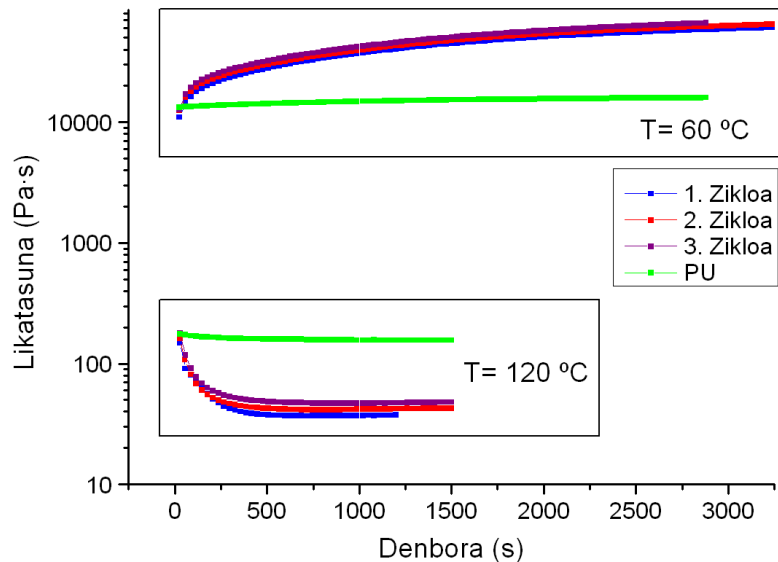
Bestalde, PUFAM sistemaren temperaturarekiko erantzun fisikoaren azterketa likatasunaren bidez egin daiteke. Diels-Alder/retro Diels-Alder erreakzioen

ondorioz, ikusi den bezala pisu molekularrean aldaketak gertatzen dira polimeroan. Hortaz, materialaren likatasunean ere aldaketak izango dira, pisu molekular handiagoko sistemek likatasun altuagoa azaltzen baitute. Beraz, portaera erreologikoa aztertu da Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioak emango diren tenperaturatan, 60 °C eta 120 °C-tan hain zuzen.

PUFAM7-DA laginaren karakterizazio erreologikoa oszilazioz egin da plater paraleloak erabiliz. Lagina lehenik 120 °C-tara jarri da eta ondoren tenperatura 60 °C-tara jaitsi da, denboran zehar likatasunaren portaera aztertuz. Aipatu behar da lagina tenperatura bakoitzean 2 minutuz termostatizatu dela. Ziklo desberdinak egin dira 60 eta 120 °C-tan, prozesuaren termotzulgarritasuna aztertzeko asmoarekin. Gainera, estimulu-erantzun konposaturik ez duen poliuretano bat ere erabili da materialek ematen duten erantzuna honekin konparatu asmoz.

Lortutako emaitzak 3.17. Irudian azaltzen dira. Lagina lehen zikloan 120 °C-tan jartzen denean (1. Zikloa 120 °C) likatasunaren jaitsiera nabarmena gertatzen da denborarekin. Honek retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen dela adierazten du. Aipatu den bezala, erreakzio honek polimero kateak apurtuko ditu, pisu molekularra jaitsiz eta ondorioz laginaren likatasuna ere jaitsiz. Estimulu-erantzun konposaturik ez duen laginaren kasuan (PU 120 °C), lagina 120 °C-tan jartzen denean likatasuna konstante mantentzen da denboran zehar, polimero honetan ez baita inolako loturarik apurtzen.

Behin 120 °C-tan egonda, lagina 60 °C-tan jartzen da. Ikus daiteke likatasun altuagoa duela laginak, hau tenperaturak likatasunean duen eraginagatik gertatzen da (orokorrean tenperatura altuetan likatasunaren balioa txikiagoa izaten da). Ikus daiteke lagin honen likatasuna 60 °C-tan denboran zehar handitzen dela, honek Diels-Alder erreakzioa gertatzen dela adierazten du, polimero kateak Diels-Alderraren ondorioz luzatzen baitira.



3.17. Irudia PUFAM7-DA eta PU lagin zuriaren likatasuna denboran zehar, ziklo ezberdinetan.

Likatasunaren handitze eta txikitzea tenperatura ziklo guztietan errepikatu da, erreakzioaren termo-itzulgarritasuna frogatuz. Gainera, likatasunaren jaitsiera oso interesgarria da materialak eduki ditzakeen aplikazio desberdinetarako, konpontze eta birziklatze prozesuetan lagunduko baitu.

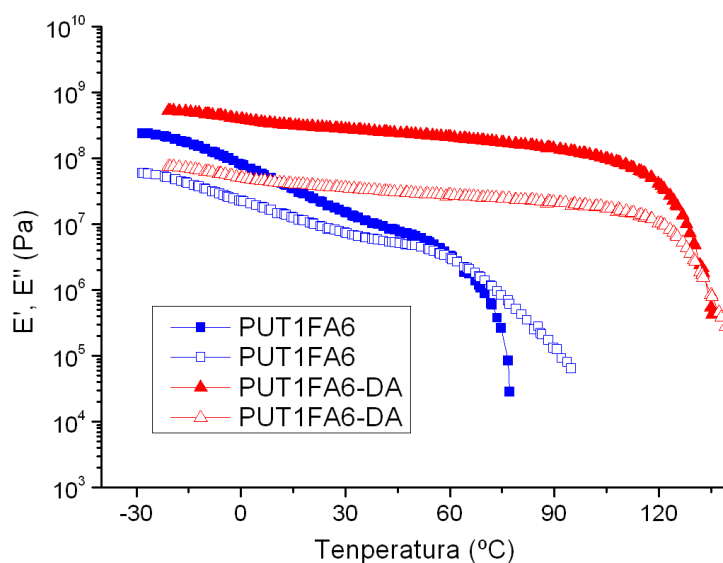
3.4.2. PUTFA sistemak

Furano taldea katean zehar zintzilik duten sistemen kasuan erantzunaren karakterizazio fisikoak hainbat zailtasun agertzen ditu. Diels-Alder erreakzioak polimeroaren saretzea eragiten duenez, erantzunaren determinaziorako erabili daitezkeen teknika analitikoak mugatzen ditu.

Materialaren propietate fisikoen aldaketa ikusi ahal izateko analisi mekaniko dinamikoa (DMA) oso baliagarria da. Teknika honetan modulu elastikoak eta modulu likatsuak tenperaturarekin duten portaera azaltzen da eta hau

oso interesgarria da saretuak dauden materialak aztertzeko. Saiaketak dual kantilever geometria erabiliz egin dira.

Diels-Alder erreakzioak materialean duen aldaketa ikusi ahal izateko PUT1FA6 laginaren portaera saretu aurretik (PUT1FA6) eta saretu eta gero (PUT1FA6-DA) konparatzen dira.

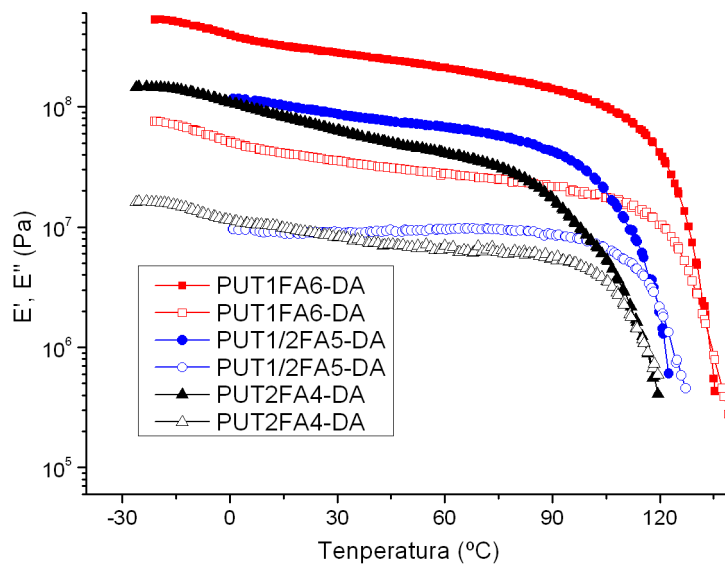


3.18. Irudia PUT1FA6 eta PUT1FA6-DA laginen modulu elastikoa E' (beteriko sinboloa) eta modulu likatsua E'' (bete gabeko sinboloak) tenperaturaren funtzioan.

3.18. Irudian ikus daiteke, tenperatura baxuetan bi sistemetan modulu elastikoa gailentzen dela. Tenperatura handitzean PUT1FA6 laginean modulu elastikoaren jaitsiera ematen da, hau polimero lineal baten ezaugarria da. PUT1FA6-DA sistemaren kasuan, aldiz, modulu elastikoaren jaitsiera atzeratua dago, hau material saretu baten portaera da. Materiala saretua dagoenez, polimero sareak materialaren fluxua ekiditen du, hau da, modulu elastikoaren jaitsiera ekiditen du. Hala ere, 100 °C gainera materialaren modulu elastikoa jaisten hasten da, hau retro Diels-Alder erreakzioa ematen delako

gertatzen da. Retro Diels-Alderrak loturen apurketa dakar, polimeroaren saretze dentsitatea jaitsiz eta fluxua baimenduz. Honela, materialaren modulu elastikoa jaisten da.

PPGaren pisu molekularrak duen eragina ikusteko, pisu molekular desberdineko laginetan DMA saiaketak egin dira. 3.19. Irudian hiru sistema hauen datuak aurki daitezke. Ikus daiteke PPG pisu molekular baxuena duen polimeroak, PUT1FA6k alegia, modulu altuagoak aurkezten dituela. Honen arrazoa polimero honek saretze dentsitate altuagoa duela da, izan ere, PPGak pisu molekular baxuagoa izanik saretzea emango duten furano talde gehiago baititu.

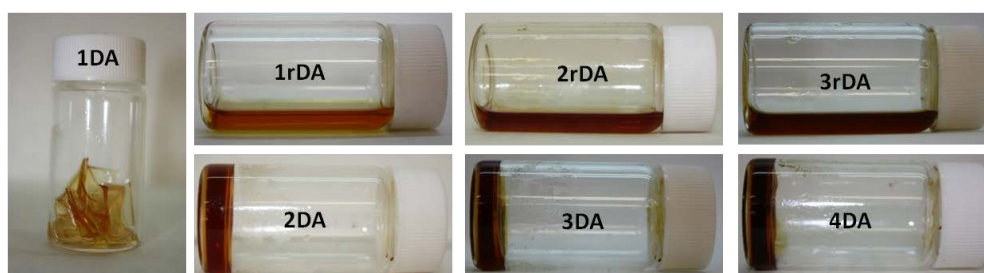


3.19. Irudia PUTFA-DA laginen modulu elastikoa E' (beteriko sinboloak) eta modulu likatsua E'' (bete gabeko sinboloak) tenperaturaren funtzioan.

Modulu elastikoaren jaitsiera, lehen aipatu bezala retro Diels-Alder erreakzioaren gertaerarekin erlazionatua dago. 3.19. Irudian ikusten denaren arabera, jaitsiera hau tenperatura altuagoetan gertatzen da PPGaren pisu molekular baxuena duen polimeroarentzat. Aipatu den bezala, polimero honek sare-

tze dentsitate altuagoa du, beraz, logikoa da tenperatura altuagoa edo denbora gehiago behar izatea (saiaketa dinamikoa da) modulu elastikoaren jaitziera emateko.

Materialak duen erantzun fisikoa ere disoluzio-gel prozesuekin ikus daiteke [27,28]. Horretarako, PUT12FA5-DA polimero filmaren zati batzuk dimetil formamida (DMF) disolbatzailea duen bial batean sartu dira, % 30eko solido portzentajea erabiliz. Biala 5 orduz 60 °C-tara berotu da eta 3.20. Irudian ikus daiteke polimeroa puztu egiten dela. Portaera honen arrazoa lagin hau Diels-Alder erreakzioaren bitartez saretu dela da, horregatik DMFtan ez da disolbatzen. Bestalde, biala 120 °C-tan 20 minutuz berotzen bada, materiala DMF-tan disolbatzen da, saretuta dagoen polimeroaren sarea retro Diels-Alder erreakzioarekin puskatzen baita. Biala 50 °C-tara bi egunez utzi ondoren, materiala berriro ere gel bihurtzen da, DA erreakzioaren ondorioz materiala berriro saretzen delako. Disoluzio-gel ziklo hauek beste bi aldiz errepikatu dira 3.20. Irudian ikus daitekeen moduan, prozesuaren termoitzulgarritasuna frogatuz.



3.20. Irudia PUT12FA5-DA laginaren termo-itzulgarritasuna disoluzio-gel prozesua erabiliz.

3.5. Ondorioak

Kapitulu honetan teknika ezberdinak erabiliz Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa burutu da furano taldea duten poliuretanoetan. Gainera, Di-

els—Alder erreakzioak materialean eragiten dituen aldaketa fisikoak ere aztertuta dira. Lortutako emaitzetatik ondorengo ondorioak atera daitezke:

- Espektroskopia infragorria, Erresonantzia Magnetiko Nuklearra eta Ekorketako kalorimetria diferentziala, Diels-Alder eta retro Diels—Alder erreakzioak aztertze teknika erabilgarriak dira. Hala ere, EMN teknika mugatua dago, erreakzioan zehar saretzerik gertatzen ez denean bakarrik erabil daitekeelako.
- Diels-Alder erreakzioaren abiadura tenperaturarekin handitzen da. Konbertsioari dagokionez, antzeko baloreak lortzen dira 60 °C arte. 80 °C-tan konbertsio baxuagoak lortzen dira, retro Diels-Alder erreakzioa nagusitzen hasten delako.
- Sintetizaturiko bi sistemetan (saretzen ez dena eta saretzen dena). Diels-Alder erreakzioak bigarren mailako zinetika jarraitzen du, furano eta maleimidaren arteko prozesua bimolekularra dela adieraziz. Bi sistemen parametro zinetikoen balioak eta hauen menpekotasuna DA aduktoaren kontzentrazioarekiko, ezberdinak dira, ordea.
- Saretze prozesuan gertatzen diren eragozpen esterikoen ondorioz abiadura konstante txikiagoak eta aktibazio energia altuagoak kalkulatu dira saretzen den sisteman. Gainera, sistema linealean abiadura konstantea estimulu-erantzun konposatuaren kontzentrazioarekin handitzen da, sistema saretuan konstante den bitartean. Portuera hau sistema saretuek azaltzen duten fase banaketa altuagatik gertatzen da.

- Egindako saiaketen arabera, Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioak modu egoki batean gertatzeko laginak 60 °C-tan gutxienez 5 orduz eta 120 °C-tan 20 minutuz mantendu behar dira, hurrenez hurren. Baldintza hauetan Diels-Alder erreakzioaren eta retro Diels-Alder erreakzioaren DA konbertsioa % 80 eta % 30 ingurukoa da.
- Lagina 60 °C/120 °C ziklo desberdinetan jarriz Diels-Alder/retro Diels-Alder erreakzioak modu itzulkor batean gertatzen direla frogatu da, FTIR, EMN eta DSC tekniken bitartez. Prozesu hauetan lortzen den Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa ez da ziklo kopuruarekin aldatzen. Honek Diels-Alder erreakzioak efizientziarik galtzen ez duela frogatzen du.
- Furano eta maleimidaren arteko Diels-Alder erreakzio itzulgarriak poliuretanoen propietate fisikoetan eragin zuzena du. Honela, furano taldea kate muturretan duen sistemaren (PUFAM) pisu molekular eta likatasunaren balioak Diels-Alder erreakzioaren ondorioz hantitzen dira. PUTFA sistema aldiz (furano taldeak katean zehar zintzilik dituen sistema), Diels-Alder erreakzioaren ondorioz saretu egiten da. Gainera, bi sistemetan propietate fisiko hauek itzulkorrak direla frogatu da, hainbat teknika eta esperimientuen bitartez; SEC, neurketa erreologiko eta disoluzio-gel esperimientuekin.

3.6. Erreferentziak

- [1] S.A. Canary, M.P. Stevens, Thermally Reversible Crosslinking of Polystyrene via the Furan-Maleimide Diels-Alder Reaction, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 30 (1992) 1755–1760.
- [2] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, Reversible Gelation of Polyoxazoline by Means of Diels-Alder Reaction, *Macromolecules.* 23 (1990) 2636–2641.
- [3] A. Gandini, D. Coelho, A.J.D. Silvestre, Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels–Alder reaction applied to furan–maleimide model compounds and linear polymerizations, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 4029–4036.
- [4] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, Thermally reversible cross-linked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels–Alder reaction, *Polymer.* 47 (2006) 2581–2586.
- [5] Y. Liu, C. Hsieh, Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 905–913.
- [6] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, P. Sun, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis of linear polyurethane bearing pendant furan and cross-linked healable polyurethane containing Diels–Alder bonds, *New J. Chem.* 38 (2014) 770–776.
- [7] Y. Imai, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, Thermally Reversible IPN Organic - Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels - Alder Reaction, *Macromolecules.* 33 (2000) 4343–4346.
- [8] Q. Tian, Y.C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, A thermally remendable epoxy resin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1289–1296.
- [9] V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina, E. Buruiana, Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks, *Des. Monomers Polym.* 15 (2012) 63–73.
- [10] X. Liu, P. Du, L. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Kinetic study of Diels–Alder reaction involving in maleimide–furan compounds and linear polyurethane, *Polym. Bull.* 70 (2013) 2319–2335.
- [11] A. Khawam, D. R. Flanagan, Solid-State Kinetic Models : Basics and Mathematical Fundamentals, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 17315–

17328.

- [12] J. E. House, *Principles of Chemical Kinetics*, 2nd ed., Academic Press, USA, 2007.
- [13] L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, J. Aizpurua, Polyurethanes based on isophorone diisocyanate trimer and polypropylene glycol crosslinked by thermal reversible diels alder reactions, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–9.
- [14] A.A. Kavitha, N.K. Singha, “Click chemistry” in tailor-made polymethacrylates bearing reactive furfuryl functionality: A new class of self-healing polymeric material, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1427–1436.
- [15] E. Goiti, F. Heatley, M.B. Huglin, J.M. Rego, Kinetic aspects of the Diels–Alder reaction between poly(styrene-co-furfuryl methacrylate) and bismaleimide, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 1451–1460.
- [16] J. W. Moore, R. G. Peason, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1981.
- [17] R.H. Aguirresarobe, L. Martin, N. Aramburu, L. Irusta, M.J. Fernandez-Berridi, Coumarin based light responsive healable waterborne polyurethanes, *Prog. Org. Coatings.* 99 (2016) 314–321.
- [18] S. Vyazovkin, A time to search: finding the meaning of variable activation energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 18643–18656.
- [19] M.R. Kamal, Thermoset characterization for moldability analysis, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 231–239.
- [20] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Macromolecules.* 29 (1996) 1867–1873.
- [21] A. Gandini, A. Silvestre, D. Coelho, Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 4: Diels–Alder non-linear polycondensations involving polyfunctional furan and maleimide monomers, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1364.
- [22] C. Varganici, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, D. Rosu, B.C. Simionescu, Synthesis and Characterization of a New Thermoreversible Polyurethane Network, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5287–5295.
- [23] Q. Tian, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.C. Yuan, Optimization of thermal remendability of epoxy via blending, *Polymer.* 51 (2010) 1779–1785.

- [24] O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, C.D. Varganici, Thermal properties of thermoresponsive networks based on polyurethanes, *Rev. Roum. Chim.* 61 (2016) 379–384.
- [25] O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, N. Tudorachi, A. Bargan, C.-D. Varganici, D. Rosu, Studies on Diels – Alder thermoresponsive networks based on ether – urethane bismaleimide functionalized poly (vinyl alcohol), *J Therm Anal Calorim.* 118 (2014) 1471–1481.
- [26] P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels–Alder reaction, *RSC Adv.* 3 (2013) 15475–15482.
- [27] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, Polyether-maleimide-based crosslinked self-healing polyurethane with Diels-Alder bonds, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41944.
- [28] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Diels-Alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40234.

4. KAPITULUA

Temperaturarekiko erantzuna duten ur-faseko poliuretanoak

4.1. Kapituluaren laburpena	133
4.2. Sarrera	133
4.2.1. Fotopolimerizazioa erradikalen bidez	137
4.3. PUDAHEMA sistemaren fotosaretzearen azterketa	139
4.4. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa	145
4.4.1. Infragorri espektroskopia.....	145
4.4.2. ¹ H-EMN espektroskopia.....	147
4.4.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa Ekorketa diferentzialeko kalorimetroa erabiliz (DSC)	151
4.5. Temperaturarekiko erantzunak eragindako aldaketa fisikoak	155
4.5.1. PUDA sistema.....	155
4.5.2. PUDAHEMA sistema.....	159
4.6. Ondorioak.....	163
4.7. Erreferentziak	166

4.1. Kapituluaren laburpena

Kapitulu honetan DA aduktoa duten ur faseko bi poliuretano mota aztertuko dira: DA aduktoa katean zehar duen poliuretano lineala (PUDA) eta DA aduktoa katean zehar duen eta akrilato taldeak kate muturretan dituen polimeroa (PUDAHEMA). Lehenik, azken poliuretano honen saretzea aztertuko da, ekorketa diferentzialeko foto kalorimetria erabiliz (Foto-DSC), polimero hau izpi ultramorez saretzen baita. Bigarrenik, bi sistemen temperaturarekiko erantzuna aztertuko da. Eta azkenik, material hauen termo-itzulgarritasuna ikusi ahal izango da.

4.2. Sarrera

Azken urte hauetan ur fasean oinarritutako poliuretanoak gailentzen ari dira, ingurumenarekiko kezka dela eta [1–4]. Produktu hauek disolbatzaile organikorik ez dute eta izan ezkerok kantitate oso txikiak dituzte. Beraz, ingurumenean sortu dezaketen kutsadura murrizta da. Gainera, disolbatzaile organikoak dituzten materialak beraien biltegiatzean, garraioan eta manipulazioan arriskutsuak dira, horregatik material hauen erabilera geroz eta muga-tuagoa dago. Ur faseko materialekin, ordea, arrisku hauek ekiditen dira, ez baitira kaltegarriak, ez eta sukoiak ere.

Abantaila hauek ikusirik argi dago estimulu-erantzun portaera azaltzen duten ur faseko poliuretanoen sintesiak interes zientifiko eta teknologiko handia aurkezten duela. Nahiz eta hau argia den, poliuretano dispertsio batean estimulu-erantzun konposatuak txertatzea ez da erraza, normalean gehitu behar diren konposatuek dispertsioaren egonkortasuna txikitzen baitute. Honen ondorioz estimulu erantzun portaera duten poliuretano dispertsioei buruzko lanak gutxi dira.

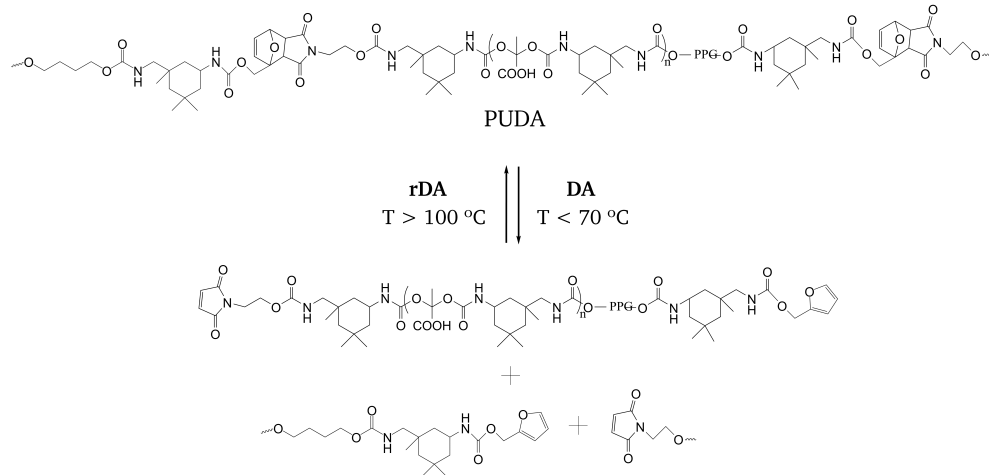
4. Kapitulu

Egoera hau ikusita tesi honen helburuetako bat Diels-Alder funtzionaltasuna duten poliuretano ur dispersioen sintesia izan da. Aipatzekoa da, ordea, poliuretano ur dispersioak lortzeko erabili dugun bidea dela eta, ur dispersioak ingurune basikoan daudela egonkorturik. 2. Kapitulan azaldu dugun bezala ingurune basikoan maleimidaren hidrolisia gertatzen da, beraz, sistema hauek ur dispersioan lortzeko erabil daitezkeen bide sintetikoak mugatuak daude, ezin baita maleimida konposaturik ur basikoan erabili. Oztopo honi aurre egiteko, lan honetan DA aduktoa duen konposatua zuzenean poliuretano katera gehitzea proposatu da. Honela, DA aduktoa duen diola kate luzatzaile bezala erabili da erreakzioan. DA aduktoa ingurune basikoan egonkorra denez, poliuretano ur dispersio egokiak lortu ahal izan dira. Dispersio hauek gainestaldura eta itsasgarri bezala erabil daitezke. Honela, lehortzerakoan osatzen duten filmek DA aduktoa izango dute, tenperatura egokian jarriz retro Diels-Alder erreakzioa emango duena, gainestaldura edo itsasgarriari tenperaturarekiko erantzuna izateko gaitasuna emanaz.

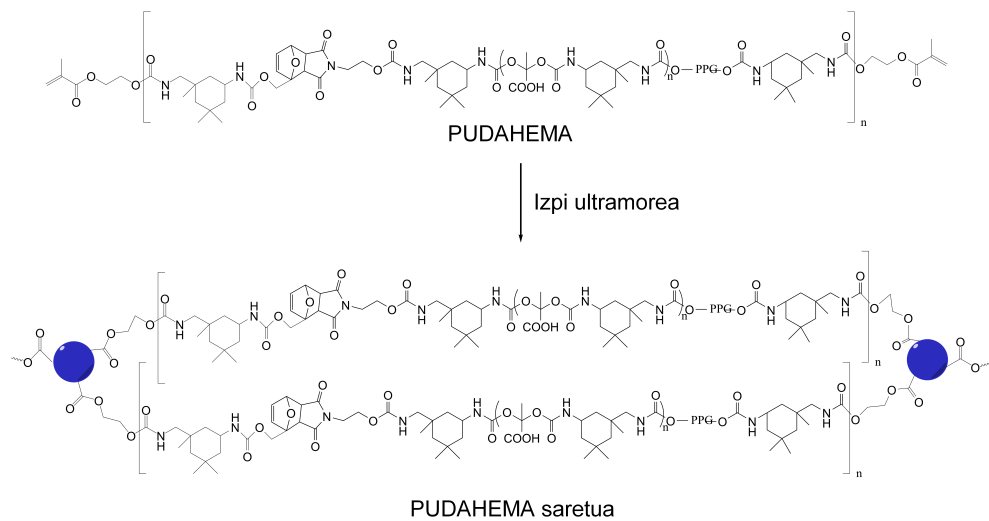
Lan honetan, bi polimero sistema ezberdin lortu dira. Alde batetik, DA aduktoa katean zehar duen poliuretano lineal bat sintetizatu da, PUDA. Material honek duen tenperaturarekiko erantzuna katearen moztea eta luzatzea izango da, 3. Kapitulan deskribatutako PUFAM sistemak bezala. 4.1. Irudian polimero honetan tenperaturaren eraginez gertatzen den aldaketaren eske- ma ikus daiteke.

Bestetik, akrilato taldeak kate muturretan eta DA aduktoa katean zehar dituen poliuretanoa sintetizatu da, PUDAHEMA. Sistema hau argi ultramorearen bidez saretu daiteke, DA aduktoa duen poliuretano saretu bat eratuz (4.2. Irudia).

Temperaturarekiko erantzuna duten ur-faseko poliuretanoak



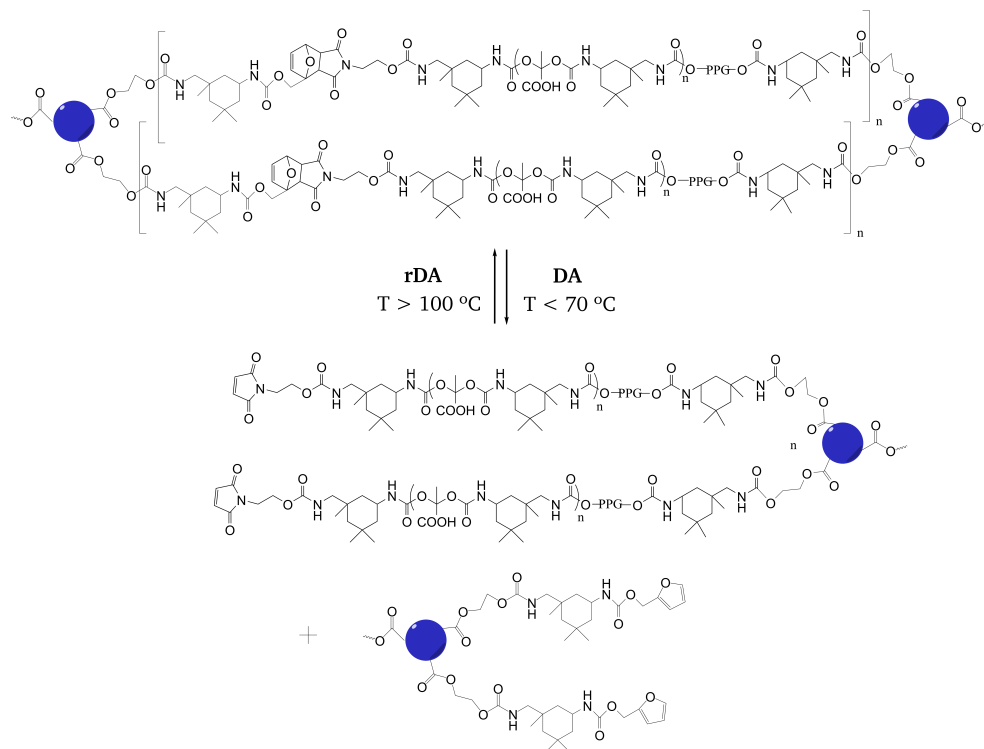
4.1. Irudia PUDA sistemaren temperaturarekiko erantzun itzulgarria.



4.2. Irudia PUDAHEMA sistemaren argi ultramorearen bidezko saretzearen eskema.

Material honetan temperaturaren erantzun gisa materialaren saretze itzulgarria emango da. 4.3. Irudian material honetan temperaturaren eraginez gertatzen den eraldaketaren eskema bat ikus daiteke.

4. Kapitulu



4.3. Irdia PUDAHEMA sistemaren temperaturarekiko erantzunaren eskema.

Argi ultramoz eragindako polimerizazioa sare tridimentsionaleko material polimerikoak sortzeko metodo eraginkor, azkar, ekonomiko eta segurua da [5–10]. Azken urte hauetan fotosaretze sistemen merkatze eta hobekuntzen-gatik, teknologia honek hazkunde izugarria izan du. Gainera, sistema polimeriko hauek ez dute disolbatzaile organikorik erabiltzen eta hau, aurretik aipatu den bezala abantaila bat da, ingurumenarekiko jasangarriagoak diren materialak lortzen baitira [11,12].

Teknika honi esker lortutako materialak moldakortasun handikoak izateaz gain, ezaugarri ezberdin asko izan ditzakete, beraz aplikazio eremu askotan erabiliak dira, hala nola, aparren fabrikazioan, gainestaldura zurrun eta malguetan, itsasgarrietan, eta elastomero sintetikoetan [13–15].

Fotosaretutako poliuretanoen ezaugarri nabarmenenak beraien itsaskortasuna, erresistentzia, elastikotasuna eta ez-toxikotasunak dira. Gainera, poliuretanoetan oinarritutako material polimerikoek propietate bikainak dituzte osatzen dituzten filmaren kalitateari (argitasun eta akaberan), itsaskortasunari, erresistentzia kimikoari eta ez-toxikotasunari dagokionez. Horregatik, poliuretanoak gainestalduren industrian asko erabiltzen dira [16].

Material hauetan, DA aduktoaren txertaketak oso propietate interesgarriak emango dizkio lortutako gainestaldurei. Estimulu-erantzun materialak izanik bere propietateak aldatuko ditu tenperaturaren arabera. Honela, adibidez materialean pitzadura bat gertatzen denean, berotze zikloak aplikatuz pitzadura konpondu daiteke.

4.2.1. Foto-polimerizazioa erradikalen bidez

Lotura bikoitzen foto-polimerizazio erradikala kate polimerizazioaren taldean sailkatzen den erreakzio mota bat da [5,13]. Kate polimerizazioan, hastarazle batek espezie aktiboa sortzen du eta ondoren honen propagazioa gertatzen da. Espezie aktiboaren izaera nagusiki hastarazlearen izaera kimikoak finkatzen du eta anioinikoa, kationikoa edo erradikala izan daiteke. Honela, hiru kate polimerizazio mota daude: anionikoa, kationikoa eta erradikala [17].

Polimerizazio hauetan espezie aktiboa osatzeko, hastarazleak beroaren edo argi ultramorearen ondorioz, deskonposatze erreakzio bat jasan behar du. Honela, polimerizazioak tenperaturaren edo argi ultramorearen eraginez has daitezke.

Argi ultramorearen bidez hasten diren erreakzioen abantaila nagusiena erreakzioa giro tenperaturan egin daitekeela da. Gainera, erreakzio azkarrak izateaz gain saretze abiaduraren kontrol ona dute. Horretaz gain, saretze

4. Kapitulu

denbora murriztu daiteke intentsitate altuagoa duen lanpara bat erabiliz. Bestalde, erreakzioa edozein momentutan gelditu daiteke argi fluxua etenez.

Monomero binilikoaren polimerizazioa anionikoki, kationikoki edo erradikalki has daiteke baina polimerizazio ionikoak bakarrik zenbait monomerotan gerta daitezke. Polimerizazio erradikalak, ordea, ia edozein monomero binilikoaren irekiera baimentzen du eta ingurumenarekiko sentikortasun baxua azaltzen du. Gainestalduren arloan, foto-polimerizazio erradikalak materiala modu eroso batean sartzeko aukera ematen du eta honen ondorioz asko erabiltzen den metodologia da. Guzti hau kontuan edukiz lan honetan, poliuretanoaren saretzea lortzeko fotopolimerizazio erradikalariora aukeratu da. Konkretuki, akrilato taldeen fotopolimerizazio erradikalariora.

Aurrean aipatu den bezala, foto-polimerizazio erreakzioa eman dadin, foto-hastarazle bat behar da [18]. Fotohastarazlearen deskonposaketak fotopolimerizazioa hasten duten espezie aktiboak sortzen ditu. Erradikal askeen foto-polimerizazio mekanismoak ondorengo hiru etapak ditu [6,19,20]:

1. Hastea: Lehenengo etapa honek bi pausu ditu: Lehenengo pausuan, fotohastarazle molekuletatik (H_2) erradikalak sortzen dira eta bigarrengoan, erradikal hauek ($H\cdot$) akrilato taldeekin erreakzionatzen dute lotura bikoitza hautsiz eta erradikala sortuz.
2. Hedatzea: Erradikala eratzeko lotura bikoitzaren haustura eman ondoren, erradikal honek beste akrilato taldeekin erreakzionatuko du, beste erradikal berri bat sortuz. Erreakzioa n aldiz errepikatzen da.
3. Amaitzea: Bi modutan gerta daiteke, desproporzioz edo konbinazioz. Konbinazio prozesuan bi erradikalen konbinaketa gertatzen da, hauen aktibotasuna galduz. Despropotzio prozesuan, ordea, erradikalek elkarrekin erreakzionatzen dute bi kate mutur ezberdin eratuz.

Erreakzio hauetan oxigenoak kontzentrazioaren arabera atzeratzaile edo inhibitzaile moduan joka dezake[6,7,13,21] eta honek saretze prozesua eragozten du. Izan ere, oxigenoak sortutako erradikalekin erreakzionatu dezake peroxido erradikala osatuz eta honek erreaktibotasun baxua du.

Oxigenoaren efektua lagin likidoetan nabariagoa da bertan difusio ahalmena lagin solidoetan baina altuagoa baita. Oxigenoaren presentzia deuseztatzea ezinezkoa da, baina bere efektua minimizatu daiteke laginean oxigenoaren difusioa zailduz. Adibidez, laginaren lodiera handituz, argi iturriaren intentsitatea handituz edo fotohastarazlearen kantitatea handituz. Horrela, fotopolimerazioa erreakzioa lehenago emango da oxigenoaren difusioa baino.

4.3. PUDAHEMA sistemaren fotosaretzearen azterketa

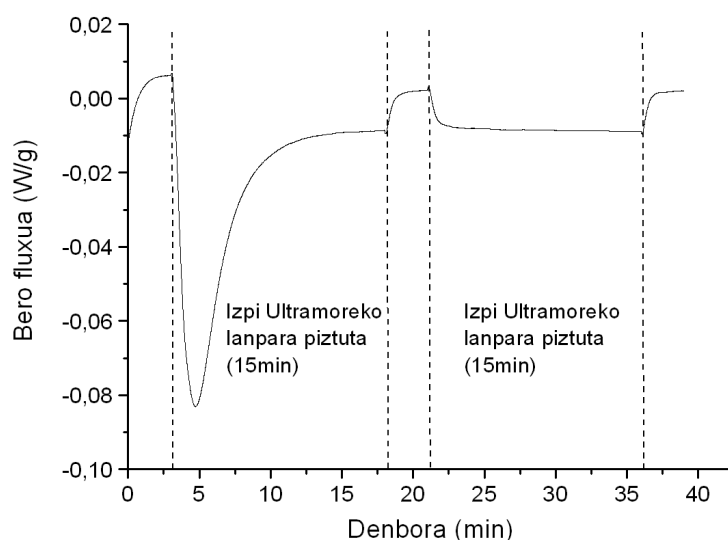
Teknika kalorimetrikoa saretzen diren sistemak aztertze asko erabili da, saretze prozesuan zehar laginak bero trukaketa bat jasaten baitu. Hala ere, kalorimetriaren erabilerak zailtasun batzuk aurkezten ditu ultramorez saretzen diren sistemetan. Nahiz eta, prozesu hauetan ere bero trukaketa bat gertatzen den, saretzea irradiazio iturri batek eragiten duenez, prozesua ezin da ohiko kalorimetro batean jarraitu, non erabiltzen den kapsula itxia dagoen. Azken urte hauetan arazo hau konpontzeko ekipamendu berrien garapena eman da eta gaur egun fotosaretze prozesua jarraitzea baimentzen duten ekipamendu osagarriak merkatuan daude. Osagarri hauek gai dira ohiko DSC baten ekorketan zehar lagina irradiatzeko. Lan honetan erabilitako osagarriak ultramore lanpara bat du (Omniculture S2000) 320nm-500nm uhin luzera tartearekin.

Saiaketa desberdinak egin dira talde akrilikotan bukatutako poliuretanoak erabiliz. Lagin desberdinak erabili dira DA adukto portzentaje ezberdinekin,

4. Kapitulua

baita fotohastarazle kontzentrazio ezberdina erabiliz ere. Konparatzeko asmoz, DA aduktoa ez duen talde akrilikoan bukatutako poliuretano bat prestatu da ere. Saiaketak hiru bider egin dira.

PUDAHEMA sistemen saretzea fotohastarazle kantitate ezberdinak erabiliz egin da (% 0.5 eta % 1). Fotohastarazle kantitate egokia 500 μ L azetonan disolbatu eta dispersioarekin nahastu da. Nahastea tefloizko plaka batean isuri eta aste betez ilunpean gordetzen da. Sorturiko filmatik zati bat hartu eta DSCko kapsulak prestatzen dira (taparik gabe). Foto-DSCan jarraitu den metodoa honako hau da: nitrogenu fluxu baten pean laginak lehenik 3 minutuz mantentzen dira 25 °C-tara, ondoren tenperatura horretan DSC-aren izpi ultramoreko lanpara piztuz laginak 20 minutuz irradiatzen dira. Lanpara itzaltzen denean, prozesua berriro errepikatzen da lagina bigarren aldiz irradiatuz. Horrela, saretzea totala izan dela konprobatzen da.



4.4. Irudia PUHEMA5 laginaren foto-DSCaren termograma.

4.4. Irudian DA aduktoa ez duen sistemaren (PUHEMA5) termograma bat ikus daiteke. Kasu honetan lanpara 15 minutu piztuta utzi da, denbora hau

nahikoa baita lagin hau sartzeko. Ikus daiteke lanpara piztuta dagoen 15 minutu horietan piko exotermiko bat agertzen dela. Piko honek, saretze erreakzioa gertatu dela adierazten du. Bigarren irradiazioan, ordea, erreferentziak jasaten duen bero fluxua bakarrik ikus daiteke. Honek, lehenengo irradiazioan lagina guztiz saretu dela adierazten digu.

Irradiazio denbora ezberdinetan lortutako konbertsioa kalkulatu daiteke, kurba exotermikoen azaleraren integrazioaren bidez. Kontuan izanik askatutako beroa erreakzionatzen duten lotura bikoitzen kontzentrazioarekiko proportzionala dela, konbertsioa (α) ondorengo ekuazioaren bitartez (1) kalkulatu daiteke [22–25].

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{teo}} \quad (1)$$

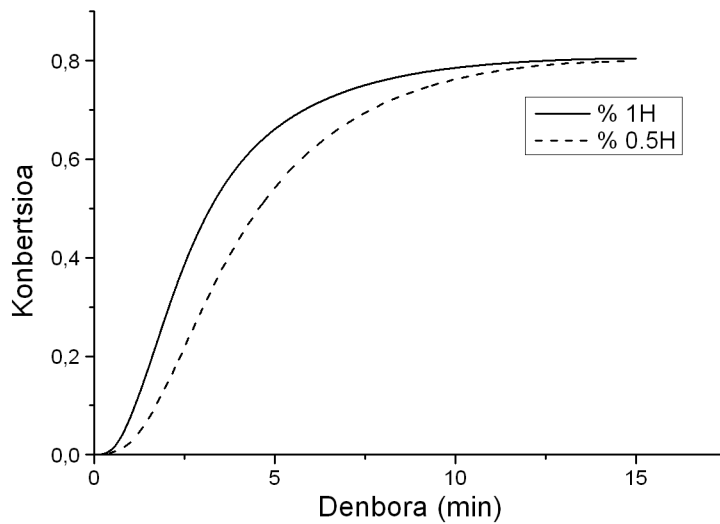
Non ΔH_t , t erreakzio uneko beroa den eta ΔH_0^{teo} konbertsio totalaren bero teorikoa. Azken balio hau (2) ekuazioaren bidez kalkulatzen da.

$$\Delta H_0^{teo}(\text{lagina}) = \frac{\Delta H_0^{teo}(\text{HEMA}) \cdot \text{funtzionalitatea}}{PM^{teo}} \quad (2)$$

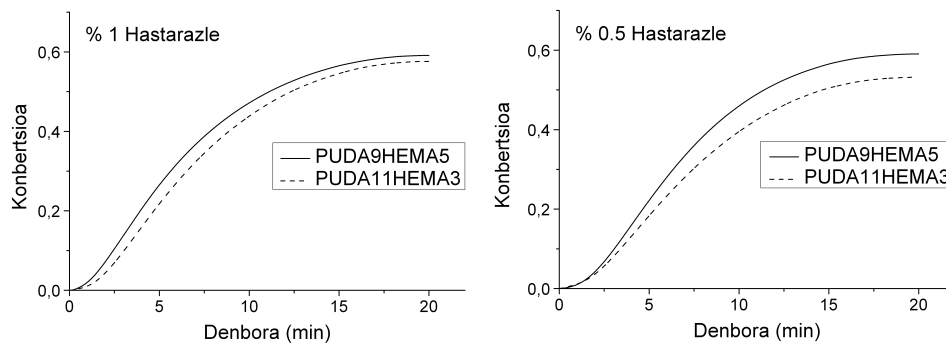
Non $\Delta H_0^{teo}(\text{HEMA}) = 54.7$ KJ/mol den metakrilatoaren lotura bikoitzarentzat [22,26] eta PM^{teo} laginaren pisu molekular teorikoa.

4.5. Irudian DA aduktorik ez duen laginaren konbertsioa irradiazio denboran zehar irudikatzen da, bi hastarazle kontzentrazio desberdin erabiliz. Ikus daitekeen moduan hastarazle kantitate ezberdinak erabiliz lortzen den bukarako konbertsioa ez da aldatzen eta % 80 inguruan kokatzen da.

Erreakzio-abiadura hasierako maldarekin erlazionatua dago eta ikus dezakegunez hastarazle kontzentrazioarekin handitzen da. Portaera hau erabat logikoa da, erreakzio-abiadura espezie aktiboen kontzentrazioarekin handitzen baita eta espezie hauek hastarazletik eratorritakoak dira.



4.5. Irudia PUHEMA5 sistemaren foto-saretzearen konbertsioa denboran zehar, bi hastarazle kantitate erabiliz % 1 eta % 0,5.



4.6. Irudia PUDAHEMA sistemen foto-saretzearen konbertsioa denboran zehar, % 1 eta % 0,5 hastarazle kantitateekin.

4.6. Irudian DA adukto kantitate ezberdinak dituzten laginetan lortutako konbertsioaren balioak irradiazio denborarekiko irudikatuta daude. Kasu honetan ere bi hastarazle kantitate ezberdin erabili dira (% 1 eta % 0.5). Kasu bakoitzean lortutako bukaerako konbertsioa 4.1. Taulan azaltzen da.

4.1. Taula PUDAHEMA sistemek lorturiko konbertsioa.

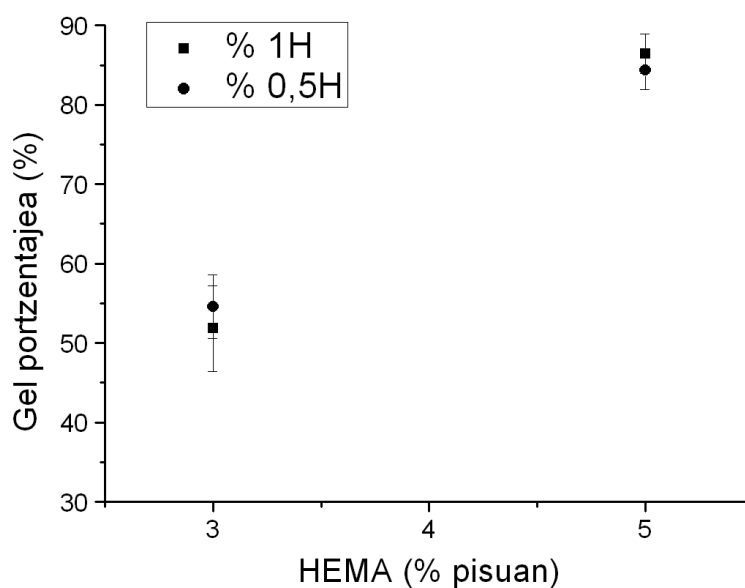
Lagina	DA adukto %	Hastarazle kantitatea	
		% 1	% 0.5
PUDA9HEMA5	9	0,59±0,04	0,58±0,05
PUDA11HEMA3	11	0,63±0,07	0,55±0,05

Ikus daitekeen moduan, kasu guztietan lortzen den bukaerako konbertsioa % 60 ingurukoa da. Honek adierazten du DA konposatuak eta hastarazle kontzentrazioak ez duela konbertsioan eraginik. Erreakzio-abiadurak, ordea, bi faktore hauekiko menpekotasun bat adierazten du. Horrela, lehen azaldu den bezala, erreakzio-abiadura baxuagoa da hastarazle kantitate txikiena duten laginetan (PUDA9HEMA-%0.5 eta PUDA11HEMA3-%0.5). Bestalde, hastarazle kontzentrazio berdinak dituzten laginak konparatzen baditugu (4.6. Irudia), ikus daiteke erreakzio-abiadura DA adukto kantitatearekin mantsotu egiten dela. Beraz, badirudi DA aduktoaren presentziak saretze-erreakzio erradikalariora oztopatzen duela. Gainera, DA funtzionaltasuna ez duten laginekin konparatzen badugu, lortutako datuek DA aduktoa duten laginen konbertsioa baxuagoa dela erakusten dute. Honela DA aduktorik ez duen laginaren (PUHEMA5) konbertsioa % 80 den bitartean, DA aduktoa duten laginen konbertsioa % 60 ingurukoa da. Datu hauek, DA aduktoak saretze erreakzioa oztopatzen duela adierazten dute.

Foto-DSC teknikaren bitartez laginak egoki saretu daitezkeela ikusi da. Beraz, azterketa honetan laginak 20 minututan saretzen direla ikusi denez, laginak kanpo lanpara batekin saretu dira. Laginak prestatzeko metodo berdina erabili da, baina kasu honetan tefloizko plaka bertan burutu da saretzea, hau lanpara azpian jarritz. Erabilitako lanpara 2 mW/cm²-ko intentsitatea duen ThorLabs M365LP1 LED lanpara bat da, 365nm-ko uhin luzeran irradiatzen duena.

4. Kapitulua

Lagin desberdinak saretu ondoren, hauen gel portzentajea neurtu da Soxhlet erauzgailuaren bitartez, disolbatzaile gisa tetrahidrofuranoa (THF) erabiliz. Gel portzentajeak laginen saretze-maila konparatzea baimentzen du, saretze maila altua duten laginen disolbagarritasuna txikiagoa denez gel portzentaje altuagoak baitituzte. Lortutako emaitzak 4.7. Irudian daude. Ikusten denaren arabera, gel portzentajea HEMA kantitatearekin handitzen da. Beraz, PUDA9HEMA5 laginek saretze maila altuagoak dituzte. Bestalde, ikus daiteke hastarazlearen kontzentrazioak ez duela gel portzentajearen eraginik. Hau bat dator Foto DSCan ikusi den portaerarekin. Bertan, hastarazle kontzentrazioak saretze konbertsioan ez duela eraginik ikusi baita.



4.7. Irudia HEMA kantitate ezberdina duten PUDAHEMA lagin saretuen gel portzentajea.

4.4. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa

DA aduktoa duten ur faseko poliuretanoen kasuan, DA aduktoa jada eratu dagoenez lehenengo Diels-Alder erreakzioaren jarraipena eta honen zinetikaren azterketa ezin da egin. Hala ere, Diels-Alder erreakzioa termotitzulkorra denez, retro Diels-Alder erreakzioak ematen dituen aldaketa kimikoak aztertu daitezke teknika espektroskopikoak erabiliz, hala nola, FTIR eta $^1\text{H-NMR}$.

4.4.1. Infragorri espektroskopia

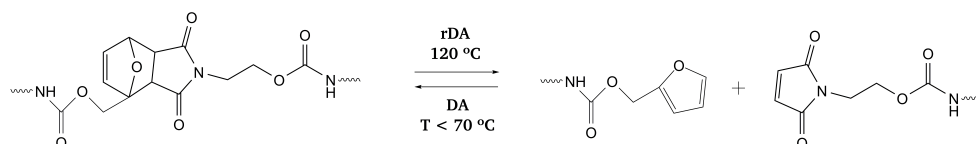
Aurreko kapituluak aipatu bezala Diels-Alder erreakzioak hainbat aldaketa eragiten ditu funtzio taldeen bibrazio frekuentzietan, beraz FTIR teknika baliagarria da erreakzioa jarraitu ahal izateko [27–29]. Kapitulu honetan ikertuko diren poliuretanoek DA aduktoa jada osatua dutenez, teknika honen bitartez retro Diels-Alder erreakzioa aztertuko da.

Horretarako, potasio bromurozko (KBr) pastillaren gainean polimeroen filmak osatu behar dira. PUDA sistemaren kasuan, polimero lineal bat denez disolbatzeko arazorik ez dago. PUDAHEMA sistemaren kasuan aldiz, analizatu nahi den polimeroa argi ultramorez saretua egongo da. Beraz, kasu honetan saretzea eman aurretik, eta hastarazle kantitate egokiarekin nahastu ondoren, disoluzioaren tanta bat KBr pastillaren gainean isurtzen da. Horrela KBr pastilla argi ultramoreko lanpara azpian jarriz pastillan bertan emango da saretzea, 20 minututan.

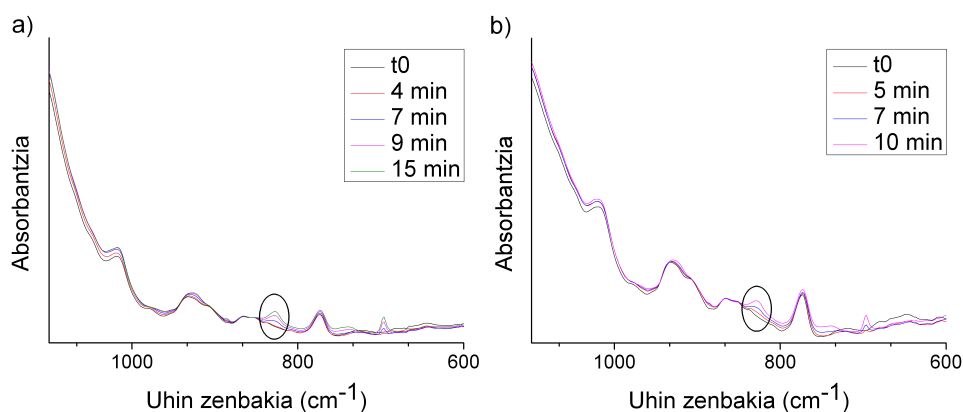
Temperatura altuan infragorri espektroak egin ahal izateko infragorri ekipoak duen berogailua erabili da eta bertan polimero filma duen KBr pastilla sartu da. Infragorri espektroak denboran zehar egin dira, 120 °C-tan. 4.8. Irudian PUDA eta PUDAHEMA sistemetan 120 °C-tan lortutako espektro infragorriak denboran zehar azaltzen dira. Maleimida taldeen absorzioak azaltzen diren

4. Kapitulua

zona soilik irudikatzen da. Ikus daitekeen moduan 830 cm^{-1} -tan agertzen den bandaren absortzioa denborarekin handitzen da. Aurreko kapituluan esan dugun bezala, banda hau maleimidaren lotura bikoitzaren planoz kanpoko deformazioari dagokio. Horregatik, hasieran konposatuaren espektroak ez du banda hau azaltzen, baina $120\text{ }^\circ\text{C}$ -tan retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen denean aduktoa hautsi egiten da furano eta maleimida funtzio taldeak dituzten kate muturrak eratuz (4.1. Eskema). Ondorioz, maleimidaren lotura bikoitza berreskuratzen denez, infragorriko seinalearen absortzioa handitzen da.



4.1. Eskema DA erreakzioaren hausturaren (rDA) eskema.



4.8. Irudia PUDA12 (a) eta PUDA9HEMA5 (b) laginen denbora ezberdinetako espektro infragorriak $120\text{ }^\circ\text{C}$ -tara.

Argi dago, espektroskopia infragorria retro Diels-Alder erreakzioaren gertara jarraitzeko erabil daitekeela. Zoritxarrez, sistema hauetan ezin da Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa kalkulatu, ez dakigulako zein den % 100

konbertsioa duen laginak aurkeztuko lukeen 830 cm^{-1} -eko bandaren absor-
tzioa.

4.4.2. ^1H -EMN espektroskopia

3. kapituluan aipatu bezala ^1H -EMN likido espektroskopiaren bitartez disol-
batzen diren laginak bakarrik azertu daitezke. Beraz, teknika honen bitartez
poliuretano lineala bakarrik aztertuko da, PUDA sistema, hain zuzen.

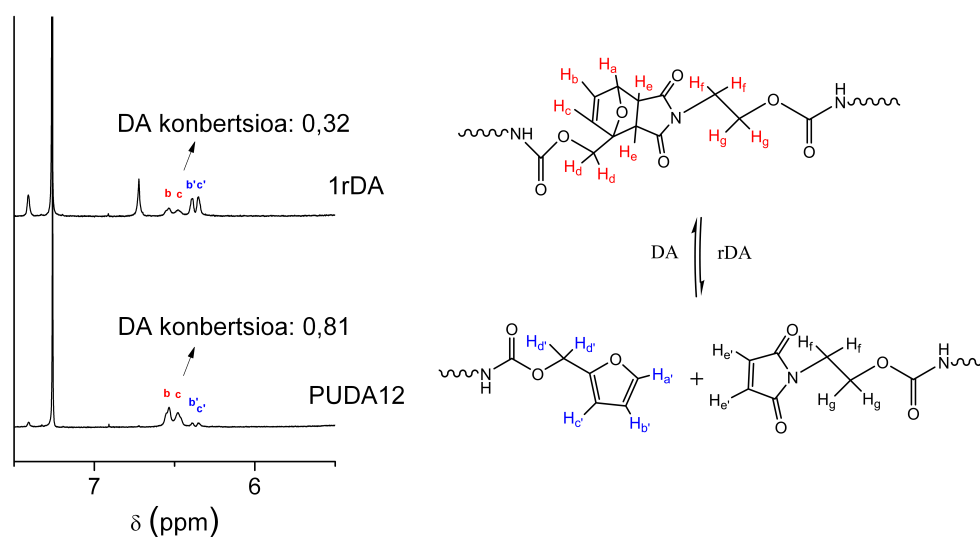
Furano taldeko protoiek, aske daudenean edo maleimidarekin erreakziona-
tzen dutenean, aurkezten dituzten desplazamendu ezberdinaz baliatuz Di-
els-Alder erreakzioaren konbertsioa kalkulatu daiteke sistema honetan ere.
Retro Diels-Alder erreakzioa burutzeko lagina $120\text{ }^\circ\text{C}$ -tan jarri da 20 minutuz
eta EMN espektroak egin dira. 4.9. Irudian PUDA12ren EMN espektroak
azaltzen dira retro Diels-Alder erreakzioa eman aurretik (beheko espektroa)
eta eman ondoren (goiko espektroa), irudian bakarrik lotura bikoitzei da-
gozkien zonaldea irudikatzen da. Aurreko kapituluan azaldu den bezala,
6,4 ppm inguruan azaltzen diren protoiak furano taldearen lotura bikoitzari
dagozkio (b eta c protoiak). Honek Diels-Alder erreakzioa ematen duenean
lotura bikoitz berria eratzen du seinale berriak emanez 6,5 ppm-tan (b' eta c'
protoiak). Seinale hauen bidez Diels-Alder konbertsioa kalkula
daiteke[30,31].

4.9. Irudian ikusten den bezala, zona honetan PUDA12 laginean DA adukto-
aren seinaleak dira nagusi, eta furano askearen seinaleak baxuak dira. Banda
hauen azalera kontuan edukiz, hasierako poliuretanoan Diels-Alder erreakzi-
oaren konbertsioa % 81ekoa dela esan dezakegu. Aipatzekoa da, polimeriza-
zio erreakzioa burutzeko garaian DA aduktoa txertatu dela katean, beraz
sintetizaturiko poliuretanoan Diels-Alder erreakzioaren konbertsio totala

4. Kapitulua

espero da. Emaitza hauek polimerizazio erreazioan retro Diels-Alder erreazioa gertatu dela adierazten dute, nahiz eta oso maila altuan ez izan.

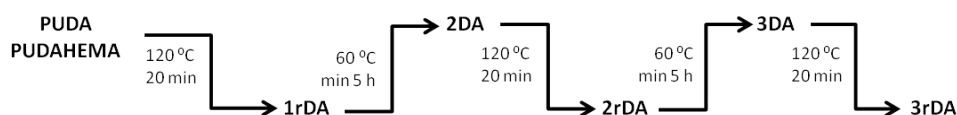
Bestalde, 120 °C-tan ipinitako laginaren EMN espektroan, furano taldearen lotura bikoitzari dagozkion seinaleak dira nagusi. Honek, tenperatura horretan retro Diels-Alder erreazioa gertatzen dela adierazten du. Datu hauetatik Diels-Alder erreazioaren konbertsioa kalkula daiteke eta kasu honetan laginak % 32ko Diels-Alder konbertsioa azaltzen du. Honek, 120 °C-tan DA aduktoaren puskatzea gertatu dela adierazten du, eta ondorioz Diels-Alder erreazioaren konbertsioa txikitzen da. Hala ere, aurreko sistemetan gertatzen den moduan kasu honetan ere retro Diels-Alder erreazioa ez da totala, Diels-Alder erreazioaren konbertsioa ez baita zerora iristen.



4.9. Irudia PUDA12 laginaren eta 120 °C-tan jarritako laginaren (PUDA12 1rDA) ¹H-EMN espektroak.

Ikusi den moduan EMN teknika erabiliz Diels-Alder erreazioaren konbertsioa kalkulatu daiteke. Honetaz gain, teknika hau Diels-Alder erreazioaren

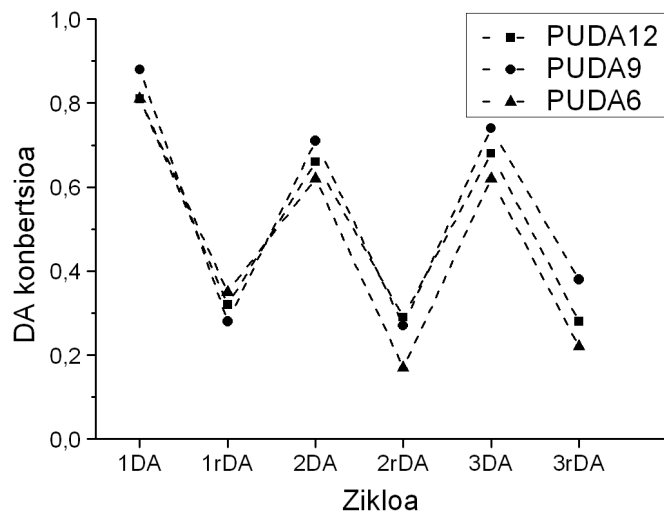
termo-itzulgarritasuna aztertzeke ere erabili daiteke, laginei ziklo termikoak eginez eta konbertsioa ziklo desberdinen ondoren kalkulaturaz. Honela laginak 60 °C eta 120 °C-ko tenperaturetan mantendu dira, Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioak gertatzeko. Ziklo hauen deskribapena 4.2. Eskeman ikus daiteke. Ziklo bakoitzaren ondoren EMN espektroak egin dira eta horietatik Diels-Alder erreakzioaren konbertsioa kalkulatu da.



4.2. Eskema Aplikaturiko berotze zikloak sistemen termo-itzulgarritasuna aztertzeke

4.10. Irudian ziklo ezberdinetan materialak dituen Diels-Alder konbertsioak ikus daitezke. Laginek hasieran duten konbertsioa % 80 ingurukoa da, honek, polimerizazio erreakzioan zehar retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen dela adierazten du. Bestalde, ez dago erlazio argirik laginak duen DA aduktoaren kontzentrazioaren eta konbertsioaren artean.

Bigarren eta hirugarren Diels-Alder zikloetan, Diels-Alder erreakzioaren konbertsio txikiagoak lortzen dira (% 70 inguru). Honek ziklo desberdinetan efizientzia pixka bat galtzen dela adierazten du, batez ere lehen zikloetatik hurrengoetara. Retro Diels-Alder erreakzioari dagokionez, aurreko kapitulu-an aztertutako sistemetan gertatzen den bezala retro Diels-Alder erreakzioa ez da totala, hau da, laginean beti gelditzen da puskatzen ez den DA adukto kantitate bat. Hala ere, retro Diels-Alder erreakzioan lortutako konbertsioek ez dute desberdintasun nabarmenik aurkezten ziklo kopuruen arabera.



4.10. Irudia PUDA laginen EMN bidez kalkulaturiko DA konbertsioen balioak aplikaturiko ziklo ezberdinetan.

Aurreko kapituluko sistemetan lortutako emaitzekin konparatzen badugu, esan dezakegu Diels-Alder aduktoa duten poliuretanoetan (PUDA) erreakzioak ere modu egoki batean gertatzen direla, baina sistema hauetan aurreko sistemetan (PUFAM eta PUTFA) gertatzen ez den efizientzia galera bat ikusten da. Desberdintasun hau maleimidaren kokapenarekin erlazionatuta egon daiteke. Sistema honetan (PUDA) DA aduktoa polimero kate barruan aurkitzen da, beraz, retro Diels-Alder erreakzioa ematen denean maleimida eta furano taldeak polimero kate muturretan geratuko dira. PUFAM sistemaren kasuan aldiz, maleimida taldea bismaleimida konposatuan aurkitzen da, eta honek Diels-Alder erreakzioa ematen denean bi polimero kate elkartuko ditu. Retro Diels-Alder erreakzioa gertatzean maleimida bismaleimida konposatu askean aurkituko da. Honen ondorioz, PUFAM sistemaren kasuan behin retro Diels-Alder erreakzioa ematean furano eta maleimida taldeek topatzeko erraztasun gehiago izango dute. PUDA sisteman, aldiz, maleimida eta furano taldeak kate muturretan geratzen direnez, talde hauen difusioa mantsoagoa

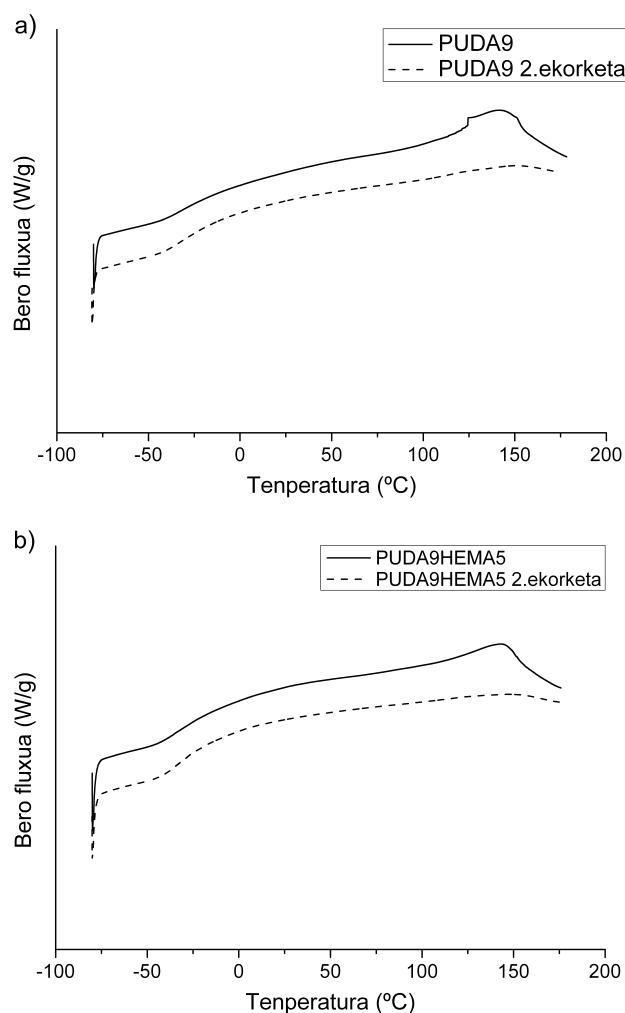
izango da, beraz, bata bestarekin topatzeko zailtasun handiagoa izango dute. Ondorioz, Diels-Alder konbertsio altuak lortzeko zailtasun handiagoa izango dute.

4.4.3. Diels-Alder erreakzioaren karakterizazioa Ekorketa diferentzialeko kalorimetroa erabiliz (DSC)

3.3.3. atalean aipatu bezala DSC teknika baliagarria da erreakzio kimikoak aztertzeko. Beraz, ur dispertsioiko poliuretano sistemekin ere (PUDA eta PUDAHEMA) teknika hau erabiliz Diels-Alder erreakzioaren termotzulgarritasuna froga daiteke [32]. Kasu hauetan ere Diels-Alder ziklo ezberdina duten kapsula independenteak prestatu dira, horretarako laginak labe batean 120 °C /60 °C tenperaturetan jarri dira, retro Diels-Alder/Diels-Alder erreakzioak gertatzeko eta ziklo bakoitzaren ostean lagin zati bat hartu da DSCko kapsula prestatzeko.

4.11. Irudian PUDA9 eta PUDA9HEMA5 laginen termogramak azaltzen dira. Ikus daitekeen bezala, bi ekorketetan laginek trantsizio bat azaltzen dute -30 °C inguruan. Trantsizio hau poliuretanoaren segmentu malguaren beira trantsizioari dagokio. Tg hau, lagin lineal (PUDA) eta saretuan (PUDAHEMA) tenperatura antzekoan azaltzen da, sistema lineal eta saretuek fase banaketa antzekoa dutela adieraziz.

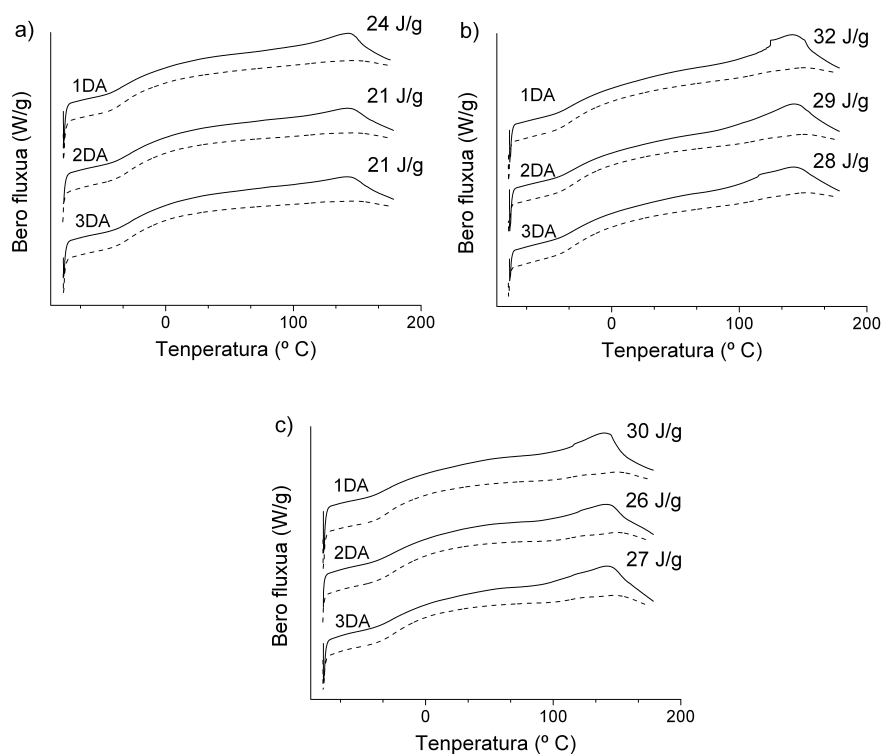
Beira trantsizioaz gain, lehen ekorketan laginek 130 °C inguruan piko endotermiko bat ematen dute, bigarren ekorketan azaltzen ez dena. Piko honen erantzulea retro Diels-Alder erreakzioa da [33,34]. Aurreko sistemetan bezala, lehen ekorketan retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen da DA aduktoa puskatuz. Ekorketa honen ondoren hozte azkarra ematen denez, laginak ez du denborarik Diels-Alder erreakzioa emateko, horregatik bigarren ekorketan ez da piko endotermikorik agertzen.



4.11. Irudia PUDA9 laginaren termograma (a) eta PUDA9HEMA5 laginaren termograma(b).

4.12. Irudian PUDA sistemaren DA adukto kantitate desberdinak dituzten laginen termogramak ikus daitezke. Kasu honetan ere, prozesuaren erroreak kontuan izanik ezin dugu teknika hau kuantifikatzeko erabili, hala ere, joera orokor batzuk atera daitezke. Lagin finko batentzat retro Diels-Alder erreakzioaren beroa ziklo kopuruarekin arinki jaisten dela esan dezakegu. Honek, nahiz eta sistema itzulkorra izan, ziklo batetik bestera retro Diels-Alder erre-

akzioaren hedapena berdina ez dela adierazten digu. Beraz, badirudi erreazioaren efizientziaren galera txiki bat gertatzen dela.

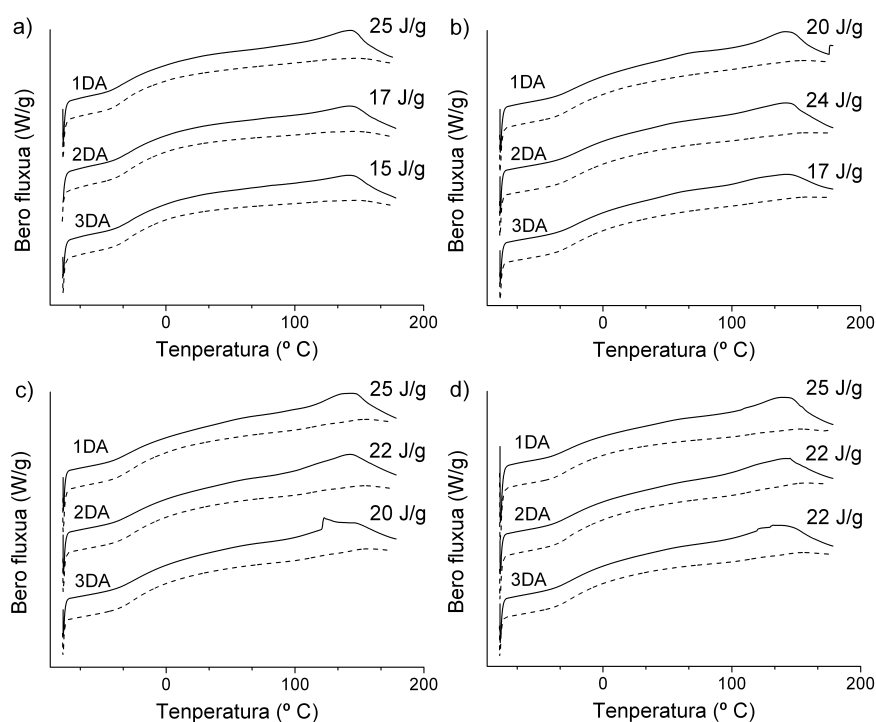


4.12. Irudia PUDA sistemaren DSC termogramak: a) PUDA6, b) PUDA9 eta c) PUDA12.

DA aduktoaren kantitateari dagokionez, retro Diels-Alder erreazioaren be-roa, logikoa den bezala, aduktoaren kontzentrazio txikiena duen laginean txikiagoa da, retro Diels-Alder erreazioa emango duten konposatuen kontzentrazioa txikiagoa baita. Kontzentrazio altuenak dituzten bi sistemetan ordea, lortzen den entalpia balioa antzekoa da. Emaitza honek Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreazioen hedapena kontzentrazio altuko konposatuetan txikiagoa dela adierazi dezake. Gogora dezagun, ordea, EMNz ez dela joera hau ikusi eta beraz emaitza honek DSC teknikak erreazioa aztertzer-

4. Kapitulua

koan azaltzen dituen mugen ondorio dela kontsideratzen dugu. Honela, retro Diels-Alder erreakzioari dagokion trantsizioaren zabalera kontsideratuz, emaitza hau entalpia neurtzerakoan gertatzen den errore esperimentalarekin erlazionaturik dagoela pentsatzen dugu.



4.13. Irudia PUDAHEMA sistemen DSC termogramak: PUDA9HEMA5 % 0.5H (a) eta % 1H (b), PUDA11HEMA3 % 0.5H (c) eta % 1H (d).

Sistema saretuaren (PUDAHEMA) laginen portaera aztertzen badugu (4.13. Irudia), lagin bakoitzean retro Diels-Alder erreakzioaren entalpia ziklo kopuruarekin modu orokor batean txikitu egiten dela esan daiteke, erreakzioak efizientzia galtzen dutela adieraziz. Gainera, kasu honetan, entalpiak ez du inolako menpekotasunik ez DA aduktoaren kontzentrazioarekin ezta hastarazle kontzentrazioarekin. Aurreko puntuetan azaldutako emaitzek azaltzen

dutenaren arabera saretze maila ez da hastarazle kontzentrazioarekin aldatzen, beraz, logikoa dirudi parametro honek entalpiarekin erlaziorik ez edukitzea. DA aduktoaren kontzentrazioari dagokionez, PUDA11HEMA3 konposatuaren termogramak PUDA9HEMA5 sistemak baino entalpia altuagoa azaltzea espero zitekeen. Emaitza hau, berriz ere entalpia neurtzerakoan pikoaren zabalerak eragiten duen errore esperimentalarekin erlazioa duela kontsideratzen dugu, batez ere bi konposatuek duten DA adukto kantitatea oso desberdina ez dela kontuan edukiz.

Beraz, ondoriozta dezakegu DSC teknika sistemaren termo-itzulgarritasuna frogatzeko baliagarria izan dela. Gainera, teknika honen bidez, sistema haue-tan EMN-z ikusi den efizientziaren galera konfirmatu da. Analisi kuantitatibo bat egiteko garaian, ordea, DSC teknika mugatua dago retro Diels-Alder pikoaren zabalerak entalpiaren balore zehatza kalkulatzeko ez baitu baimentzen.

4.5. Temperaturarekiko erantzunak eragindako aldaketa fisikoak

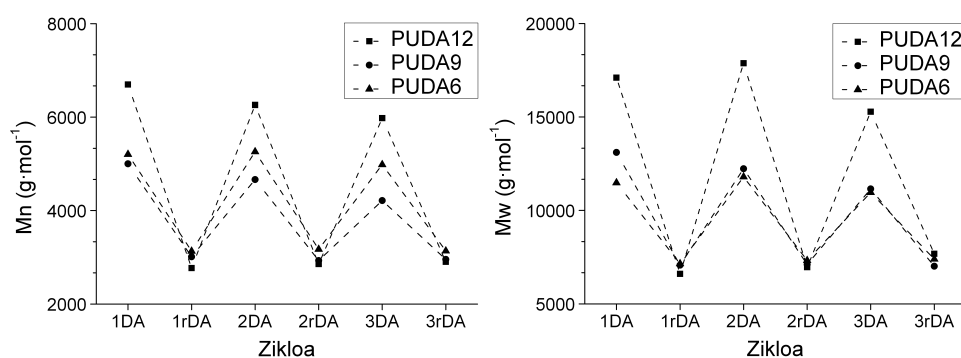
Sarreran aipatu bezala ur dispersioko bi sistema hauek (PUDA eta PUDA-HEMA) temperaturarekiko erantzun ezberdina izango dute. Beraz, atal honetan lehenik PUDA sistema aztertuko da eta ondoren PUDAHEMA sistema.

4.5.1. PUDA sistema

PUDA sistemak DA aduktoa polimero katean zehar du, beraz, temperaturaren eraginez DA aduktoa hausten denean katea moztuko da eta DA aduktoa berriro eratzen denean, berriz, katea luzatuko da. Katearen luzerak polimeroaren pisu molekularrekin erlazio zuzena duenez, sistemaren termo-itzulgarritasuna polimeroaren pisu molekularren neurketen bidez aztertu da [35]. Horretarako, polimeroei 4.2. Eskeman azalduriko ziklo termikoak

4. Kapitulu

egin zaizkie (120 °C/ 60 °C-tan), eta ziklo bakoitzaren ondoren polimeroaren pisu molekularra kalkulatu da, SEC bidez. 4.14. Irudian ikusten den bezala retro Diels-Alder ziklo guztietan lortzen den pisu molekularra Diels-Alder erreakzioa duten laginetan lortutakoa baino baxuagoa da. Honek retro Diels-Alder erreakzioa egoki burutu dela adierazten du. Bestalde, ikus daiteke retro Diels-Alder zikloaren ondorengo Diels-Alder zikloetan polimeroak pisu molekularra handitzen duela, ia hasierako baliora iritsiz. Hala ere, badirudi Diels-Alder ziklo ezberdinetan efizientzia galera txiki bat gertatzen dela, EMNko datuekin ikusi den bezala, nahiz eta kasu honetan ez den horren nabaria.



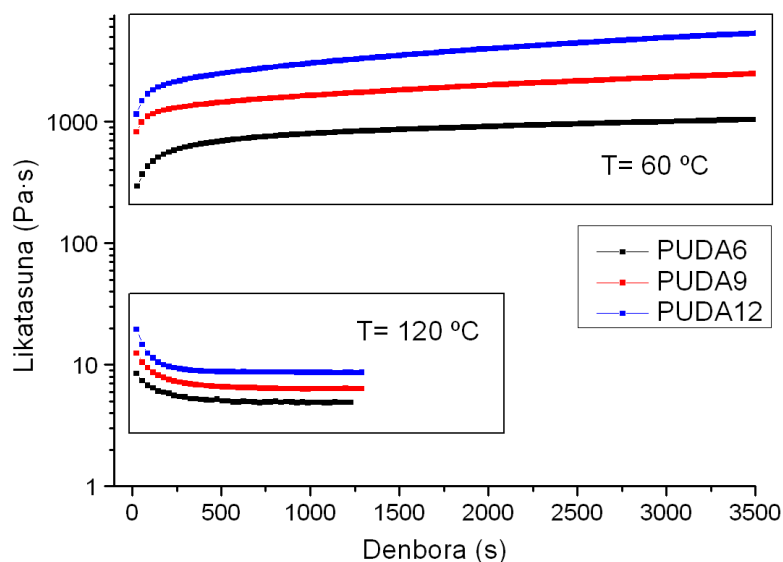
4.14. Irudia PUDA laginen pisu molekularren balioak (Mn eta Mw) ziklo ezberdinetan.

Kateak hausteko ahalmena DA aduktoak ematen duenez pisu molekularren txikitze nabarmenagoak espero daitezke DA adukto kontzentrazio handiagoa duten laginetan. Datuek, ordea, lagin desberdinek aurkezten duten pisu molekularren txikitze eta handitze erlatiboak ez duela DA aduktoaren kontzentrazioarekiko menpekotasunik adierazten dute. Nahiz eta portaera honen jatorria ez den argia, retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen denean lortzen den polimeroaren pisu molekularra oso baxua da eta ondorioz teknikak

ez du gaitasunik pisu molekular baxuen artean desberdintasun nabariak aurkitzeko.

Ikusi den bezala retro Diels-Alder erreakzioak kateak apurtzen ditu eta Diels-Alder erreakzioak kateak berriro ere elkartu. Honek, laginaren pisu molekularrean eragin zuzena du, pisu molekularra txikitu eta handitzen baitu, tenperatura ziklo desberdinetan ikusi den moduan. Era berean, polimeroak tenperaturaren aurrean azaltzen duen portaerak polimeroaren likatasunean eragina du. Likatasuna pisu molekularrekin erlazionatua dagoenez, parametro hau retro Diels-Alder/Diels-Alder zikloekin ere aldatuko da.

Berotze prozesuan eta hozte prozesuan polimeroaren likatasunak duen portaera ikusteko, plater paraleloko geometria duen erreometroa erabili da. Horretarako laginak bi plateren artean jarri eta 120 °C-tara berotzen dira, denboran zehar likatasunaren balioa neurtuz. Ondoren, tenperatura 60 °C-tara jaitsi eta likatasuna berriro neurtzen da denboran zehar ere.

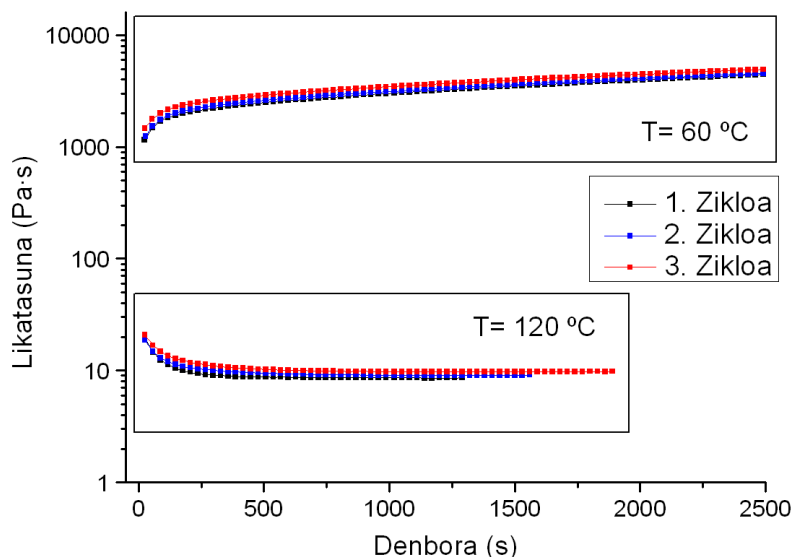


4.15. Irudia PUDA lagin ezberdinen likatasuna denboran zehar, 120 °C eta 60 °C-tara.

4. Kapitularia

4.15. Irudian ikus daiteke laginak 120 °C-tara jartzean, denboran zehar likatasunaren jaitsiera bat ematen dela. Hau retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen delako da, prozesu honetan polimero kateak hausten baitira laginaren pisu molekularra txikituz eta ondorioz polimeroaren likatasuna jaitsiz. Laginak 60 °C-tara jartzen direnean denboran zehar likatasunaren handitze bat ematen da, hau Diels-Alder erreakzioaren ondorioz gertatzen da, erreakzio honekin kateak elkartuz polimeroen pisu molekularra handitzen baita, likatasuna handituz.

Lagin hauetan ere, berotze eta hozte prozesua 3 bider errepikatu da. 4.16. Irudian PUDA12 sistemaren likatasuna denboran zehar irudikatuta dago, temperatura ezberdinetan. Ikus daiteke likatasunaren handitze eta txikitzea temperatura ziklo guztietan errepikatzen dela, erreakzioaren termotzulgarritasuna frogatuz. Gauza bera gertatzen da PUDA9 eta PUDA6 laginetan.



4.16. Irudia PUDA12 laginaren likatasuna denboran zehar, ziklo ezberdinetan.

4.5.2. PUDAHEMA sistema

Polimero hauek termoeگونkorak dira, argi ultramorearen bidez saretu direlako. Beraz, ezin direnez disolbatu polimero hauek aztertzeke teknikak mugatuak daude.-

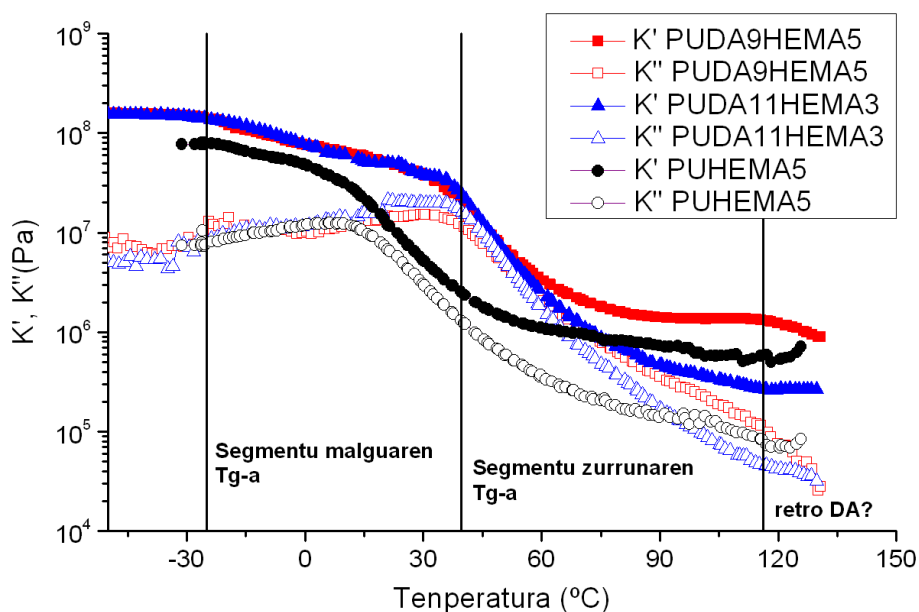
Sistema hauetan ere, PUTFA laginekin egin den gisan, propietate erreologikoak neurtu dira, materialak duen temperaturarekiko erantzuna karakterizatu asmoz. Horretarako kasu honetan ere DMA teknika erabili da, baina oraingoan konpresio geometria erabiliz egin dira saiaketak. Material hauek aurkezten duten modulu baxua dela eta PUTFA sistemarekin konparatuz, dual cantilever geometria erabiltzen bada geometria honek neurtu ditzaken modulu tartetik aldentzen da.

Hiru sistema aztertu dira, alde batetik, HEMA duten bi polimero PUDA9HEMA5 eta PUDA11HEMA3, gogoratu dezagun bi lagin hauek DA portzentaje kantitate ezberdina izateaz gain HEMA kantitate ezberdina dutela ere. Honek, polimeroaren saretze dentsitatean eragina du. Beraz, PUDA9HEMA5 laginak saretze maila altuagoa izango du. Bestetik, DA aduktorik ez duen polimeroa ere aztertu da, PUHEMA5, horrela aduktoak duen eragina ikus dezakegu.

4.17. Irudian konpresio saiaketetan lortutako modulu elastiko eta likatsuaeren balioak irudikatuta daude temperaturaren funtzio. Bertan, nabarmen bi trantsizio antzeman ditzakegu. Batetik, -25 °C inguruan, hau segmentu malguaren beira trantsizioa da. Ekorketa kalorimetriko diferentzian ikusi dugun gisan tenperatura tarte horretan aurkitzen da. Bigarrenik, 40 °C inguruan moduluen jaitsiera bat dago ere, hau beste beira trantsizio bat litzateke, poliuretanoen segmentu zurrunari dagokiona hain zuzen. Trantsizio hau ikus daitekeen moduan nahiko zabala da, izan ere, laginetan segmentu zurruna osatzen duten konposatu ugari baitaude: IPDIa, azidoa, akrilato taldeak, DA

4. Kapitulua

aduktoa (PUDAHEMA sistemen kasuan) eta butanodiola (PUHEMA sistema-
ren kasuan). Aipatu behar da, DA aduktoa ez duen laginak, PUHEMA5ak,
alegia, trantsizio hau tenperatura baxuagoetan ematen duela. Hau DA aduk-
toak materialari ematen dion mugikortasun galeragatik izan daiteke, PUHE-
MA laginak konposatu hau ez duenez, trantsizioa tenperatura baxuagoetan
izango du. Trantsizio honen ondoren, PUDA9HEMA5 eta PUDA11HEMA3
laginak konparatzen baditugu, ikus dezakegu PUDA9HEMA5 laginean modu-
lu elastikoa balio altuagoetan geratzen dela. Hau lagin honek saretze maila
altuagoa duelako gertatzen da.

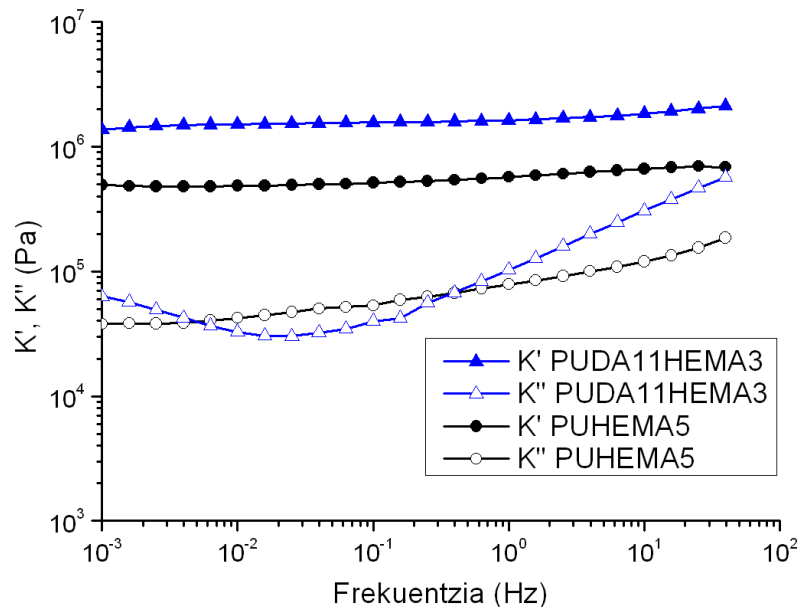


4.17. Irudia PUDAHEMA laginen eta PUHEMA laginaren modulu elastikoa K' (beteriko sinboloak) eta modulu likatsua K'' (bete gabeko sinboloak) tenperatu-
raren funtzioan.

Azkenik, PUDAHEMA sistemetan, 120 °C inguruan, retro Diels-Alder erreak-
zioa gertatzen denean, beste trantsizio bat ikusi beharko genuke, polimeroa-
ren mugimendua handituko baita. Hala ere, trantsizio hau datu hauekin gar-

bi ikusten ez denez, frekuentzia ekorketa bat egin da 120 °C-tara PUDA11HEMA3 eta PUHEMA5 laginekin (4.18. Irudia).

Modulu elastiko (K') eta likatsuren (K'') frekuentziarekiko irudikapenak materialen egituraren informazioa ematen digu egoera geldikorrean [36–38]. Erreologiako irizpide gisa esan daiteke, gel iraunkorren kasuetan, K' eta K'' moduluek frekuentziarekiko dependentzia gutxi azaltzen dutela. Lotura tenporalak (lotura itzulkorrak adibidez) dituzten gelak aldiz, K' eta K'' moduluek gurutze puntu bat azaltzen dute [39,40].

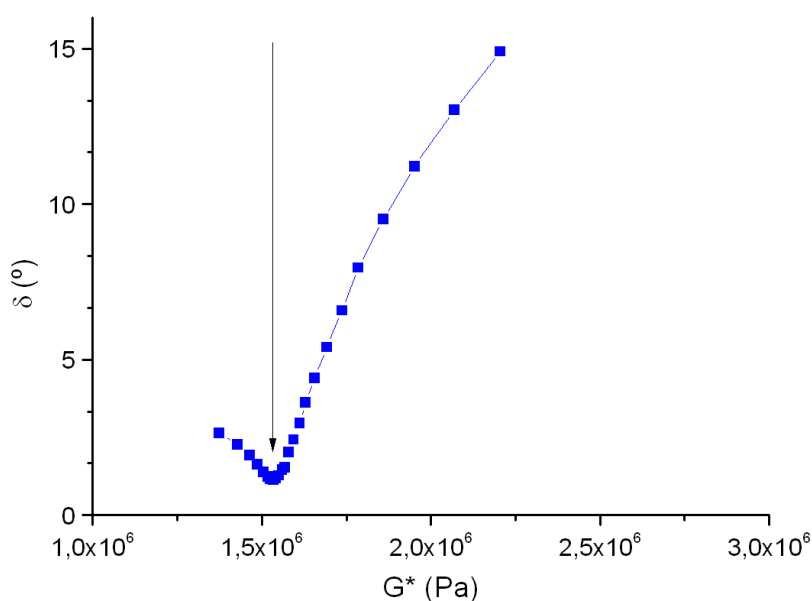


4.18. Irudia PUDA11HEMA3 eta PUHEMA5 lagainen modulu elastikoa K' (beteriko sinboloak) eta modulu likatsua K'' (bete gabeko sinboloak) frekuentziaren funtzio, 120 °C-tara.

Gure kasuan, PUHEMA5 lagainak lotura itzulkorrik ez duenez, moduluak frekuentziarekiko independenteak dira. PUDA11HEMA3 laginean ordea, nahiz eta K' eta K'' -aren arteko gurutze puntura ez iritsi, lagainaren erlaxazioa ikus daiteke eta bi moduluen hurbilketa. Hau retro Diels-Alder erreakzioaren on-

4. Kapitulu

dorioa da. Gogoratu behar dugu, erreakzio honen hedapena ez dela totala, beraz, polimero sarea ez denez osotasunean hautsiko ez dugu gurutze puntua ikusiko. Hala ere, erlaxazio hau argiago ikusi ahal izateko van Gurp–Palmen irudikapena egin da (4.19. Irudia) eta bertan argi eta garbi ikus daiteke laginak erlaxazio bat aurkezten duela, irudikapenean agertzen den minimoa materialaren erlaxazioaren aztarna baita [41,42].



4.19. Irudia PUDA11HEMA3 laginaren van Gurp-Palmen irudikapena.

Material honetan ere, aurreko kapitulu deskribatutako disoluzio-gel prozesua burutzen saiatu gara [43]. Froga honetan, polimero filmaren zati batzuk dimetil formamida (DMF) disolbatzailea duen bial batean sartzen dira, % 30eko solido portzentajea erabiliz. Biala 5 orduz 60 °C-tara berotu da eta ikusi denaren arabera polimeroa puztu bakarrik egiten da. Hau materiala argi ultramoz saretua dagoelako gertatzen da. Biala 120 °C-tara 20 minutuz berotzen bada, materialak bere horretan jarraitzen du, ez da PUTFA-DA sisteman gertatzen den bezala DMFtan disolbatzen. Beraz, nahiz eta

120 °C-tan retro Diels-Alder erreakzioa gertatu materiala ez da disolbatzeko gai.

Bi sistemek erakusten duten portaera ezberdina materiala saretzeko erabili dugun moduagatik izan daiteke. PUTFA sisteman polimeroa Diels-Alder erreakzioaren bidez saretzen da. Beraz, retro Diels-Alder erreakzioa ematen denean saretze puntuak hausten dira. PUDAHEMA sisteman aldiz, DA aduktoa katean zehar dago eta polimeroaren saretzea akrilato amai taldeen bitartez egin da, hortaz retro Diels-Alder erreakzioa ematen denean kateak puskatzen dira eta ez saretze puntuak. Nahiz eta, kasu honetan ere sarea hautsiko den, sortutako pisu molekular baxuko zatiek egitura adarkatua azalduko dute eta egitura honen disolbatzeko ahalmena txikiagoa izan daiteke. Gainera, gogoratu behar dugu bi sistemetan retro Diels-Alder erreakzioa ez dela totala, beraz ezin dugu esan sarea guztiz hautsiko denik, baizik eta saretze maila txikituko dela.

4.6. Ondorioak

Estimulu-erantzun ur faseko poliuretanoen portaera deskribatzen duen kapitulu honetatik ondoren azaltzen diren ondorioak azpimarra ditzakegu:

- Talde akrilikoan bukatutako DA aduktoa duten ur faseko poliuretanoak argi ultramorea erabiliz saretu daitezke. DA aduktoaren presentziak talde akrilikoaren erreakzioa oztopatu egiten du baina laginek saretzeko gaitasuna mantentzen dute, nahiz eta DA aduktorik ez duen laginak baino konbertsio baxuagoak lortu.
- Saretze prozesuan hastarazlearen kantitateak ez du konbertsioan eraginik. Erreakzio abiadura, ordea, hastarazle kantitatearekin handitzen da. Saretze mailari dagokionez, gel portzentajearen neurriek

saretze maila ez dela hastarazle kantitatearekin aldatzen ikusi da, hala ere, talde akrilikoaren kopuruarekin handitzen dela ikusi da.

- Espektroskopia infragorria eta ekorketako kalorimetria erabiliz lortutako ur dispersioetatik sortutako filmak 120°C-tan retro DA erreakzioa emateko gai direla ikusi da. DA erreakzioaren konbertsi-
oa bakarrik EMN-z kalkula daiteke eta ondorioz disolbatzen diren laginetan bakarrik kalkulatu da.
- Laginak 60/120°C ziklo desberdinetan jarriz, DA/retro DA erreakzioak modu itzulkor batean gertatzen direla EMN eta DSC tekniken bidez ikusi da. Bi teknikek, aplikatutako ziklo desberdinetan aurreko kapituluko sistemek azaltzen ez duten efizientzia galera txiki bat gertatzen dela azaldu dute. Efizientzia galera hau, maleimidaren izaera makromolekularrarekin erlazionatu da.
- Lortutako polimero linealek tenperaturarekiko erantzuna azaltzen dute. Honela, tenperatura altuan (120 °C), retro Diels-Alder erreakzioaren ondorioz, pisu molekular eta likatasunaren balioak txikitzen dira. Prozesu hau, eta ondorioz, polimeroaren erantzuna, itzulkorra dela frogatu da.
- Polimero saretuetan, tenperaturaren eraginez gertatu behar den sarearen haustea ez da aurreko kapituluko sistemetan lortutakoa bezain argia izan. Honela, lagina tenperatura altuan jarriz ez da disolbatzeko gai izan. Honek polimero sarea ez dela erabat hausten azaltzen du. Hala ere, erreologiaren bitartez, nahiz eta, tenperatura

Temperaturarekiko erantzuna duten ur-faseko poliuretanoak

ekorketan retro Diels-Alder erreakzioari dagokion trantsizioa ez den oso nabaria, frekuentzia ekorketekin trantsizio honek 120 °C-tan duen erlaxazioa ikusi ahal izan da.

4.7. Erreferentziak

- [1] V. García-Pacios, Y. Iwata, M. Colera, J.M. Martín-Martínez, Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 787–794.
- [2] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418.
- [3] U.D. Harkal, A.J. Muehlberg, P.A. Edwards, D.C. Webster, Novel water-dispersible glycidyl carbamate (GC) resins and waterborne amine-cured coatings, *J. Coat. Technol. Res.* 8 (2011) 735–747.
- [4] E. Princi, S. Vicini, K. Castro, D. Capitani, N. Proietti, L. Mannina, On The Micro-Phase Separation in Waterborne Polyurethanes, *Macromol. Chem. Phys.* 210 (2009) 879–889.
- [5] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer.* 42 (2001) 5531–5541.
- [6] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605–665.
- [7] C. Decker, Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 1067–1093.
- [8] W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Köhler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, Recent developments in photoinitiators, *Prog. Org. Coatings.* 27 (1996) 227–239.
- [9] K.K. Oehlenschlaeger, N.K. Guimard, J. Brandt, J.O. Mueller, C.Y. Lin,

S. Hilf, A. Lederer, M.L. Coote, F.G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, Fast and catalyst-free hetero-Diels–Alder chemistry for on demand cyclable bonding/debonding materials, *Polym. Chem.* 4 (2013) 4348.

- [10] F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, R. Schwalm, UV-radiation curing of waterbased urethane – acrylate coatings, *Prog. Org. Coatings.* 39 (2000) 115–126.
- [11] D.J. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J.D. Padget, D. Pears, A Structure – Property Study of IPDI-Based Polyurethane Anionomers, (1997) 1437–1448.
- [12] H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, W. Wu, D. Yang, Q. Guo, UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: Preparation, characterization and properties, *Prog. Org. Coatings.* 73 (2012) 47–53.
- [13] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 593–650.
- [14] A. Prabhakar, D.K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, K.V.S.N. Raju, Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 1196–1209.
- [15] M. Li, E. Daniels, V. Dimonie, E. Sudol, M. El-Aasser, Synthesis of Polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process, 38 (2005) 4183–4192.
- [16] V.D. Athawale, M.A. Kulkarni, Preparation and properties of urethane/acrylate composite by emulsion polymerization technique, *Prog. Org. Coatings.* 65 (2009) 392–400.

- [17] G. Odian, Principles of polymerization, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Staten Island, New York, 2004.
- [18] S.J. Bryant, C.R. Nuttelman, K.S. Anseth, Cytocompatibility of UV and visible light photoinitiating systems on cultured NIH/3T3 fibroblasts in vitro, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 11 (2000) 439–457.
- [19] N.S. Allen, Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 100 (1996) 101–107.
- [20] A. Ibrahim, V. Maurin, C. Ley, X. Allonas, C. Croutxe-Barghorn, F. Jasinski, Investigation of termination reactions in free radical photopolymerization of UV powder formulations, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1475–1484.
- [21] A.K. O'Brien, C.N. Bowman, Impact of oxygen on photopolymerization kinetics and polymer structure, *Macromolecules.* 39 (2006) 2501–2506.
- [22] H.D. Hwang, C.H. Park, J.I. Moon, H.J. Kim, T. Masubuchi, UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion, *Prog. Org. Coatings.* 72 (2011) 663–675.
- [23] B.S. Rao, A. Palanisamy, Photocuring and thermomechanical properties of multifunctional amide acrylate compositions derived from castor oil, *Prog. Org. Coatings.* 67 (2010) 6–11.
- [24] D.S. Esen, F. Karasu, N. Arsu, The investigation of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with TX-BT by Photo-DSC and RT-FTIR, *Prog. Org. Coatings.* 70 (2011) 102–107.

- [25] C.E. Corcione, A. Greco, A. Maffezzoli, Time-temperature and time-irradiation intensity superposition for photopolymerization of an epoxy based resin, *Polymer*. 46 (2005) 8018–8027.
- [26] S.H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, C.J.E. Floyd, Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins, *Macromolecules*. 36 (2003) 6043–6053.
- [27] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, Thermally reversible cross-linked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels–Alder reaction, *Polymer*. 47 (2006) 2581–2586.
- [28] Y. Liu, C. Hsieh, Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 905–913.
- [29] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, P. Sun, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis of linear polyurethane bearing pendant furan and cross-linked healable polyurethane containing Diels–Alder bonds, *New J. Chem.* 38 (2014) 770–776.
- [30] Q. Tian, Y.C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, A thermally remendable epoxy resin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1289–1296.
- [31] A. Gandini, A. Silvestre, D. Coelho, Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 4: Diels–Alder non-linear polycondensations involving polyfunctional furan and maleimide monomers, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1364.
- [32] O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, C.D. Varganici, Thermal properties of thermoresponsive networks based on polyurethanes, *Rev. Roum. Chim.* 61 (2016) 379–384.

- [33] V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina, E. Buruiana, Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks, *Des. Monomers Polym.* 15 (2012) 63–73.
- [34] Q. Tian, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.C. Yuan, Optimization of thermal remendability of epoxy via blending, *Polymer.* 51 (2010) 1779–1785.
- [35] P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels–Alder reaction, *RSC Adv.* 3 (2013) 15475–15482.
- [36] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [37] I. Vinckier, P. Moledenaers, J. Mewis, Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 40 (1996) 613.
- [38] M. Bousmina, R. Muller, Rheology / morphology / flow conditions relationships for polymethylmethacrylate / rubber blend, *Rheol. Acta.* 35 (1996) 369–381.
- [39] S.B. Ross-Murphy, Rheological characterization of polymer gels and networks, *Polym. Gels Networks.* 2 (1994) 229–237.
- [40] G.M. Kavanagh, S.B. Ross-Murphy, Rheological characterisation of polymer gels, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 533–562.
- [41] M. Van Gorp, J. Palmen, Time-temperature superposition for polymeric blends, *Rheol. Bull.* 67 (1993) 5–8.
- [42] F. Snijkers, R. Pasquino, A. Maffezzoli, Curing and viscoelasticity of vitrimers, *Soft Matter.* 13 (2017) 258–268.

- [43] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, Polyether-maleimide-based crosslinked self-healing polyurethane with Diels-Alder bonds, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41944.

5. KAPITULUA

Poliuretanoen konpontze eta birziklatze propietateak

5.1. Kapituluaren laburpena	175
5.2. Sarrera.....	175
5.3. Materialen birziklatzeko ahalmena.....	178
5.4. Pitzadurak betetzeko ahalmena.....	184
5.5. Konpontze ahalmena	191
5.5.1. Anlisi kualitatiboa.....	191
5.5.2. Gasen garraio propietateen berreskuratzea.....	193
5.6. Ondorioak.....	198
5.7. Erreferentziak	201

5.1. Kapituluaren laburpena

Ondorengo kapituluan, lehenik, lan honetan sintetizaturiko material sareturek duten birziklatzeko ahalmena ikertu da, horretarako filmak zati txikitan txikitu eta berriro moldeatu dira tenperatura egokia erabiliz. Material birziklatuaren propietate mekanikoak neurtu dira, hasierako materialaren propietateekin konparatuz birziklatze prozesuaren eraginkortasuna neurtzeko. Jarraian, sintetizaturiko estimulu-erantzun poliuretanoen konpontze ahalmena aztertzeko bi esperimentu ezberdin egin dira.

Lehenengo hurbilketa batean, poliuretanoek duten pitzadurak betetzeko gaitasuna mikroskopio optiko bidez ikertu da, zeinek aukera ematen digun material ezberdinek duten konponketa prozesua jarraitu eta ebaluatzeko.

Ondoren, konpontze ahalmena aztertzeko materialak bi zatitan hautsi eta berotuz konpondu dira. Konpontze prozesua ondo gertatu dela baieztatzeko, alde batetik, analisi kualitatibo bat egin da. Honetan materialak pisu jakin bat mantentzeko duen ahalmena ikusi da. Bestetik, analisi kuantitatibo bat burutu da filmek duten CO₂-arekiko iragazkortasuna neurtuz. Konponketa-prozesua era eraginkor batean gertatzen bada, polimeroek duten iragazkortasuna mantendu behar dute.

5.2. Sarrera

Estimulu-erantzun materialek self-healing materialen eremuan eta material birziklagarrien eremuan aplikazio ugari dituzte. Ereku hauek garrantzia handia hartuko dutela espero da datozen hamarkadetan.

Nahiz eta gaur egun material birziklagarriek garrantzi handia duten, oraindik ere, ekonomia lineala duen gizarte batean bizi gara. Ekonomia eredu honetan, “ekoitzi, erabili, bota” eredu bezala ere ezagutzen den honetan, materialak lerro zuzenean mugitzen dira (5.1. Irudia). Lerro zuzen honetan

5. Kapitulua

materialen bizitza natur baliabideen ustiapenetik hasten da. Erauzi ondoren, garraiatu, eraldatu, merkaturatu eta kontsumitu egiten dira. Kontsumitu ondoren, produktuak eta produktuetan dauden materialak bota egiten dira, material hauek alferrik galduz.



5.1. Irudia *Ekonomia linealaren eskema sinplea.*

Eredu honek lerroaren bi muturretan arazoak sortzen ditu. Alde batetik, geroz eta natur baliabide gutxiago geratzen da. Gainera, urteroko % 3ko populazioaren hazkundeari eustekak neurri berean materia gehiago erabiltzea dakar, eta kolapsoa eragingo luke epe ertainean, 2050. urtean 9500 miloi biztanle inguru izango litzuzkeen planetan. Bestetik, beste muturrean, alferrik galdutako material nahaspilak, zaborrak, sekulako arazoak sortzen ditu. Adibidez, urtean 8 miloi tona plastiko isurtzen dira itsasora [1], hau bi minuturo zakar kamioi baten edukia botatzearen baliokidea litzateke. Ezer egiten ez bada, kantitate hau bi aldiz handituko da 2030. urterako eta 4 aldiz 2050. urterako. Gainera, jakina da plastikoak beraien osotasunean itsasoan ehun urte igaro dezaketela eta are gehiago partikula txikiagoetan, beraz, plastiko kopurua itsasoan metatua geratzen da. Ikerketa batzuen arabera gaur egun itsasoan 150 milioi tona plastiko hondakin daude [2]. Gauzak aldatzen ez badira, baliteke 2050. urterako pisu kantitateari dagokionez,

itsasoan arrainak baino plastiko gehiago egotea. Beraz, ezin da ukatu modelo honek ingurumenarekiko duen kaltea.

Beraz, ekonomia linealak dituen mugak ikusirik argi dago eredu hau ez dela jasangarria ezta ingurumenarekiko arduratsua ere. Ondorioz, gizartearen ekonomia aldatu beharra suertatuko da eta horretan dabilta gizarteko hainbat erakunde, ekonomia zirkularrari ateak zabalduz. Ekonomia zirkularrean erabilitako materialak bota ordez berreskuratu egiten dira produktu berriak ekoizteko erabiliz, berriz ere ekonomian txertatuz (5.2. Irudia). Hala ere, birziklatze hutsaz harago doa eta ezinbestekotzat jotzen da produktuak birpentsatzea, birdiseinatzea eta birfabrikatzea, gerora berrerabili, birziklatu, konpondu eta birbanatuak izan daitezten.



5.2. Irudia *Ekonomia zirkularraren eskema sinplea.*

Hortaz, birziklagarriak diren materialak eta konpondu daitezkeen materialak ezinbestekoak izango dira etorkizun hurbil batean, ekonomia zirkular honetan lekua izango baitute.

5.3. Materialen birziklatzeko ahalmena

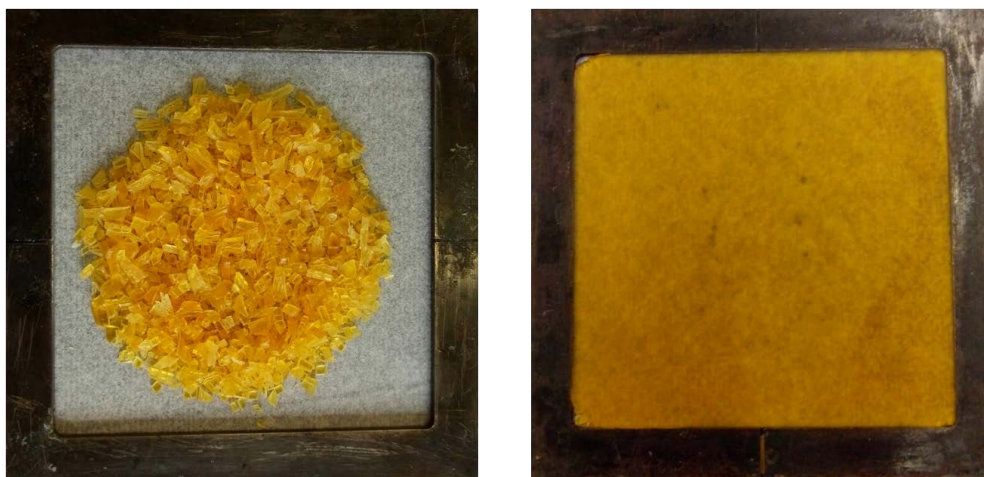
1. kapituluan aipatu bezala lotura dinamiko kobalenteen presentziak saretu-tako polimeroari ezaugarri osagarriak ematen dizkio. Horien artean, polimero termoeogonkorrei prozesatzeko eta birziklatzeko ahalmena [3–6]. Ezaugarri hau duten polimeroak sare kobalente moldakor izenez ezagutzen dira, eta hauek egitura erreakzio dinamiko kobalenteak edo interakzio supramolekularrak ematen dituzten funtzio taldeak dituzte, eskala molekularrean materialaren berrantolaketa ahalbidetzen dutenak.

Literaturan egitura dinamiko ezberdinak txertatu dira polimero kateetan materialei prozesatzeko eta birziklatzeko ezaugarriak emateko [7–10]. Lan honetan, aurreko kapituluetan azaldu den bezala, Diels-Alder erreakzio termo-itzulkorra eman dezaketen talde funtzionalak txertatu dira poliuretano kateetan, bi sistema termoplastiko eta bi sistema termoeogonkor osatuz. Atal honetan sistema termoeogonkorak bakarrik aztertuko dira, termoplastikoei Tg gainera jaritzeko eragozpenik ez dutenez hauek prozesatzeko eta birziklatzeko ez baitago arazorik. Beraz, aztertuko diren sistemak 3. kapituluko PUTFA-DA eta 4. kapituluko PUDAHEMA izango dira.

Sintetizaturiko bi poliuretano termoeogonkor hauek duten ezberdintasun nagusia polimero sarea osatu den modua da. PUTFA-DA sistemaren kasuan, polimeroa Diels-Alder erreakzioaren bidez saretu da. Honela, saretze puntuek DA aduktoa izango dute. PUDAHEMA sisteman, ordea, DA aduktoa polimero katean zehar dago eta polimeroaren saretzea akrilato amai taldeen fotopolimerizazioz gertatzen da. Atal honetan bi sistema hauen birziklatzeko ahalmena aztertuko da.

Horretarako, polimero filmak zati txikitari moztu eta bi xafren arteko molde batean ipintzen dira. Xafra hauek 130 °C-tara mantentzen dira 20 minutuz. Metodologia hau erabiliz sistema guztiak prozesatu dira.

PUTFA-DA sistemaren kasuan lagin guztiekin film homogeneousak lortu dira. 5.3. Irudian, adibide gisa, PUT12FA5 laginaren birziklatze prozesuan lortutako argazkiak ikus daitezke; polimero zati txikiak birziklatu aurretik ezkerreko argazkian eta birziklatua eskuinekoan. Birziklaturiko laginak ikus daitezkeen bezala, film bat osatzeko gaitasuna du eta gainera filmak aspektu egokia aurkezten du. Hau material termoe gonkor batean ezinezkoa litzateke, baina PUTFA-DA sistemak txertatua duen estimulu-erantzun konposatuak (DA aduktoa) birziklapena posible izatea ahalbidetzen du.

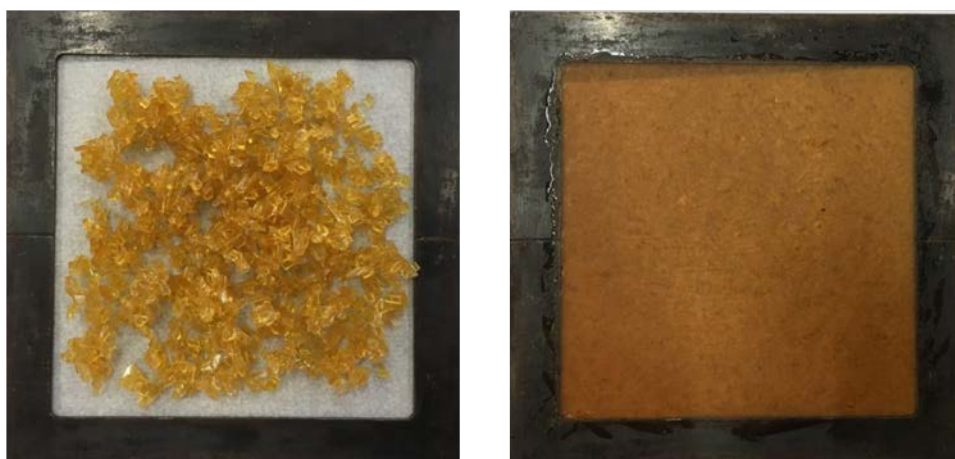


5.3. Irudia PUT12FA5 laginaren birziklapena, birziklatu aurretik ezkerrekoan eta birziklatuta eskuinean.

PUDAHEMA sistemaren kasuan, PUDA9HEMA5 sistema birziklatzea ez da posible izan. Badirudi sistema honetan retro Diels-Alder erreakzioa ez dela gai polimeroaren sarea apurtzeko. Polimero honek saretze maila altua du, beraz nahiz eta retro Diels-Alderraren bidez saretze maila jaitsi ez da nahikoa film bat osatzeko. Bestalde, PUDA11HEMA3 sistema gai da filma osatzeko. Beraz, formulazio hau birziklatu daiteke. Ultramoz saretu den lagin honek, PUDAHEMA5ak baino saretze maila baxuagoa du, beraz, kasu honetan, badirudi retro Diels-Alder erreakzioaren ondorioz, saretze mailan gerta-

5. Kapitulua

tzen den jaitsiera nahikoa dela materiala birziklatu ahal izateko. 5.4. Irudian PUDA11HEMA3 sistemaren birziklatze prozesuan lortutako argazkiak ikus daitezke, materiala birziklatu aurretik zati txikitan ezkerrekoan eta birziklatu ondoren eskuinekoan.

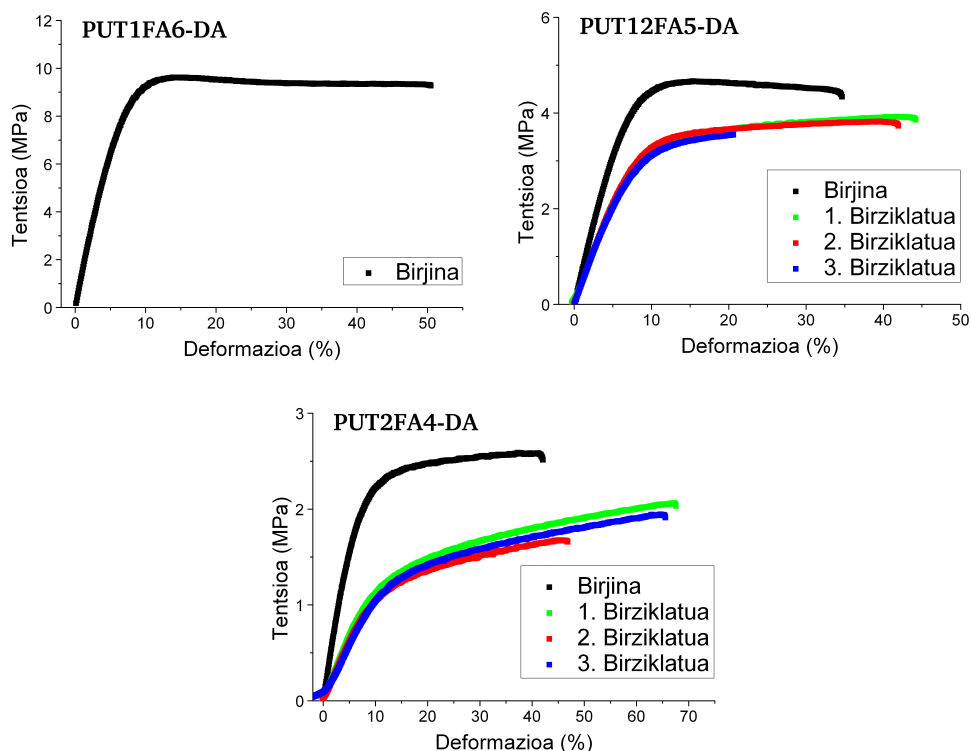


5.4. Irudia PUDA11HEMA3 laginaren birziklapena. Birziklatu aurretik ezkerrean eta birziklatu ondoren eskuinean.

Birziklaturiko material hauek hasierako propietateak mantentzen dituztela aztertu asmoz, trakzio saiaketak burutu dira. Horretarako hasierako filmak trokelatuz trakzio probetak lortu dira. Probeta hauetan trakzio saiaketak egin ondoren, zati txikitan moztu eta berriro moldeatu dira. Lorturiko filmak berriro trokelatu eta birziklaturiko laginen trakzio saiaketak egin dira. Prozesu hau 3 bider egin da, laginaren birziklatzeko ahalmena ziklo desberdinetan ikusi asmoz. PUT1FA6-DA formulazioaren birziklaturiko probetak ez dira lortu, lagina hauskorra denez probetak hausten direlako.

5.5. Irudian PUTFA-DA laginen trakzio saiaketetatik lorturiko tentsio deformazio kurbak irudikatuta daude. PUTFA-DA formulazio ezberdinak konparatzen baditugu, ikus daiteke PUT1FA6-DA lagina tentsio balio altuagoetara iristen dela. Portaera hau azaltzeko garaian bi faktore kontsidera ditzakegu.

Alde batetik, lagin honek besteek baino saretze-dentsitate altuagoa du eta ondorioz tentsio handiagoak jasan ditzake. Gainera, lagin honek duen segmentu malguen pisuzko portzentajea erabilitako laginen artean txikiena da. Jakina da, segmentu malguk propietate elastomerikoak ematen dizkiola polimeroari. Beraz, lagin honek segmentu malgu gutxiago duenez, besteak baino zurrunagoa da eta tentsio handiagoak jasan ditzake.



5.5. Irudia PUTFA-DA lagin birjin eta birziklatuen tentsio deformazio kurbak.

Bestalde, lagin birjinak birziklaturiko laginekin konparatzen baditugu, azken lagin hauek jasaten duten tentsioen balioak jaisten direla ikus dezakegu. Hala ere, aipatzekoa da behin lehen birziklapena egin ondoren, hurrengo birziklapen prozesuetan laginak pairatzen duten tentsioa balio berdinetan

5. Kapitulua

mantentzen dela. 5.1. Taulan kurba hauetatik ateratako materialaren zenbait propietate mekaniko ageri dira.

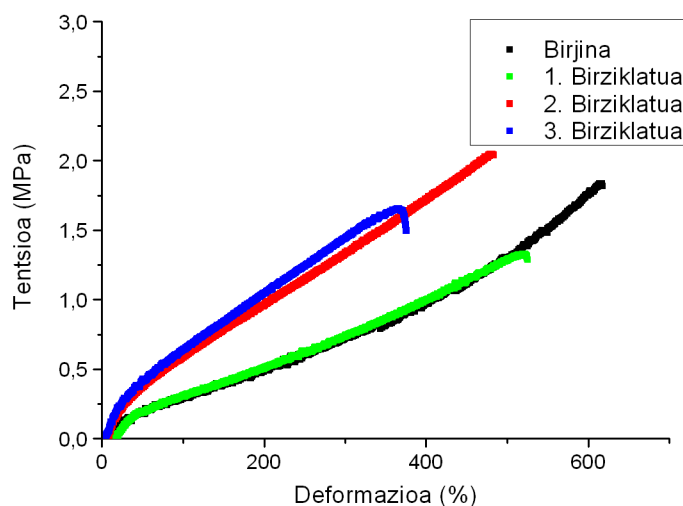
5.1. Taula PUTFA sistemen propietate mekanikoak.

Lagina		Young modulua (MPa)	Etendura tentsioa (MPa)	Deformazioa (%)
PUT1FA6-DA	Birjina	146,2 ± 4,9	9,5 ± 1,3	30,0 ± 17,7
	Birjina	70,2 ± 1,9	4,5 ± 0,3	15,0 ± 1,5
PUT12FA5-DA	1. Birziklatua	47,2 ± 3,0	3,7 ± 0,2	33,5 ± 6,3
	2. Birziklatua	46,1 ± 1,0	3,4 ± 0,5	28,4 ± 10,3
	3. Birziklatua	45,5 ± 1,4	3,2 ± 0,3	12,9 ± 6,7
PUT2FA6-DA	Birjina	35,9 ± 2,4	2,7 ± 0,1	34,5 ± 2,9
	1. Birziklatua	14,4 ± 0,7	1,9 ± 0,1	57,7 ± 13,5
	2. Birziklatua	13,0 ± 0,3	1,6 ± 0,1	40,8 ± 4,0
	3. Birziklatua	12,0 ± 0,3	1,9 ± 0,2	60,7 ± 14,8

5.1. Taulan ikusten denaren arabera, material birziklatuek Young modulu eta etendurako tentsio baxuagoak dituzte, birziklatu gabeko materialarekin konparatuz. Datu hauek, birziklapenean materialek propietate hauen galera jasaten dutela adierazten dute. Hala ere, aipatzekoa da propietateen galera nabarmenena lehen birziklapen zikloan gertatzen dela, eta hurrengo zikloetan galera honen balio erlatiboa asko txikitzen dela. Dena den, nahiz eta propietateen galera egon, materialek birziklatzeko ahalmena azaltzen dute eta hau oso interesgarria izan daiteke ingurumenarekiko jasagarriak diren materialen diseinuan.

Talde akrilikoz saretutako PUDA11HEMA3 laginari dagokionez, 5.6. Irudian lagin birjin eta birziklatuen tentsio deformazio kurbak ikus daitezke eta 5.2. Taulan kurba hauetatik ateratako materialaren zenbait propietate mekaniko. Lagin hauetan bi portaera ezberdin ikusten dira. Alde batetik, lagin birjina eta lehen birziklapeneko lagina konparatzen baditugu, tauletako datuetan oinarrituz materialak propietate mekanikoak mantentzen dituela ikus dezakegu. Bestalde, bigarren eta hirugarren lagin birziklatuek Young modulu eta

etendurako tentsio balio altuagoak ematen dituzte, eta materialek jasaten duten deformazioa txikitu egiten da.



5.6. Irudia PUDA11HEMA3 lagin birjin eta birziklatuen tentsio deformazio kurbak.

5.2. Taula PUDA11HEMA3 sistemaren propietate mekanikoak.

Lagina	Young modulua (MPa)	Etendura tentsioa (MPa)	Deformazioa (%)
Birjina	$0,41 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,36$	$509,41 \pm 137,28$
1. Birziklatua	$0,32 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,21$	$455,84 \pm 55,86$
2. Birziklatua	$0,80 \pm 0,06$	$1,97 \pm 0,17$	$462,75 \pm 28,57$
3. Birziklatua	$0,93 \pm 0,08$	$1,58 \pm 0,21$	$358,81 \pm 48,65$

Birziklapen prozesuan propietate mekanikoen mantentzea edo txikitzea izaten da material gehienek aurkezten duten portaera. Lagin hauetan, aldiz, Young modulua eta etendura tentsioa bigarren birziklapen ziklotik aurrera handitzen dira. Literaturan [11] birziklapen prozesuan propietate mekanikoen hobekuntza deskribatu da DA aduktoa duen triolaz saretutako poliuretano laginetan. Lan honen arabera, propietate mekanikoen

hobekuntza birziklapen prozesuan gertatzen den segmentu zurrun eta malguen nahaste prozesuaren ondorioa da. Gure kasuan, prozesu hau ere gerta daiteke, izan ere, segmentu malguaren Tg-aren handitze ahula ikusi da birziklatutako laginetan eta honek segmentuen arteko nahastea adieraziko luke. Hala ere, Tg-aren handitzeak beste azalpen batzuk eduki ditzake, adibidez, saretze prozesuen gertaera. Polimeroaren saretzea maleimidaren homopolimerizazioaren bitartez gertatu daiteke, hau tenperatura altuan ematen den arren 120 °C gainera materiala denbora luzez berotuz gertatu daitekeela deskribatu da [12]. Beraz, gertaera honek ere materiala saretuko luke Tg-a igoz eta propietate mekanikoak hobetuz. Gainera, prozesu honek Diels-Alder erreakzioaren efizientziaren galera ere azalduko luke. Ondorioz, gure ustez azken prozesu honek gertatzen den propietate mekanikoen igoera hobeto azaltzen du, literaturan emandako azalpenak baino.

5.4. Pitzadurak betetzeko ahalmena

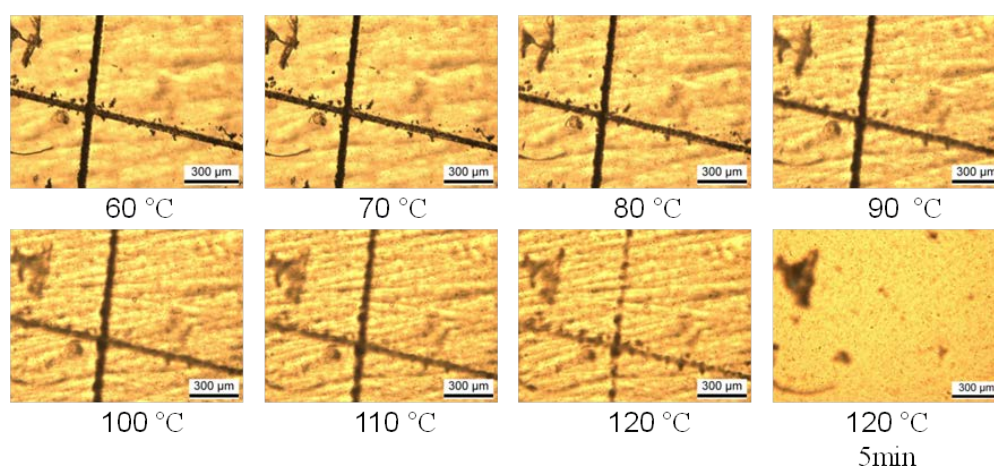
Aurreko atalean ikusi dugu materialek birziklatzeko ahalmena dutela, baina askotan materiala birziklatu beharrean materiala konpontzea aukera interesgarria izan daiteke. Honela, materialaren erabilera-denbora handitzen da, eta hau ere interesgarria da ekonomia zirkularraren garapenean.

Kaltetutako materialetan, akatsen agerpenak materialaren egituraren gainazal berrien sorrera dakar. Honek dakarren degradazio prozesua eta materialaren apurketa ekiditeko, self-healing materialak gai izan behar dira sortu den akatsa betetzeko.

Material ezberdinen pitzadurak betetzeko gaitasuna bi tekniken bitartez aztertu daiteke, indar atomikozko mikroskopiaz (AFM) eta mikroskopio optikoz [13–20]. Lan honetan, materialen pitzadurak betetzeko gaitasuna mikroskopio optikoaren bitartez aztertu da. Horretarako, materialaren film bati

laban baten bitartez pitzadura bat egin eta temperatura handituz materialak duen jokaera aztertu da.

5.7. Irudian PUT1FA6-DA sisteman egindako pitzadura baten argazkiak ikus ditzakegu, berotze denbora ezberdinetan. Bertan ikus daiteke 90 °C arte pitzadurak ez duela inolako aldaketarik jasaten. Temperatura handitzen doan heinean pitzadura desagertzen hasten da baina hau ez da erabat desagertzen 120 °C-tan 5 minutuz mantendu arte. Gertaera honek adierazten digu retro Diels-Alder erreakzioa 120 °C inguruan gertatzen dela eta honen eraginez saretze puntuak hautsiko direnez polimeroaren saretze dentsitatea jaitsiko da. Honela materiala gai da pitzadura betetzeko. Portaera antzekoak ikusi dira literaturan Diels-Alder erreakzioa duten poliuretano aromatikoentzat [19,21].

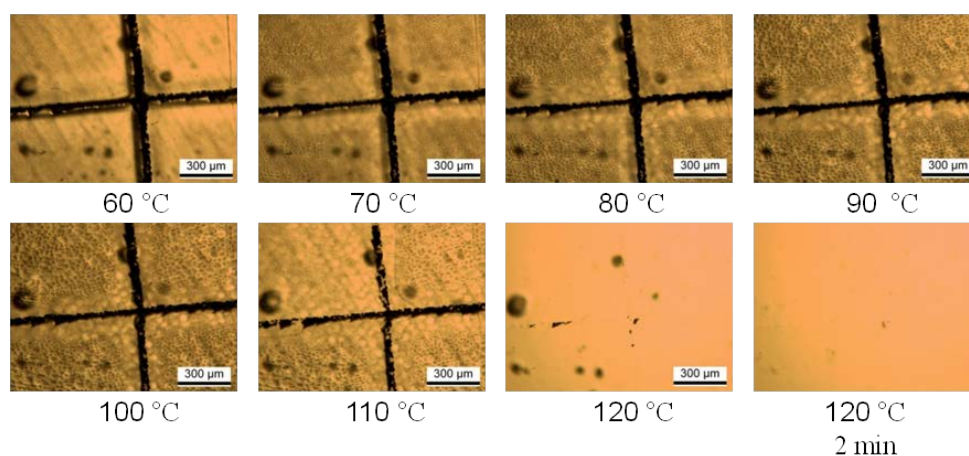


5.7. Irudia Pitzaduraren jarraipena temperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUT1FA6-DA sistemarentzat.

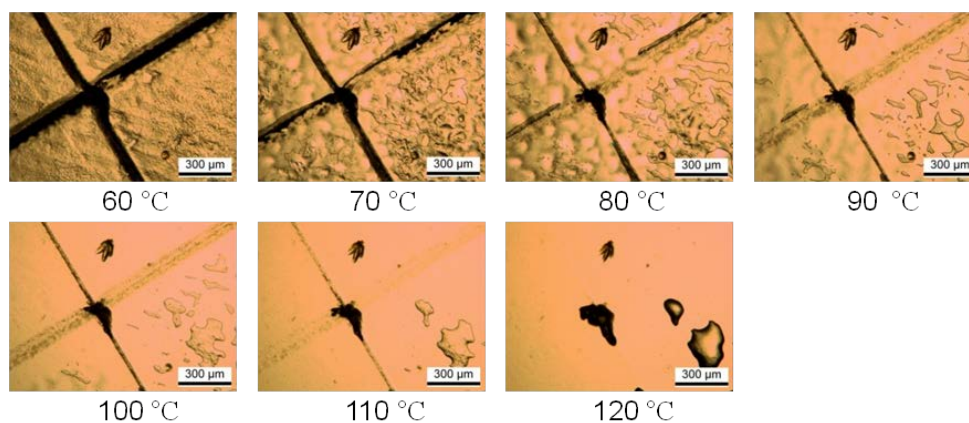
5.8. Irudian PUTFA-DA sistema berarekin jarraituz, PUT12FA5-DA laginean egindako pitzaduraren argazkiak daude. Bertan aurreko laginean gertatzen den moduan pitzadura berotzean desagertzen da. Lagin honetan, ordea, pitzaduraren desagertzea lehenago gertatzen da, 120 °C-tan 2 minutu igaro

5. Kapitulu

ondoren ez baitago pitzaduraren arrastorik. PUT2FA4-DA laginean, ordea, pitzaduraren desagertzea tenperatura baxuagoan hasten da, 70-80 °C bitartean, eta hau erabat desagertzen da 120 °C-tara iritsi bezain laster (5.9. Iru-dia).



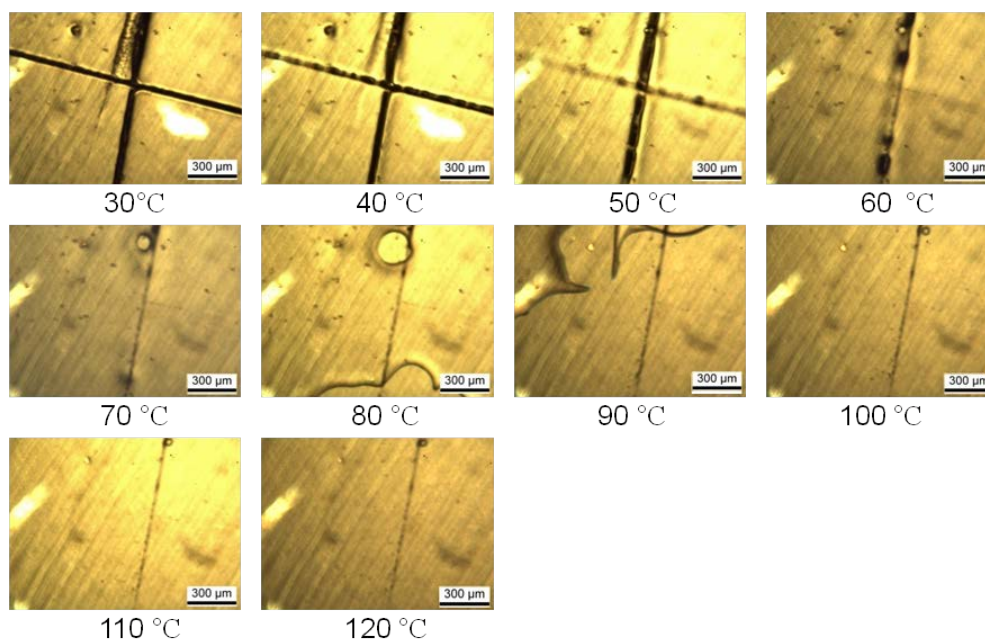
5.8. Iru-dia Pitzaduraren jarraipena tenperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUT12FA5-DA sistemarentzat.



5.9. Iru-dia Pitzaduraren jarraipena tenperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUT2FA4-DA sistemarentzat.

Lagin hauetan mikroskopia optikoz ikusi den portaera, bat dator 3. kapitulu-an azaldutako PUTFA-DA sistemaren DMA saiaketekin, non laginaren modu-

lu elastikoaren jaitsiera DA aduktoaren kantitatea txikitzerakoan temperatura baxuagoetan gertatzen dela ikusi den. Mikroskopia optikozko azterketa honetan ere, DA adukto kantitate baxuena duen laginak (PUT2FA4-DA) materialaren pitzadura temperatura baxuagoan betetzen duela ikusi da, hau material honek saretze dentsitate baxuagoa duelako izan daiteke.

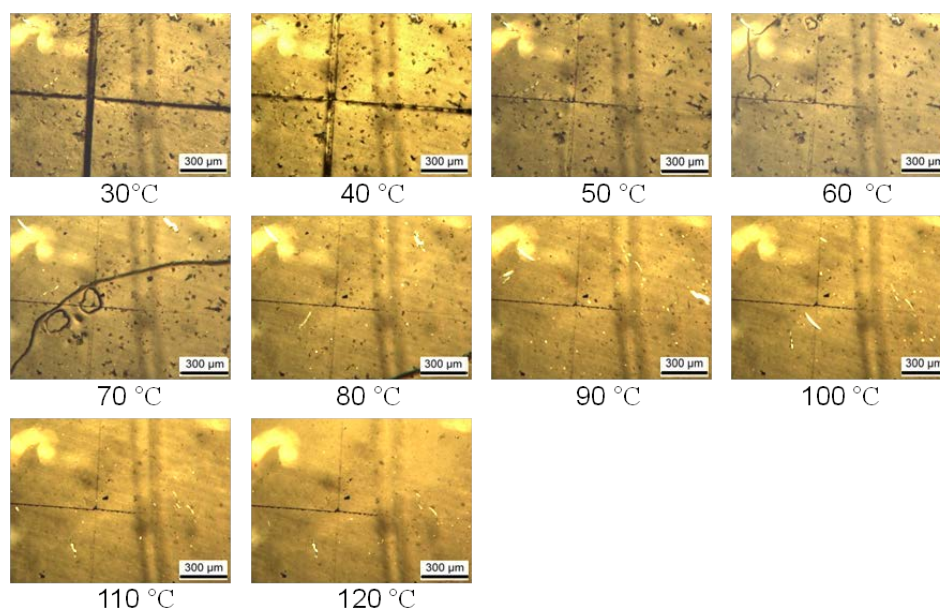


5.10. Irudia Pitzaduraren jarraipena temperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUDA9HEMA5-0.5H sistemarentzat.

Talde akrilikoekin saretutako PUDAHEMA sistemek, ordea, portaera ezberdinak dituzte pitzadurak betetzeko garaian. 5.10. Irudian PUDA9HEMA5-0.5H laginean egindako pitzadura baten irudiak ikus daitezke temperatura ezberdinetan. Sistema hau PUTFA-DA sistemarekin konparatzen badugu, lagin honetan pitzadura temperatura baxuagotan desagertzen hasten dela ikus daiteke. 60 °C-tara pitzaduraren zati handi bat desagertzen da, baina ondoren pitzadura hau ez da erabat desagertzen. Datu hauek ere bat datoz konpresio saiaketetan ikusitakoarekin. Saiaketa hauetan laginak 40 °C inguru-

5. Kapitulu

ruan poliuretanoaren segmentu zurrinari dagokion beira trantsizio (T_g) bat azaltzen dutela ikusi dugu. Beraz, tenperatura hau gainditzean materialak mugimendu pixka bat izango du pitzadura betetzen hasteko. Ondoren, tenperatura altuan retro Diels-Alder erreakzioa gertatuko da baina sistema honek duen saretze dentsitatea altua denez, pitzadura ez da erabat desagertzen. Gogoratu behar dugu PUDAHEMA sistemak ez daudela Diels-Alder erreakzioaren bitartez saretuak, beraz, retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen denean ez dira saretze puntuak hausten. Ondorioz, osatuko diren egiturak pisu molekular baxuko egitura adarkatuak izango dira eta egitura hauek pitzadura betetzeko ahalmena mugatuko dute. Gainera, retro Diels-Alder erreakzioa totala ez denez, polimero sarea ez da erabat hautsiko, saretze dentsitatea bakarrik jaitsiko da.

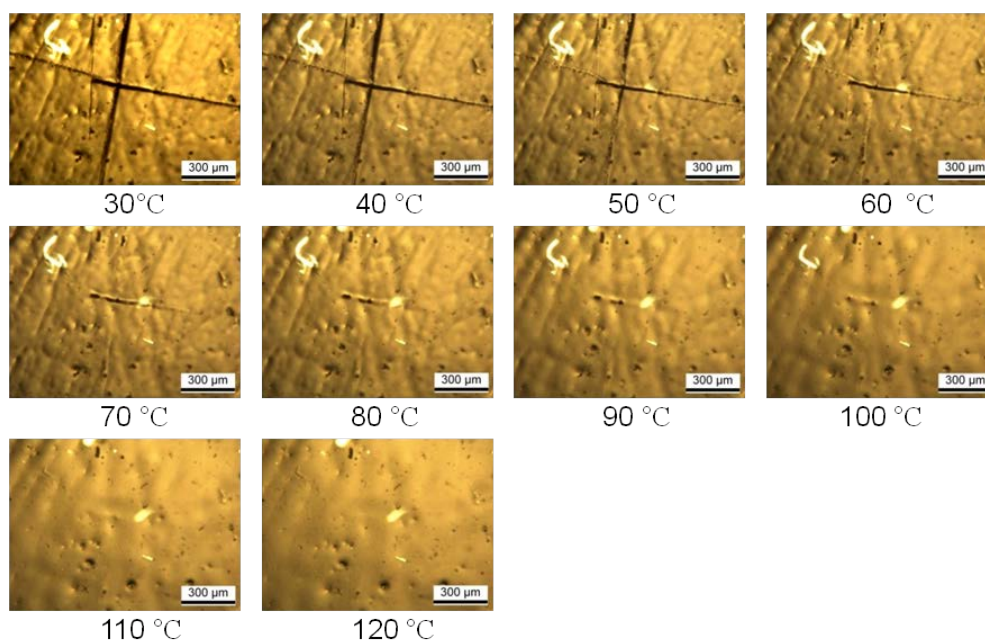


5.11. Irudia Pitzaduraren jarraipena tenperatura handituz ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ abiaduraz) PUDA9HEMA5-1H sistemarentzat.

Gauza bera gertatzen da PUDA9HEMA5-1H laginean (5.11. Irudia). Bi lagin hauen ezberdintasuna hastarazle kantitatea da, eta ikusi dugunaren arabera

(4.3. Atala), hastarazle kantitateak ez du saretze dentsitatean eraginik, beraz, materialak duen pitzadurak betetzeko gaitasunean ere ez du eraginik izango.

PUDA11HEMA3-0.5H laginaren kasuan (5.12. Irudia) ere pitzadura tenperatura baxuagotan desagertzen hasten da. Hala ere, formulazio honetan pitzadura erabat desagertzen da, 110 °C inguruan. Gogoratu dezagun lagin honek (PUDA11HEMA3) PUDA9HEMA5ak baino saretze dentsitate baxuagoa duela, saretzea ematen duten akrilato funtzio talde gutxiago baititu. Gainera, DA adukto kantitate handiagoa duenez, retro Diels-Alder erreakzioa ematen denean hausten diren puntuak gehiago izango dira, saretze maila gehiago jaitsez eta kateen mugimendua baimenduz.

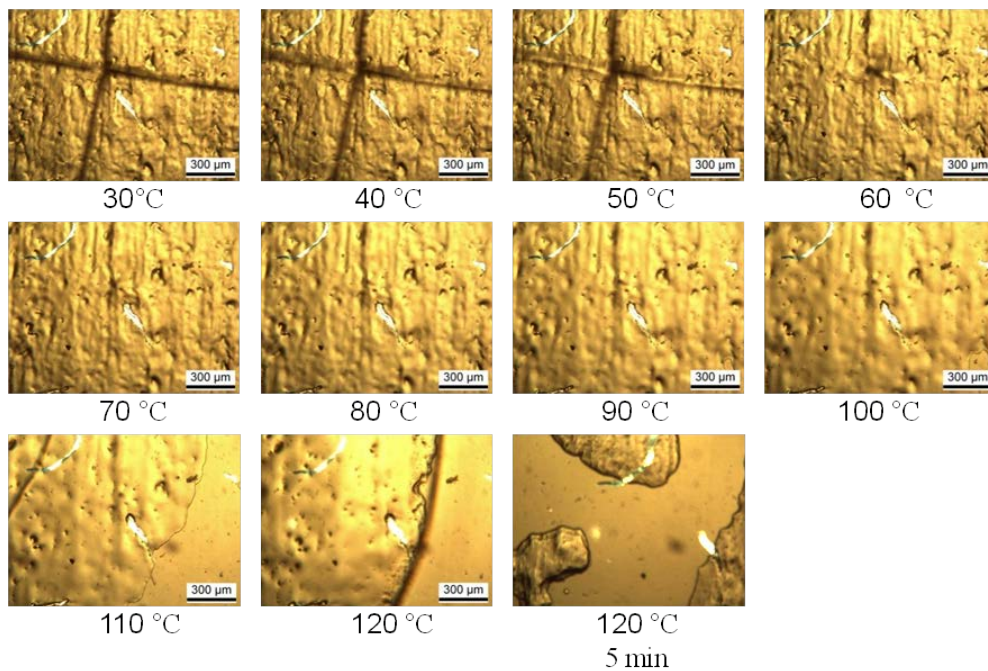


5.12. Irudia *Pitzaduraren jarraipena tenperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUDA11HEMA3-0.5H sistemarentzat.*

PUDA11HEMA3-1H laginean egindako pitzaduraren argazkiak tenperatura ezberdinetan 5.13. Irudian azaltzen dira. Sistema honek azaltzen duen pi-

5. Kapitulu

tzadurak betetzeko ahalmena PUDA11HEMA3-0.5H laginak (5.12. Irudia) duenaren antzekoa da. Bi lagin hauek, aurrekoekin konparatuta saretze dentsitate baxuagoa dute eta DA adukto kantitate altuagoa. Honen ondorioz pitzadura betetzeko ahalmena dute. Bestalde, bi lagin hauek (PUDA11HEMA3-1H eta PUDA11HEMA3-0.5H), saretzean erabili den hastarazle kantitatean bereizten dira. Honen ondorioz, badirudi parametro honek ez duela saretze-dentsitatean eraginik, gel portzentaje balioekin ikusi den moduan, eta horrela bi sistemen pitzadurak betetzeko ahalmena antzekoa da.



5.13. Irudia Pitzaduraren jarraipena temperatura handituz (5 °C/min abiaduraz) PUDA11HEMA3-1H sistemarentzat.

5.5. Konpontze ahalmena

Polimero katean estimulu-erantzun konposatuak gehitzearen arrazoietakoa bat self-healing materialen eraketa izan ohi da. Material hauek gai dira kalte katastrofiko baten ondoren beraien egitura osotasunean berreskuratzeko.

Beraz, lan honetan sintetizaturiko estimulu-erantzun materialak self-healing material gisa jokatu dezaketen ikusi ahal izateko, materialen konpontze ahalmena aztertuko da. Horretarako, konpontze prozesua lehenik kualitatiboki eta ondoren barrera propietatearen analisi kuantitatibo baten bitartez analizatuko da.

5.5.1. Analisi kualitatiboa

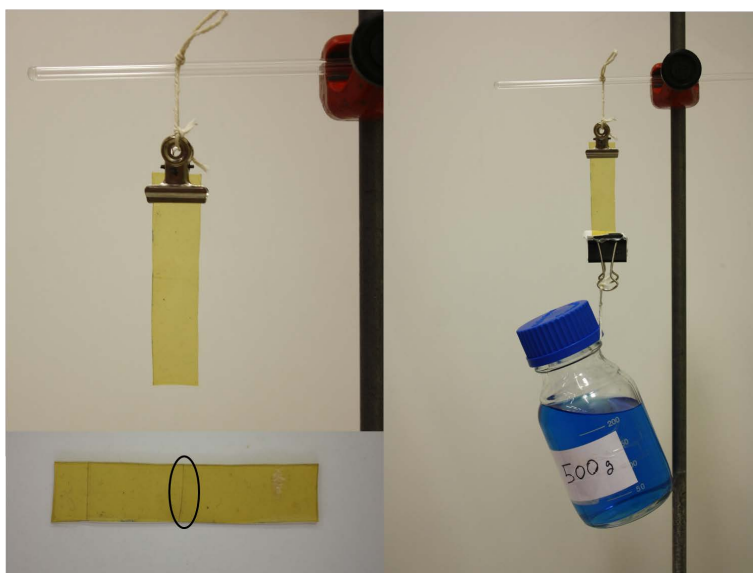
Materialen konpontze prozesua frogatu asmoz, poliuretano sistemen (PUT-FA-DA eta PUDAHEMA) konpontze ahalmena aztertu da kualitatiboki. Horrela, lehen urrats batean, polimero filmak osatu dira estimulu-erantzun poliuretanoen ezaugarri intrintsekoak kontuan izanik. Bigarrenik, filmak bi zatitan banatu dira eta konpontze prozesua eman dadin bi zatiak kontaktuan jarri eta 120 °C-tara berotu dira, 20 minutuz, retro Diels-Alder erreakzioa gertatuz konpontze prozesua eman dadin. Ondoren laginak giro tenperaturara hozten dira eta 60 °C-tara dagoen labe batean 24 orduz uzten dira, Diels-Alder erreakzioa gertatu dadin. Azkenik, konpontze prozesuaren eraginkortasuna modu kualitatibo baten bidez aztertzeko konpondutako filmek pisu jakin bat mantentzeko gai diren aztertu da.

5.14. Irudian PUT12FA5-DA laginarekin burututako azterketaren argazki batzuk daude, adibide gisa. Ikus daiteke nahiz eta lagina bi zatitan moztu, konponketa prozesuaren ondoren lagina gai dela 500 g-ko ontzi bat hautsi gabe mantentzeko. Argi dago beraz, laginaren konponketa prozesua arrakastaz burutu dela.

5. Kapitulua



5.14. Irudia PUT12FA5 sistemaren konpontze prozesuaren analisi kualitativoaren irudiak.



5.15. Irudia PUDA9HEMA5 laginaren konpontze prozesuaren analisi kualitativoaren argazkiak.

PUDAHEMA sistemaren adibide gisa, PUDA9HEMA5 laginaren konpontze prozesuaren azterketaren argazkiak 5.15. Irudian daude. Kasu honetan ere esan daiteke konpontze prozesua arrakastaz burutu dela, lagina bi zatitan moztu eta konpondu ondoren 500 g pisua duen ontzi bat hautsi gabe mantentzeko gai baita.

5.5.2. Gasen garraio propietateen berreskuratzea

Zulaketa edo urradura baten ondorioz, konpontze ahalmena duten mintzek interes handia dute aplikazio ugarietan, besteak beste, likido edo gas kaltegarrien biltegitratzean, industria aeroespazialean gasen askapena ekiditeko eta ultrafiltrazio sistemetan [22–24]. Sistema hauek nagusiki ionomeroetan, hutsune betetze geletan eta egitura auto-puzgarrietan oinarrituta daude [25–28].

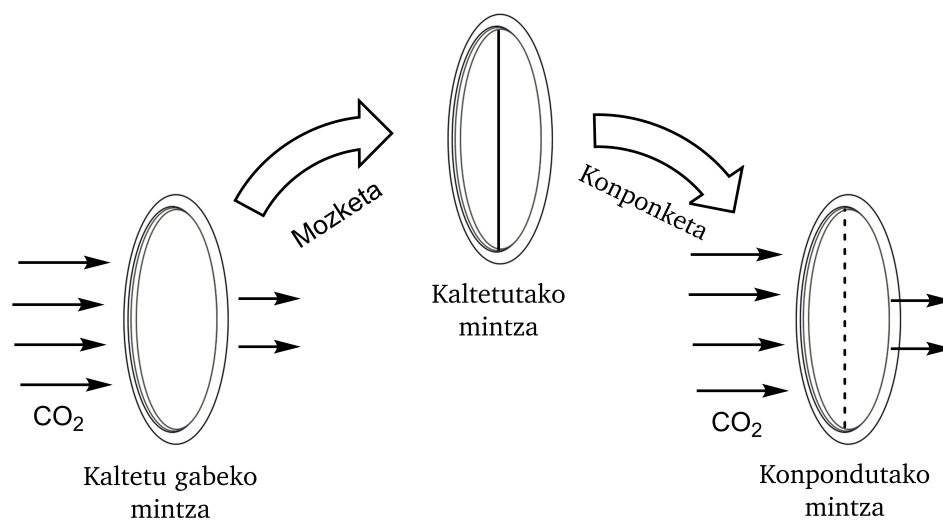
Bestalde, kaltetutako film baten gasen garraioaren propietateen berreskuratzeak gainazalaren konponketaren informazioa ematen digu. Propietateak berreskuratzen baditu gainazalen kontaktua eta konponketa arrakastatsua izan dela adierazten du.

Material batek duen gasarekiko iragazkortasuna, materialak egitura mantenduz, gasaren fluxua baimentzeko duen ahalmena da. Horrela, polimero film baten alde banatan presio diferentzia bat ezartzen denean, gasak polimeroa zeharkatuko du. Iragaz prozesu hau “disoluzio-difusio” mekanismoaren bidez deskribatzen da [29,30]. Nahiz eta masa garraioa prozesu konplexu baten bidez gertatu, prozesua 3 pausu nagusiekin laburbildu daiteke: i) gasaren disolbatzea filmaren gainazalean (absortzioa), ii) difusio molekularra filmaren barnean (ausazko ibilera) eta iii) gasaren askapena filmaren beste aldeko gainazalean (desortzioa). Beraz, iragazkortasunak masa garraioaren

5. Kapitulua

prozesu guztia deskribatzen duen bitartean, difusio hitzak gasak filmaren barruan duen garraioa bakarrik deskribatzen du.

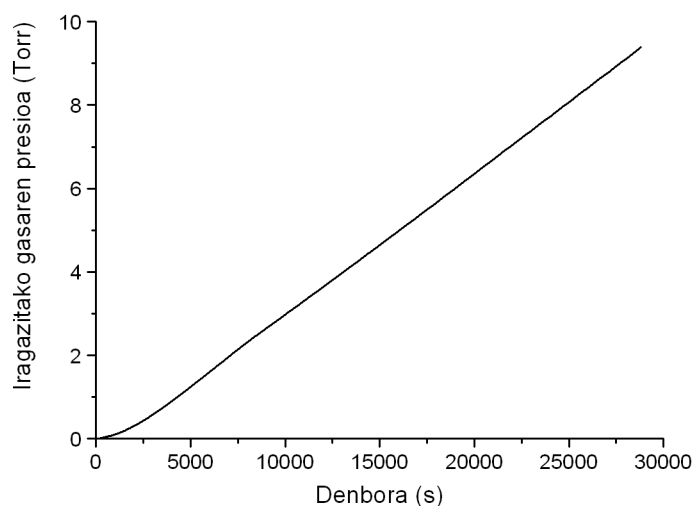
Esperimentua saretutako sistemetan burutu da, PUTFA-DA eta PUDAHEMA sistemetan, hain zuzen. 5.16. Irudian erabili den strategiaren eskema bat azaltzen da. Laginak bitan zatitu dira eta filmak labean 120 °C-tan 20 minutuz edukiz konpondu dira. Ondoren laginak giro tenperaturara hoztu eta 60 °C-tan 24 orduz mantendu dira, Diels-Alder erreakzioa gerta dadin. Filmek CO₂-arekiko duten iragazkortasuna filma bitan banatu aurretik eta bitan banatu eta konpondu ondoren neurtu da, konpontzea modu egoki batean gertatu dela baieztatzeko.



5.16. Irudia Mintzen CO₂-arekiko iragazkortasunaren neurketen eskema mintz kaltetu eta konponduetan.

Gaizki konponduetako gainazaleko pitzadurek gasaren difusioa errazten duten bideak izango ditu, mintzaren iragazkortasuna nabarmen handituz. Al-diz, arrakastatsuki konponduetako filmek hasieran zuten iragazkortasun bali-
oa berreskuratuko dute [14,31].

Nahiz eta badauden hainbat aukera ezberdin mintz polimeriko baten zehar masa transferentzia eta barrera propietateak neurtu eta deskribatzeko, lan honetan CO₂-arekiko iragazkortasuna neurtuko da, metodo barometrikoko edo bolumen konstantean oinarrituta. Beraz, presio diferentzia baten ondorioz, CO₂-aren garraioa ematen da mintzean zehar, eta prozesua presio txikiko zonan presioaren handitzeaz deskribatzen da. Esperimentu hau 25 °C eta 1 atmosferatan burutu da presio altuko zonan. 5.17. Irudian PUDA11HEMA5 sistemaren lagin baten neurketan lorturiko datuen irudikapena dago, adibide gisa.

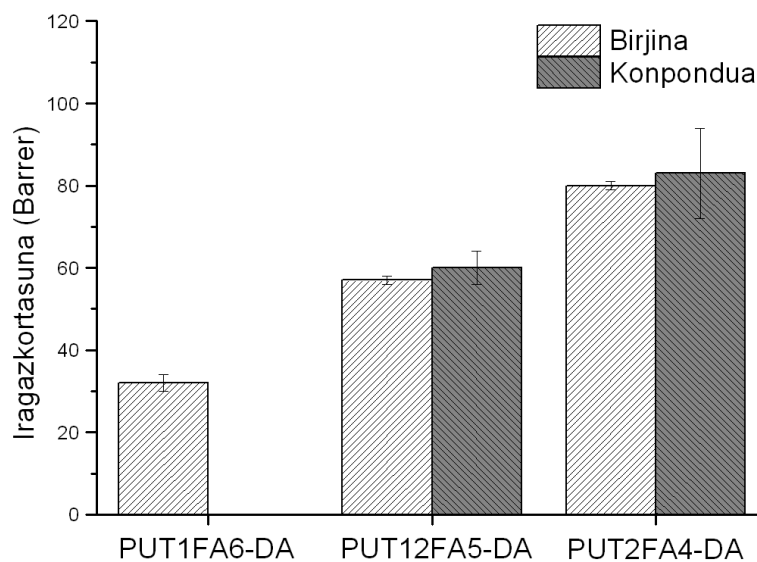


5.17. Irudia *Iragazitako gasaren presioaren handitzea denborarekiko, presio txikiko zonan.*

Ikus daiteke denbora aurrera doan heinean presio txikiko zonan, presioaren handitzea gertatzen dela CO₂ gasak filma zeharkatzen duelako. Irudikapen honetan maldaren aldaketa gertatu eta gero lortzen den lerro zuzenak prozesuaren egoera geldikorra deskribatzen du. Lerro zuzenaren maldaren birtartez eta 1. ekuazioa erabiliz filmaren iragazkortasuna kalkulatu da.

$$P = \frac{B \cdot L \cdot V_M \cdot T_{STP}}{P_A \cdot P_{STP} \cdot T \cdot A} \quad (1)$$

Non B zuzenaren malda, L filmaren lodiera, V_M gelaxkaren bolumena (16.8122 cm^3), T_{STP} temperatura estandarra ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), P_A presio altuko zonaren presioaren balioa (1 atm), P_{STP} presio estandarra (1 atm), T neurketaren temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) eta A filmaren azalera (1.8 cm^2) diren.



5.18. Irudia CO_2 -arekiko iragazkortasuna PUTFA-DA lagin birjin (kaltetu gabeko lagin) eta konponduentzat.

5.18. Irudian PUTFA sistema guztien CO_2 -arekiko iragazkortasuna ikus daiteke. Formulazio ezberdinak beraien artean konparatzen baditugu, agerian geratzen da furano kantitate handiena duen formulazioak (PUT1FA6-DA) iragazkortasun balio txikiak aurkezten dituen barrera propietate hoberekin dituela. Hiru faktore izan daitezke portaera honen erantzule: DA aduktoaren kantitatea, saretze dentsitatea eta segmentu zurrun/malguen arteko

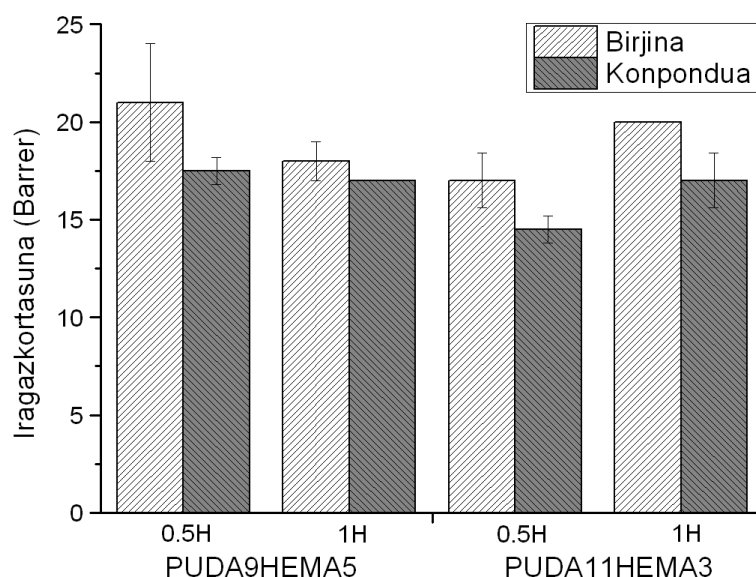
erlazioa. DA aduktoari dagokionez, konposatu honek gasaren garraioa oztopatuko luke iragazkortasuna txikituz. Saretze dentsitateari dagokionez, pen-tsa dezakegu saretze dentsitatea altuek barrera propietatea hobetuko dutela, honek ere PUT1FA6-DAREN iragazkortasun baxuagoa azal dezake. Azkenik, hirugarren faktorea segmentu zurrun eta malguen arteko erlazioa litzateke. Segmentu malguen portzentaje altuena duten laginek iragazkortasun altuagoa azal dezakete, segmentu malguak giro tenperaturaren egoera elastomerikoan aurkitzen baitira. Honek ere, PUT1FA6-DA laginak iragazkortasun baxuena izatea azalduko luke, segmentu malgu portzentaje baxuena baitu.

Bestalde, konpondutako mintzen balioetan arreta jartzen badugu (5.18. Irudia), ikus daiteke PUT1FA6-DA formulazioarentzat ez dugula inolako baliorik lortu. Hau, mintz honen hauskortasunagatik da. Formulazio hau oso hauskorra denez, kaltea sortzeko orduan filma bi zatitan ez ezik zati askotan hausten da. Beraz, ezin izan da formulazio honen konponketarik egin. PUT12FA5-DA eta PUT2FA4-DA konpondutako laginen iragazkortasun balioak kaltetu gabeko laginen antzekoak ematen dituzte. Honek materialaren konponketa arrakastatsua izan dela adierazten du.

5.19. Irudian PUDAHEMA sistemaren lagin ezberdinen filmak moztu aurretik eta konpondu ondorengo lortutako iragazkortasunak irudikatzen dira. Ikus daiteke konpondutako materialen iragazkortasun balioak lagin birjinaren balioen antzekoak direla. Honen arabera, esan daiteke konpontze prozesua era eraginkor batean gertatu dela. Bestalde bi formulazioak beraien artean konparatzen baditugu, nahiz eta PUDA9HEMA5 sistemak saretze dentsitate altuagoa izan, iragazkortasun balioan ez duela eraginik ikus daiteke bi sistemek iragazkortasun balio antzekoak baitituzte. Bestalde, badirudi DA portzentajeak ere ez duela eraginik, PUDA11HEMA3 laginak DA portzentaje handiena duenez gasaren garraioa oztopatu beharko luke, baina hori ez da

5. Kapitulua

ikusten lortutako emaitzetan. Beraz, esan dezakegu ez saretze dentsitateak ez eta DA portzentajeak ere, ez dutela iragazkortasunean eraginik. Beraz, kasu honetan, bi sistemek segmentu malgu eta zurrunen arteko erlazioa berdina dutenez eta iragazkortasun balioak antzekoak direnez ondorioztatu dezakegu poliuretano hauen kasuan (PUTFA-DA eta PUDAHEMA) segmentu zurrun/malgu portzentajeak filmen iragazkortasunaren balioa finkatuko duela.



5.19. Irudia PUDAHEMA lagin birjin eta konponduen CO₂-arekiko iragazkortasun balioak.

5.6. Ondorioak

Kapitulu honetan sintetizaturiko poliuretano saretuen birziklatze eta konpontze ahalmenak aztertu dira. Azterketa hauetan lortu diren emaitzetatik ondorio hauek atera daitezke:

- DA funtzionalitatea duten material saretuek (PUDA9HEMA5 izan ezik) birziklatzeko ahalmena azaldu dute. Honela, behin materiala

erabilia zati txikitan puskatu eta termikoki moldeatu daiteke film egokiak lortuz.

- Saiaketa mekanikoen bidez birziklatutako materialen propietate mekanikoak neurtu dira. Saretutako bi sistemek portaera ezberdina azaldu dute. PUTFA-DA sisteman birziklatutako materialek propietate mekanikoen galera azaldu dute, non galera hau lagin birjin eta lehen birziklatuaren artean den nabarmenena. PUDAHEMA sisteman kasuan, lehenengo lagin birziklatuaren propietate mekanikoak birjinaren antzekoak dira. Ondorengo birziklatuen propietateak, ordea, hobekuntza bat azaltzen dute. Hau, maleimidaren homopolimerizazioaren bitartez, 2. prozesu termikoan lagina gehiago saretu delako izan daiteke.
- DA funtzionalitatea duten material saretuek pitzadurak betetzeko ahalmena dute, baina talde akriliko saretutako laginen ahalmena txikiagoa da. Hau, sarea osatu den moduarekin erlazionatua dago. PUTFA-DA sistemarekin konparatuta, PUDAHEMA laginetan retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen denean ez dira saretze puntuak hausten, kateak baizik. Beraz, erreakzio hau ematen denean saretze dentsitatea jaitsi eta pisu molekular baxuko egitura adarkatuak sortuko dira. Ondorioz, osatutako egitura hauen pitzadura betetzeko ahalmena mugatuago egongo da.
- Tesi honetan garatutako materialak berotze/hozte zikloa eginez konpondu daitezke. Honela, kualitatiboki ikusi den bezala konpon-

5. Kapitulua

dukako materialak gai dira pisu jakin bat mantentzeko, konpontze prozesua eraginkorra dela adieraziz.

- CO₂-aren iragazkortasunaren neurketek ere material hauek konpontze ahalmena dutela frogatu dute. Konpondutako laginek, kaltetu gabeko laginen iragazkortasun antzeko balioak ematen baitituzte.

5.7. Erreferentziak

- [1] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*. 347 (2015) 768–771.
- [2] McKinsey Center for Business and Environment, *Stemming the Tide. Land-based strategies for a plastic - free ocean*, McKinsey & Company and Ocean Conservancy, 2015.
- [3] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*. 43 (2010) 2643–2653.
- [4] C.N. Bowman, C.J. Kloxin, Covalent Adaptable Networks: Reversible Bond Structures Incorporated in Polymer Networks, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 4272–4274.
- [5] K. Yu, P. Taynton, W. Zhang, L. Dunn, H.J. Qi, Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions, *RSC Adv.* 4 (2014) 10108–10117.
- [6] Y. Zhang, A.A. Broekhuis, F. Picchioni, Thermally Self-Healing Polymeric Materials : The Next Step to Recycling Thermoset Polymers ?, *Macromolecules*. 42 (2009) 1906–1912.
- [7] L. Imbernon, E.K. Oikonomou, S. Norvez, L. Leibler, Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4271–4278.
- [8] Z.Q. Lei, P. Xie, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Catalyst-free dynamic exchange of aromatic Schiff base bonds and its application to self-

- healing and remolding of crosslinked polymers, *J. Mater. Chem. a.* 3 (2015) 19662–19668.
- [9] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature.* 451 (2008) 977–80.
- [10] T. Defize, R. Riva, J.M. Thomassin, C. Jérôme, M. Alexandre, Thermo-reversible reactions for the preparation of smart materials: Recyclable covalently-crosslinked shape memory polymers, *Macromol. Symp.* 309–310 (2011) 154–161.
- [11] S. Chen, F. Wang, Y. Peng, T. Chen, Q. Wu, P. Sun, A Single Molecular Diels – Alder Crosslinker for Achieving Recyclable Cross-Linked Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1687–1692.
- [12] B.J. Adzima, H.A. Aguirre, C.J. Kloxin, T.F. Scott, C.N. Bowman, Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels - Alder Polymer Network, *Macromolecules.* 41 (2008) 9112–9117.
- [13] J.A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicola, Y. Zhang, A.C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, Self-Healing Polymer Films Based on Thiol À Disulfide Exchange Reactions and Self-Healing Kinetics Measured Using Atomic Force Microscopy, *Macromolecules.* 45 (2012) 142–149.
- [14] S. Banerjee, R. Tripathy, D. Cozzens, T. Nagy, S. Keki, M. Zsuga, R. Faust, Photoinduced smart, self-healing polymer sealant for photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 2064–2072.
- [15] C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Self-healing polyurethane elastomer with thermally reversible alkoxyamines as crosslinkages, *Polym.* 55

(2014) 1782–1791.

- [16] J. Ling, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373–18380.
- [17] B.T. Michal, C.A. Jaye, E.J. Spencer, S.J. Rowan, Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 694–699.
- [18] M. V Biyani, E.J. Foster, C. Weder, Light-Healable Supramolecular Nanocomposites Based on Modified Cellulose Nanocrystals, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 236–240.
- [19] P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels–Alder reaction, *RSC Adv.* 3 (2013) 15475–15482.
- [20] G.M.L. Van Gemert, J.W. Peeters, S.H.M. Söntjens, H.M. Janssen, A.W. Bosman, Self-healing supramolecular polymers in action, *Macromol. Chem. Phys.* 8 (2012) 75005.
- [21] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, Polyether-maleimide-based crosslinked self-healing polyurethane with Diels-Alder bonds, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41944.
- [22] S.J. Kalista, J.R. Pflug, R.J. Varley, Effect of ionic content on ballistic self-healing in EMAA copolymers and ionomers, *Polym. Chem.* 4 (2013) 4910–4926.
- [23] D. Cadogan, J. Stein, M. Grahne, Inflatable composite habitat structures for lunar and mars exploration, *Acta Astronaut.* 44 (1999)

399–406.

- [24] B.H. Zaribaf, S.J. Lee, J.H. Kim, P.K. Park, J.H. Kim, Toward in Situ Healing of Compromised Polymeric Membranes, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (2013) 113–116.
- [25] S.J. Kalista, T.C. Ward, Z. Oyetunji, Self-Healing of Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture, *Mech. Adv. Mater. Struct.* 14 (2007) 391–397.
- [26] K. Nagaya, S. Ikai, M. Chiba, X. Chao, Tire with Self-Repairing Mechanism, *Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. C.* 71 (2005) 2635–2642.
- [27] B.A. Beiermann, M.W. Keller, N.R. Sottos, Self-healing flexible laminates for resealing of puncture damage, *Smart Mater. Struct.* 18 (2009) 85001.
- [28] M. Rampf, O. Speck, T. Speck, R.H. Luchsinger, Self-repairing membranes for inflatable structures inspired by a rapid wound sealing process of climbing plants, *J. Bionic Eng.* 8 (2011) 242–250.
- [29] K.H. Hsieh, C.C. Tsai, S.M. Tseng, Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part I. Structure-property relationship, *J. Memb. Sci.* 49 (1990) 341–350.
- [30] K.H. Hsieh, C.C. Tsai, D.M. Chang, Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part II. Effect of functional group, *J. Memb. Sci.* 56 (1991) 279–287.
- [31] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer.* 47 (2006) 2217–2262.

6. KAPITULUA

Ondorio orokorrak

Tesi honetan Diels-Alder (DA) kimikan oinarritutako estimulu erantzun portaera duten poliuretanoak sintetizatu dira, non estimulua tenperatura den. Horretarako, DA funtzio taldeak poliuretanoetan kobalentekei txertatu dira, sistema linealak eta saretuak lortuz. Bai sistema linealak, bai saretuak disoluzioan eta ur fasean lortu dira. Egin diren ikerketetan lortutako ondorio nagusiak hurrengo puntuetan labur daitezke:

- Disoluzioan oinarritutako sistemetan estimulu erantzun portzentaje desberdinak dituzten polimeroak lortu dira DA funtzio taldeak (furan taldeak) bai polimero kate muturretan, bai katean zehar kobalentekei txertatuz. Uretan oinarritutako sistemetan, ordea, maleimidaren hidrolisiak metodologia honen erabilera oztopatzen du eta Diels-Alder aduktoa zuzenean katean zehar txertatu behar izan da.
- Lortutako sistema guztietan, beroaren eraginez Diels-Alder erreakzioa eta retro Diels-Alder erreakzioa gertatzen dira. Erreakzio hauen gertaera Espektroskopia infragorria, Erresonantzia Magnetiko Nuklearra eta Ekorketako kalorimetria diferentziala tekniken bidez baietzatu da. Teknika hauek egokiak izan dira eta antzeko emaitzak lortu dira. Hala ere, EMN teknika mugatua dago saretu gabeko sistemak bakarrik aztertu baitaitezke.
- Erreakzioaren zinetika disoluzioan lortutako sistemetan bakarrik jarraitu da. Hauetan, Diels-Alder erreakzioaren abiadura konstantea tenperaturarekin handitzen da. Lortutako Konbertsio maximoari dagokionez, antzeko balioak lortzen dira 60 °C arte. Tenperatura altuagoetan, aldiz, konbertsio baxuagoak lortzen dira retro Diels-Alder erreakzioa nagusitzen hasten delako.

- Zinetikarekin jarraituz, sistema saretuetan sistema linealetan baino abiadura konstante eta konbertsio txikiagoak lortzen dira eragozpen esterikoak direla eta. Gainera, sistema saretuek azaltzen duten fase banaketa handiaren ondorioz sistema hauetan konstantea ez da furano/maleimida portzentajearekin aldatzen, sistema linealetan handitzen den bitartean.
- Egindako saiaketan arabera, Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioak modu egoki batean gertatzeko laginak 60 °C-tan gutxienez 5 orduz eta 120 °C-tan 20 minutuz mantendu behar dira, hurrenez hurren. Baldintza hauetan Diels-Alder konbertsioa %80 eta %30 ingurukoa da Diels-Alder eta retro Diels-Alder erreakzioetan.
- Bai disoluzioan, bai ur fasean lortutako laginetan, 60 °C /120 °C-tako ziklo termikoak aplikatuz DA aduktoa eratu eta hautsi daiteke. Honek erreakzioa termo itzulkorra dela adierazten du. Gainera, disoluzioan oinarritutako sistemetan ziklo desberdinetan konbertsioaren balore antzekoak lortu dira, beraz, ez da efizientziarik galtzen. Ur fasean lortutako sistemetan, maleimidaren izaera makromolekularraren ondorioz, efizientzia galera txiki bat gertatzen da.
- Furano eta maleimidaren arteko Diels-Alder erreakzio itzulgarriak poliuretanoen propietate fisikoetan eragin zuzena du. Honela, sistema linealetan, tenperaturaren eraginez polimeroaren pisu molekularra eta likatasunaren balioak aldatzen dira. Saretuak dauden sistemetan, ordea, saretze dentsitatea tenperaturarekin alda daiteke, neurketa erreologiko eta disoluzio-gel neurketekin ikusi denaren arabera.

- DA funtzionaltasuna duten material saretuek birziklatzeko ahalmena azaldu dute. Honela, behin materiala erabilia zati txikitan puskatu eta termikoki moldeatu daiteke film egokiak lortuz. PUTFA-DA sisteman birziklatutako materialek propietate mekanikoen galera azaldu dute, non galera hau lagin birjin eta lehen birziklatuaren artean den nabarmenena. PUDAHEMA sistemaren kasuan ordea, bigarren aldiz birziklatutako materialean propietate mekanikoen hobekuntza bat lortu da. Portaera hau materialaren sareatze-mailaren handitzearekin erlazionatu da.
- Material saretuek tenperatura igotzean pitzadurak betetzeko duten ahalmenak kaltetutako materialen konpontzea ahalbideratzen du, berotze/hozte zikloen bidez. Ahalmen hau tesi honetan sintetizaturiko material saretuek azaldu dute, PUDA9HEMA5 laginak izan ezik. Hau, lagina saretu den moduarekin eta lagin honek duen sarete dentsitate altuarekin erlazionatua dago.

Ondorio orokor bezala, DA funtzionaltasuna duten poliuretanoek tenperaturarekiko erantzuna azaltzen dutela adieraz dezakegu. Aztertu diren propietateen artean material hauek azaltzen duten konpontzeko eta birziklatzeko ahalmena teknologikoki interesgarria izan daiteke, mota honetako materialen garapena ezinbestekoa izango baita etorkizun hurbil batean, natur baliabideen ustiapena eta zabor pilaketa murrizten dutelako. Nahiz eta lanaren helburu orokorra bete den, ur faseko poliuretanoen garapenean zenbait puntu argitzeko gelditu zaizkigu. Propietate egokiagoak dituzten ur faseko poliuretano saretuen eta iturri berriztagarrietatik eratorritako errektiboen erabilera sistema hauek lortzeko etorkizunerako lan ildo bezala gelditzen dira.

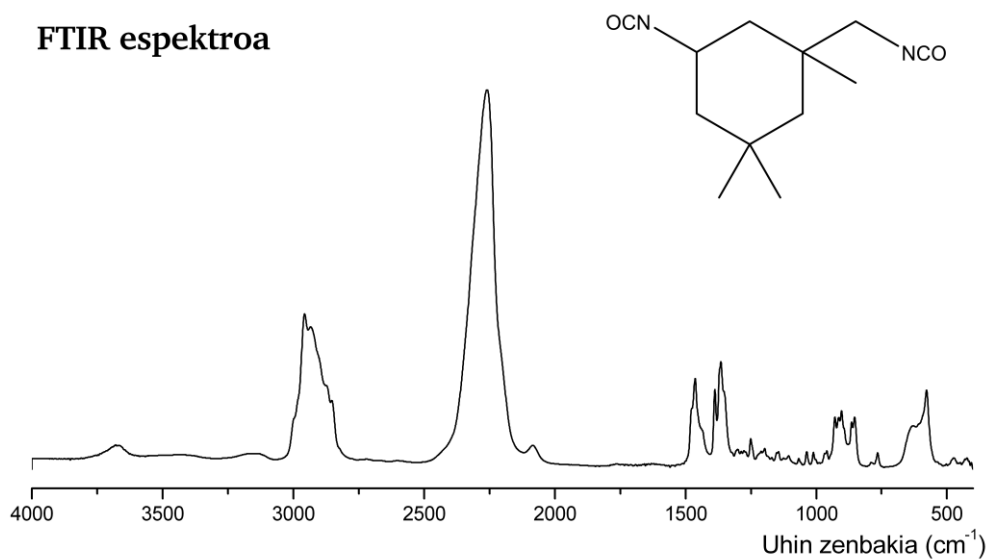
ERANSKINAK

E.1. Monomeroen karakterizazio espektroskopikoa	213
E.2. Teknika esperimentalak.....	221
E.3. Monomeroen sintesia.....	223

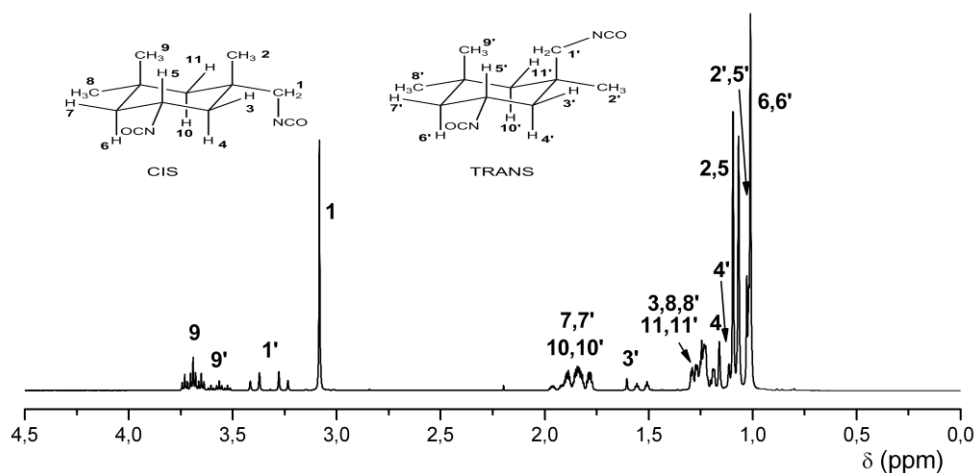
E.1. Monomeroen karakterizazio espektroskopia

Isoforona diisozianatoa (IPDI)

FTIR espektroa

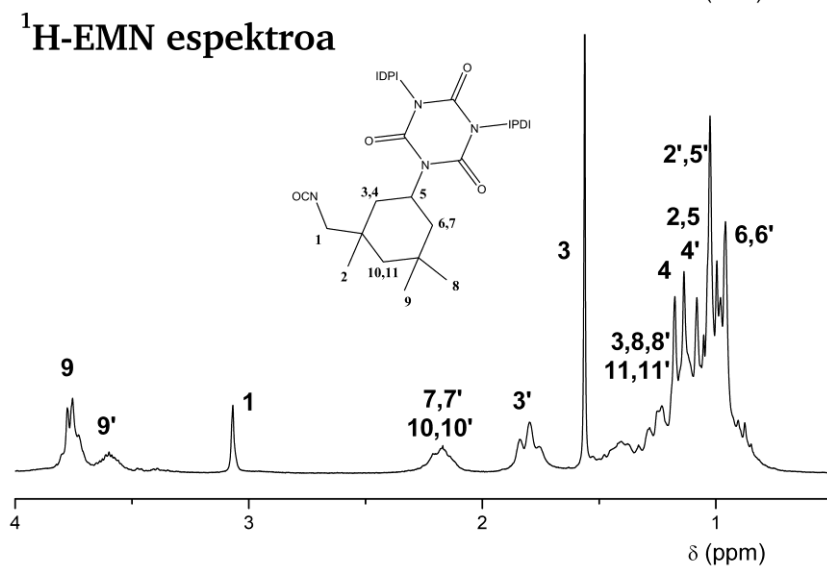
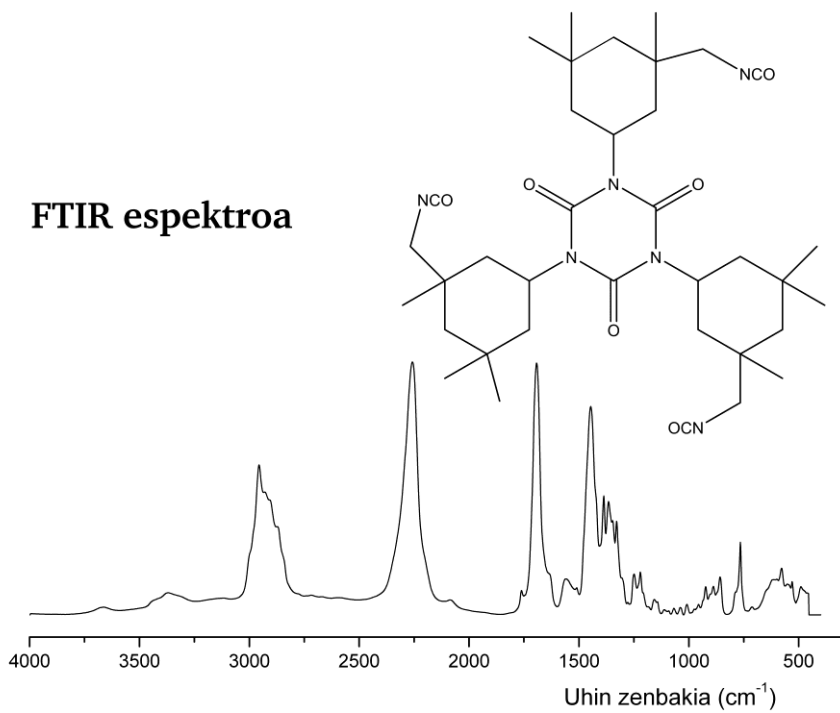


^1H -EMN espektroa



E.1. Irudia Isoforona diisozianatoaren (IPDI) FTIR eta ^1H -EMN espektroak.

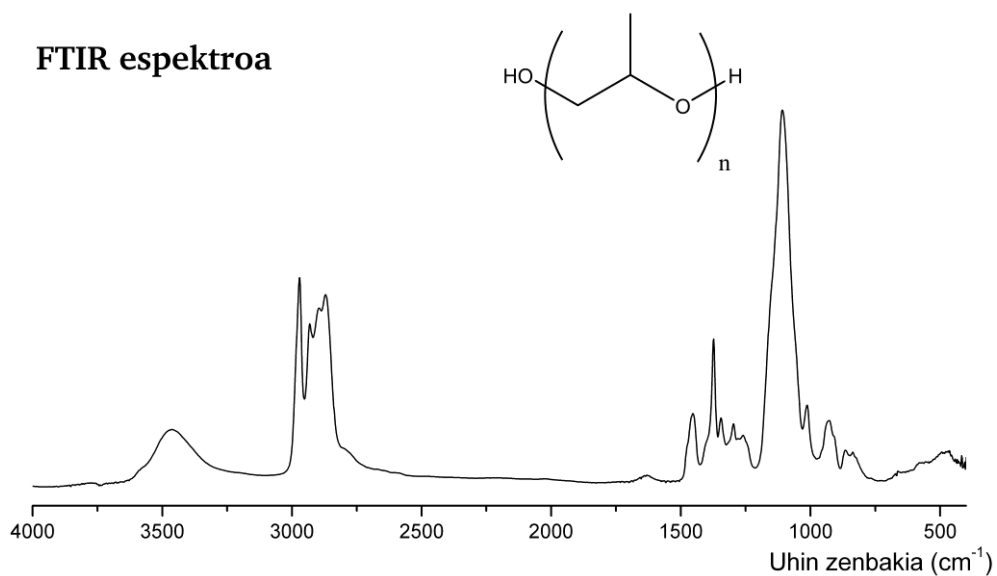
Vestanat T 1890 E (IPDI)



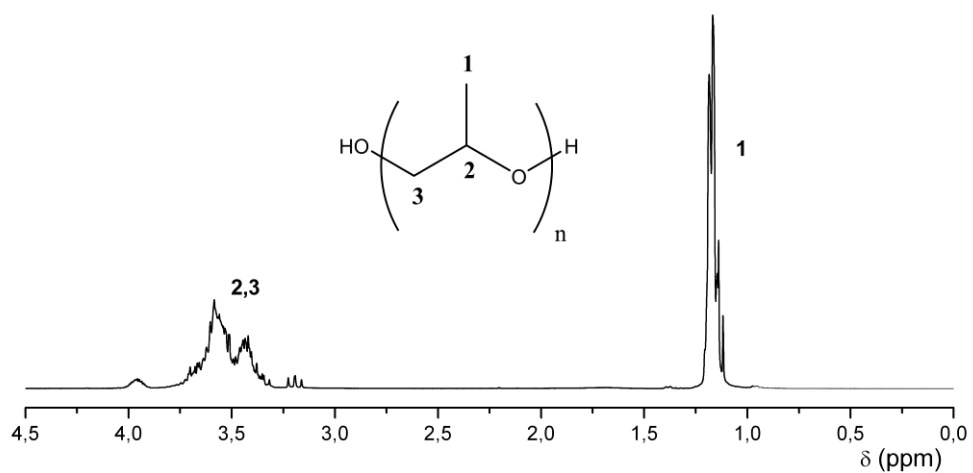
E.2. Irudia Vestanat T 1890 E (IPDI) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

Polipropilen glikola (PPG)

FTIR espektroa



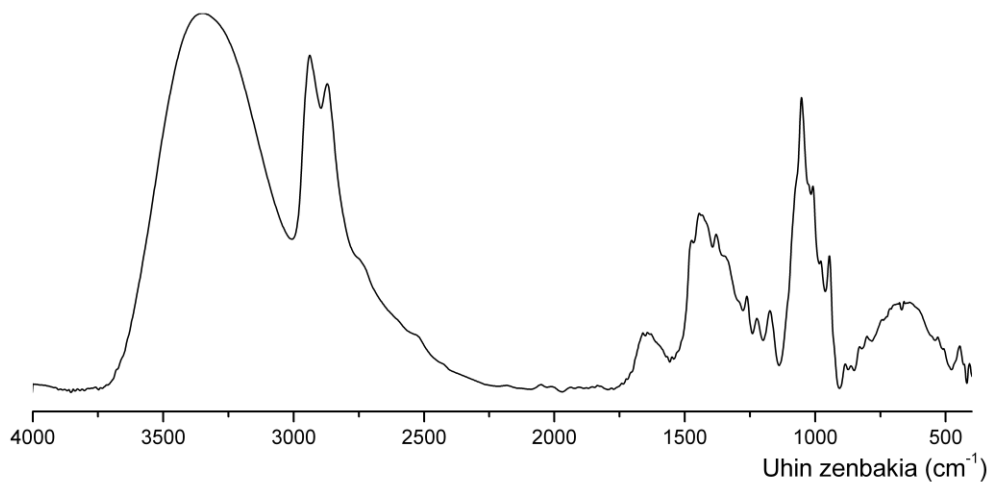
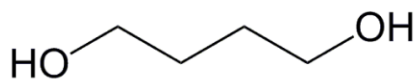
¹H-EMN espektroa



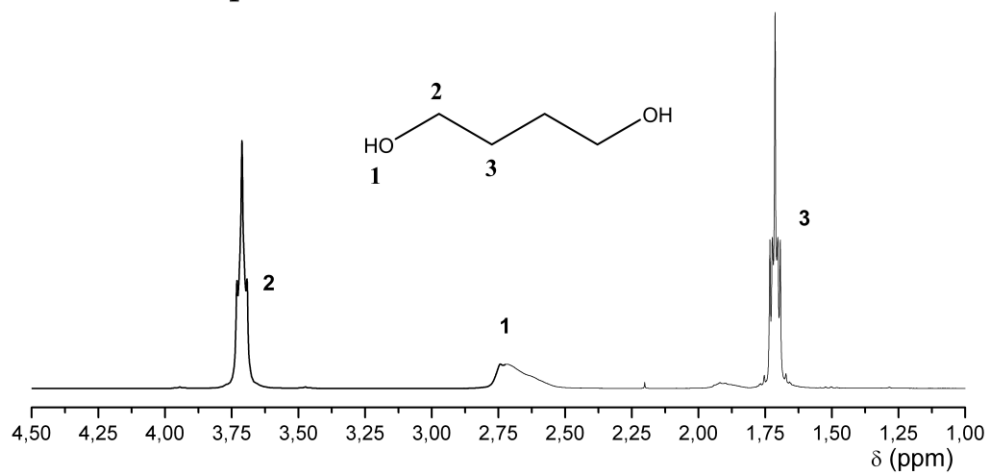
E.3. Irudia Polipropilen glikolaren (PPG) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

Butanodiola (BD)

FTIR espektroa



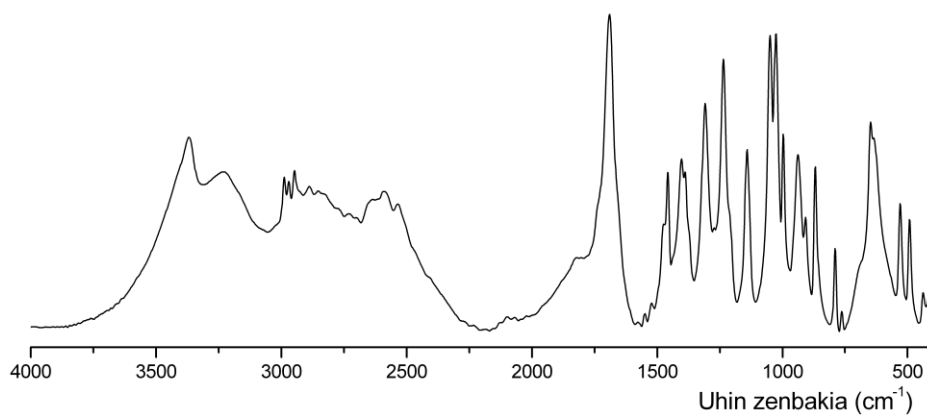
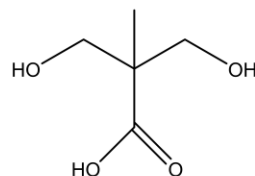
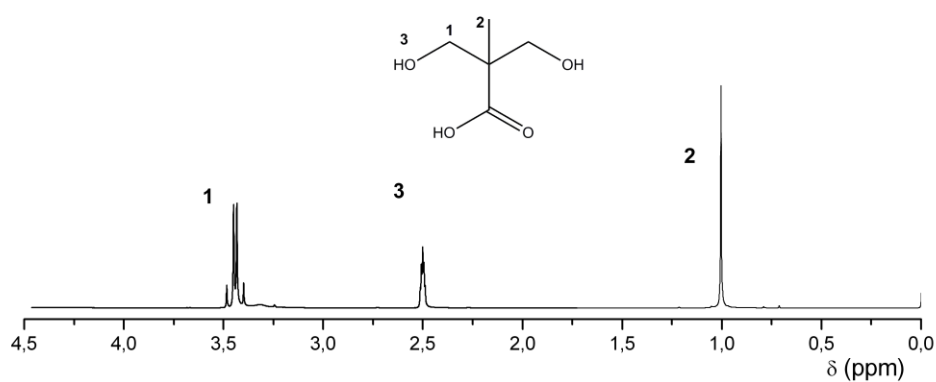
¹H-EMN espektroa



E.4. Irudia 1,4-butanodiolaren (BD) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

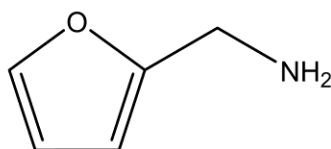
Azido 2,2'-Bis(hidroximetil) propionikoa (DMPA)

FTIR espektroa

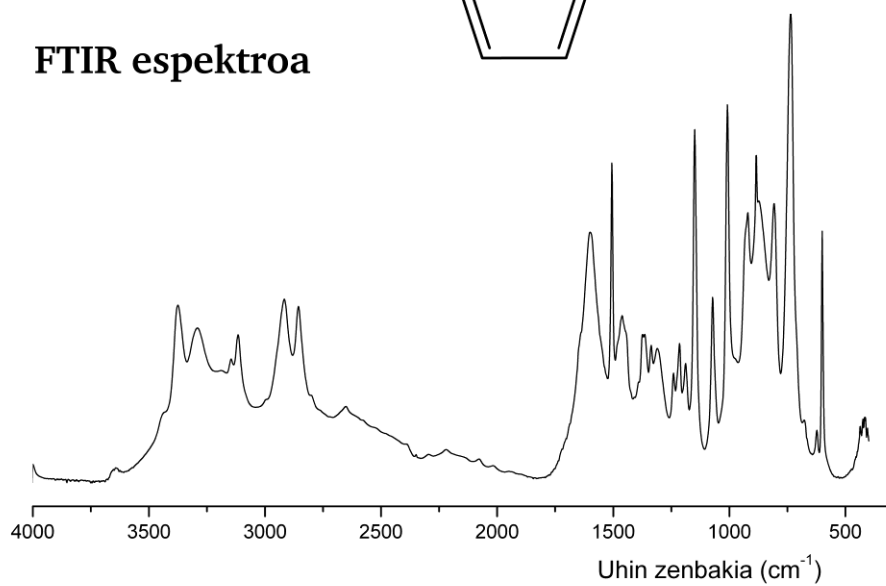
¹H-EMN espektroa

E.5. Irudia Azido 2,2'-Bis(hidroximetil)propionikoaren (DMPA) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

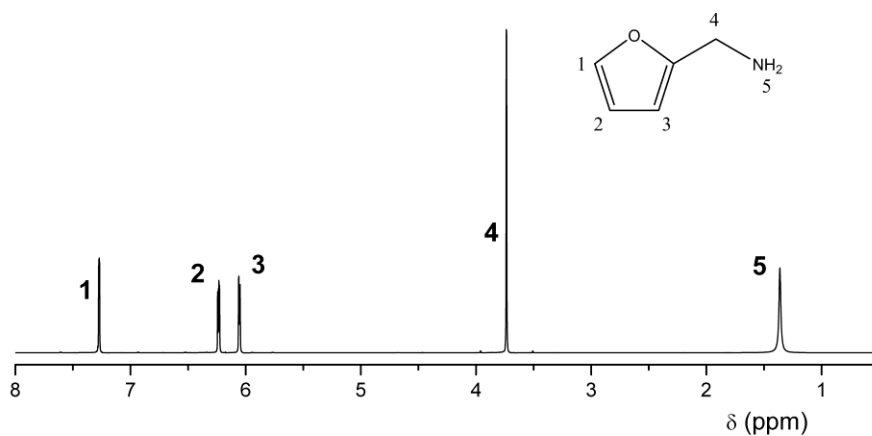
Furfurilamina (FAM)



FTIR espektroa

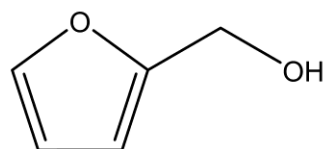


¹H-EMN espektroa

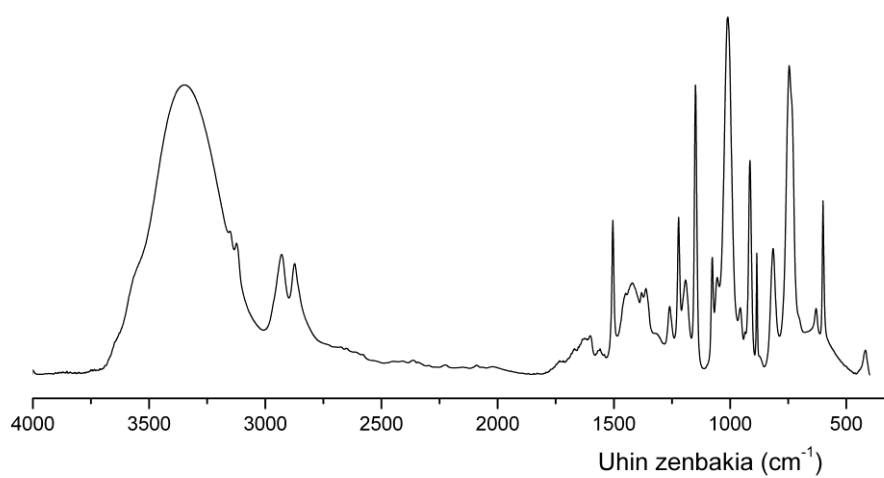


E.6. Irudia Furfurilamina (FAM) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

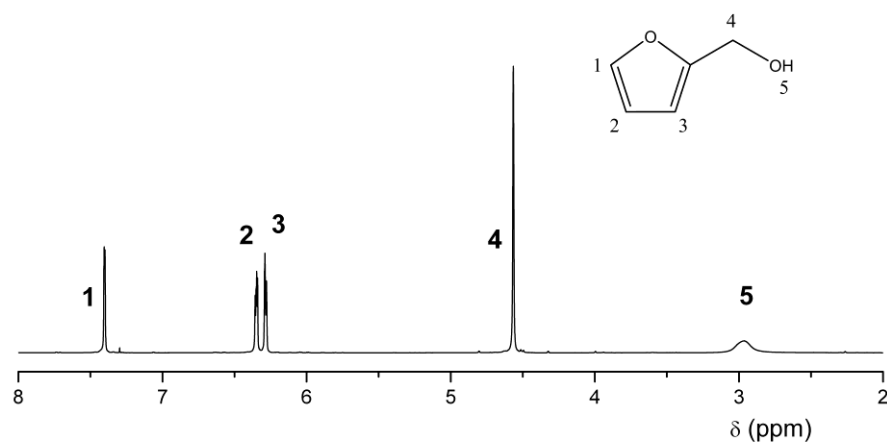
Alkohol furfurilikoa (FA)



FTIR espektroa

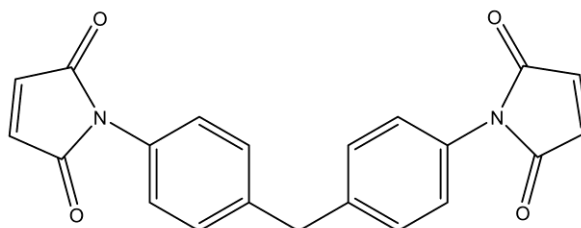


¹H-EMN espektroa

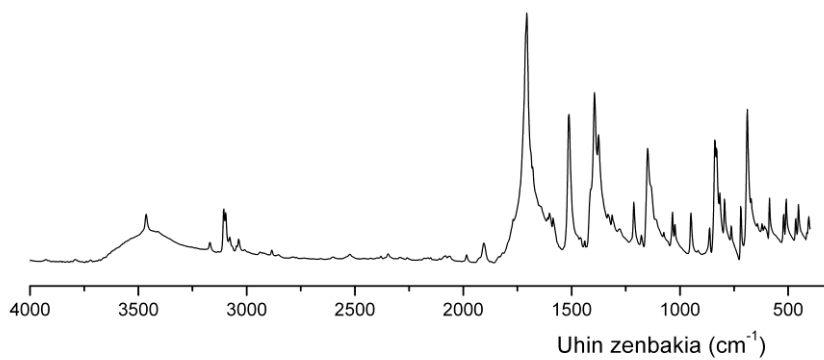


E.7. Irudia Alkohol furfurilikoaren (FA) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

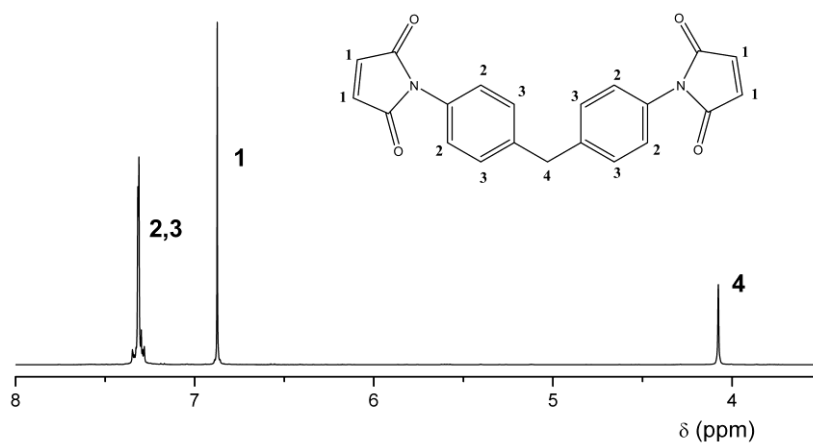
1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida (BMI)



FTIR espektroa



¹H-EMN espektroa



E.8. Irudia 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen) bismaleimida (BMI) FTIR eta ¹H-EMN espektroak.

E.2. Teknika esperimentalak

Fourier transformatudun infragorri espektroskopia (FTIR)

Sintetizaturiko polimeroen Fourier transformatudun infragorri (FTIR) espektroak Nicolet 6700 espektrometro batean egin dira. Diels-Alder erreakzioaren zinetika eta itzulgarritasunaren azterketa, aldiz, Nicolet 560 espektrometro batean burutu da, zelda berogailu batekin (Specac etxekoa). Kasu guztietan, KBr pastillen gainean polimero disoluzioa isuri da eta espektroak 4 cm^{-1} -eko erresoluzioz eta 10 ekorketen bidez burutu dira.

Protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearra (^1H -EMN)

Sintetizaturiko monomeroen eta polimeroen egitura karakterizatzeko, eta Diels-Alder erreakzioaren jarraipena eta itzulgarritasuna aztertzeko, protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearra erabili da. ^1H -EMN espektroak UPV-EHUko ikerketa zerbitzu orokorreko (SGIker) Bruker 300 MHzko espektrometro (Avance 300DPX modelo) batean egin dira disolbatzaile bezala kloroformo deuteratua (CDCl_3) edo dimetil sulfoxido deuteratua (d_6 -DMSO) erabiliz.

Argi dispertsio dinamikoa (DLS)

Poliuretano ur dispertsioen partikula tamainen diametroa neurtzeko argi dispertsio dinamikoa erabili da. Horretarako Brookhaven etxeko 90Plus Particle Size Analyzer ekipoa erabili da. Neurriak egiteko, dispertsioaren tanta bat ur destilatuan diluitu eta poliestirenozko gelaxka batean sartu da.

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC)

Ekorketa diferentzialeko kalorimetriako (DSC) neurriak TA Instrument Q2000 ekipoa burutu dira. Ekorketak egiteko Aluminiozko kapsula hermetikoetan 5-10 mg lagin kokatu dira. Ekorketa $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -tatik $180\text{ }^\circ\text{C}$ -tara burutu

da 10 °C/min-ko abiaduraz, ondoren tenperatura -80 °C-tara 50 °C/min-ko abiaduraz jaitsi da eta bigarren ekorketa bat egin da berriro ere 180 °C-tara 10 °C/min-ko abiaduraz.

Foto DSC neurketak ekipo berdinean egin dira Foto kalorimetro osagarri bat erabiliz (Omniscure S2000). Osagarri honek 200W-tako merkuriozko lanpara bat du eta 300-500 nm tarteko irradiazioa igortzen du, 1-2 mW/cm² -ko intentsitatearekin. 7 mg polimero aluminiozko kapsulan jarriz egin dira neurketak.

Esklusio molekularrezko kromatografia (SEC)

Poliuretano termoplastikoen pisu molekularren zenbakizko bataz bestekoa (M_n) eta pisuzko bataz bestekoa (M_w) esklusio molekularrezko kromatografia (SEC) bidez aztertu dira. Horretarako, UPV-EHUko Materialak+Teknologiak taldearen Ultimate 3000 (Thermo Scientific) ekipoa erabili da, errefrakzio-indize detektore batekin, RefractoMax 520. Aukeratutako zutabeak Phenomenex phenogelak dira 100-10⁶ g·mol⁻¹ detekzio tartearrekin.

Neurketa erreologikoak

Neurketa erreologikoak POLYMAT-eko Erreologia taldearen bi ekipo ezberdinetan burutu dira: Anton Paar Physica MCR101 erreometro batean eta Triton Technology etxeko TRITEC 2000 DMA batean. Lehenengo ekipoan plater paraleloak erabili dira neurketak egiteko. Bestalde, DMA n bi geometria ezberdin erabili dira, dual kantilever eta konpresiozkoa.

Indar atomikozko mikroskopia (AFM)

Indar atomikozko mikroskopioko irudiak UPV-EHU ko zerbitzu orokorretako (SGiker) AFM Multimode 8 batean burutu dira Nanoscope V (Bruker) kontroladore batekin. TESP-V2 puntak erabili dira ($f=320$ kHz, $k=37$ N/m).

Mikroskopia optikoa

Pitzadurak betetzeko gaitasuna POLYMAT-eko Advanced Multiphasic Polymers taldearen Leitz Aristoment mikroskopia optikoa erabiliz aztertu da, Mettler FP82Ht tenperatura kontroladore batekin.

CO₂ Permeatzaile manometrikoa

CO₂-arekiko iragazkortasuna 25 °C tan eta 1 atm-ko zelda iragazkor manometriko batean neurtu dira. Zelda hau altzairu herdogaitzeko bi bolumenez osatua dago eta hauek bi presioko transduktoreri konektatuak daude (MKS Instruments Baratron 672B modelora presio altuko aldean eta MKS Instruments Baratron 740B modelora presio baxuko aldean). Transduktorea ordenagailu batean monitorizatzen da Press Aquirer V0.2 software baten bitartez. 1.8 cm²-ko polimero filmak erabili dira neurketetarako.

Saiaketa teknikak

Trakzio saiaketak UPV-EHUko Materialak+Teknologiak taldearen Insight 10 Electromechanical Testing Systems (MTS) ekipoaan burutu dira, 250 N-eko zama zelula batekin. Erabilitako hasierako mordazen distantzia 30 mm-koa da eta saiaketak 5 mm/min-ko abiaduraz egin dira.

E.3. Monomeroen sintesia

(3aR,4R,7S)-2-(2-hidroxietil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisindol-1,3(2H)-diona

Exo-3-6-Epoxi-1,2,3,6-tetrahidro anhidrido ftalikoa (6 g, 0,036 mol) matraxe aforatu batean 100 mL metanoletan ipintzen da. Matraxe izotz bainu batean aurkitzen da eta disoluzioa arrain magnetiko baten bitartez irabiatzen da. Disoluzio honetara etanolamina (2.206 g, 0,036 mol) 40 mL metanolarekin nahastuta, tantagailu baten bitartez tantaz tanta isurtzen da. 10 minutuz

disoluzioa hotzean irabiatu ondoren matrazea giro tenperaturara berotzen utzi eta beste ordu betez irabiatzen uzten da. Ordu bete igaro eta gero, matrazea manta berogailu batekin berotuz errefluxuan 3 orduz mantentzen da. Azkenik nahastea giro tenperaturara hoztu eta disolbatzailea presiopeko errotabapore batean kentzen da (60 °C, 200 mbar). Produktua etanola erabiliz kristalizatu eta hutsunepean büchner baten bidez iragazten da. Prozesuaren etekina % 40 ingurukoa da.

N-(2-hidroxietyl) maleimida (MA)

(3aR,4R,7S)-2-(2-hidroxietyl)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisindol-1,3(2H)-diona, matraze aforatu batean, 100 mL toluenotan eseki da. Disoluzioa manta berogailu batean ipini eta disoluzioa errefluxuan 10 orduz ipintzen da. Ondoren, nahastea giro tenperaturara hozten da eta disoluzioa beste matraze aforatu batera pasatzen da. Disolbatzailea presiopeko errotabapore batean kentzen da (90 °C, 80 mbar). Azkenik produktua toluenoarekin kristalizatu eta hutsunepean büchner inbutu baten bitartez iragazten da.

Prozesu hau behin eta berriz errepikatzen da (3aR,4R,7S)-2-(2-hidroxietyl)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisindol-1,3(2H)-diona guztia N-(2-hidroxietyl) maleimida (MA) bihurtu arte. Prozesuaren etekina % 57 ingurukoa da.

2-(2-hidroxietyl)-4-(hidroximetil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxiisindol-1,3(2h)-diona

N-(2-hidroxietyl) maleimida (10 g, 0,0710 mol) eta furfuril alkohola (7,1 g, 0,0724 mol) atorra bero emaila duen beirazko erreaktorean 100 mL toluenotan jarri dira, agitatzaile mekaniko (80 bm), ixte-elementu eta errefrigeratzaile batekin. Erreaktorearen tenperatura ur bonba batekin 80 °C-tara mantendu da, 24 orduz. Bitarte horretan produktua hauspeatu egiten da. Azke-

nik, produktua hutsunepean büchner inbutu batekin iragazten da. Etekin % 90 da.

E.4. Laburduren zerrenda

¹H-EMN: Protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearra

AFM: Indar atomikozko mikroskopia

BD: 1,4-butanodiola

BMI: 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida

CAN: Sare Kobalente moldakorra

CDCl₃: Cloroformo deuteratua

d₆-DMSO: Dimetil sulfoxido deuteratua

DA: Diels-Alder

DA2OH:2-(2-hidroxietyl)-4-(hidroximetil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoxi-isoindol-1,3-(2H)-diona

DBTDA: Dibutil eztañu diazetatoa

DLS: Argi dispertsio dinamikoa

DMA: Analisi mekaniko dinamikoa

DMF: dimetil formamida

DMPA: Azido 2,2'-Bis(hidroximetil)propionikoa

DSC: Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

EMN: Erresonantzia magnetiko nuklearra

FA: Furfuril alkohola

FAM: Furfurilamina

Foto-DSC: Ekorketa diferentzialeko foto kalorimetria

FTIR: Fourier transformatudun infragorri espektroskopia

HEMA: 2-hidroxietyl metakrilatoa

IPDI: Isoforona diisozianatoa

IPDI: Vestanat T 1890 E

KBr: Potasio bromuroa

MA: N-(2-Hidroxietyl)maleimida

MDA: 4,4'-metilen dianilina

MDI: 4,4'-difenilmetano diisozianatoa

Mn: Pisu molekularraren zenbakizko bataz bestekoa

Mw: Pisu molekularraren pisuzko bataz bestekoa

PI: Polisakabanatze-indizea

PPG: Polipropilen glikola

PU: Poliuretanoa

rDA: Retro Diels-Alder

SEC: Esklusio molekularrezko kromatografia

TDA: Tolueno diamina

TDI: Tolueno diisozianatoa

TEA: Trietilamina

Tg: Beira trantsizioa

THF: Tetrahidrofurano