



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO
UNIBERTSITATEA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS/KIMIKA ZIENTZIEN
FAKULTATEA**

GRADU AMAIERAKO LANA

PCL eta epoxi erretxinen nahastearen fotosareaketa bidez lortutako memoria forma
duten filmeak.

EGILEA: Unai Zulaika Urteaga

ZUZENDARIAK: Lourdes Irusta eta Alba González

Donostia 2017-ko Ekaina

AURKIBIDEA:

Laburpena.....	4
Abstract.....	5
1. Sarrera.....	6
1.1. Polimero adimenduak ``Smart Polymers``	6
1.2. Memoria forma duten polimeroak.....	6
1.3. Epoxi erretxinak.....	9
1.4. Poli(ϵ -kaprolaktona).....	10
1.5. PCL/Epoxi nahasteak.....	10
1.5.1. Polimerizazioz induzitutako fase banaketa.....	11
1.6. Helburua.....	12
2. Prozedura esperimentalak.....	13
2.1. Hasierako materialak.....	13
2.2. Hasierako materialaren karakterizazioa.....	15
2.2.1. FTIR (Espektroskopia infragorria).....	15
2.2.2. RMN (Erresonantzia magnetiko nuklearra).....	17
2.2.3. DSC (Ekorketa bidezko kalorimetria diferentziala).....	18
2.2.4. Fotokalorimetria.....	19
2.3. PCL/Epoxi filmeen prestaketa.....	20
2.4. PCL/Epoxi filmeen fotosareaketa.....	21
2.4.1. DSC (Ekorketa bidezko kalorimetria diferentziala).....	22
2.4.2. FTIR.....	24
2.5. PCL/Epoxi filmeen memoria forma neurketak.....	24
2.5.1. Trakzio bidezko neurketak.....	24
2.5.2. DMA (Analisi dinamiko mekanikoa).....	25
3. Emaitzak eta eztabaida.....	28
3.1. Erabilitako prozeduraren erabakitzea.....	28
3.2. Hasierako materialaren karakterizazioa.....	28
3.2.1. FTIR (Espektroskopia infragorria).....	29

3.2.2. RMN (Erresonantzia magnetiko nuklearra).....	33
3.2.3. Epoxi erretxinen fotosareaketa.....	36
3.3. PCL/Epoxi filme fotosareatuen lorketa.....	38
3.4. PCL/Epoxi filmeen memoria forma ezaugarriak.....	40
3.4.1. Trakzio neurketak.....	40
3.4.2. Froga kualitatiboak.....	41
3.4.3. DMA (Analisi termiko diferentziala).....	42
4. Ondorioak.....	48
5. Bibliografia.....	50

Laburpena:

Lan honetan memoria forma duten materialak prestatu dira. Honetarako, Epoxi erretxina (DGEBA edo erretxina zikloalifatiko bat) eta Poli(ϵ -kaprolaktona) (PCL) nahasteak prestatu dira. Nahastei fotohastarazle bat gehitu zaie zeinek epoxi erretxinaren polimerizazio kationikoa hasten duen, epoxi erretxina sareatuz. Sareaketa prozesua espektroskopia infragorritz eta teknika kalorimetrikoen bidez jarraitu da. PCL/Epoxi portzentai ezberdineko laginak lortu dira.

Lortutako materialek memoria forma azaltzen dute. Honela, PCL-aren fusio tenperatura gainetik berotzean tentsio bat aplikatzen bazaio, eta modu horretan hozten bada, behin behineko forma hartzen du. Materialak hasierako forma berreskuratzen du tentsioa kenduz eta PCL-aren fusio tenperatura gainetik berotzen bada. Propietate hauek trakzio eta DMA saiaketan bidez neurtu dira. 50/50 konposizioa duten laginak berreskuratze azkarragoa dutela ikusi da.

Abstract:

In this work polymers with shape memory properties have been obtained. Epoxy resin (DGEBA or a cycloaliphatic resin) and Poli(ϵ -caprolactone) (PCL) mixtures have been prepared. A photosensitizer has been used. This reactive starts the cationic polymerization of the epoxy resin, curing the resin. The curing process has been analyzed by infrared spectroscopy and by calorimetry techniques. Mixtures with different amount of epoxy and PCL have been prepared.

The obtained materials show shape memory. Thus, if a tension is applied when the material is at temperatures higher than the PCL melting temperature, and the material is cooled keeping the tension, it takes temporary form. The material recovers the original form if the tension is removed and is heated again over the PCL melting temperature. These properties have been measured by DMA and stress/strain measurements. It has been observed that sample containing 50/50 PCL/Epoxy composition has higher recovery rates.

1. SARRERA

1.1. Polimero adimenduak ``Smart Polymers``

Polimero adimenduak deritzogunek, propietateak kanpo estimulo txiki baten bidez eraldatzeko gaitasun handia duten polimeroak dira. Kanpo estimulo horiek hainbat motatakoak izan daitezke, tenperatura, pH-a, irradiazioa, disolbatzailea, eremu magnetikoa eta beste hainbat faktore aldaketa. Gaur egun polimero mota hauek oso erabilgarriak dira hainbat eta hainbat zentzu tan. Polimero hauen aurkipezetik gaur egun arte, beren inguruan eginiko ikerketak exponentzialki hazi dira. Material berri hauen erabilpen aukera oso zabala da, medikuntza, automobil-industria, margo-industria eta beste hainbeste dabilta molekula hauek ikertzen. [1]

Erabilpen hauetan esanguratsuenetarikoak autoerreparagarriak diren polimeroak dira. Estatu batuar eta suitzar taldeek eginiko ikerketetan ikusi dute material hauek beren burua, argi ultramorea kanpo estimulu bezala erabiliz, erreparatzeko gai direla. Gai berri hauek erabilgarritasun itzela izan dezakete ia edozertarako erabiltzen diren gailuetan. Adibidez: Zartatutako material bati edo haustura bat jaso duen material bati, argi ultramorea aplikatzea nahikoa izango litzateke konpontzeko.[2]

Beste polimero mota bat, autogarbigarriak izango lirateke, hauek garrantzi handia hartu dute, bai margo industrian eta baita automobil-industrian ere, beste hainbeste industrien artean. Material hauen ezaugarri esanguratsuen urarekiko eta mikroorganismoekiko adherentzia eza da, hau da, ura eta mikroorganismoak uxatzeko duen gaitasuna. Honela zikintzea askoz ere zailago eginez.[3]

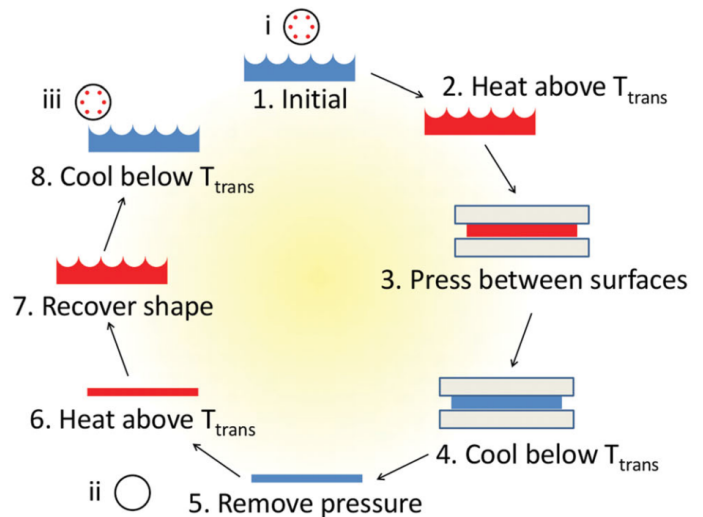
Beste propietate interesgarri bat memoria forma da. Honelako materialak lan honetan lortu direnez, hurrengo atalean deskribapen sakonago bat azaltzen da.

1.2. Memoria forma duten polimeroak

Memoria forma duten polimeroak kanpo estimulo txiki bati erantzuna ematen dioten material berriak dira, aktibazio faktore baten bidez polimero zurrun bat deformatzean datza, zeinek berriz aktibazio faktorea jasan ezkeror hasierako egitura berreskuratzen duen. Aktibazio faktore hori mota askotakoa izan daiteke, kimikoa, termikoa, fotoinduzitua... Ikerkuntza berri askok garrantzi handia

ematen diete polimero hauei, dauzkaten aplikazio kopurua oso zabala baita eta kostu bajua dutelako, daukaten deformazio eta errekupeazio gaitasun handiaz gain.

Propietate hau azaldu ohi duten polimero gehienak termikoki aktibatzen dira. Tenperatura konkretu batetik gora aktibatzen da polimeroaren deformagarritasuna, T_g deritzona. Behin tenperatura hau gaindituz gero polimeroa portzentai handiko deformazioak jasatera iritsi daiteke. Deformatuta dagoelarik hoztu ezker, T_g azpira, egitura berria mgantentzen du, eta berriro tenperatura hori gaiditu ezker, inongo kanpo-indarririk aplikatu gabe bere hasierako egiturara itzultzen da.

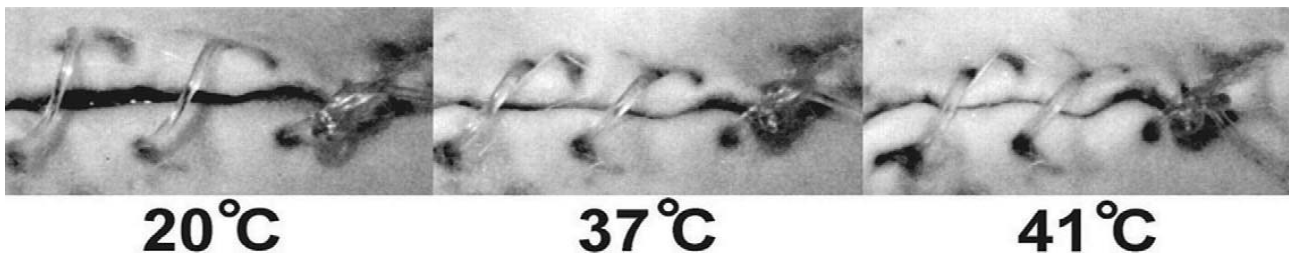


1. Irudia. Beroa kanpo estimulu bezala erabiliz, memoria forma duen polimeroaren funtzionamenduaren eskema.[19]

1. Irudian memoria forma duen material baten programazio eskema agertzen da.

Ziklo hau askotan errepika daiteke, normalean T_g 30 °C-260 °C tartekoa izan ohi da. Ezaugarri hau duten polimeroak normalean epoxi erretxinak, poliestirenoak, poliuretano erretxinak eta poliestireno akrilatoak dira.[4]

Gaitasun hauek guztiengatik polimero mota hauek oso interesgarriak dira, dituzten aplikazio multzo zabalagatik. Aplikazio esanguratsuen adibideetako bat hortzetako industria da. Hortzetako aparatuek mantentzen dituzten materialen %50 gaur egun, memoria formazko polimeroak dira. Gainera, giza ehunikiko antzekotasun handia izaterakoan, hainbat kasutan, hauen ordezkapen papera ere jorra dezakete. Erabilgarritasun honetaz gain, sutura ehun bezala ere lan egin dezakete. Polimeroa biodegradagarria baldin bada, eta bere, T_g 40 °C-tik behera baldin badago, sutura hari bezala erabil daiteke, behin haria lotuta dagoelarik 40 °C-ko tenperatura aplikatuz, oinarrizko egiturara itzuliko litzateke, honela, zauria estutuz. Honela zauriaren sutura askoz erosoagoa egiten baita bai profesionalarentzat eta bai pazientearentzat.[5]



2. Irudia: Termikoki aktibatzen den memoria formadun polimero biodegradagarri baten bidez eginiko sutura.[5]

2. Irudian memoria formadun polimero biodegradagarri batekin egindako sutura baten irudiak azaltzenen dira.

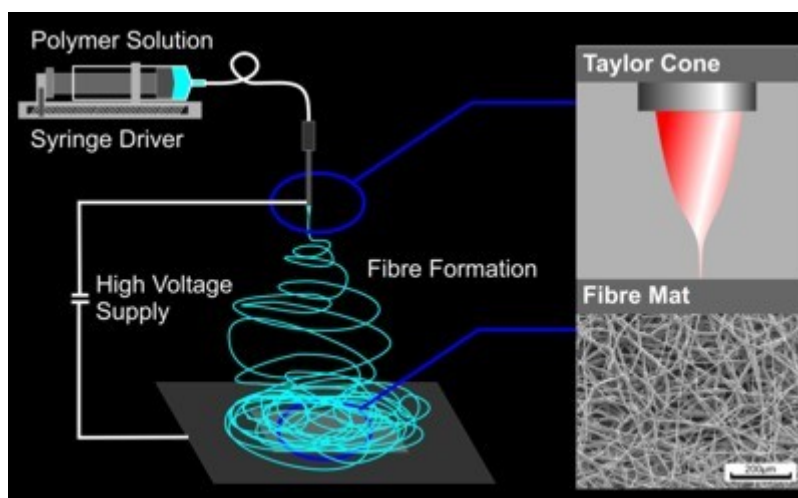
Historiari begiratu ezker, polimero mota hauek nahiko berriak dira, lehenengo patentea 1984. urte bukaeran NITTO ELECTRICIND CO konpainiak egin zuen. Itsaskorra zen geruza batetan egiten zuten lan, zeinetan bertikalki deformagarria zen memoria forma polimero batek hartzen zuen parte. Nahiz eta lehenengo patentea aurrerago aipatutako enpresarena izan, polimero hori ez da garatzen lehena izan den memoria forma dun polimeroa. Lehenengoz memoria forma zuen polimero bat garatu zuena CDF Chimie Company konpainia frantsesa izan zen, eta polimeroari 50 polinorborneno izena eman zitzaion.

Garai hartatik gaur egun arte asko aldatu da memoria forma polimeroen mundua. Aktualitatean, polimero hauek nanomaterialekin konbinatuz gaitasun elektrikoak hartzera heldu dira, eta are gehiago, hainbat memoria forma egoera dituzten polimeroak garatzen ari dira.[6]

Polimero hauek biomedikuntza munduan hartu dute garrantzia handiena, asko eta asko biodegradagarriak eta gorputzaren puntu konkretu batean beharrezkoa den farmakoa isurtzeko gai baitira.

Polimeroa aurretik prestatu (programatu) egin behar da, gorputzaren baldintzak ezberdinak baitira zonalde bakoitzean (pH, tenperatura...). Polimeroaren aktibazioa interesgarria den zonan bakarrik eman daitekeelako. Behin zonaldearen baldintzak ezaguturik polimero egokia beharko litzateke baldintza horietan aktibatzeko. Farmakoa memoria forma polimero barruan kokatzen da, emandako forma, bere behin-behineko egitura delarik eta behin hau gorputzaren zona afektatuan dagoela aktibazioa emango litzateke, honela, bere hasiera egiturara itzuliz eta farmakoa isuriz.[7]

Polimero hauek prozesatzeko prozesu mota asko daude. Prozesu hauen artean azken urtean lan hau garatu den ikerkuntza taldean ``electrospinning`` deritzon prozesua erabiltzen hasi gara(3. irudia). Polimeroz osatutako disoluzioa xiringa batean sartzen da, honen puntako kapilare batetik disoluzioa irteten da, generadore baten bidez boltaia aplikatzen zaio eta honi esker, kono forma hartzen du, honi Taylor konoa deritzo eta kono honen puntatik disoluzioaren hari bat irteten da, ehun moduan. Lagina xafla batean biltzen delarik.[8]



3. Irudia: Elektroharitze teknikaren eskema.

1.3. Epoxi erretxinak

Epoxi erretxinak beraien egituran epoxi taldeak dituzten prepolimeroak dira, talde hauek materialaren sareatze prozesua ahalbidetzen dutelarik. 40. hamarkadatik izan zuten sarrera komertzialaz geroztik erretxina hauek bortizki garatu dira hainbat aplikazio industrialetarako, itsaskortasuna, erresistentzia kimikoa, eta tenperatura altuetarako jarrera egokia aurkezten dutelarik. Hau dela eta, arlo askotan erabiltzen dira, hauen artean estaldurak, elektronika, itsasgarriak, zoruak, eta prestazio altuko konpositeak. Beste material sareagarri batzuekin alderatuz, epoxi erretxinak prezio altuagoak izaten dituzte, ondorioz prezio ezberdintasuna justifikatzen duten ezaugarriak aurkeztu behar dituzte.

Epoxi erretxinaren sareatzeak, hainbat sareatze agente konbentzional ezberdinen gehitzea inplikatu du, hauen artean, aminak, anhidridoak, poliamidak, eta fenol formaldehido erretxinak. Sareatze

agentea hauek hegaskorrak eta toxikoak dira gaur egun produkzioan prozesuetako kriterio ekologiko eta jasagarriak betetzeko zailtasunekin. Sareaketa prozesuan estruktura molekularrarekiko, gogortzailearekiko eta akzio mekanismoarekiko eraldaketa itzulezinak gertatzen dira. Konposizio kimikoaren arabera sareatze agenteak 4 sailetan sailka daitezke, a) Amina, b) Baseak, c) Anhidridoak, d) Katalitikoak. Lehenengo hiruen akzio modua epoxi zikloaren etapa polimerizazio bidezko irekierarekin erlazionaturik dago, hau tenperaturaren eraginez ematen da. Katalitikoak ordea, polimerizazio kationiko bidez irekitzen dute epoxi zikloa, prozesu hau termikoki zein ultramore bidez has daiteke. Ultramore bidezkoa aurrera eramateko, katalizatzaile latenteak beharrezkoak dira.[9]

1.4 Poli(ϵ -kaprolaktona)

Poli (ϵ -kaprolaktona), PCL bezala ezagutua, polimero termoplastiko biodegradagarria eta erdikristalinoa da. Bere fusio tenperatura 60 °C ingurukoa da, giro tenperaturan solido erakoa da. Bost metileno eta ester talde batez osatutako unitate errepikakorrekoko polimeroa da. Sarri, erretxinaren prozesaketa ezaugarriak hobetzeko aditibo bezala erabiltzen da. Ezaugarri hauen artean gogortasuna, flexibilitatea, urradurarekiko erresistentzia eta beste hainbeste daude. Beste hainbeste poliester alifatiko bezala, PCL-a hainbat termoplastikorekin bateragarria da. Adibidez, PVC-ari plastifikatzaile polimeriko bezala gehitzen zaio, honela flexibilitatea emateko. Bere biguntze puntu bajua dela eta, plastiko birmoldagarri bezala ere baditu erabilpenak. Bere fusio tenperatura bajua dela medio, 60 °C inguruan material bigun bezala geratzen da, honela 3D-imprimagailuentzako material erabilgarri bihurtuz.[10]

1.5. PCL/Epoxi nahasteak

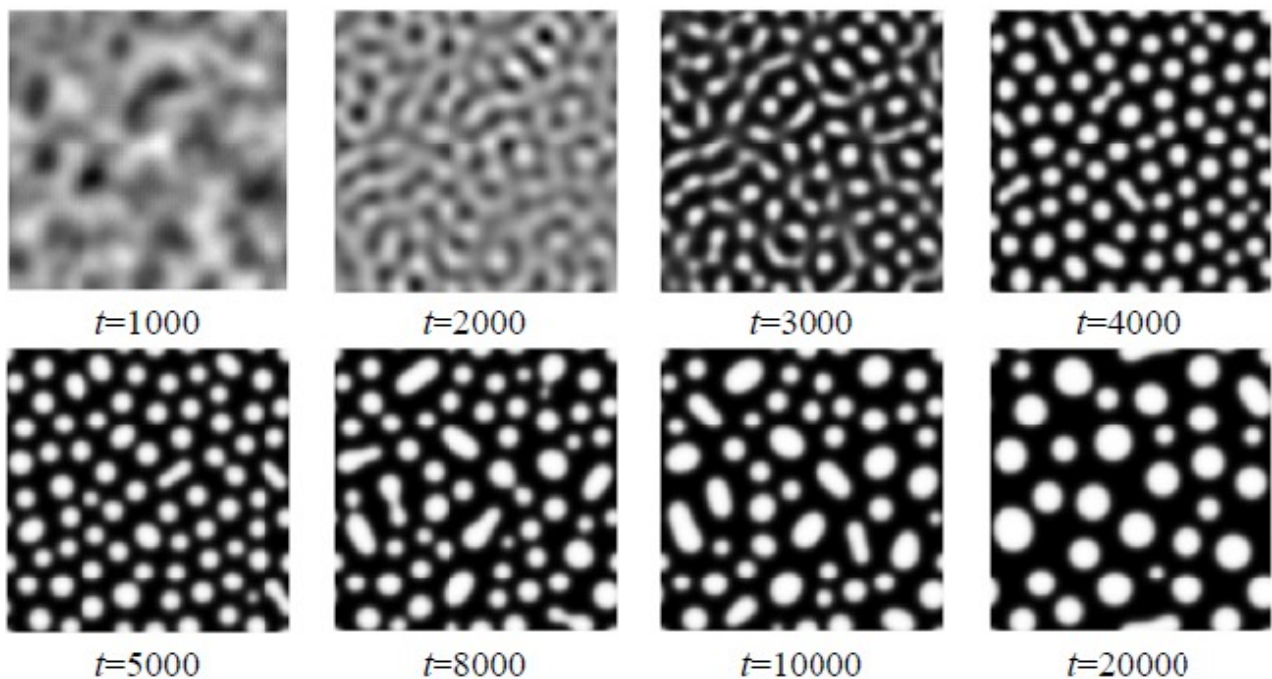
Epoxi prepolimeroa eta PCL polimeroaren arteko nahasteak materialaren ezaugarrien eraldaketa eragiten du, PCL-ak flexibilitatea ematen dio materialari eta fusio puntua ere eraldatu egiten da, bi erreaktiboen arteko fusio puntu bat lortuz. Sareatu gabeko nahastea egiterakoan bi materialak nahasgarriak dira, baina sareaketa gertatzerakoan fase banaketa bat gertatzen da. Sareaketa prozesuaren ondorioz, epoxi erretxina zurruntzen da eta materialak T_g -aren handitze nabarmena azaltzen du. Sareaketan fase banaketa gertatzen denez, PCL-a gai da kistaltzeko eta honek lortutako materialari memoria forma edukitzeko gaitasuna ematen dio.

Fase banaketa fenomeno hau, polimerizazioz induzitutako fase banaketa deritzo (PIPS).[11]

1.5.1. Polimerizazioz induzitutako fase banaketa (PIPS)

Epoxi monomeroa eta PCL-a nahasten direnean nahaste homogeneo bat lortzen da.

Epoxi taldearen polimerizazioa gertatzean, PCL-ak erreakzionatzen ez duenez, bi fase bereizten joaten dira pixkanaka, epoxi monomeroek ondoko epoxi monomeroekin erreakzionatzen dute, PCL-ak hau oztopatu arte. Ondorioz, polimerizazioa baino lehenago nahasgarria zen PCL/Epoxi nahastea, fase banatuetako sistema bihurtzen da. [12]



4. Irudia: Monomero eta polimero baten arteko fase banaketa denbora aurrera doan heinean.[11]

4. Irudian polimero ez erreaktibo eta monomero baten arteko nahasketa ikusten da, non denbora aurrera doan heinean fase banaketa argiago ikusten den.

Fase banaketa honen ondorioz lortutako nahasteak memoria forma azaltzen du. Honela, PCL-aren fusio temperatura gainetik berotzerakoan materiala deformatu daiteke. Deformazio hori mantenduz

hozten bada, materialak behin-behineko forma azaltzen du. Materialak berriz PCL-aren fusio tenperatura gainetik jartzean hasierako forma berreskuratzen du, epoxi sareak hasieran zuen forma gogoratzen bait du.

1.6. Helburua

Polimeroen zientzia ikerkuntza azkenaldi honetan elektroharitze prozesuaren bidez lortutako memoria forma duten zuntzak aztertzen ari da. Memoria forma duten zuntz hauek polimero termoplastiko semikristaldun baten (Poli (ε-kaprolaktona) eta polimero termoegonkor (epoxi erretxina) baten nahasteaz lortzen dira. Epoxi erretxina kationikoki polimerizatzen da fotohastarazle egokia gehituz.

Zuntz hauetan gertatzen diren prozesuak hobeto ulertzeko asmoarekin Gradu amaierako lan honen helburu nagusia osagai berdinez osatutako memoria forma duten filmeen lorpena eta beraien memoria forma propietateen neurketa izan da. Helburu hau lortzeko asmoz, zenbait helburu partzial lortu behar izan dira.

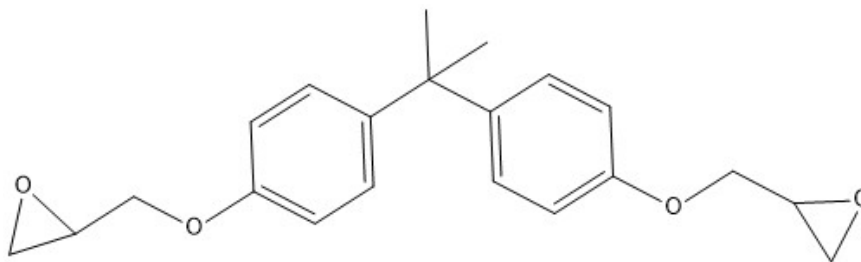
- Epoxi/PCL filmeen lorpena
- Epoxi/PCL filmeen fotosareatzearen azterketa
- Lortutako materialen ezaugarritzea
- Memoria forma propietateen neurketa

2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

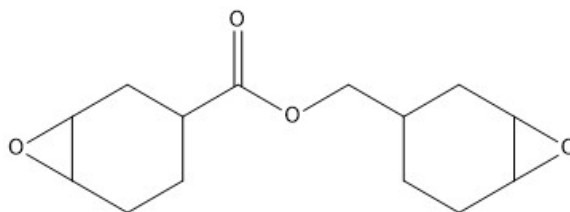
2.1 Hasierako materiala.

Bisfenol A diglizidil eter (DGEBA, $M_w = 340,41 \text{ g mol}^{-1}$), bis(4-tertbutilfenil)iodinio hexafluorofosfatao (fotohastarazlea), 2,2-dimetoxi-2-fenilazetofenona (sentsibilizatzaile erradikala), azetona, kloroformoa, 3,4-Epoxiziklohexilmetil 3,4-epoxiziklohexanokarboxilatoa (EEC, $M_w = 252,31 \text{ g mol}^{-1}$), erreaktiboak Sigma Aldrich etxetik erositakoak. PCL lineala ($M_w = 45000 \text{ g mol}^{-1}$) Perstrop etxetik erositakoa. Erabilitako erreaktibo guztiak jaso bezala erabili dira, eraldaketarik gabe. 5. irudian erabilitako materialak azaltzen dira.

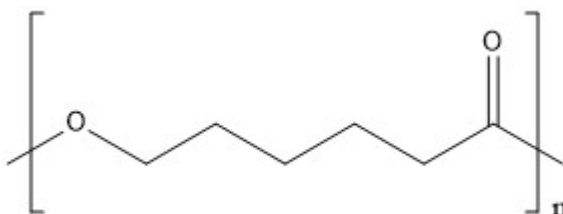
DGEBA



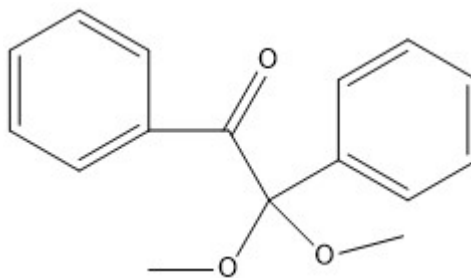
EEC



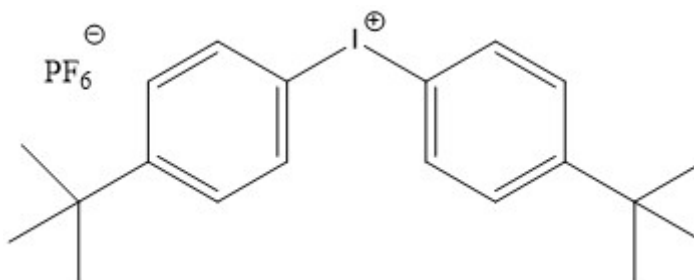
PCL



Sentsibilizatzaile erradikala

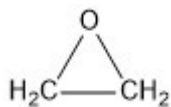


Fotohastarazlea



5. Irudia: Erabilitako erreaktiboak, goitik behera; DGEBA; EEC; PCL; Sentsibilizatzaile erradikala; Fotohastarazlea.

Epoxi erretxinak molekula bakoitzeko 2 epoxi talde edo gehiago dituzten prepolimero edo monomeroak dira. Epoxi taldeak elkar lotutako bi karbono oxigeno bati lotuta dauden taldea da. Ondorengo irudian azaltzen den bezala.



6. Irudia: Epoxi taldea.

Filmeak lortzeko polimeroa eta epoxia disolbatu egin behar direnez, disolbatzaile egokitzat kloroformoa eta azetona aukeratu dira, bietan ondo disolbatzen baitira.

Disoluzioak prestatzeko, erreaktibo denak balantza analitikoan pisatu dira, ondoren, beharrezko disolbatzaile kopurua (25ml) eta arraitxo bat gehitu zaie, ondo disolbatzeko beharrezkoa baita irabiaketa. Honetaz gain, irabiaketa prozesua 60 °C tan ematen da materiala guztiz disolbatzeko.

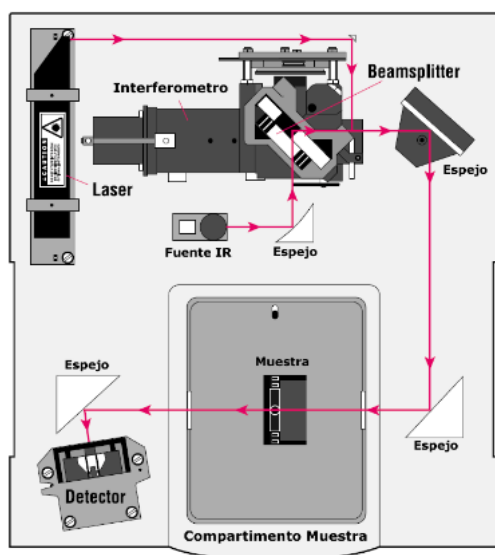
2.2 Hasierako materialaren karakterizazioa.

Erabili behar den materiala, nahi dena dela baieztatu behar da, horretarako karakterizazio kimikoa eta termikoa egin da. Gainera, honek graduan zehar ikasitakoa indartzeko aukera ematen digu.

Erreaktiboaren egitura baieztatzeko karakterizazio kimikoa egin da, erabili diren teknikak RMN eta FTIR izan dira.

Erabili behar ditugun erreaktiboaren fusio, eta kristalinizatzeko tenperaturak ezagutu behar dira, honela tenperatura tartean lan egiteko. Karakterizazio termikorako DSC teknika erabili da.

2.2.1 Espektroskopia infragorria (FTIR).



Infragorri espektroskopia teknika, argi infragorria dela medio, konposatu edo material baten talde funtzionalen informazioa ematen digun teknika da. Prozesu honetan lortzen den informazio kuantitatiboa oso delikatu da, lehenik eta behin kalibraketa bat egin behar delarik, informazio kualitatiboari dagokionez, ordea, oso erabilgarria da. 7. irudian espektrometro infragorri baten eskema azaltzen da.

Infragorri bidez isuritako irradiazioak molekulen arteko lotura kobalente ezberdinen bibrazioak eragiten ditu ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ -eko tartean) ondorengo loturretan: C-H, C-O, C-N, C-C, O-H, N-H.

7. Irudia: FTIR-aren eskema.[14]

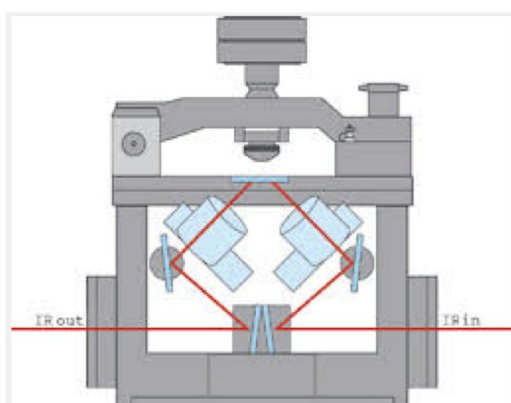
Modu honetan lotura ezberdinak energia ezberdinak bibratzen dute, honela absorzio bandak emanaz. Ikusgai izateko beharrezkoa da dipolo momentuan aldaketa bat sortzea.

DGEBA eta EEC-aren FTIR bidezko analisia egiteko, erreaktiboak birrindu egiten dira eta KBr pastila bat egiten da. FTIR froga egiterakoan ikusitako banda intentsioa izan ezker edo intentsitate bajuegia izan ezker berriro ere pastila prestatzen da, erreaktibo gehiago edo gutxiagorekin, kasuaren arabera. Erreaktibo likidoa den kasuan KBr-az eginiko bi pastila finen

artean jartzen da. Disolbatzailea duen kasuan (PCL-aren kasua), infragorri lanpara azpian uzten da pastila disolbatzailearen ebaporazioa gerta arte.

Hasierako materialaren analisisa egiteko Nicolet 6700 FT espektrometro infragorria erabili da, Thermo Scientific etxekoa. Gutxienez 32 ekorketa eginez, 2 cm^{-1} -eko resoluzioarekin, batz besteko seinale bezala.[13]

Erabateko islapen moteldua (ATR)



8. Irudia: ATR-ren eskema.[14]



9. Irudia: Labotategian erabiltzeko ATR (golden).

Sareaketa prozesua aztertzeko, erabateko islapen moteldua erabili da espektro infragorria sareatzeko. Erabateko islapen motelduaren fenomeno erradiazioa dentsuagoa den ingurune batetik (errefrakzio indize handiagoa duenetik) hain dentsu ez den beste ingurune batera sartzen denean ematen da. Erradiazio intzidente guztia interfasean islatzen da intzidentzia angelua angelu kritikoa (hau errefrakzio indizearen menpe dago) baino handiagoa denean.

Teknika hau oso erabilgarria da IR lagin zailentzako. Lortutako espektroaren kalitatea zenbait faktorearen menpe dago, hala nola, laginaren soportean ematen den presioaren efektua, laginaren gainazalaren ehundura eta honen errefrakzio indizea. Horregatik, ATR eta IR-ren arteko desberdintasun nagusia, absortzio banden posizioak berdinak izan arren, banden intentsitate erlatiboak desberdinak dira. Gainera, laginen prestakuntza txikia da edo ez dute prestakuntza beharrik.

Lan honetan espektroak islapen bakarreko ATR bat erabiliz egin dira. (Golden gate, Harriak). Ekipo honen eskema bat 8. irudian aurkitu daiteke. Islapen elementua diamantezko kristal bat da eta gutxienez 32 ekorktea egin dira 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin.[14]

2.2.2 RMN (Erresonantzia magnetiko nuklearra)

Erresonantzia magnetiko nuklearra, analisirako oso erabilgarria den tresna honek aplikatutako eremu magnetikoarekin interakzio bidez informazio kuantitatiboa ematen du aztertutako atomo zenbakiari buruz. Neutroi edo protoi kopuru bakoitia duten atomoek momentu magnetiko eta angeluar intrintseko bat dute, beraiengan eremu bat ezartzerakoan, hauen spinak orientatuta geratzen dira. ^1H edo ^{13}C atomoen kasuan $\frac{1}{2}$ spin nuklearra dutenez bi orientazio har dezakete: eremuaren alde edo kontra, energiaren desdoblamentua suposatzen duena. Eremua mantentzen den bitartean radiofrequentzia pulsu motz eta intentsio bat aplikatu ezkerro, spinen orientazioa aldatu egiten da, hauek berriz hasierako egoerara itzultzean energia askatzen dute, energia hau erregistratuta geratzen da eta informazioa ematen duena da. Emititutako maiztasuna erabilitako eremuaren arabera da (eremu handiagoak spinen energian desdoblamentu handiagoa dakar). Ondorioz, emaitzak desplazamendu kimiko bezala agertzen dira erreferentzizko sustantzia bat erabiliz, tetrametilsilanoa (TMS), aplikatutako eremu magnetikoarekiko independenteak izan daitezten.

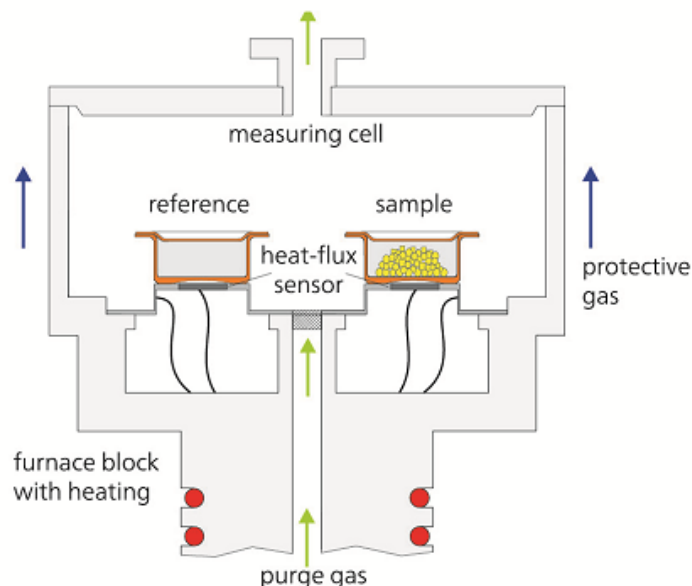
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}}$$

1. Ekuazioa: Maiztasuna TMS-arekiko.

RMN ^1H egiteko %5-eko pisu portzentaia duen disoluzio bat prestatu da lagin bakoitzarekin, disolbatzaile bezala kloroformo deuteratua erabiliz. EHU/UPV-ko Ikerkuntza zerbitzuetako (SGIker) (Brucker AVANCE 300 DPX) espektrometroa erabili da.[13]

2.2.3 DSC (Ekorketa bidezko kalorimetria diferentziala)

Teknika honen bitartez polimero batek ematen dituen trantsizio termikoak aztertu daitezke, hauen artean beira trantsizioa dago. Bi aluminiozko kapsula erabiltzen dira teknika honetan, bat polimeroa barruan duela eta bestea hutsik, erreferentzizkoa. Biak tenperatura malda berdina mantentzen dute eta bakoitzak behar duen beroa neurtzen da. Laginak transformazio bat jasaten duenean lagina duen kapsulari eman beharreko beroa aldatu egingo da erreferentzizkoarekiko, honela zein tenperaturatan eman den aldaketa jakin daiteke. 10. irudian DSC ekipo baten eskema ikus daiteke.



10. Irudia: DSC-aren eskema.

Modu honetan trantsizioa zein tenperaturatan eman den jakiteaz gain, sortutako edo xurgatutako beroa ere lor daiteke. Honen bidez, entalpia lortuz.

Filmearen puska txiki bat mozten da, 5-10 mg bitarteako, balantza analitiko baten bitartez lagina, kapsula eta honen tapa pisatzen dira. Kapsula hermetikoki ixten da.[14]

Kalorimetria egiteko DSC Q2000 (TA Instruments) kalorimettoa erabili da. Neurketak egiteko 5-10mg tarteko laginak erabiltzen dira, alde zuzenean lagina pisatuta. Neurketak ondorengo metodoa erabiliz egiten dira:

-80 °C-tan orekatu, 10°C/min-ko tenperatura igoera ezartzen da 120 °C arte, ondoren tenperatura jeisten da -80 °C-ra abiadura berdinean eta azkenik, berriro 120 °C-ra igotzen da abiadura berdinean.

Modu honetan materialak lehenik fusio jasaten du, ondoren kristalizatu egiten da eta azkenik berri fusioa jasaten du honela hozterakoan jasandako kristalizazioa hasierakoarekin konpara daiteke.

Fotokalorimetria bidez lortutako filme sareatuei DSC neurketa bat egiten zaie, ea sareaketa modu honetan ezberdintasunik ageri duten, beste filme sareatuekiko. Honetarako erabili den prozedura azpian aipatzen dena da.

-80 °C-tan orekatu, 20 °C/min-ko tenperatura igoera ezartzen da 300 °C arte, ondoren tenperatura jeisten da -80 °C-ra abiadura berdinean eta azkenik, berriro 300 °C-ra igotzen da abiadura berdinean.

2.2.4 Fotokalorimetria

Teknika honen bidez, filmearen sareatze prozesuaren zinetika ikus daiteke, honek askatzen duen beroaren bitartez. Honela, laginak sareatzeko behar duen denbora aztertuz. Gainera lortutako datuen bitartez, filmeen sareatze portzentaia jakin daiteke. Lagina kalorimetria prozesuan bezala prestatzen da, baina kasu honetan, ez zaio taparik jartzen kapsulari. Behin kapsula eta filmea prest daudela, DSC makinako fotokalorimetria prestatu behar da, non, lagina duen kapsula eta erreferentziazko kapsula jartzen diren. Bi kapsulak dagokien lekuan kokatu eta gero, argi ultramoreia daukan gida jartzen da. Kalorimetroak egin behar duen zikloa ondoregoa da:

25°C-tan orekatu, isoterma 3 minutuz, lanpara abian jarri, isoterma 45 minutuz, lanpara gelditu. Pausu hauek 2 aldiz errepikatzen dira.

Neurketan erabilitako ekipoa ekorketa bidezko kalorimetria diferentzialean erabilitakoaren berdina da, soilik kapsula kokatzeko lekua eta gida jarri beharra aldatzen da.

Erabili den gida Omnicure S2000 merkurio lanpara izan da, 200W-koa. 20 mW cm⁻²-ko intentsitatearekin, eta 320-500 nm-ko uhin luzerarekin.

2.3 PCL/Epoxi filmeen prestaketa

Filmeak prestatzeko prozedura erabilienetako bat disoluzio-ebaporazio bidezko (Casting) prozesua da, hau da, polimeroak disolbatzaile lurrunkor batean disolbatzen dira eta honen ebaporazio bidez filmea lortzea. Prozesu hau ahalik eta egokiena izateko ebaporazio abiadura ezberdinak aztertu dira, baita disolbatzaile ezberdinak ere (Azetona eta Kloroformoa). PCL/Epoxi portzentai ezberdineko laginak prestatu dira azpian azaltzen den prozedura erabiliz.

Prozesu honetarako bi disolbatzaileetan %5-eko pisu portzentaietako PCL/Epoxi disoluzioak prestatzen dira, DGEBA eta EEC direlarik epoxi taldeak. Lehenik eta behin fotohastarazlea eta sentsibilizatzaile erradikala gehitzen dira %1 eta % 3-ko pisu portzentaiekin, honela sentsibilizatzailea eta fotohastarazlearen portzentai ezberdinen eraginak aztertu dira. Ondoren, epoxia eta PCL-a gehitzen zaizkie. Behin erreaktibo denak ontzian daudelarik, arraitxoak eta disolbatzailea gehitzen zaie, disoluzioa estali egiten da aluminio papera erabiliz, fotohastarazlea foto-sentikorra baita. Guztiz disolbatzeko 60 °C-tan berotzen da bero plaka bat erabiliz, eta arraitxoaren bidez irabiatu egiten da 45-60 minutuz. Erreaktibo guztiak disolbatu direla frogatu eta gero, disoluzioa tefloizko base batera isuritzen da, eta disoluzio estalita uzten da disolbatzailea guztiz ebaporatu arte. Kalkulo guztiak 25 mL-ko disoluzioak lortzeko egin dira.

Hainbat froga egin eta gero disolbatzaileen ebaporazioa azkarregia ez izateko eta hautsetik babesteko estali egin da, honela disolbatzaile berarekin saturatuz ebaporazio azkarregia ekidinez. Lehorgailua, kartoizko kaxa eta plastikoz estalitako zulodun kartoizko kaxa erabili dira.

Filmeak egiteko orduan polimeroen ezaugarriak filmean nola eragin dezaketen aztertzeko, filmeen polimero portzentai ezberdinekin lan egin da. Filmeak PCL/Epoxi 50/50, 33/66 eta 66/33 pisu portzentaietan egin dira, bai DGEBA eta bai EEC(erretxina zikloalifatikoa)-rekin. Hau bi epoxien joera ikustarazteko lagungarria da, baita PCL-aren joerarako ere.

Filmeak desekadorean gorde dira, hezetasunak frogetan aldaketarik izan dezakeen jakiteko. Ez duenez inongo aldaketarik suposatu neurketetan, desekadorean gordetzeari utzi da eta plastikozko poltsetan gorde dira.

Filme guztien lodiera jakitea beharrezkoa denez, Dou Check ST-10 haztagailu magnetikoa erabili da, mikra batetik gertu dagoen prezisioa duena.

Filmeak izendatzeko momentuan nomenklatura bat erabili da.

Adibidea

5CL5050DG11 izenean; 5 zenbakiak PCL/Epoxi nahasketaren pisu-portzentaia disoluzioan adierazten du. CL-ak erabilitako disolbatzailea zein izan den adierazten du, kasu honetan kloroformoa. 5050, PCL/Epoxi portzentaiak nahastean, lehenengo zenbakia PCL-ari dagokio eta bigarrena epoxiari. DG-ak erabilitako epoxi erretxina zein izan den adierazten du, kasu honetan DGEBA. 11-ak erabilitako fotoiniziatzaile eta sentsibilizatzaile erradikalaren portzentaiak erabilitako epoxiarekiko adierazten du, lehenengo zenbakia fotoiniziatzailea delarik eta bigarrena sentsibilizatzaile erradikala.

1. Taula: Filmeen nomenklatura egiteko erabili den nomenklatura adibidea.

Lagina	% PCL	% Epoxi	Disolbatzailea	% Fotohastarazle	% Sentsibilizatzaile erradikal	Pisu portzentaia
5CL5050DG11	50	50	Kloroformoa	1	1	5
10AC3366EE33	33	66	Azetona	3	3	10

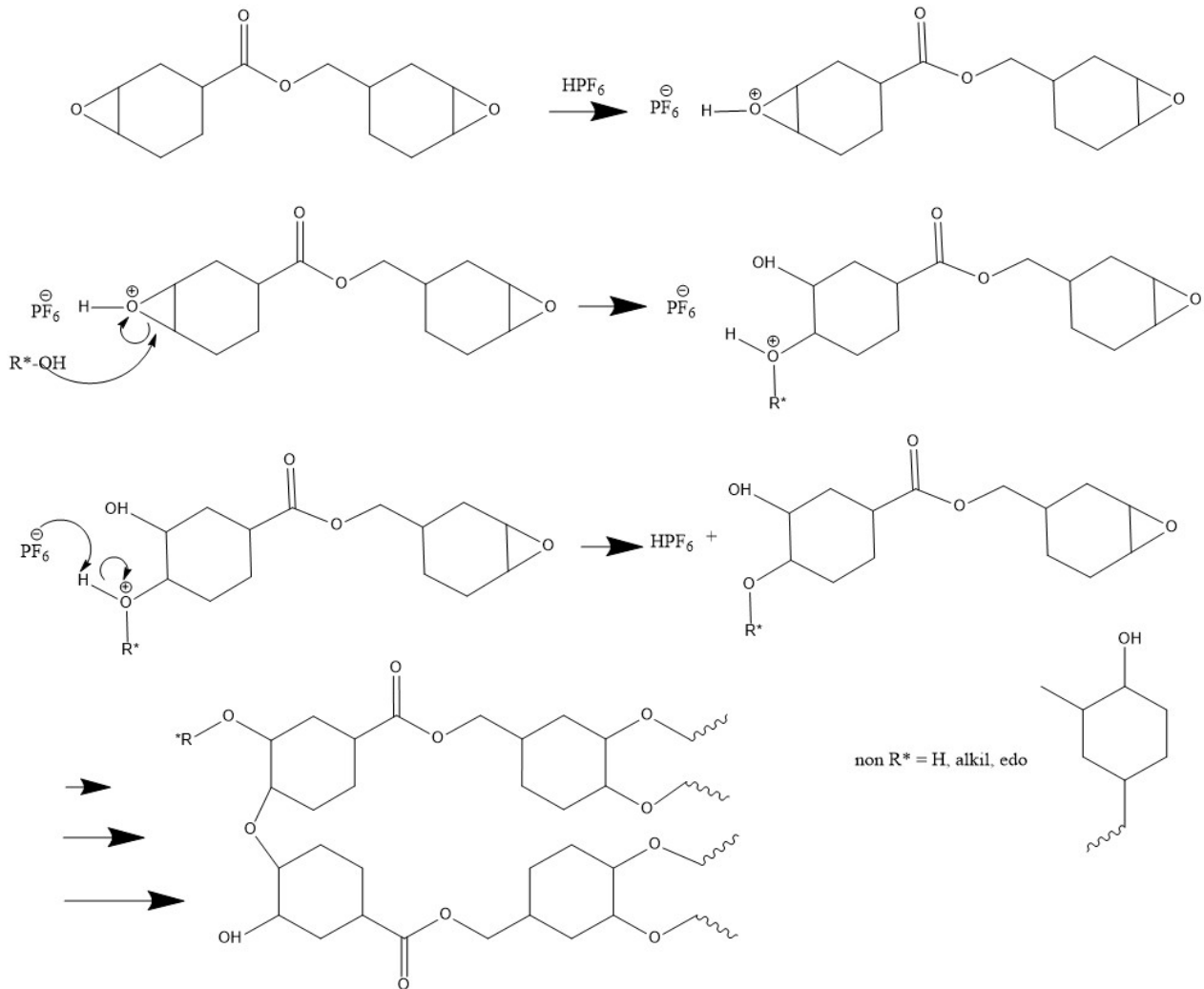
2.4. PCL/Epoxi filmeen foto-sareaketa.

Foto-sareaketa prozesua ultramore lanpara bidez egin da, filmea, zulodun kaxa batean gorde da, zuloan ultramore lanpara kokatu da, zirrikitu guztiak aluminiozko paperarekin estaliz beste argirik ez sartzeko.

Filmea 5,5 cm-ko distantziarekin kokatzen da lanpararekiko(UV Led, Thorlabs M365LP1, 365 nm), eta hau bere intentsitate maximoan jartzen da filmeari 3,4-3,9 mW/cm²- ko intentsitatea heltzen zaiolarik (Intentsitatea radiometro bat erabiliz neurtu da 365 nm-tan).

Sareaketa gertatu dela baieztatzeko hainbat froga ezberdin egin dira, bai froga fisikoak zein mekanikoak. Besteak beste Infragorri espektroak, trakzio frogak, kalorimetriak...

11. irudian erretxina zikloalifatikoaren (EEC) sareketa erreakzioa azaltzen da.

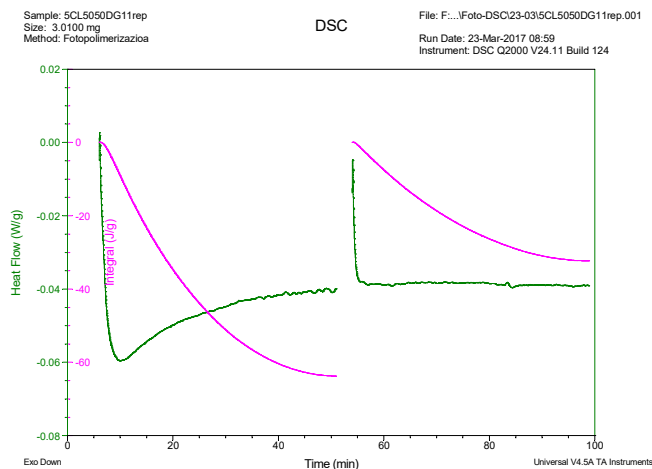


11. Irudia: Erretxina zikloalifatikoaren sareketa kationikoaren eskema.[12]

2.4.1. DSC (Ekorketa bidezko kalorimetria diferentziala)

Aurreko kasuko prozedura berbera jarraituz, sareatutako filmeen kalorimetria egiten da. Honela, sareatu gabeko eta sareatutako filmeen arteko ezberdintasunak ikus daitezke. Honetaz gain, foto-kalorimetriaren bidez filmeen sareketaren konbertsio portzentaia eta erreakzio abiadura kalkula daitezke. Baita filmeak behar duen sareketa denbora ere estima daiteke.

Sareketan lotutako konbertsioa eta erreakzio-abiaduraren kalkuloa egiteko foto-DSC frogan lortutako datuak aztertu behar dira. 12. Irudian lehenengo eta bigarren irradiazioan lortutako datuak aztertzen dira.



12. Irudia: Foto-DSC bidez lortutako termogramen integrala.

Lehenengo irradiazioan, bero bat askatzen da sareketa prozesua exotermikoa bait da. (Kurba berdea). Lortzen den beroa integratu daiteke kurba arrosa lortuz (I_{has}). Balore honek t denboran askatu den beroa azaltzen du. Bigarren irradiazioan, ez da berorik askatzen eta datuak ekipoaren oinarritzko lerroak kalkulatzeko balio dute (I_{base}). Konbertsioa kalkulatzeko, I_{has} eta I_{base} behar dira denbora ezberdinetan. Honetaz gain, EEC eta DGEBA-ren %100 konbertsioaren entalpia jakin behar da (ΔH°). Datu hauek literaturatik hartu dira.

Konbertsioa 2. ekuazioa erabiliz kalkula daiteke.

Konbertsio (α) kalkulua :

$$\alpha = -\left(\frac{I_{Has} - I_{Base}}{\Delta H^\circ}\right)$$

2. Ekuazioa. Konbertsioa kalkulatzeko ekuazioa.

Erreakzio-abiadura kalkulatzeko bero fluxua (HF) erabili behar da. Aurreko kasuan bezala HF_{Has} eta HF_{Base} lortzen dira eta baita EEC eta DGEBA-ren entalpia teorikoak erabili behar dira. Kalkulua 3. ekuazioa erabiliz egiten da.

Erreakzio abiadura (R_p) kalkulua:

$$Rp = - \left(\frac{HF_{Has} - HF_{Base}}{AH^o} \right)$$

3. Ekuazioa: Erreakzio-abiadura kalkulatzeko ekuazioa.

[15]

2.4.2. FTIR

ATR infragorri bitartez, sareatutako filmeetan, epoxi taldeetan adierazgarri den 910 cm^{-1} banda desagertu egin beharko litzateke, epoxi talde funtzionala sareatze prozesuan ireki egiten baita kateak osatuz. Hau dela eta, gure laginak jasan duen konbertsioa nahikoa izan den ala ez jakiteko lagungarria da.

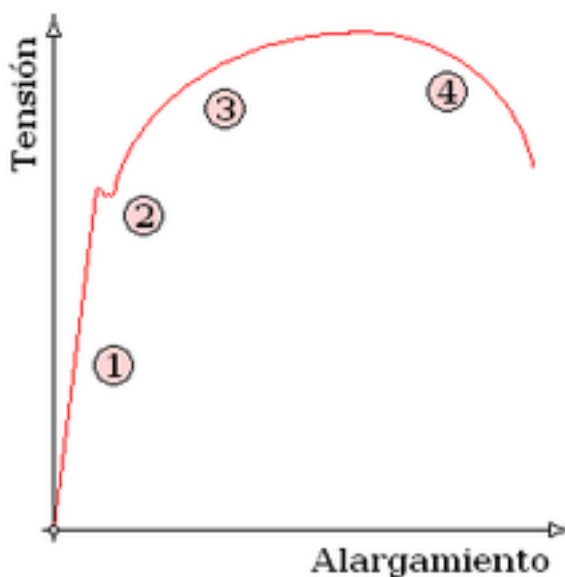
2.5. PCL/Epoxi filmeen memoria forma efektuaren ikerketa.

2.5.1. Trakzio bidezko neurketak

Trakzio neurketak, laginari indar axial bat aplikatzean datza laginaren haustura gertatu arte. Honela laginaren erresistentzia neurtzen da indar konstante edo oso motel batekiko. Froga honetan probetaren luzapena neurtzen da bi puntu konkreturekiko indarra handitzen doan heinean. Ezarritako indarra grafikoki irudikatzen da materialaren tentsioaren aurrean. Grafika honen kurbak 4 puntu konkretu ageri ohi izaten ditu. (13. irudia)

1. Deformazio elastikoa: Zona honetan probetak jasandako deformazioa oso txikia da. Puntu honetan probetari indarra egitea utziko balitzaio bere hasierako egoerara itzuliko litzateke.

2. Isurtzea: Probetaren deformazio bortitza aplikatutako indarraren aldaketarik gabe. Laginaren sare kristalinoaren ezpurutasunak dislokazioa oztopatzen dute, eta puntu honetara heltzean



13. Irudia: Trakzio bidezko neurketa adibidea.[19]

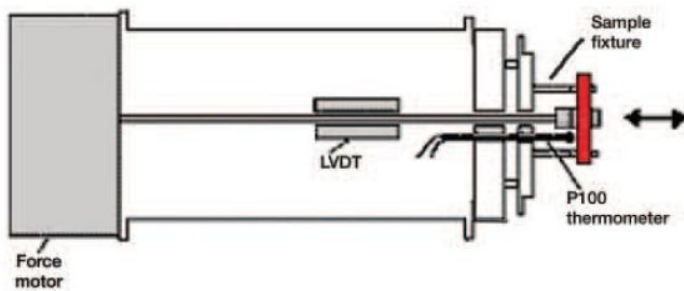
dislokazioa gertatzen da honela deformazioa gertatuz lagin osoan zehar, baina deformazioa handiagoa izan ohi da dislokazioa eman den puntuetan.

3. Deformazio plastikoa: Puntu honetan lortutako deformazioa ez da berreskuragarria naiz eta indarra aplikatzeari utzi, egitura partzialki soilik berreskuratuko litzateke.

4. Estrikzioa: Puntu honetan deformazioak gertatzen doaz probetan haustura gertatu arte.[16]

Filmea trokeladora baten bidez trokelatzen da, probeta itxura emanez. Laginak bi mozalen artean kokatzen dira, zeintzuk aurreprogramatutako abiaduran joango diren filmea luzatzen, kasu honetan 2mm/s-ko abiadurarekin. Instron etxeko, MTS erabili da, trakzio neurketak egiteko.

2.5.2. DMA (Analisi mekaniko dinamikoa)



14. Irudia: DMA-ren eskema.[17]

DMA teknika lagin bati deformazio txiki bat modu zikliko edo ez-zikliko batean aplikatzen zaion teknika da. Honela laginak ematen dituen deformazio, tenperatura eta maiztasunak azter daitezke. Materialari jakiniko indar bat aplikatzen zaio tenperatura konkretu batean eta ezarritako

limite bat arte. Deformazio hau eragiten duen mugimendua sortzeko indarra motoreak aplikatzen du, zeinek metalezko barra bat bultzatzen duen laginari nahi den indarra aplikatuz. Hau modu isothermoan edo tenperatura aldakorrean egin daiteke. Gure kasuan memoria forma aztertu nahi denez, laginaren T_g baino altuagoko tenperatura aplikatu behar da. 14. irudian DMA baten eskema ikus daiteke.[17],[20]

Materiaialaren memoria forma aztertzeko honelako programa ezartzen da. Lehenik 70 °C-ko tenperatura ezartzen da (T_g 65 °C inguruan dauka laginak, baina akatsik ez egoteko tenperatura horrengaitik soberan dagoen tenperatura bat aplikatu da), ondoren metalezko barra motorearen bitartez mugitzen hasten da 2mm/s-ko abiaduran deformatzen duelarik lagina (step 1, 15. irudia), deformazio prozesua amaitzerakoan hoztu egiten da 0 °C arte (step 2, 15. irudia) eta aplikatutako

indarra berriro abiadura berdinarekin (2mm/s) gutxitzen zaio (step 3, 15. irudia). Ondoren lagina berriz berotzen da (step 4, 15. irudia), eta materialak hasierako forma berreskuratzen du. Hasierako eta errekuperatu ondorengo dimentsioak konparatuz materialaren memoria forma aztertzen da. Neurketak ziklo bat aplikatuz egin dira. Lagin konkretu bati 3 ziklo jarraian aplikatu zaizkio, memoria formari honek nola eragiten dion aztertze deformazio kopurua aurrerantz doanean.

Laginak zenbaterainoko fijazio portzentaia eta forma iraunkorrarekiko berreskurapenaren portzentaia jakiteko fijazio eta berreskurapen ratioak kalkulatu dira.

Fijazio ratio(R_f): Polimeroak T_g -gainetik jasan duen deformazioak, zenbaterainoko aldaketa jasaten duen T_g azpira pasatzerakoan.

Berreskurapen ratio(R_r): Polimeroak memoria formaz prozesu osoa jasan eta gero, (berotze, deformatze, hozte, berotze, egitura berreskuperapena) hasierako egiturarekiko zenbaterainoko aldaketa jasan duen.

Fijazio eta berreskuratze ratioak kalkulatzeko ondorengo ekuazioak erabiltzen dira:[18]

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_f(N)}{\epsilon_p(N)}$$

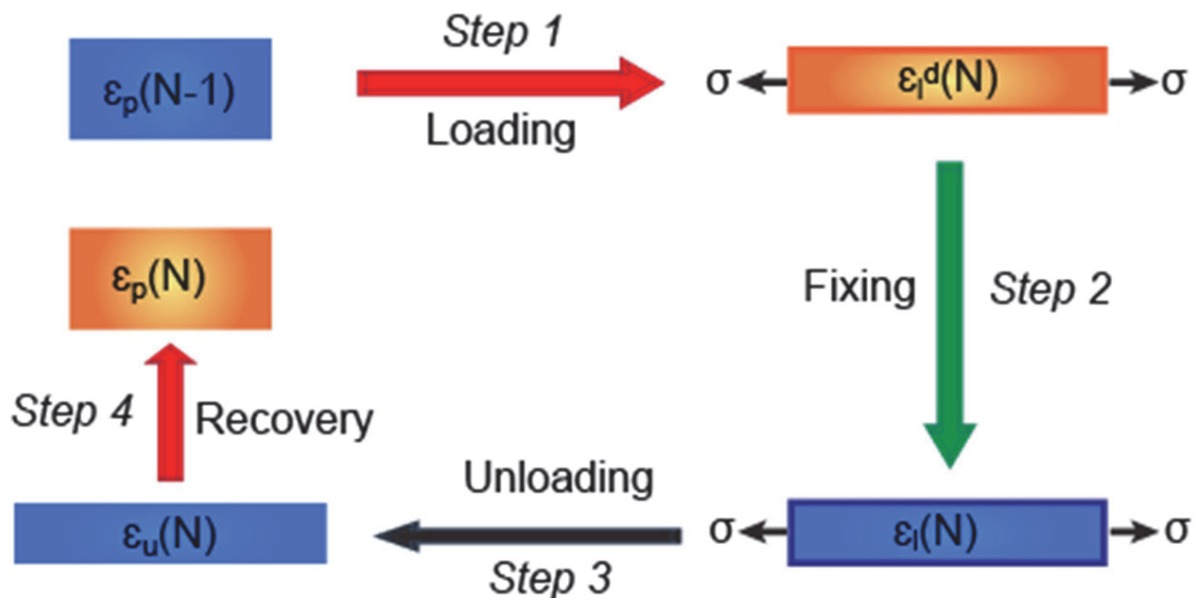
4. Ekuazioa: Fijazio ratioa kalkulatzeko ekuazioa.

$$R_r(N) = \frac{\epsilon_f(N) - \epsilon_r(N)}{\epsilon_p(N) - \epsilon_r(N-1)}$$

5. Ekuazioa: Berreskurapen ratioa kalkulatzeko ekuazioa.

Metravib Viscoanalyzer, Eplexor 100N Gabo Qualimeter DMA makina erabili da, DMA 7e Perkin Elmer etxekoa.

Froga hauetaz gain, memoria forma froga kualitatiboak egin dira, non, filmeak itxura ezberdinetan sareatu diren. Filmeak hainbat egitura ezberdintean sareatu dira, adibidez dado itxuran. Lagina 70 °C-tan dagoen uretan sartu da, non oso bizkor bigundu den eta nahi daitekeen forma har dezake. Behin nahi haina tolestu dela, hozten uzten da. Hozterakoan, emandako forma mantentzen du, nahiz eta tolestean saiatu. Berriro ere 70 °C-tan daoen uretan barneratzean, itxura berreskuratzen du, inongo laguntzarik gabe.



15. Irudia: Memoria forma frogaketa prozesuaren eskema.

3.Emaitzak eta eztabaida

3.1. Erabilitako prozeduraren erabakitzea

Hainbat froga egin dira disoluzioan zenbateko epoxi/pcl pisu portzentaia erabiltzea erabakitzeko. %2, %3, %5, eta %10-eko pisu portzentaiekin frogak egin eta gero, erabaki da, egokiena %5-eko filmeak direla, %2 eta %3-ko filmeak, oso finak dira, baina, tefloizko oinarritik ateratzerakoan arazo asko ematen dituzte, hautsi egiten baitira. %10-eko filmeak erraz kanporatzen dira tefloizko oinarritik, baina, trakzio frogetan memoria forma gaitasuna aztertzerakoan %10-eko filmeak ez ditu esperotako emaitzak lortu, beraz, %5-eko filmeak aukeratu dira, tefloizko oinarritik erraz kanporatzen baitira.

Filmearen distantzia egokia lanpararekiko kalkulatzeko sareaketa ondo eman dadin, hainbat froga egin dira distantzia ezberdinetan. Filmea gertuegi jartzea ez da komenigarria argiak ez baitu filme guztia estaliko, argiak filmea guztiz estaltzen duen distantzia minimoa 5,5 cm-koa da. Distantzia ezberdinak erabili dira 5,5 cm-tik hasita 9,5 cm arte, eta ikusi da, 5,5 cm-tan jasotzen duela irradiazio gehien, beraz distantzia hori erabaki da distantzia optimo bezala.

Desekadorean lehorketa motelegia da (aste bat) eta lortutako filmeek ez dute ezberdintasun esanguratsurik. Plastikoz estalitako zulo dun kartoizko kaxaren kasuan ebaporazioa azkarregi gertatzen da, filmea egoera txarrean gelditzen delarik. Kartoizko kaxa hutsatzen kasuan filmeak egoera onean lortzen dira eta disolbatzatileen ebaporazio denbora ez da luzeegia (24 h), beraz metodo hau aukeratu da.

Disolbatzailea aukeratzeko garaian egokiena kloroformoa dela erabaki da, filmeak oso uniformeak eta poro gabeak lortzen baitira. Azetonaren kasuan, ordea, irregulartasunak ageri dituzte filmean zehar eta kasu askotan poro nabarmenak. Hau dela eta azetona baztertu egin da disolbatzaile bezala.

Fotohastarazle eta sentsibilizatzaile erradikal portzentai ezberdinen aukeraketaren emaitzak 3.3. atalean azaltzen dira

3.2. Hasierako materialen karakterizazioa

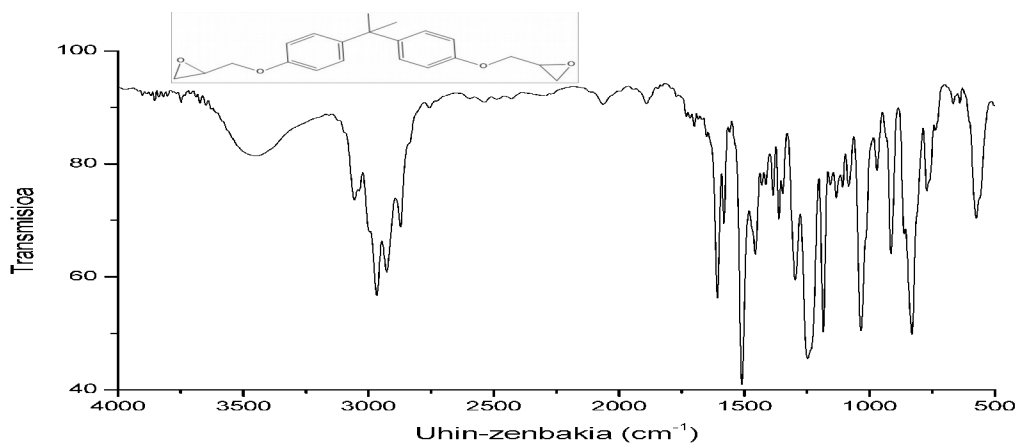
PCL/Epoxi filmeak hainbat tekniken bidez analizatu dira, FTIR, RMN eta DSC bidez.

Hona hemen analisi hauen bitartez lortutako emaitzak:

3.2.1. FTIR

FTIR teknikaren bidez lortutako espektroak eta banda nagusien asignazioak hurrengo irudietan azaltzen dira:

DGEBA



16. Irudia: DGEBA-ren infragorri espektroa.

3055 cm⁻¹: eraztun aromatikoare =C-H tentsioa

2970-2875 cm⁻¹: talde asetuen -C-H tentsioa

1607-1509 cm⁻¹ talde aromatikoaren C=C tentsioa

1455 cm⁻¹: CH₂ taldearen guraize deformazioa

1384 cm⁻¹: CH₃ taldearen aterki deformazioa (bikoiztua g-dimetilo)

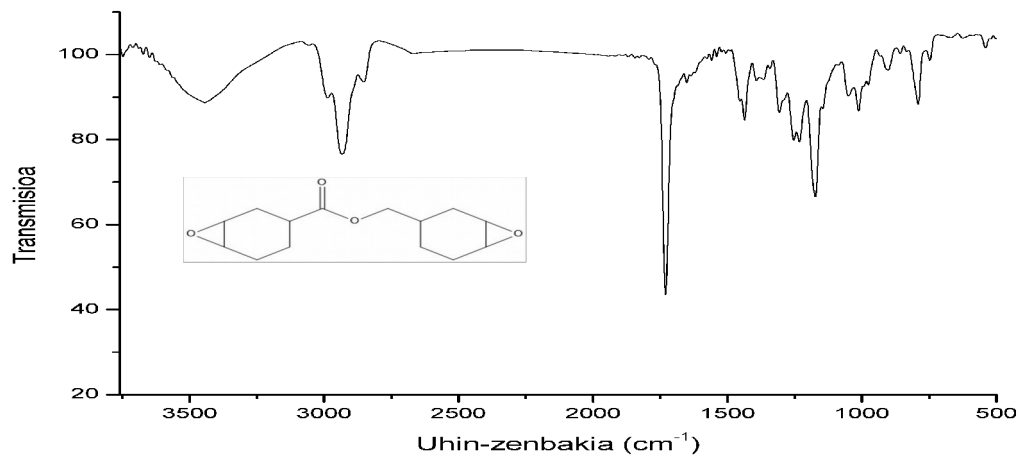
1245 cm⁻¹: Eter aromatiko taldearen tentsio C-O-C antisimetrikoa

1034 cm⁻¹: Eter aromatiko taldearen C-O-C tentsio simetrikoa

915 cm⁻¹: Epoxi taldearen deformazioa C-O

830 cm⁻¹: Aromatiko para-diordezkatu =CH taldearen planoz kanpoko deformazioa

EEC



17. Irudia: EEC-ren infragorri espektroa.

2934 cm^{-1} : talde asetuen -C-H tentsioa

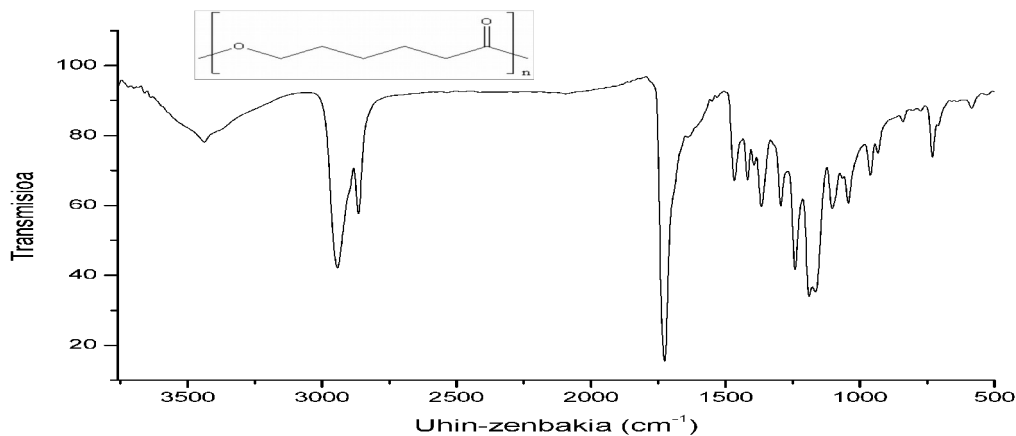
1730 cm^{-1} : Ester taldeko karboniloaren tentsioa

1435 cm^{-1} : metilo taldearen guraize deformazioa

1233-1175 cm^{-1} : Ester taldearen tentsio simetrikoko eta antisimetrikoko

915 cm^{-1} : Epoxi taldearen deformazioa

PCL



18. Irudia: PCL-aren infragorri espektroa.

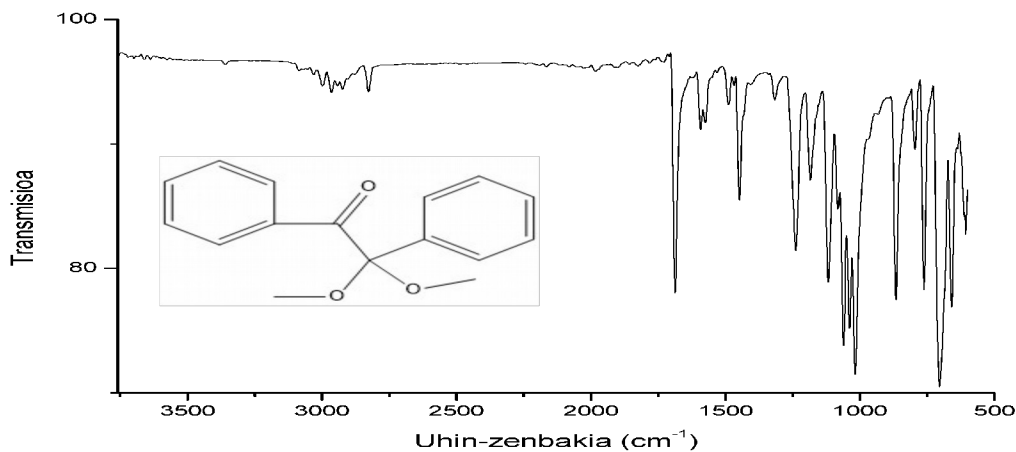
2945 cm^{-1} : talde asateuen -C-H tentsioa

1730 cm^{-1} : Ester taldeko karboniloaren tentsioa

1465 cm^{-1} : CH_2 taldearen guraize deformazioa

1243-1192 cm^{-1} : Ester taldearen tentsio simetrikoko eta antisimetrikoko

Sentsibilizatzaile erradikala



19. Irudia: Sentsibilizatzaile erradikalaren infragorri espektroa.

3050 cm^{-1} : =C-H ez asetuen tentsioa

2970 cm^{-1} : -CH asetuen tentsioaren

1700 cm^{-1} : -C=O tentsioa

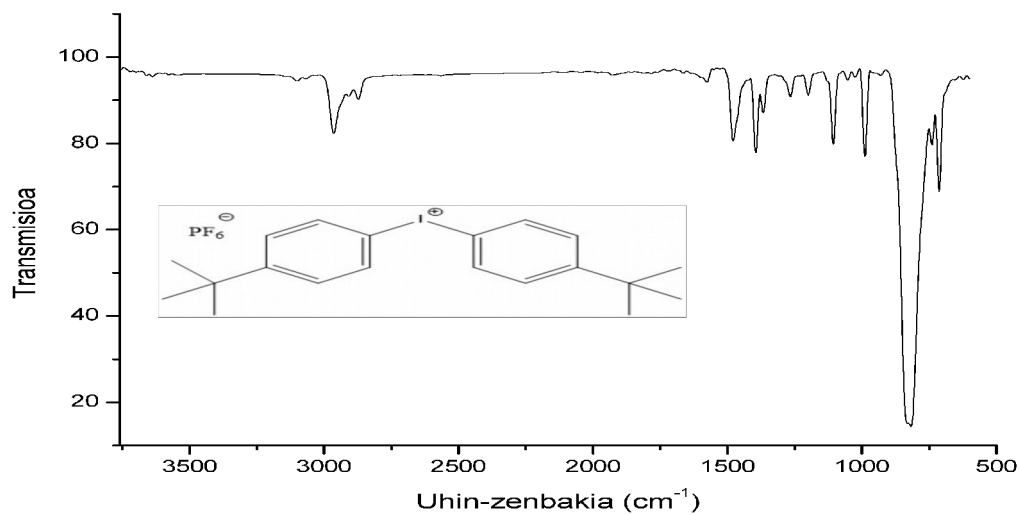
1600-1500 cm^{-1} : aromatiko taldearen C=C tentsioa

1455 cm^{-1} : CH_3 taldearen aterki deformazioa

1100 cm^{-1} : Eter taldearen tentsioa

770-730 eta 710-690 cm^{-1} : Aromatiko monoordetzkatuaren $=\text{C}-\text{H}$ planoz kanpoko deformazioa

Fotohastarazlea



20. Irudia: Fotohastarazlearen infragorri espektroa.

3030 cm^{-1} : $=\text{C}-\text{H}$ ez asetuen tentsioa

2970-2875 cm^{-1} : $-\text{C}-\text{H}$ asetuen tentsioa

1600-1500 cm^{-1} : aromatiko taldearen $\text{C}=\text{C}$ tentsioa

1455 cm^{-1} : CH_2 taldearen guraize deformazioa

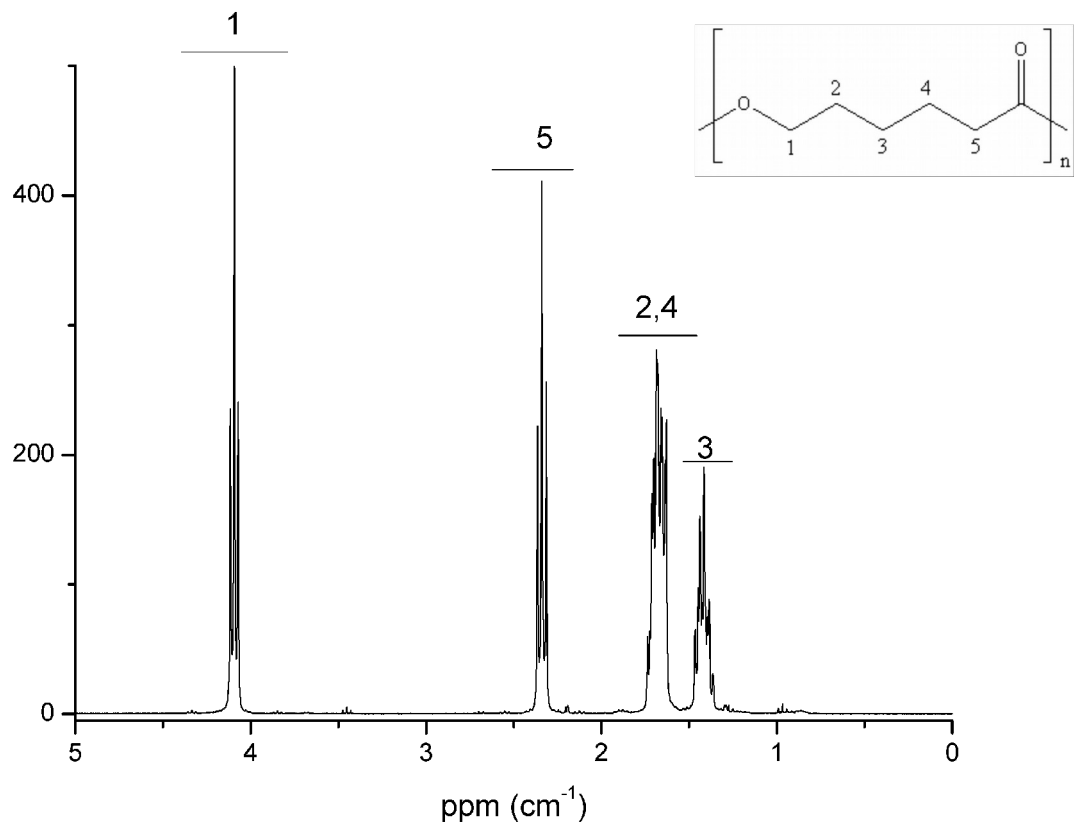
1384 cm^{-1} : CH_3 taldearen aterki deformazioa

840 cm^{-1} : PCF_6^- anioiaren tentsioa

830 cm^{-1} : Aromatiko para-diordezkatuaren $=\text{C}-\text{H}$ planoz kanpoko deformazioa

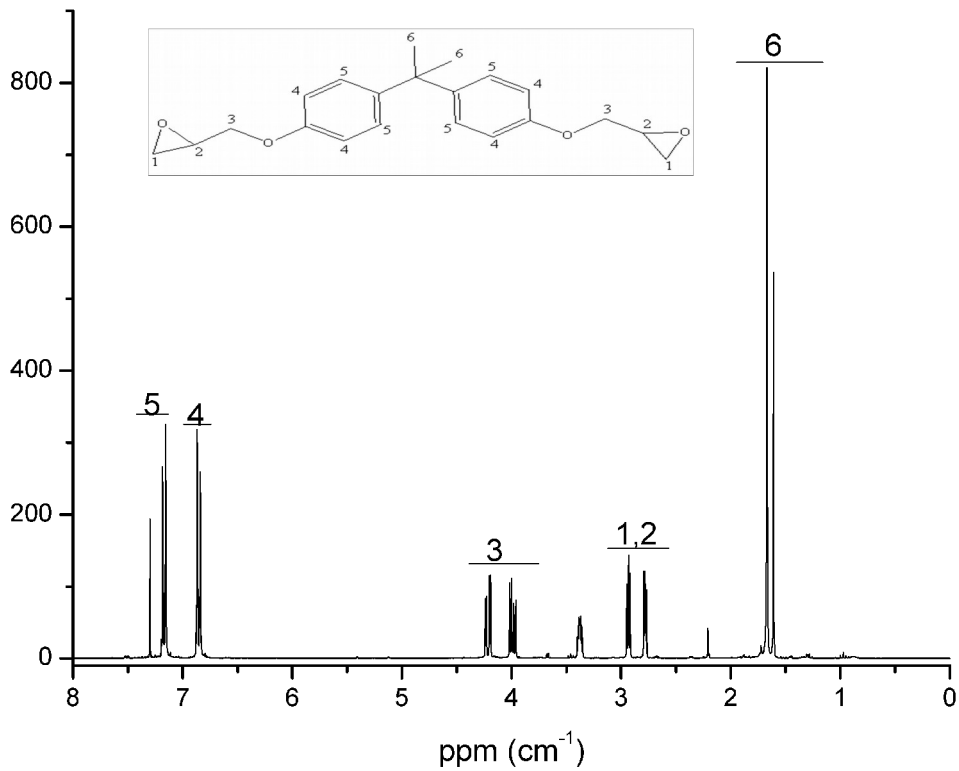
RMN (Erresonantzia magnetiko nuklearra)

RMN teknikaren bidez lortutako espektroak hurrengo irudietan azaltzen dira:



21. Irudia: PCL-aren RMN espektroa.

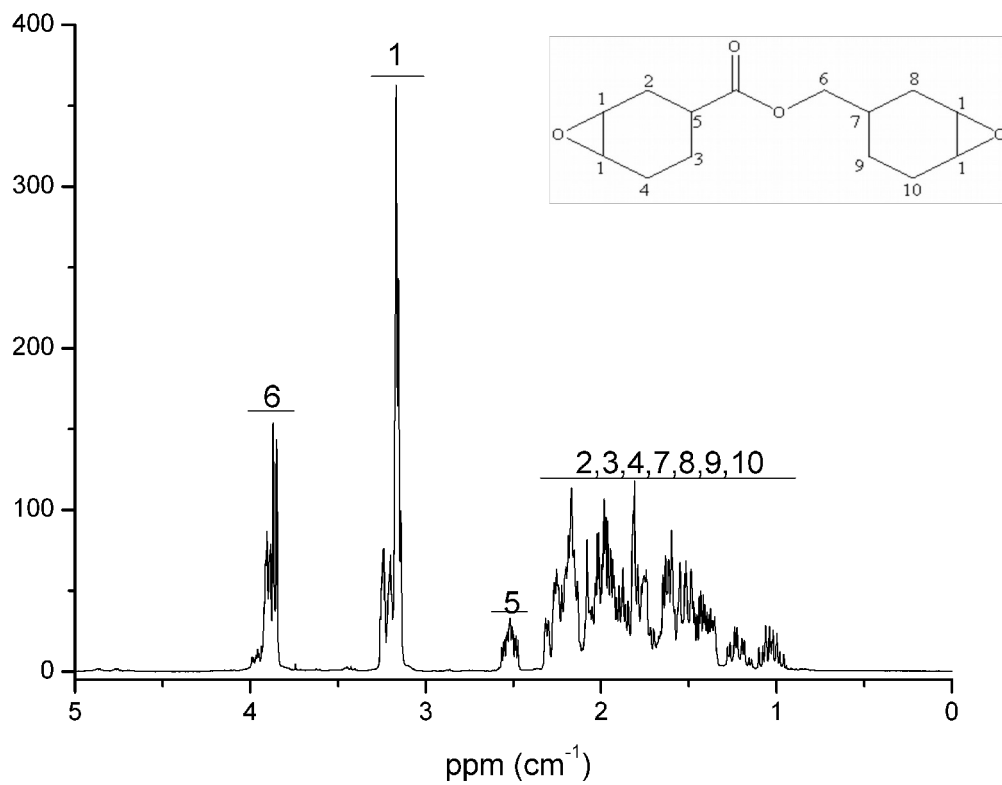
PCL-aren espektroaren seinale asignazioa



22. Irudia: DGEBA-ren RMN espektroa.

DGEBA-ren espektroaren seinale asignazioa

Badirudi 22. irudiko espektroan 6. hidrogenoak singlete bat eman beharko lukeenak, doblete bat ematen duela. Seinale hau berez singlete bat izan beharko litzateke, bi hidrogenoak guztiz baliokideak baitira.

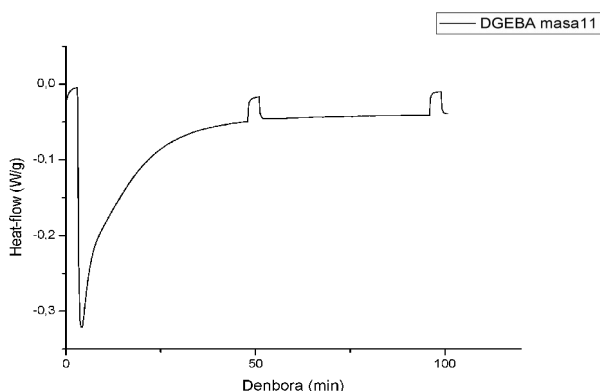


23. Irudia: EEC-ren RMN espektroa.

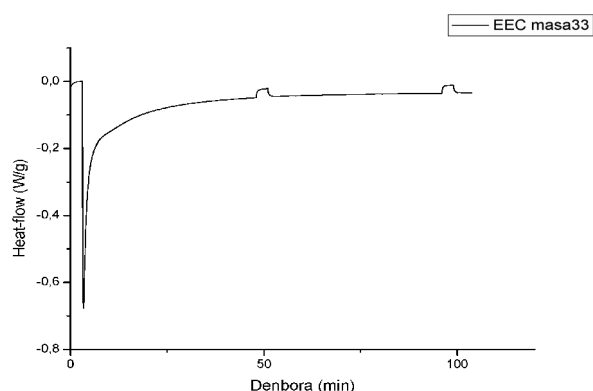
EEC-aren spektroaren seinale asignazioa

3.3. Epoxi erretxinen foto-sareaketa

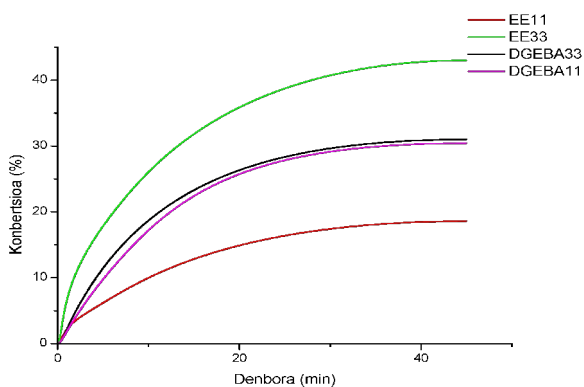
Epoxi erretxinen fotosareaketa prozesuan, foto sareaketa gertatzeko zenbat denbora beharko lukeen jakiteko fotokalorimetriak egin dira. Honetaz gain, laginen konbertsio portzentaia kalkulatzeko beharrezkoak diren datuak ere lor daitezke. Epoxi erretxinenak eta baita, portzentai ezberdinetako filmeenak ere.



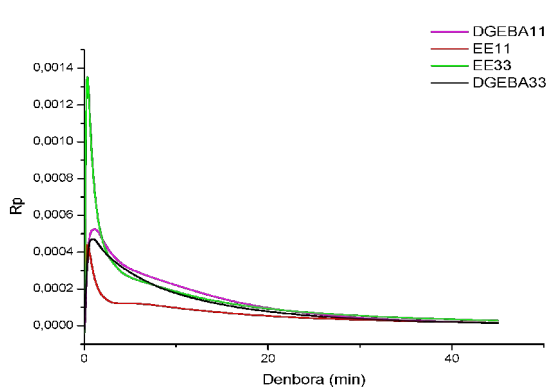
24. Irudia: DGEBA hutsaren sareatze prozesuaren termograma.



25. Irudia: EEC hutsaren fotosareatze prozesuaren termograma.



26. Irudia: DGEBA11, DGEBA33, EEC11 eta EEC33-ren konbertsioa denborarekiko irudikatuta.



27. Irudia: DGEBA11, DGEBA33, EEC11 eta EEC33-ren r_p denborarekiko irudikatuta.

24 eta 25. irudietan, DGEBA eta EEC laginak sareatzerakoan lortutako termogramak daude. Ikusten denaren arabera, sareatze-prozesua exotermikoa da, hau da, beroa askatzen da.

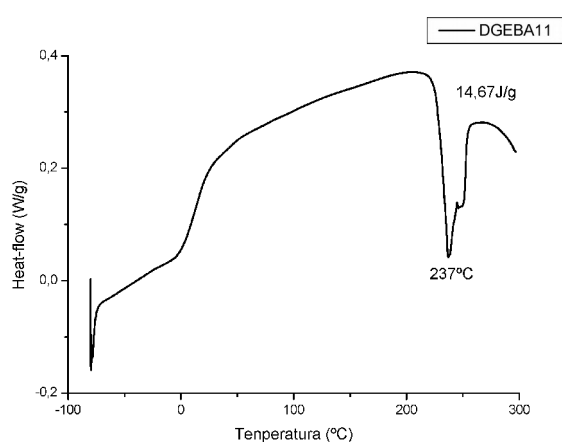
24 eta 25. irudiko datuak erabiliz erreakzioaren konbertsioa eta sareatze abiadura kalkulatu daitezke, sarreran aipatutako metodologia erabiliz. Lortutako datuak 26. irudian (konbertsioa) eta 27. irudian (erreakzio abiadura) azaltzen dira. EEC eta DGEBA sareatu dira sensibilizatzaile eta

fotohastarazle portzentai ezberdinak erabiliz (%1 eta %3). 26. Irudian argi gelditzen da, bi erretxinetan lortzen den sareatze-prozesuaren konbertsioa baxua dela. Hau, erretxinaren sareketan gertatzen den bitrifikazio-prozesuaren ondorioa da. Erretxinan beira-trantsizioa (T_g -a) sareatzearen ondorioz handitzen da eta giro tenperatura berdintzen duenean materiala bitrifikatu egiten da sareatze erreakzioa motelduz. 27. irudian % 3 portzentaiko EEC laginak badirudi hasieran erreakzioa oso azkar ematen duela, baina gero asko moteltzen da, 26. irudian azaltzen den arazo berbera gertatzen da hemen.

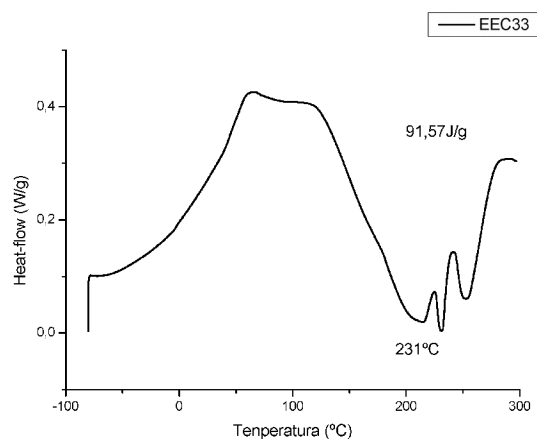
Bestalde, erabilitako fotohastarazle/sentsibilizatzaile kantitateak ez du eraginik DGEBA-ren kasuan. Erretxina zikloalifatikoan ordea, konbertsioa nabarmenki handitzen da, fotohastarazle/sentsibilizatzailearen kontzentrazioarekin.

Konbertsio datuak lortzeaz gain, azken grafika honen bitartez, sareatzeko beharrezkoa den denbora estimatzea ere lortu da. Ikusten da nola konbertsioa oso bizkor hasten den baina, denbora aurrera doan heinean konstante batera hurbiltzen doa. Grafika hauek oinarritzat hartuz, erabaki da 40 minutu izatea sareketarako erabili den denbora, bertan konbertsio maximoa lortzen baita.

Fotokalorimetria bidez lortutako laginetan ere post sareatze DSC egin da. 28 eta 29. Irudietan lortutako emaitzak irudikatu dira.



28. Irudia: Fotokalorimetria bidez lortutako DGEBA 50/50 filmearen DSC bidezko termograma.



29. Irudia: Fotokalorimetria bidez lortutako EEC 50/50 filmearen DSC bidezko termograma.

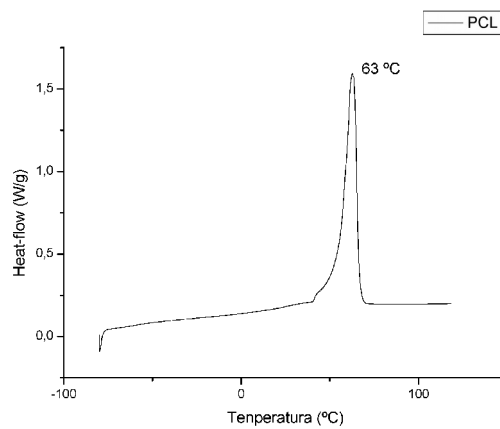
28. irudian ikusten denaren arabera DGEBA laginak beira-trantsizio bat azaltzen du 0 °C inguruan. Ondoren, 237 °C inguruan piko exotermiko bat lortzen da, piko hau epoxi taldeen sareketarekin erlaziona daiteke. Honela argi ultramorearen bidez sareatu ez diren epoxi taldeak berotzen badira sarea daitezke eta horregatik piko exotermiko bat lortzen da.

29. irudian, erretxina zikloalifatikoarena, beira-trantsizioa ez da argia. Bestalde, aurreko kasuan bezala post-sareatze prozesu bat gertatzen da 231 °C inguruan. Aipatzekoa da, prozesu honetan lortutako entalpia DGEBA-rekin lortutakoa baino handiagoa dela.

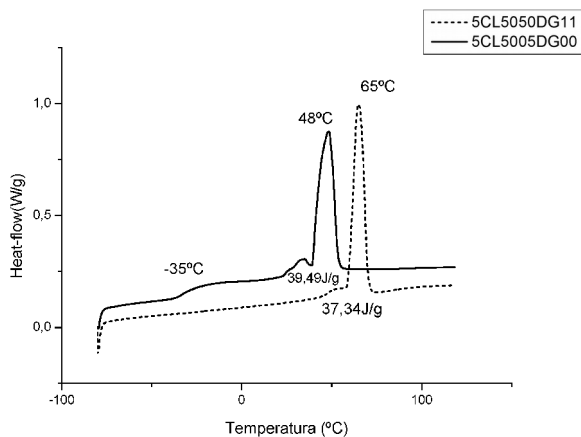
3.4. PCL/Epoxi filme foto-sareatuen lorketa

PCL/Epoxi filmeak LED lanpara baten bidez sareatu dira, eta ondoren DSC-ko ekorketak garatu dira.

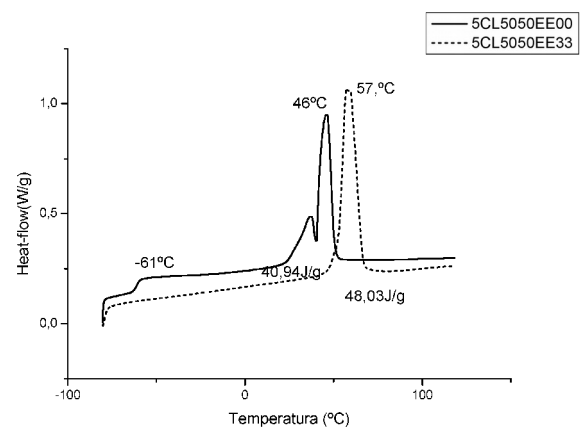
29. irudian PCL soilaren DSC bat dago, 30. eta 31. irudietan Epoxi erretxina ezberdineko 50/50 nahasteekin lortutako emaitzak azaltzen dira sareatu aurretik eta sareatu eta gero.



30. Irudia: PCL-aren DSC bidezko termograma.



31. Irudia: DGEBA-ren DSC bidezko termogramak sareatu eta sareatu gabe.



32. Irudia: EEC-ren DSC bidezko termogramak sareatu eta sareatu gabe.

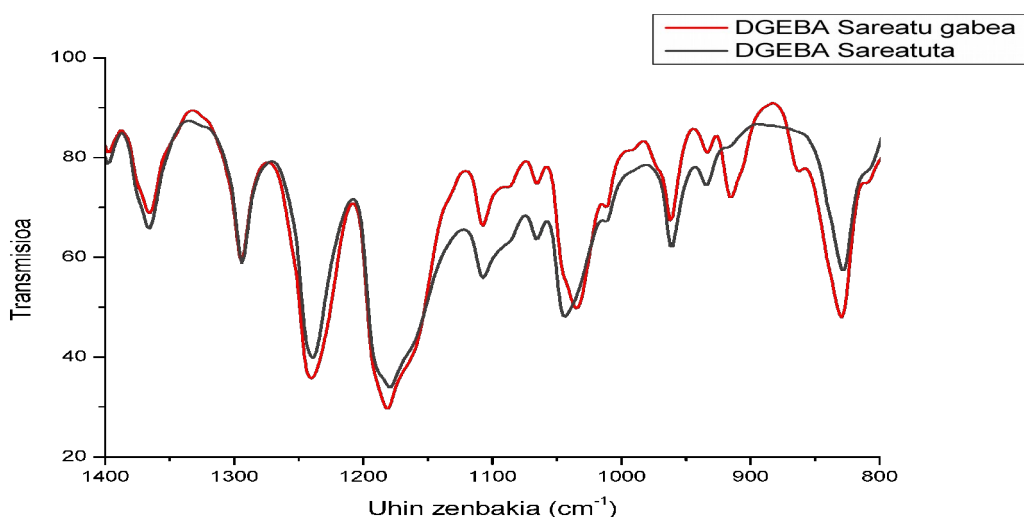
DGEBA-rekin lortutako nahasteetan, 31. irudian ikus daiteke sareatu aurretik laginak beira-trantsizio bat aurkezten duela $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan eta urtze prozesu bat $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan. Urtze prozesu hau laginak duen PCL-ari dagokio. PCL puruaren jkamoldearekin konparatuz (30. irudia) argi gelditzen da nahasteak fusio-tenperatura baxuagoa duela (PCL purua $63\text{ }^{\circ}\text{C}$, nahastea sareatu aurretik $48\text{ }^{\circ}\text{C}$). Honek PCL-a eta epoxi erretxina sareatu aurretik nahaskorrak direla adierazten du.

Sareatutakoen kasuan ordea, guztiz kontrakoa gertatzen da, ageri den bandak PCL-aren fusio balorearekin bat baitatoz, gainera T_g -aren igoerak $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arte argi azaltzen du nola sareaketa gertatu den.

Emaitza hauek sareatutako laginetan PCL eta epoxi erretxinak ez direla nahaskorrak azaltzen dute. Beraz, literaturan adierazten den bezala, sareaketa prozesuan fase banaketa gertatzen da eta ondorioz, PCL-ak bere kristaltze boterea mantentzen du.

Erretxina zikloalifatikoa erabiliz antzeko emaitzak lortu dira (32. irudia). Bertan PCL-aren fusio tenperatura sareatzean handitzen dela ikus daiteke.

Portzentai ezberdineko filme guztiekin ere DSC neurketak egin dira, antzekoak emaitzak lortuz. Beraz, fase banaketa, epoxi/PCL portzentai guztietan gertatzen dela ondoriozta daiteke.



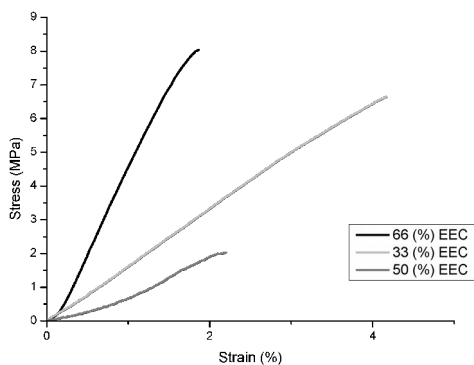
33. Irudia: Sareatu eta sareatu gabeko DGEBA-ren arteko FTIR bidezko espektroak.

33. irudian DGEBA sareatua eta sareatu gabeko filmeen arteko FTIR espektro handitze bat ageri da, bertan, bi espektroak gainezartzen dira honela bien arteko ezberdintasunak aztertu daitezkeelarik.

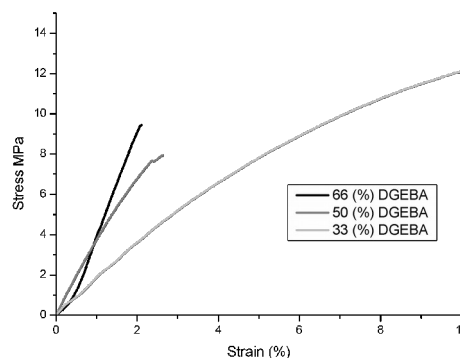
Espektro hauen bitartez ikusiten da 910 cm^{-1} inguruan agertzen den seinalea (d C-O) nola desagertzen den, sareatzea gertatzen denean. Banda honetaz gain, 1100 cm^{-1} -eko bandaren hazkuntza argia ikusten da, banda hau OH taldearen seinale da, ondorioz, sareatze prozesuan epoxi taldearen irekitzea gertatzen da, irekitzean epoxi taldeko eter taldea OH talde bihurtzen da, talde honek sortutako seinalea deskribatzen du grafikak. Konbertsioa totala izango balitz ez litzateke aldaketarik gertatuko banda honetan, baina konbertsio totala ez denez izan, OH talde asko sortu dira, DGEBA kate amaiera asko baitaude. Epoxi taldearen bandari dagokionez (910 cm^{-1}) DGEBA-ri eginiko espektroskopia infragorrietan argi ikusten da sareatze prozesua aurrera doan heinean nola banda hau murrizten doan, azkenean banda oso murriztua geratzen delarik. Bi seinale hauen aldaketaren bitartez, esan daiteke sareatze prozesua eman dela, baina ez guztiz.

3.5. PCL/Epoxi filmeen memoria forma ezaugarriak

3.5.1. Trakzio neurketak



34. Irudia: EEC-aren trakzio bidezko neurketa bidezko emaitzak.



35. Irudia: DGEBA-ren trakzio bidezko neurketa bidezko emaitzak.

Portzentai ezberdineko laginak prestatu dira, DGEBA eta erretxina zikloalifatikoa erabiliz. Filmeei Tentsio/Deformazio saiaketak egin zaizkie eta lortutako emaitzak 34 eta 35. irudietan aurki daitezke.

Tentsio moduloari dagokionez, argi ikusten da, filmeak zenbat eta epoxi erretxina gehiago izan orduan eta zurrunagoak direla, deformagarritasun gutxiago azaltzen bait dute puskatu baino lehen. DGEBA eta EEC konparatzerakoan ikus daiteke ez dagoela zurruntasun ezberdintasun nabarmenik.

Epoxi taldeak sareatzean duen eragina filmeetan azter daiteke 34. eta 35. irudietan, zenbat eta epoxi portzentai handiagoa izan, zurrunagoa izango da polimeroa, ondorioz bere tentsio modulua handiagoa da. Kasu honetan EEC 50/50 filmea da salbuespena, filmea ez baita modu egokian lortu, trokelatzerakoan zartatu egin baita, eta, hau dela eta, esan daiteke lortutako balorea ez dela benetakoa, berez puskatu behar lukeena baino lehenago puskatu delako.

3.5.2. Froga kualitatiboak.

Memoria forma ezaugarritzeko analisi kualitatiboak egin dira. Hauek sareatutako 5CL5050DG11 eta 5CL5050EE33 filmeekin egin dira. Filmea bere hasierako forman 65 °C-tan dagoen uretan murgildu da, segundu batzuk pasa ondoren, uretatik atera eta behin behineko forma eman zaio hozten utzi den bitartean. Behin filmea hoztu dela, behin behineko forma egonkortu egiten da, berriz filmea 65 °C-tan dagoen uretan murgiltzen da eta bere hasierako forma berreskuratzen du.

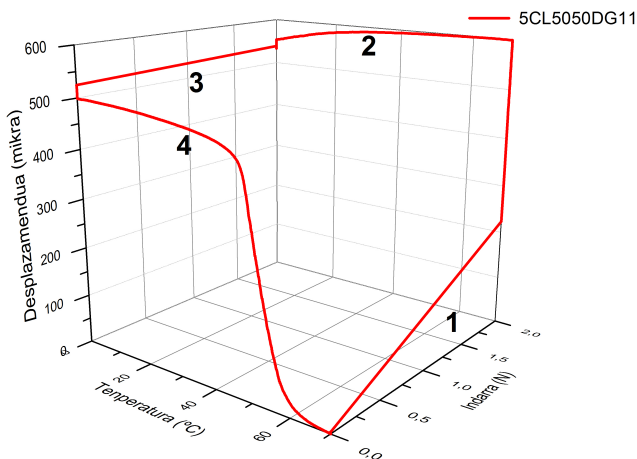
36. Irudian, 5CL5050DG11 filmearen hasierako forma, behin-behineko forma eta berreskurapen ondorengo forma azaltzen dira.



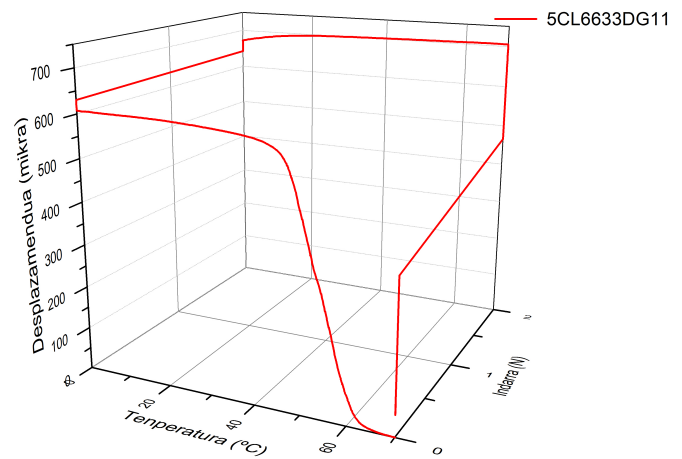
36. Irudia: 5CL5050DG11 filme sareatua, hasierako egoeran(ezkerra), behin-behineko forman(erdia) eta hasierako forma berreskuratuan(eskuina).

3.4.2. DMA (Analisi mekaniko diferentziala)

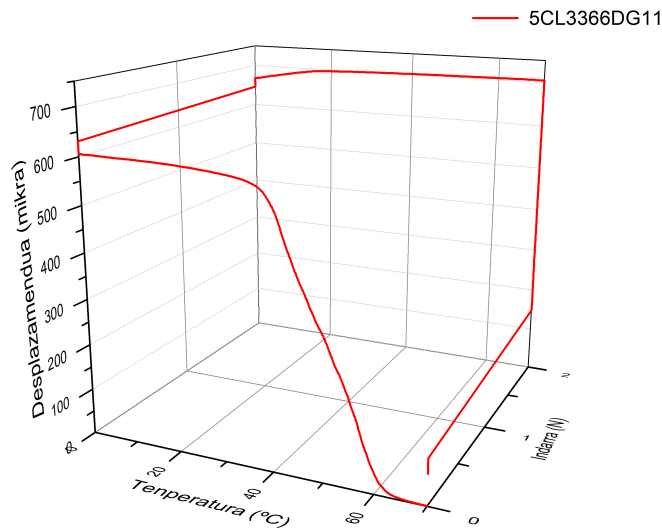
DMA saiaketak indar kontrolatutako prozedura erabiliz egin dira. Metodo honetan, lagina berotu egiten da 70 °C arte, orduan, 2 Newton-eko indar bat ematen zaio (1. prozedura irudian). Indar honen ondorioz lagina deformatu egiten da eta desplazamendu bat gertatzen da. Ondoren, indar hori mantentzen da lagina hozten doan heinean 0 °C arte (2. prozedura irudian) eta lehenago aplikatutako indarra kentzen zaio pixkanaka (3. prozedura irudian) honela laginak bere behin behineko forma lortzen du. Azkenik lagina berriro berotzen da 70 °C arte (4. prozesua irudian) (Prozesuen zenbaketa 37. irudian azaltzen da soilik, beste irudietan berdina baita). Azken prozesua honetan laginak bere behin betiko forma berreskuratzen du. Irudietan ikus daitekeenez laginak gai dira prozesu osoa burutzeko. Memoria forma ez duten laginek ez lukete behin behineko forma fijatuko ezta aurretik zuten forma berreskuratzeko gaitasunik izango. DMA-an eginiko froga guztiak zati honetan azaldutako prozedura erabiliz egin dira.



37. Irudia: 50/50 portzentaiko DGEBA filmearen DMA neurketaren irudikapena.

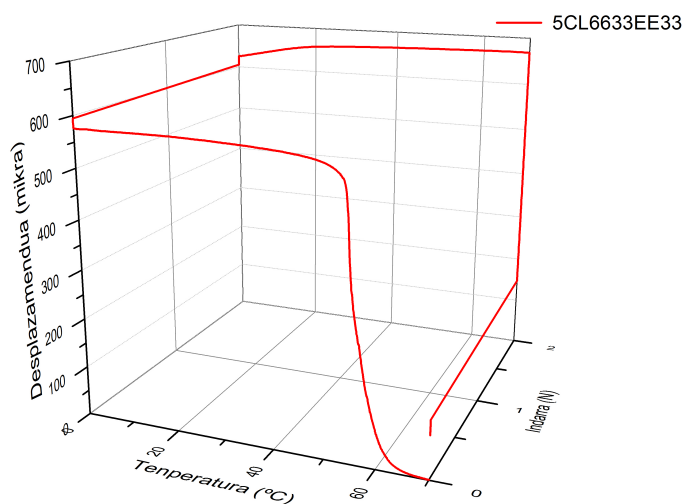


38. Irudia: 66/33 portzentaiko DGEBA filmearen DMA neurketaren irudikapena.



39. Irudia: 33/66 portzentaiko DGEBA filmearen DMA bidezko neurketaren irudikapena.

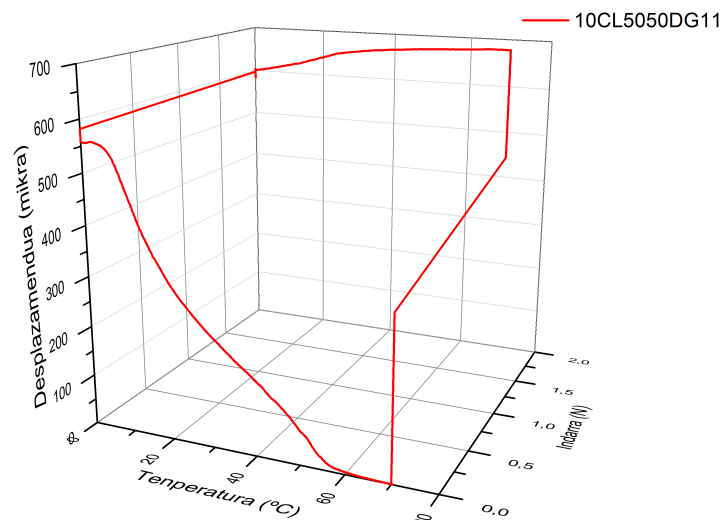
DGEBA-ren kasuan hiru portzentai ezberdinetako filmeekin izan da posible emaitzak lortzea. 50/50 (37. irudia) eta 66/33 (38. irudia) portzentailetako filmeak oso emaitza antzekoak eman dituzte, 50/50-eko filmeak badirudi tenperatura tarte txikiagoan berreskuratzen duela hasierako egitura. 33/66 (39. irudia) portzentaieko filmeak ordea, ez ditu hain emaitza onak eman, berreskurapena motelagoa dauka eta tenperatura tarte handiago batean berreskuratzen da. Hemen, epoxi taldearen zurruntasun ezaugarriak hartzen dute parte, DGEBA portzentaia igotzerakoan nabarmenki berreskurapen tarte jaisteak, PCL-aren kristaltze prozesuaren oztopatzeari dagokio, ez baitio kristaltzeko denborarik ematen, hozte prozesua azkarregia delako.



40. Irudia: 66/33 portzentaiko EEC filmearen DMA bidezko neurketaren irudikapena.

EEC-ren kasuan, soilik 66/33 portzentaiko filmearekin lortu da neurketa amaitzea, hau epoxi gutxiena duena da. Beste filmeen lorketa trokeladorearen bidez ez da ona izan, lortutako filmeak zartatuta gelditu dira eta trakzio frogak egitean hautsi egin dira. Trokeladorean filmeen lorketa eza, erretxina zikloalifatikoaren zurruntasunaren froga da, DGEBA-rena baino handiagoa delarik. Lortu ahal izan den filmearen kasuan berreskurapena bat-batekoa dela ikusten da, oso temperatura tarte txikian, EEC taldearen portzentai baxuagatik da hau.

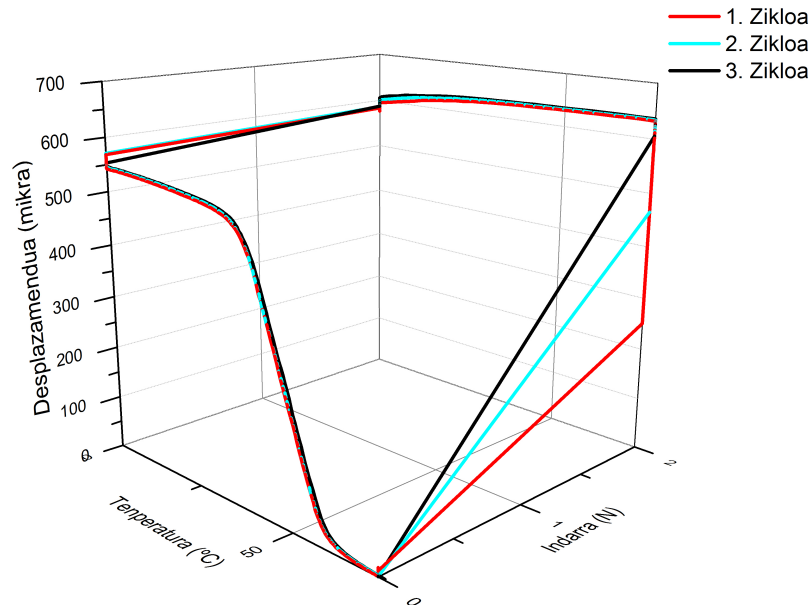
2.5. atalean aipatutako filmeen PCL-Epoxi pisu portzentaiaaren aukeraketaren beste faktore bat azaltzeko, ondorengo grafikan, %10 pisu portzentaieko filmearen DMA grafikoa azaltzen da. Pisu portzentaiaaren aldaketak filmearen lodiera aldaketa eragiten du gehien bat, %5-eko filmeak gutxi gora-behera 220 mikrako lodiera dutelarik eta %10-koak 370 mikra, gutxi gora-behera.



41. Irudia: 50/50 portzentaiko eta %10-eko pisu portzentaiko DGEBA filmearen DMA bidezko neurketaren irudikapena.

41. irudian ikus daitekeen bezala, filmearen egitura berreskurapenak oso temperatura tarte handia azaltzen du, ondorioz filmeak %5-eko pisu portzentaieko disoluzioekin egitea erabaki da. Hau baliteke, filmearen lodiera handitzean, sareaketa prozesua filmearen zona guztietara ez heltzearena izatea. Honela PCL/Epoxi nahasketaren fase banaketa gutxitu egiten da, eta T_g -aren igoera ekidin, hau dela eta, DMA-an duen temperatura jeistea baliteke ez izatea nahikoa motela kristalak sortzeko. Kristal gutxi sortzen direnez, deformagarritasuna errazago hasten da.

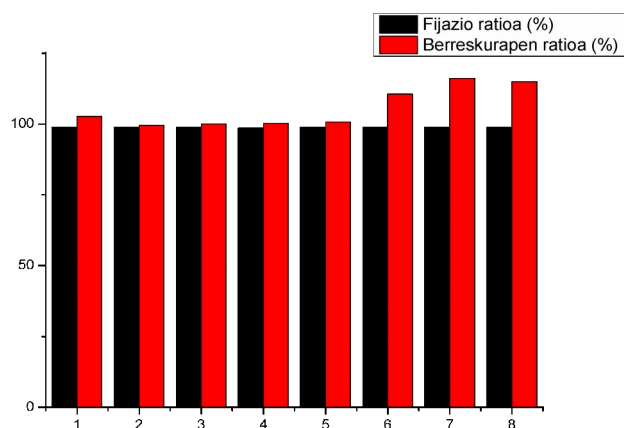
Argi dago lortutako filmek memoria forma azaltzen dutela. Prozesua behin baino gehiagotan errepikatu daitekeela konprobatzeko saiaketak ziklikoki hiru alditan egin dira. 42. irudian lortutako emaitzak ikus ditzakegu.



42. Irudia: 50/50 portzentaiko DGEBA filmearen DMA bidezko neurketa ziklikoa.

42. irudian ikus daiteke, zikloak errepikatu ahala laginaren berreskurapena eta fijazioa berdina dela lehenengotik azkenengo ziklora. Aldatu den bakarra, aplikatutako indarrarekin filmek jasaten duen deformazio abiadura da. Ziklo kopurua gora doan heinean deformazioa azkarrago ematen da. Emaitzak oso interesgarriak dira, berreskurapen eta fijazio ratioak ez baitute inolako eraldaketa esanguratsurik jasaten zikloak errepikatu ahala, ondorioz, esan daiteke, laginak memoria forma duela, eta hau konstante mantentzen dela nahiz eta deformazio zikloak sarritan jasan.

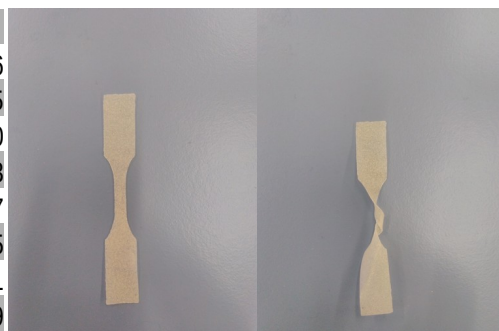
Ondorengo irudietan DMA bidez lortutako datuekin filmeen fijazio eta berreskurapen kalkuluak azaltzen dira.



43.Irudia: DMA frogetako filme guztien fijazio eta berreskurapen ratio portzentaiak.

2. Taula: DMA bidez lortutako fijazio eta berreskurapen ratioak.

#	Kodea	(%) Fijazio Ratioa	(%) Berreskurapen Ratioa
1	5CL5050DG11 Ciclo 1	98,9	102,6
2	5CL5050DG11 Ciclo 2	98,9	99,5
3	5CL5050DG11 Ciclo 3	98,9	100,0
4	5CL5050DG11	98,9	100,3
5	10CL5050DG11	98,6	100,7
6	5CL3366DG11	98,9	110,5
7	5CL6633DG11	98,9	116,1
8	5CL3366EE33	98,9	114,9



43. irudian fijazio eta berreskurapen ratioen konparaketa grafikoa ageri da, 2. taulako datuak erabili dira grafika hau egiteko. Zenbaki bakoitza 39. irudiko x ardatzeko zenbakiekin bat datoz.

Fijazio eta berreskurapen ratioak oso altuak dira. Fijazioari dagokionez esan daiteke behin-behineko forman guztiz mantentzen dela, gainera filme guztiek oso antzeko balioak ematen dituzte.

Berreskurapen datuei dagokienez, emaitzak badirudi ez direla oso fidagarriak, bereziki 5CL3366DG11, 5CL6633DG11 eta 5CL3366EE33-ren kasuan berreskurapen ratioak %100 baino balore nahiko handiagoak ematen baitituzte. Hau argitzeko, esan beharrekoa da, DMA-n filmeak kokatzerakoan, filmeak tolestu egin direla, hau da, ez direla egon behar lukeen bezalako luzatuta egon, hau dela eta, hasierako balioak ez lirateke benetako balioak izango, makinak filmeak luzatu

behar izan ditu berez kokatuta egon beharko litzatekeen posiziora eramane arte, ondorioz, behar luketenak baino berreskurapen balio altuagoak lortu dira.

4. ONDORIOAK

Lan honetan lortu diren ondorio nagusiak hurrengo puntuetan labur daitezke:

- Epoxi erretxinak kationikoki polimeriza daitezke hastarazle latenteak erabiliz. Hauek argi ultramorearen bitartez epoxi erretxinaren sareatzea eragiten dute.
- Sareatze prozesua-foto kalorimetria bidez aztertu da eta sarete portzentaia %30 ingurukoa dela DGEBA eta %40 ingurukoa epoxi zikloalifatikoan lortu da. Portzentai baxu honen erantzulea erretxinak jasaten duen bitrifikazio prozesua da. Sarete prozesua ere espektroskopia infragorritz jarraitu daiteke.
- Epoxi/PCL portzentai desberdineko nahasteak prestatu dira “casting” teknikaren bitartez. Disolbatzaile bezala kloroformoa erabili denean lortu diren filmak azetona erabili denean baino egokiagoak dira.
- Epoxi/PCL nahasteak ere kationikoki polimeriza daitezke hastarazle latenteak erabiliz. Epoxiaren polimerizazioak sisteman fase banaketa bat eragiten du. Fase banaketa hau kalorimetria erabiliz aztertu da. Fase banaketa honen ondorioz, PCL-aren fusio-tenperatura sareatzean handitzen da.
- Trakzio frogetan, PCL/Epoxi nahaste sareatuen zurruntasuna epoxi portzentaiarekin handitzen dela aurkitu da, bai erretxina zikloalifatikoa erabiliz, bai DGEBA erabiliz.
- Epoxi/PCL nahaste sareatuek memoria forma azaltzen dutela DMA saiaketan bidez, eta saiaketa kualitatiboak eginez aztertu da. Honela, laginak behin behineko forma har dezake 70 °C-tan dagoelarik tentsio bat aplikatzerakoan eta tentsio hori mantenduz hozterakoan. Laginak bere behinbetiko forma berreskuratzen du tentsioa kenduz 70 °C-tan jarritz, epoxi sareak bere forma gogoratzen bait du.
- Epoxi/PCL portzentai desberdineko laginek, Fijazio eta berreskurapen ratio altuak dituzte. Gainera, parametro hauek ez dira konposizioaren funtzio. Berreskurapen tenperatura-tartea, ordea, epoxi kantitatearekin eta laginaren lodierarekin handitzen da. Honek, lagin hauetan PCL-aren kristaltzea motelagoa dela adieraz dezake.
- Ondorio orokor bezala, lanaren helburua bete dela esan dezakegu. Lortutako nahaste guztiek memoria forma azaldu dute. Epoxi/PCL 50/50 pisu portzentaia duen nahasteak jokamolde egokiena azaldu du, berreskurapen tenperatura-tarte txikia bait du.

The principal conclusions that have been obtained in this work are resumed in the next points:

- The epoxy resins can be polymerized cationically using latent initiators. These provoke the cure process using the UV light.
- The curing process has been analyzed by calorimetry and the curing percent obtained are 30% in DGEBA and 40% in the cycloaliphatic resin. The reason for the low conversion percentages is the vitrification process of the resins. Also, the curing process can be analyzed by the infrared spectroscopy.
- PCL/Epoxy mixtures of different percentages have been prepared by "Casting" technique. The films obtained using chloroform as solvent are better than the ones obtained using acetone.
- PCL/Epoxy mixtures can be polymerized cationically using latent initiators. The polymerization of the epoxy creates a phase separation in the system. This phase separation has been analyzed by calorimetry techniques. The melting point of the PCL grows as a result of the phase separation.
- Using stress/strain measurements, it has been concluded that the rigidity of the cured PCL/Epoxy mixtures grows as the epoxy percentage goes higher, the results are the same for DGEBA and the cycloaliphatic resin.
- The shape memory of the PCL/Epoxy cured mixtures have been analyzed by DMA and qualitative measurements. The sample takes the temporary shape when it is at 70 °C and receives a stress and it is cooled keeping the stress. The sample recovers the permanent form when the stress is taken out and it is heated to 70 °C, because the epoxy net remembers its form.
- Samples with different PCL/Epoxy percentages, have high fix and recovery ratios. These parameters are not in the function of the composition. The temperature-range of the recovery grows with the amount of epoxy and with the width of the film. This, can be interpreted as a lower crystallization of the PCL.
- As a global result, we can say that the goal of this work has been reached. All the mixtures obtained show shape memory properties. PCL/Epoxy mixture with 50/50 percentage in weight show the best behavior, because of its low recovery temperature-range.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Ghizal, G. R. Fatima, S. Srivastava, Smart Polymers and Their Applications, International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences, 2. (2014) 104-115.
- [2] B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, Self-Healing Polymers and Composites, Annual Review of Materials Research, 40. (2010) 179-211.
- [3] Attension, Self-cleaning coatings, Attension Biolin Scientific Tietäjantie 2 fin-02130 Espoo, Finland www.attension.com (2017/06/08)
- [4] M.A. Malmierca, I. Mora-Barrantes, P. Posadas, A. González-Jiménez, A. Marcos-Fernández, A. Rodríguez, L. Ibarra, J.L. Valentín, Polímeros con memoria de forma: Un nuevo horizonte para los elastómeros, Revista de plásticos modernos, 104. (2012) 105-112.
- [5] M. Behl, A. Lendlein, Shape-memory polymers, Materials today, 10. (2007) 20-28.
- [6] Polímeros con Memoria de Forma, Fundación OPTI, ASCAMM, 2. (2011) 1-12.
- [7] W. B. Liechty, D. R. Kryscio, B. V. Slaughter, N. A. Peppas, Polymers for Drug Delivery Systems, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, (2012) 1. (2010) 149-173.
- [8] L. M. Duque Sánchez, L. Rodriguez, M. López, Electrospinning: la era de las nanofibras, Revista Iberoamericana de Polímeros, 14. (2013) 12-27.
- [9] <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/epoxy-resins/> (2017/06/14).
- [10] <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PCL.html> (2017/06/15).
- [11] K. Luo, The morphology and dynamics of polymerization-induced phase separation, European Polymer Journal, 42. (2006) 1499-1505.

- [12] U. Bulut, J. V. Crivello, Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 43. (2005) 3205-3220.
- [13] J.A. Gómez Iregui, Caracterización y aplicaciones de filmes y fibras de un copoliéster biodegradable, Trabajo de fin de grado, UPV/EHU, (2014).
- [14] M. Gurrutxaga Uranga, Katalizatzaile kopuruaren etagina isoforona diisozianatoan (IPDI) oinarritutako poliuretano aparren sintesian, Gradu amaierako lana, UPV/EHU (2015).
- [15] R. Hardis, Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin for thick composite structures, Graduate theses and dissertations (2012) 1-55.
- [16] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/propiedades-mecanicas.html> (2017/06/12).
- [17] Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Perkin Elmer, (2008) 1-23.
- [18] <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2016/RA/c6ra20431g> (2017/05/27).
- [19] <http://luxrerum.icmm.csic.es/?q=node/news> (2017/06/10).
- [20] J. Karger-kocsis, S. Kéki, Biodegradable polyester-based shape memory polymers: Concepts of (supra)molecular architecturing, *eXPRESS Polymer Letters*, 8. (2014) 397-412.
- [21] B. Golaz, V. Michaud, J. A E Månson, Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces, Elsevier Ltd www.elsevier.com/locate/compositesa Photo-polymerized, 48. (2012) 171-180.