

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea/ University of the Basque Country

KIMIKA FAKULTADEA

Kimikako gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

POLIESTER IONIKO BIODEGRADAGARRIAK

Egilea:Xabier Aramberri Rezabal

Zuzendaria:Haritz Sardon

Donostia, 2021eko iraila

LABURPENA

Lan honen helburua, poliester ioniko biodegradagarriak lortzea izan da. Molekula zehatz bateneraztun irikiera egin eta ester taldea osatzen dituen kopolimeroak egitea hain zuzen ere. Horrez gain, sintesia ulertu eta laborategiko lanean esperientzia hartzea izan dira helburu nagusiak. Lan honen bidez ere, molekula bat sintetizatu ondoren beraien karakterizazioa egiten jakitea, $^1\text{H-NMR}$ eta $^{13}\text{C-NMR}$ tekniken bitartez, etapolimeroen beste ondorio eta propietateak nolakoak izan diren aztertzea ere, FTIR, GPC eta DSC karakterizazio teknika bitartez, izan da. Horretarako, likido ionikoak sintetizatu dira eta ondoren beraien kopolimerizazioa egin beraien propietate bereizgarriez baliaitzeko. Azkenean, sintetizatu den produktuak likido ioniko eta eraztun irekiera horren ondorioz lortutako esterraren propietateak izango ditu.

ABSTRACT

The purpose of this work was to obtain biodegradable ionic polyester, by the ring-opening of a molecule in order to synthesise a polyester. In addition, the main aim has been to understand the synthesis and to gain experience in laboratory work. By this work the characterization of a molecule, through $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ techniques, and the effects and properties of the polymers by FTIR, GPC, and DSC techniques. For this purpose, ionic liquids have been synthesized and copolymerized to take advantage of their distinctive properties. Finally, the synthesized products will have the properties of the ionic liquid and the polyester.

AURKIBIDEA

1. HELBURUAK.....	6
2. SARRERA.....	7
2.1. Polimeroak	7
2.1.1. Polimeroen sailkapena.....	7
2.1.2. Polimerizazio teknikak	9
2.2. Poli(likido ionikoak).....	10
2.2.1. Likido ionikoak.....	10
2.3. Poli(likido ionikoen) propietateak eta aplikazioak.....	11
2.4. Poli(likido ionikoen) degradagarritasuna	13
2.5. Poli(likido ionikoen) sintesi modu tradizionala.....	14
2.6. Poli(likido ionikoen) sintesi modu berritzailea.....	15
2.7. Poli(likido ioniko) biodegradagarriak	16
3. ZATI ESPERIMENTALA.....	19
3.1. Materialak.....	19
3.2. Karakterizazio metodoak.....	19
3.2.1. Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR).....	19
3.2.2. Fourier transformatutakoespektroskopia infragorria (FTIR)	20
3.2.3. Termograbimetria (TGA)	21
3.2.4. Gel permeazio kromatografia (GPC).....	22
3.2.5. Monomero kuaternizatuen sintesia.....	22
3.2.6. Homopolimeroen sintesia	22
3.2.7. Kopolimeroen sintesia.....	23
4. EMAITZEN ANALISIA ETA INTERPRETAZIOA	24
4.1. Monomeroen kuaternizazioa.....	24
4.2. Homopolimerizazio erreakzioak.....	37
4.3. Kopolimerizazio erreakzioak.....	44
4.3.1. MDOren sintesia	45
4.3.2. Kuaternizatutako monomeroen kopolimerizazioa MDOrakin.....	50
4.4. Polimeroen karakterizazioa	62
4.4.1. Polimeroen TGA analisiak.....	62
4.4.2. Polimeroen GPC analisiak.....	64

5. ONDORIOAK	66
6. CONCLUSIONS	68
7. BIBLIOGRAFIA	70

1. HELBURUAK

Gradu amaierako lan honen helburua poli(likido ionikoak) sintetizatu eta karakterizatzea da. Orain arte poli(likido ionikoak)lehenik polimeroa sintetizatu eta ondoren kuaternizatuz prestatu izan dira, baina sintesi modu horrek dituen desabantailei erantzuna eman nahirik beste metodologia berritzaile bat proposatu da, lehenik monomeroen kuaternizazioa eginez eta ondoren horien polimerizazioa.

Horretarako lehenik, likido ioniko batzuk sintetizatu dira, monomero ezberdinen kuaternizazioa eginez. Behin helburu hori beteta, bi likido ioniko aukeratu dira eta horien homopolimerizazioa eta kopolimerizazioa egin da MDO (2-metileno-1,3-dioxipano) monomeroa komonomero gisa erabiliz.

Lortutako likido ionikoak ^1H -NMR bidez analizatu dira, kuaternizazioa gertatu dela ziurtatzeko eta lortutako poli(likido ionikoak) ^1H eta ^{13}C - NMR, FTIR, GPC, DSC eta TGA bidez aztertu dira.

Gradu amaierako ikerketa lanaren beste helburu bat Kimikako Gradua amaitzeko ikerketan eta polimeroen inguruan gehiago ikastea izan da. Horretarako, lehenik sintesian lan egin da, bertan erabiltzen diren sintesi modu ezberdinak ikasteko eta ondoren karakterizazioa egin da, bertan erabiltzen diren teknika garrantzitsuenak gertutik ikusi eta horietan trebatzeko.

2. SARRERA

2.1. Polimeroak

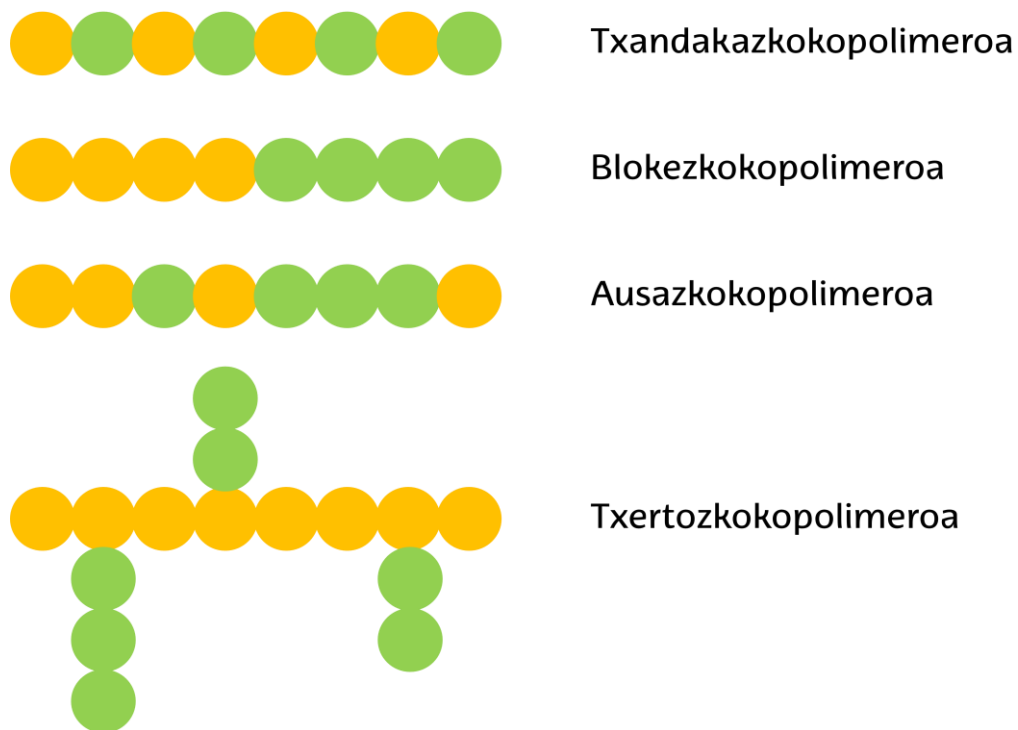
Polimeroak, monomeroak elkarren artean erreakzionatuz osatzen diren kate luzeko makromolekulak dira. XX. mendearen erdikaldean hasi zen euren erabilera eta orduetik geroz eta gehiago erabiltzen dira gure gizartean. Polimero horiek aplikazio askotarako erabil daitezke, baina aplikazio garrantzitsuenetako bat erabilera bakarreko produktuena da, hala nola, plastiko poltsa eta edukiontziak. Hori dela eta, haien produkzioa ikaragarri hazi da azken urte hauetan eta horrek arazo handia ekarri du ingurumenaren aldetik, horien artean, hondakin kantitate handia.

Horrez gain, polimeroak egiteko petroleoa beharrezkoa da eta behar horrek ere hainbat arazo ekartzen ditu. Alde batetik, petroleoa material mugatua da munduan eta bukatu egingo da, ondorioz, beharrezkoa da beste aukera batzuk bilatzea. Bestetik, petroleoa toki jakinetan bakarrik aurkitzen denez, politikoki eta ekonomikoki arazo larriak eta iskanbilak sortzen ditupetrolioaren erabili beharra. Arazo horiek denak nolabait konpontzeko, naturatik eratorriak diren polimeroen eta monomeroen azterketa garatu da, baita hondakinen arazoa konpontze aldera, polimero biodegradagarri edota birziklagarriak ere bai. Polimeroen degradazio egokia bilatzen da naturari egindako kalteak nolabait arintzeko eta baita ere polimeroak birziklatzea erabilera bakarrekoak izan beharrean erabilera anitzekoak izan daitezkeen.¹⁻³

2.1.1. Polimeroen sailkapena

Polimeroak erabilera anitzeko materialak dira, horrek egiten ditu hain interesgarri, aplikazio ezberdin askotan erabil baitaitezke. Polimeroak sailkatzeko sailkapen irizpide ezberdinak erabil daitezke, baina euren egitura kontuan hartuz, ohikoena homopolimero eta kopolimero moduan sailkatzea da. Lehenik eta behin polimero bat nola sortzen den jakitea beharrezkoa da, izan ere, sintetizatzerakoan sortutako egiturak esango du homopolimero edo kopolimero den. Monomeroak bata bestearekin erreakzionatzean katea osatzen joango da eta ondorioz, polimeroa sortzen da. Kate hori monomero berdinez osatuta badago, hau da, monomero mota bakarraz badago, homopolimeroa izango da eta monomero ezberdinez osatua baldin badago berriz, kopolimeroa. Sortzen den katearen egituraren arabera

kopolimero mota ezberdinak aurki ditzazkegu. Alde batetik, txandakazko kopolimeroak aurki daitezke, horiek monomeroen unitatea elkar trukatua dute. Bestetik, ausazko egitura duten kopolimeroak aurki daitezke, baita blokezko kopolimeroak ere, hauen katearen zati handi bat monomero batena izaten da eta bestea bestearena, bi homopolimeroak elkarrekin erreakzionatuko balute bezala. Azkenik, txertozko kopolimeroak daude, hauek kate zentral edo nagusiarekin erreakzionatu eta adar moduan geratzen direnak dira.^{1,2,4}



1. irudia. Kopolimeroen sailkapena.

Polimerizazio erreakzioak bi taldetan sailka daitezke orokorki: kate-polimerizazioz sortutako polimeroak eta etapa-polimerizazioz sortutakoak. Etapa-polimerizazioaren oinarria, molekula ezberdinek dituzten talde funtzionalen arteko erreakzioan datza. Hau da, bi molekula ezberdinek, adibidez bat alkohol taldea duena eta bestea azido taldea duena elkarrekin erreakzionatzen dute ester bat emateko, hori etapa-polimerizazioaren adibide bat izango litzatekelarik. Kate-polimerizazioan, berriz, molekulak elkarren atzetik erreakzionatzen dutenean gertatzen da, hau da, hastarazle batek molekula bat aktibatzen du eta molekula horrek beste batekin erreakzionatzen du hurrengo hori aktibatuz, eta horrela katea sortzen joaten da. Ezberdintasun nagusia hori da, baina horretaz gain, beste hainbat

ezberdintasun ere badaude, esaterako, katea hasteko garaian etapakakoan ez da hastarazlerik erabiltzen baina kate-polimerizazioan berriz, bai. Monomeroa, etapakako polimerizazioan lehenago agortzen da, dimerioak, trimerioak eta oligomeroak sortzen direlakohasiera-hasieratik eta gero hauek elkarren artean lotuz kate luzea eratzen baitute. Kate-polimerizazioaren kasuan, berriz, monomeroaren amaitzea pisu molekularren hazkuntzarekin lotua dago, izan ere, hastarazleak aktibatzen dituen kateak bakarrik sortzen dira eta kate horiek monomeroarekin erreakzionatzen dute, ez monomeroek monomeroekin. Horren ondorioz, katearen pisu-molekularrak ere aldaketak jasan ditzake, hau da, kate-polimerizazioan pisu molekular altuak askoz ere lehenago lortzen dira etapakako-polimerizazio batean baino. Etapakako polimerizazioan kateak ez du amaiera erreakziorik, beti talde funtzionalak izango baititu elkarrekin erreakzionatzeko, kate-polimerizazioan ordea, bi erradikalen artean amaiera erreakzioak gerta daitezke. Kate-polimerizazioan erreakzioa gertatzeko modua hiru zati ezberdinetan banatu daiteke: hastea, hedatzea eta amaitzea. Hastea hastarazle baten bitartez gertatzen da, eta hau deskonposatuz erradikal edota ioiak sortzen dira, non, erradikal horiek monomeroarekin erreakzionatuz propagatzen hasten diren. Normalean bi hastarazle nagusi erabiltzen dira, alde batetik AIBNa edota bestetik, peroxidoak egongo lirateke. Haste etapanerradikal horiek monomeroarekin erreakzionatu ondoren lotura osatzen dute eta monomeroa erradikal bihurtzen da, horrela erradikal horiek hedatzen joaten dira monomeroarekin erreakzionatuz eta katea osatzen dute amaitu arte. Amaiera erradikalek elkarrekin erreakzionatutakoan gertatzen da, horrela erradikal guztiak agortzen direlarik.^{3,5,6}

2.1.2. Polimerizazio teknikak

Polimerizazioa egiteko hainbat teknika ezberdin daude eta horietako batzuk jarraian azalduko dira.

Teknika sinpleena, polimerizazioa-masan izeneko teknika da eta izenak esaten duen bezala ez da beste inongo disolbatzaile edo konposaturik erabiltzen erreakzioan. Hau da, monomeroa eta hastarazlea besterik ez dira erabiltzen erreakzioa egiteko. Horrek bere alde onak eta txarrak ditu, alde batetik lortzen den polimeroa oso purua da eta ondorioz zuzenean purifikatu gabe erabili daiteke,

bestetik, aldiz, tenperaturaren kontrola zaila izatea egiten du eta baita pisu molekularrak kontrolatzea ere. Horrez gain, gel efektua ere gerta daiteke, hau da, amaierarik gabeko propagazioa. Kasu horretan, monomeroek elkarrekin erreakzionatzen dute eta inguruaren likatasuna asko igotzen bada, kateari inguruko erradikalekin amaitzea kosta egingo zaio, baina, ingurua monomeroz betea baldin badago elkarrekin erreakzionatzen jarraituko dute katea luzatu eta pisu molekularra haziz. Ondorioz, oso kate luze eta pisu molekular altukoak lortuko dira, horri deitzen zaio gel efektua.^{1,3}

Polimerizazioak egiteko beste teknika bat disoluzio-polimerizazioak izango lirateke, metodo honetan, aurreko metodoko osagaiez gain, disolbatzailea ere erabiltzen da. Disolbatzailea erabiltzeak, polimeroaren bukaerako erabileran lagundu dezake, baina baita oztupo izan disolbatzailea kendu behar den kasuetan. Bestetik, ez da hain produktu purua lortzen masa-polimerizazioarekin alderatzen badugu, baina erreakzioa likido egoeran egonik beroaren kontrola hobetagoa da. Ekonomikoki alderatuta, masaren aldean disolbatzailea erabili behar den kasuetan prozesua garestiagoa izaten da. Bi horiei sistema homogeenok deritze eta bestetik, badira suspentsio- eta emultsio-polimerizazioak ere, sistema heterogeenok deitutakoak. Suspentsio-polimerizazioa ingurune urtsuan egiten den polimerizazioa da eta egonkortzailea botatzen da sistemara, osatzen diren monomero tantak egonkortzeko. Azken bi polimerizazio teknikak uretan egiten dira, polimeroak, hidrofobikoak direlako eta ondorioz, ez direlako uretan disolbatzen. Emultsio-polimerizazioa aztertzen bada, bertan emultsifikatzailea botatzen da eta mizelak sortzen dira, eta horietan gertatzen da polimerizazioa.^{1,3}

2.2. Poli(likido ionikoak)

2.2.1. Likido ionikoak

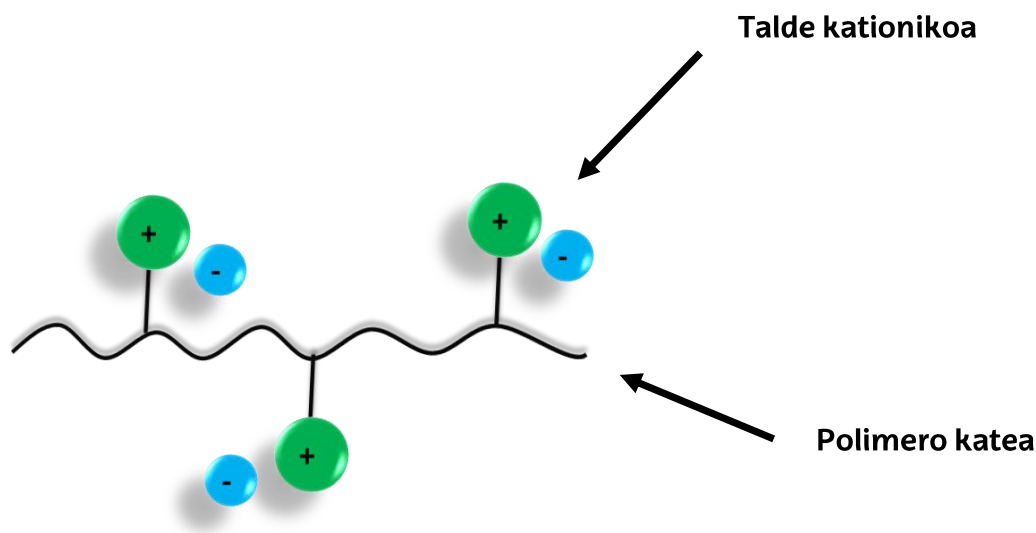
Likido ionikoak, hitzak berak esaten duen bezala, ioiez osatutako konposatuak dira. Konposatu hauek kationikoak edo anionikoak izan daitezke eta likido ionikoak deritze, bere fusio-puntua 100°C azpitik izaten dutelako eta ondorioz, normalean likido egoeran aurkitzen direlako.⁷

Likido ionikoak, kimikaren munduan XX. mende hasieran aurkitutako konposatuak dira eta, batez ere, XX. mende bukaeran eta XXI. mende hasieran ikertuak, azken tarte honetan bereziki dituzten propietate fisikokimiko onak aztertzeko. Hasiera batean, konposatu organikoen disolbatzaile modura erabiltzen ziren, baina ondoren esparru gehiagotara zabaldu dira. Esparru horietako bat, polimeroen saila izan da, izan ere, aurretik aipatutako propietate horiek balio erantsia ematen diote konposatu mota honi. Propietate horiek aipatze aldera, nabarmendu daitezke alde batetik ez direla likido lurrunkorak, kimikan askotan zaila izan ohi dena, eta gainera, ez dira sukoiak eta ezegonkorak dira ingurunean. Propietate horiek likido horiek erabiltzeko garaian, gordetzeko garaian eta beste hainbat kasutan erraztasunak ematen dituzte.^{7,8}

Likido ioniko hauen egitura hobeto aztertzen bada, aurretik aipatu bezala, ioiez, bai katioi zein anioi, osatutako materialak dira. Lotura kationiko edo anionikoa izateko, molekula batetik erraz irteten den konposatu bat eta harekin erraz lotzeko elementu elektrohartzaile bat izan behar da. Horretarako, normalean nitrogenodun konposatuak erabiltzen dira, piridina, imidazolak eta antzekoak. Molekula horiek, nitrogenuak izan ohi dituzte zikloetan eta horietatik lotzen dira beste kate edota karbonoekin ioia osatzeko. Lotura horri ere, lotura kuaternizatua deritzaio nitrogenuak lau lotura osatzen baititu eta karga positiboz kargatu.⁹

2.3. Poli(likido ionikoen) propietateak eta aplikazioak

Poli(likido ionikoak) PIL (poly(ionic liquids)) modura ere ezagutuak, monomero edo molekula ionikoa polimero edo makromolekula batekin lotzen denean sortzen da. Poli(likido ionikoek) likido ionikoaren eta polimeroaren propietateak konbinatzen dituzte erabilpen hobea izan dezaten.¹⁰



2. irudia. Poli(likido ioniko) baten egitura.

Propietate bereizgarri bat izan dezaketena material hauek, egituran bertan ioiak izanik, eroale edo elektroi banatzaile oso onak izan daitezkeela da, normalean polimeroetan gertatzea zaila izaten dena.¹¹

Aplikazio zehatz horietako bat material karbonatuetarako erabil daitezken PIL polimeroak dira. Azken finean, haien egonkortasun termiko altuadela eta, materialen poroetan sar daitezke bertan elektroi transferentzia izateko. Horretarako erabiltzen diren metalek, askoz egonkortasun gutxiago dute eta gainera inguruko elementuekin interakzionatzen dute horiek kaltetuz.¹⁰ PIL-ak erabiliaz ordea, egonkortasun hori baliatu daiteke materialak tratatzeko. Material hauen prestaketa Elektrospinin teknikaren bidez egiten da.

Beste aplikazioetako bat, PIL-ak erreakzioetarako katalizatzaile gisa erabiltzea izan daiteke. PIL-ak nanopartikula batzuekin sareatu eta lortzen duten berziklatze maila altuagatik eta gainazal azalera handiaren ondorioz, katalizatzaile gisa erabiliak izan dira erreakzio batzuetan, polímero biodegradagarri gisa erabiliaz.¹²⁻¹⁵ Gainera, PIL hauei aldaketak egin ahal zaizkie erreakzioaren arabera eta horrela beti erabili izan diren katalizatzaile metalikoen ordeko izan daitezke.¹⁶

PIL-en aplikazio garrantzitsuenetako bat karbono dioxidoaren absortziozko material izatea da. Hainbat ikerketa egin dira arlo honen inguruan, zeren eta karbono dioxidoak azken urte hauetan munduan ingurumen arazo larriak sortu ditu eta hori dela eta, nolabait irtenbideak aurkitu nahi dira. PIL hauek aurretik aipatutako termoegonkortasun handiaz gain, polimeroaren egituran duten lotura kuaternizatuaren ondorioz ioiak dauzkate. Ioi horiei esker, karbono dioxidoa absorbitu edo xurgatzen dituzten materialak egin dira eta ikusi da helburua lortu dela. Gainera kuaternizatutako taldearen arabera xurgapen gehiago edo gutxiago izaten da eta ikusi da imidazol taldea duten PIL-ak direla karbono dioxido xurgatzaileen aplikaziorako egonkorrenak.¹⁶

PIL motatako polimeroak ere biodegradagarritasuna behar den aplikazioetan ere erabil daitezke eta gainera horiek medikuntzako aplikazioekin uztartzen badira oraindik ere hobe. Hori dela eta, elektroforesi bidezko gel batzuk aztertu dira, hauek makromolekulak babesten baitituzte entzimen degradaziotik. Horrela PIL-ek dituzten propietate egonkorrei esker, toxikotasun oso gutxi izango dute makromolekulen aurrean eta gainera hauek babestea lortuko da.¹⁷ Beti ere, hidrogeno lotura eta materialen dentsitate aldaketa kontuan hartzen da, izan ere, horrek aldaketak sortzen ditu polimeroaren propietateetan eta polimeroa ez da hain eraginkorra bilakatzen hasierakoarekin alderatuz.

2.4. Poli(likido ionikoen) degradagarritasuna

Ester lotura horiek gehienetan, ez beti hala ere, degradagarriak izaten dira eta mekanismo ezberdinen bidez degradatzen dira. Horietako bat hidrolisia da, hau da, polimero horren ingurunean ur molekulak aurkitzen badira, posible izango litzateke ur-molekula horiek ester loturarekin erreazionatu eta lotura apurtzea alkohol eta azido taldeak lortuz. Horrela polimeroen ezaugarri den kate alifatiko luze eta pisu molekular altuko hori, ester lotura ezberdinetatik apurtu eta azkenean pisu molekularra jaitea lortuko litzateke. Hori ingurunean ura egon beharrean alkohola egongo balitz ere posible izango litzateke. Alkoholisia izeneko erreakzio baten bidez, ester hori eta alkohola elkartzen badira erreakzioa gerta daiteke. Bi erreakzio horiek gertatzeko, beharrezkoa da ingurune zehatz bat izatea, ura edota alkohola izatea

alegia, baina degradazio mota horiez gain, naturako beste metodo degradagarriak aurki daitezke.^{18,19}

Material baten gainean naturako fenomeno eraginkorrenen artean bi aipa daitezke, batetik tenperatura eta bestetik argia. Bi fenomeno hauen ondorioz, polimeroaren kateetan dauden lotura ezberdinak, normalean ahulenak, apurtu daitezke eta horrela pisu molekularra jaitsi. Argiaren kasuan, lotura apurtzeko uhin-luzera zehatzeko izpia behar da loturari eragin eta apurtzeko, baina lortzen bada, lotura apur daiteke eta pisu molekularra jaitsi. Metodo hauek guztiak degradazioa eragiten dute, azkenekoen, edozein material eragin diezaiokete eta ondorioz degradatu, baina, ester loturak dituen material batean degradazioa eragiten duten erreakzio gehiago gertatzen dira bi fenomeno horiez gain, horren ondorioz ester polimeroak besteekin alderatuz biodegradagarriagoak direla esaten da.¹⁹

Biodegradagarria izateak, hainbat abantaila ditu eta aipatu ditugunez gain, erabilera ezberdin askotan erabili ahal izatea izan daiteke. Bere propietate fisikokimiko onei probetxua atera eta aplikazio jakinetan oso baliagarriak izan daitezkeen material polimerikoak dira. Medikuntzan oso baliagarriak diren materialak dira polimeroak, azken finean gauza askotarako balio dutenak baitira, piluletatik hasi eta ordezeko material gisa erabili arte.²⁰ Azken urte hauetan asko ikertu den alderdia izan da polimeroak medikuntzan erabiliak izateko dituzten abantailak, eta horrekin batera zertarako izan daitezkeen baliagarriak. XX. mende amaieran jada, pilula eran erabiltzen hasi ziren. Azken finean polimero batek dosi kontrolatu bat gorputzera isurtzen lagundu dezake bere degradazioari esker. Baita ere, dosi jakinak biltzerako garaian, hau da, kopuru ezberdinetako dosiak gordetzeko aukera ematen du bere propietateei esker. Horrez gain baita ere ehunak, hezurak ordezkatzeko edo beste zenbait erabilerararako. Azken urte hauetan, polimero nanopartikulekin lan asko egin da eta aurrerapen handiak lortzen ari dira bai industria eta beste arlo askotan ere.²¹ Gainera, likido ionikoko polimeroek, ioiez osatutako materialak direnez, izan dezaketen aplikazio garrantzitsuenetako bat eroankortasunarekin lotutako aplikazioetan izan daiteke.²²

2.5. Poli(likido ionikoen) sintesi modu tradizionala

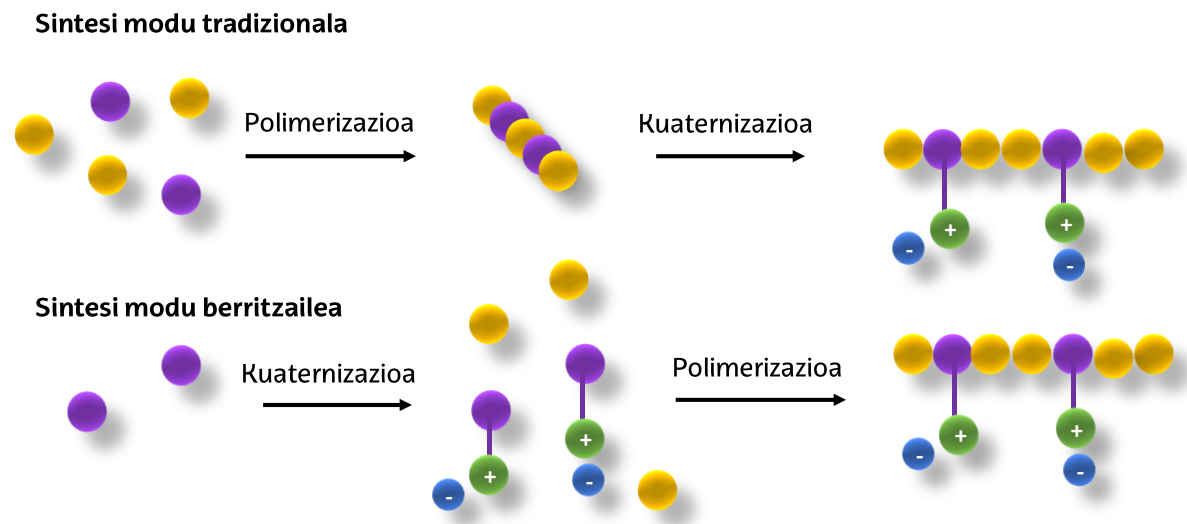
Orain arte, poli(likido ionikoak) sintetizatzeko metodo ezberdinak izan dira. Metodo horietatik gehien erabili izan dena, lehenik monomeroak polimerizatu eta ondoren, kuaternizatzea da. Hau da, lehenik eta behin interesgarriak diren monomeroak polimerizatzen dira. Polimerizazio horiek, aplikazioaren arabera dira eta lortu nahi diren talde funtzionalen eta loturen arabera. Behin polimerizazioa eginda dagoela, poli(likido ionikoa) lortzeko, polimeroa kuaternizatzen da. Horretarako, polimeroak kuaternizatu ahal izateko elementua izan behar du, normalean nitrogeno zikloak izaten dira eta nitrogeno horietan gertatzen da kuaternizazioa eta bertan nahi den adarra lotzen da, horrela, poli(likido ionikoa) sortuz.^{7,23}

Hala ere, poli(likido ionikoen) sintesia modu horretan egiteak arazo handiak izan ohi ditu. Polimerizazioaren zatia arazorik gabe egiten da, baina kuaternizatzeko garaian, ez da guztiz kuaternizatzen polimeroa, hau da, kuaternizatu beharreko lotura horiek guztiak ez dira kuaternizatzen eta ondorioz, polimeroa ez da guztiz poli(likido ioniko) bihurtzen. Horrek, beste arazo bat ere dakar: kuaternizazioa ez denez guztiz gertatzen, bukaerako polimeroaren propietateak ez dira likido ioniko batek izango lituzkeenak izango. Propietateen galera horren ondorioz, polimeroa erabiliko den aplikazioetan ere eraginkortasun falta izango du eta hori arazo handia izan daiteke.²³

2.6. Poli(likido ionikoen) sintesi modu berritzailea

Polimerizazio metodo tradizional hori berritze aldera beste modu edota metodoak aztertu dira. Metodo horietako bat tradizionalari buelta eman eta alderantzizko prozesua egitea da. Horretarako, lehenik eta behin, molekula kuaternizatua lortzen da, hau da, bi errektiboen artean erreakzioa gertarazten da nitrogenodun molekula hori bestearekin lotu eta kuaternizatzeko.²⁴ Horrela, likido ionikoa den monomeroa lortzen da eta ondoren hori polimerizatzen da. Likido ioniko horiek homopolimerizatu edo kopolimerizatu egin daitezke interesgarriak izan daitezkeen beste monomero batzuekin. Horretarako polimerizazio kationikoa edota erradikal bidezkoa erabiltzen da. Esterra lortzeko adibidez, eraztun irekiera bidezko metodoa erabiltzen da askotan. Ondorioz, lehenik kuaternizatu eta gero polimerizatuz, metodo tradizionalarekin alderatuta hark dituen arazoak konpon daitezke. Metodo honekin, polimero guztian zehar unitate errepikakor guztiak kuaternizatuta daudela

ziurtatu daiteke eta ondorioz, aplikazioetarako eta erabilera ezberdinetarako askoz hobe eta seguruagoa izango da metodo berritzaile honekin lortutako polimeroa.

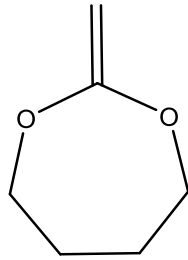


3. irudia. Sintesi modu tradizional eta berritzailearen arteko konparaketa.

2.7. Poli(likido ioniko) biodegradagarriak

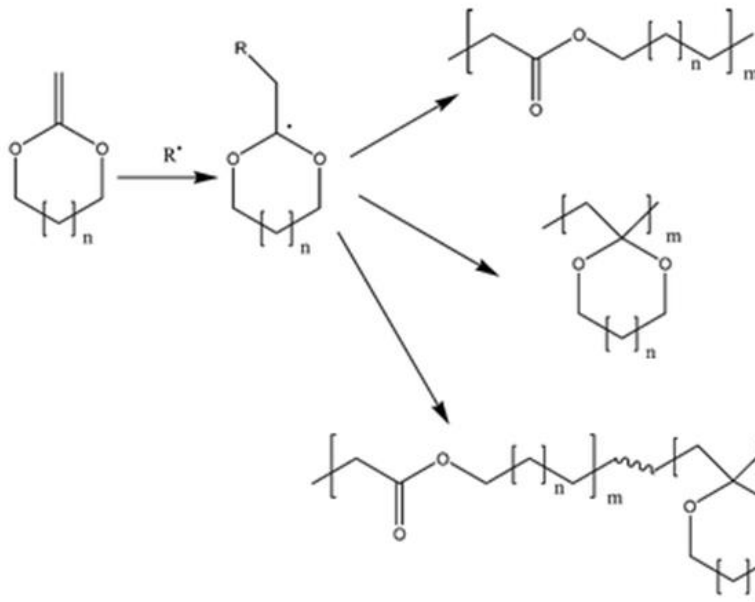
Aurretik aipatu bezala, polimeroek duten iraupen eta deskonposizio luzeen ondorioz ingurunean arazo larriak sortzen dira. Hori kudeatzeko nahian, hainbat ikerketa eta baliabide jarri dira polimero biodegradagarriak sortzeko eta ikusi da poliesterrak oso polimero garrantzitsuak izan daitezkeela aspektu honetan.

Poliesterrak sintetizatzeko metodo ezberdinak erabili daitezke, baina berritzaileena den bat eraztun irekiera izeneko metodoa da.²⁵Eraztun irekiera, eraztun erako molekula bat beste batek erasotutakoan kate alifatiko bihurtzean datza. Poliesterrak sortzeko ester ziklikoak edo CKA (cyclic ketene acetals) motako molekulak erabiltzen dira, azken hau beheko irudian.²³



4.irudia. MDO ((2-metileno-1,3-dioxipano) monomeroa.

Goiko irudiko molekula irekitzeko ordea, kanpo eraso bat behar da eta hori erradikal libreen eraztun irekiera bidezko polimerizazio bidez egiten da. Hala ere, eraztun irekiera horrek ez du zuzenean esan nahi ester taldea lortuko denik, beste aukera batzuk egon daitezke. Polimerizazio erreakzio hori azetal moduan gera daiteke edo baita, biak batera gertu ere, hau da, esterra eta azetala.²⁶ Hiru aukerak jarraian agertzen diren irudian azter daitezke.



5.irudia. MDOren polimerizazioan sortu daitezkeen hiru polimero motak.²⁵

Goiko irudian ikus daitezkeen moduan, erabiltzen diren monomeroak binil motakoak dira. Horrek poliesterra eratzea ahalbidetzen du eta horrez gain, polimerizatzerako garaian erradikal askeen aurrean erasotzeko gaitasun handiagoa izaten du erradikala sortzeko errazagoa baita. Eraztun irekiera horren ondorioz,

bukaerako polimeroaren egituran ester lotura edo talde bat aurkitzen da eta horrela biodegradagarritasuna bultzatu daiteke.²⁵

Hasieran aipatu bezala ester talde funtzionalak lortzeko beste metodo batzuk daude. Ester ziklikoen eraztun irikiera da metodo horietako bat, aurrekoaren oso kasu antzekoa da aldatzen den bakarra eraztuneko talde funtzionala izanik. Ondorioz zikloa irekitzen den momentuan ester kate alifatikoa lortuko da.

Talde funtzionalen arteko erreakzioz lortutako poliesterra da beste metodo bat. Polikondentsazioa deritzon metodoa da eta etapa-polimerizazioan oinarritzen dena. Orduan, alkohol taldea duen molekula bat eta azidoa duen beste batek elkar erreakzionatzen dute ester talde funtzionala eman eta kate-polimerikoa osatzeko,

3. ZATI ESPERIMENTALA

3.1. Materialak

Ikerketa honetan hainbat errektibo erabili dira erreazio ezberdinak egiteko. Erreakzio horien artean, lehenik eta behin likido ioniko edo molekula kuaternarioak egin dira. Molekula kuaternario horiek egiteko erabili diren errektiboak honakoak dira, 2-Kloroetil-binil-eterra, 1-Metilimidazola, 1-Butilimidazola, 1-Binilimidazola eta 1-Bromobutanoa, hauek Sigma-Aldrich enpresakoak dira eta Piridina (%99,5), 4-Dimetilaminopiridina eta Bromoetanoa Across enpresakoak. Molekula kuaternarioak egiteko, azken errektiboa 1-Etilimidazola, TCI enpresakoa da. Homopolimerizazioak eta kopolimerizazioak egiteko horiez aparte ondorengo beste errektiboak erabili dira. Hastarazle gisa, AIBN-a, Sigma-Aldrich enpresakoa eta disolbatzaile gisa, Dimetilformamida lehorra (%99) enpresa berberetik eskuratua. Kopolimeroak egiteko, lortutako likido ionikoez gain, MDO-konposatua erabili da.

MDOa egin aurretik, Br-MDOa sintetizatu da eta horretarako honako errektiboak erabili dira. 1,4-Butanodiola Fisher enpresakoa, Br-1,1-dimetoxietanoa Sigma-Aldrich-ekoa eta katalizatzaile gisa p-TSA; hau ere, Sigma-Aldrich-i erosia. Behin Br-MDO sintetizatuta, bertatik MDOa lortu da eta horretarako beste errektibo batzuk erabili dira. Br-MDOaz gain, Aliquat 336Alfa Aesar enpresakoa, t-BuOK-a Sigma Aldrich-ekoa eta disolbatzaile gisa, THF-Anhidroa, azken hau ere Sigma-Aldrich-ekoa.

Sintetizatutako produktu guztiak purifikatzeko, lehenik Metanoletan disolbatu dira eta ondoren Dietil-eterretan prezipitatu. Hauek izan dira ikerketa honetan erabili diren errektibo, disolbatzaile, hastarazle eta katalizatzaileak.

3.2. Karakterizazio metodoak

Lan honetan ondorengo karakterizazio teknikak erabili dira:

3.2.1. Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR)

Erresonantzia magnetiko nuklearreko espektroskopia, analisi kimikorako teknika bat da, non kalitate kontrolen analisia egiteko erabili ohi den eta baita ikerkuntzan ere, laginaren edukia, purutasuna eta egitura molekularra aztertzeko. Teknika espektroskopiko bat da, atomoaren nukleoaren inguruko eremu magnetikoak aztertzen dituen. Lagina, ingurune magnetiko batean ezartzen da eta NMR seinaleak sortzen dira laginaren kitzikapenaren ondorioz, hauek irrati-uhinak dira, erresonantzia magnetiko nuklearrean sartzen direlako da, non bertan irrati-uhinak jasotzeko oso sentikorra diren nukleoak dauden.

Molekula batean dagoen atomo baten inguruko eremu magnetiko intramolekularrak erresonantzia frekuentzia aldatzen du eta horren ondorioz, molekula horren egitura elektronikoaren eta bere talde funtzionalen informazioa lor daiteke. Informazio hori espektro batean lortzen da hainbat tontor azalduz eta horrela molekularren egitura jakin daiteke.

^1H (Protoi NMR) eta ^{13}C (Karbono NMR)-en erresonantzia magnetiko nuklearrak, Bruker Avance DPX 300 AT makinan egiten dira 300-16 MHz eta 75-5 MHz-ko erresonantzia frekuentzietan, hurrenez hurren. ^1H NMR-ko baldintzak honakoak dira: 10 mg lagin inguru erabili dira, 3 segunduko erdiespena egiten da eta segundu bateko erlaxazioa 8,5 ms-ko pultsazioarekin eta hori dena 5000 Hz-ko eta 32 eskanekin. ^{13}C -ko NMR-ko espektroskopian, berriz, 40 mg-ko laginak erabili dira, 3 s-ko erdiespena eta 4 s-ko erlaxazioa. Pultsua 5,5 μs -ro jaurtitzen da eta espektroa 18800 Hz-tan eta 10000 eskanetan egiten da. NMR-aren bitartez, hasierako nahastearen eta bukaerakoaren arteko aldaketa aztertu da. Horrela bukaerako produktua karakterizatzea lortu da eta baita erreakzioaren konbertsioa ezagutzea ere.

3.2.2. Fourier transformatutako espektroskopia infragorria (FTIR)

FTIR, infragorri teknika bat da non absortzio edo emisio espektroak lor daitezkeen materialaren edozein egoera fisikotan, hau da, solido, likido edota gas egoeran dagoen edozein materialena. Informazioa aztertzeko espektroak, laginaren datuak Fourier-en transformazio matematiko baten bitartez bilakatuz lortzen dira.

Absortziozko espektroskopia baten helburua da, laginak absorbitu dezakeen argi kopurua aztertzea uhin-luzera bakoitzean.

Teknika honetan, frekuentzi ezberdinetako argia irradiatzen da eta laginak argi horretatik zenbat absorbatu duen aztertzen da. Ondoren, irradiazio hori aldatzen da frekuentzi ezberdinen konbinazioa izan dezan eta horrela beste emaitzak lortzen dira. Aurretik aipatutako prozesua behin eta berriz errepikatzen da oso denbora laburretan eta lortzen diren emaitza edo informazioekin espektroa osatzen da. Molekula bakoitzak bere infragorriko espektro berezia duenez, bere hatz aztarna, erraz identifika daiteke.

Kasu honetan, ATR izeneko teknika erabili da. Teknika honen berezitasun nagusia, aurretik prestaketarik ez dela egin behar da, hau da, lagina solido edo likido izan, zuzenean infragorriko makinan ezartzen da eta bertatik lortzen da informazio guztia. Laginerako erabiltzen den teknika bat da non, erradiazio infragorria ATR beira batean transmitatzen den islapen handiarekin. Beira diseinatuta dago, erreflexuen ondorioz barruan sortzen diren uhin desagerkor guztiak bere gainazalean hartzeko. Honela, beirak hartzen dituen laginaren uhinak infragorrian geratzen dira eta bertatik espektroa osatzen da.

Infragorriko espektroak Nicolet 6700 FT-IR izeneko makina erabiliaz lortu dira. Espektroaren bereizmena 4 cm^{-1} da 10 eskari erabiliz eta $4000\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ tartean. Kasu honetan, erreakzioak egin eta produktuak lortu ondoren, molekularen egituraren ester taldea lortu den jakiteko egiten da infragorriko analisia. 1730 cm^{-1} inguruan ematen du esterrak seinalea eta horrela ziurtatu daiteke erreakzioan gertatu den aldaketa eta lortu den talde funtzionala nahi zena ote zen.

3.2.3. Termogravimetria (TGA)

TGA, teknikaren bidez, tenperatura igotakoan laginaren pisua nola aldatzen den aztertuko da. Polimeroen kasuan, pisu molekularra jaitea materiala degradatzen ari den seinale da. Horrela, polimeroaren egonkortasuna eta degradazio maila aztertzen dira. Analisi termogravimetrikoa, TGA-Q500 V20 makinaren bitartez egiten da. Teknika honetarako erabiltzen diren laginen kopuruak, 5-10 mg-koak dira eta

ingurugiroko tenperaturatik 600°C-raino berotzen da modu jarraitu batean, 10°C/min-ko abiaduran eta beti ere nitrogeno ingurunean.

3.2.4. Gel permeazio kromatografia (GPC)

Poli(likido ionikoen) pisu molekularrak eta dispersitatea kalkulatzeko gel permeazio kromatografia (GPC) erabili da. Teknika hau Water equipment ekipoen bidez egin da, erreflexio indizea neurtzen duen detektorea erabiliz. Polimeroa disolbatzailean disolbatu behar da eta ondorioz 1 mg/mL-ko laginak prestatu eta injektatzen dira 0,4 mL/min-ko fluxuan. HR5E eta HR2 Waters linear Styragel zutabeak erabili dira (7,8 mm×zutabeak erabili dira (7.8 mm×300 mm, 103–104 Å poro tamainarekin) erretikulatutako poliestirenoarekin eta aurrekolumna batekin babestuta. Datuak PMMAren estandarrak erabiliz analizatu dira.

3.2.5. Monomero kuaternizatuen sintesia

Monomero kuaternizatuak sintetizatzeke, honako metodo hau erabili da. 26mL-ko biala erabiltzen da bertan iman bat sartzen da eta errektiboak nahastu egiten en dira erreakzioa gerta dadin. Erreaktiboan artean monomeroa, 2-kloroeterbiniletterra (CEVE), eta kuaternizatzeke erabiliko den monomeroa 1:1 proportzian jartzen dira. Erreakzioa, 80°C-an jartzen da eta egun batez uzten da erreakzioa gerta dadin. Lortutako produktua metanoletan disolbatzen da eta dietil-eterretan purifikatu amaierako produktua lortzeko.

3.2.6. Homopolimeroen sintesia

Homopolimeroen sintesia egiteke, 26mL-ko 2 bial erabiltzen dira. Batean, homopolimerizatu nahi den monomeroa jartzen da iman batekin(0,004 mol). Bial honi nitrogeno bidezko globo bat erabiliz, atmosfera inerteza ezartzen zaio. 26mL-ko beste bialean, berriz, hastarazlea eta disolbatzailea jartzen dira atmosfera inertean aurreko metodo bera erabiliz. Hastarazle gisa, AIBN-a erabiltzen da, likido ionikoarekiko, %5 moleko proportzian, 0,0002 moletan alegia eta disolbatzailea, %50eko proportzian pisan. Ondorioz 0,5g dimetilformamida-lehor jartzen dira bialean. Hastarazlea disolbatzailearekin ondo nahastutakoan, bial horretako

disoluzioa bestera pasatzen da eta 80°C-an uzten da egun batez erreakzioa gerta dadin.

3.2.7. Kopolimeroen sintesia

Kopolimeroen sintesia egiteko, bi monomero behar dira, elkarren artean erreakzionatu eta kate bat osatuko dutenak. Horretarako kuaternizatutako molekula bat eta MDOa erabiltzen dira. Bi erreaktibo hauek, 26mL-ko bial batean jartzen dira eta atmosfera inerte batean jarriz iman batekin uzten dira. Bien artean 1g-ko kantitatea jartzen da ehuneko ezberdinetan (80-20, 60-40 eta 40-60). 26 mL-ko beste bialean, berriz, hastarazlea eta disolbatzailea nahasten jartzen dira iman batekin eta atmosfera inertean. Hastarazlearen kasuan %5eko proportzioa erabiltzen da (moletan) eta disolbatzailearen kasuan %50 pisuan, homopolimerizazioan bezala. Amaitzeko bi bialak elkarrekin nahasten dira eta egun batez uzten dira 80°C-an. Teknikan honen bidez polimeroak bere tamainaren arabera banatzen dira. Hau da, tamaina handieneko polimeroa zutabetik lehenago ateratzen da poroetan gutxiago tratatzen delako polimero txikiarekin alderatuz gero.

4. EMAITZEN ANALISIA ETA INTERPRETAZIOA

4.1. Monomeroen kuaternizazioa

Hasteko, monomero edota molekula ioniko kuaternarioak prestatu dira. Zazpi likido ioniko ezberdin sintetizatu dira, eta jarraian azalduko da bakoitza lortzeko erabili diren produktuak eta erreakzioak. Zazpi molekula horiek, bi talde ezberdinetan banatu dira, alde batetik, binil eterak egongo lirateke eta bestetik, binilimidazol taldekoak.

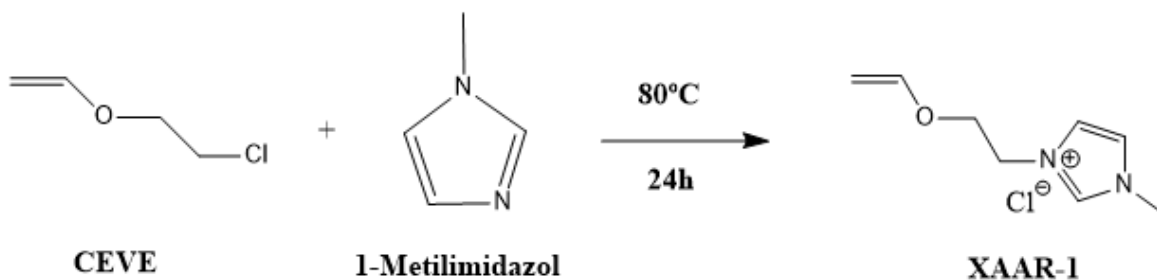
Lehen taldea, hau da, binil eter molekula ioniko kuaternizatuena, nola lortu den azalduko da jarraian. Talde honetan, bost likido ioniko ezberdin sintetizatu dira, bi erreaktiboren nahastetik lortuak. Erreaktibo horietako bat beti bera izan da, kloroeterbinileterra (CEVE), eta beste erreaktiboak aldatzen joan da. Ondorengoak izan dira lehen talde honetan egin diren erreakzioak eta erabili diren erreaktiboaren kopuruak.

1. taula. Monomeroen kuaternizaziorako erabili den erreaktiboaren kopurua.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	XAAR-1 (g)	XAAR-2 (g)	XAAR-3 (g)	XAAR-6 (g)	XAAR-7 (g)
CEVE	106	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
1-Metilimidazol	82,1	1,55				
Piridina	79,1		1,49			
4-Dimetilaminopiridina	122,2			2,31		
1-Butilimidazol	134,2				2,34	
1-Etilimidazol	96,1					1,81

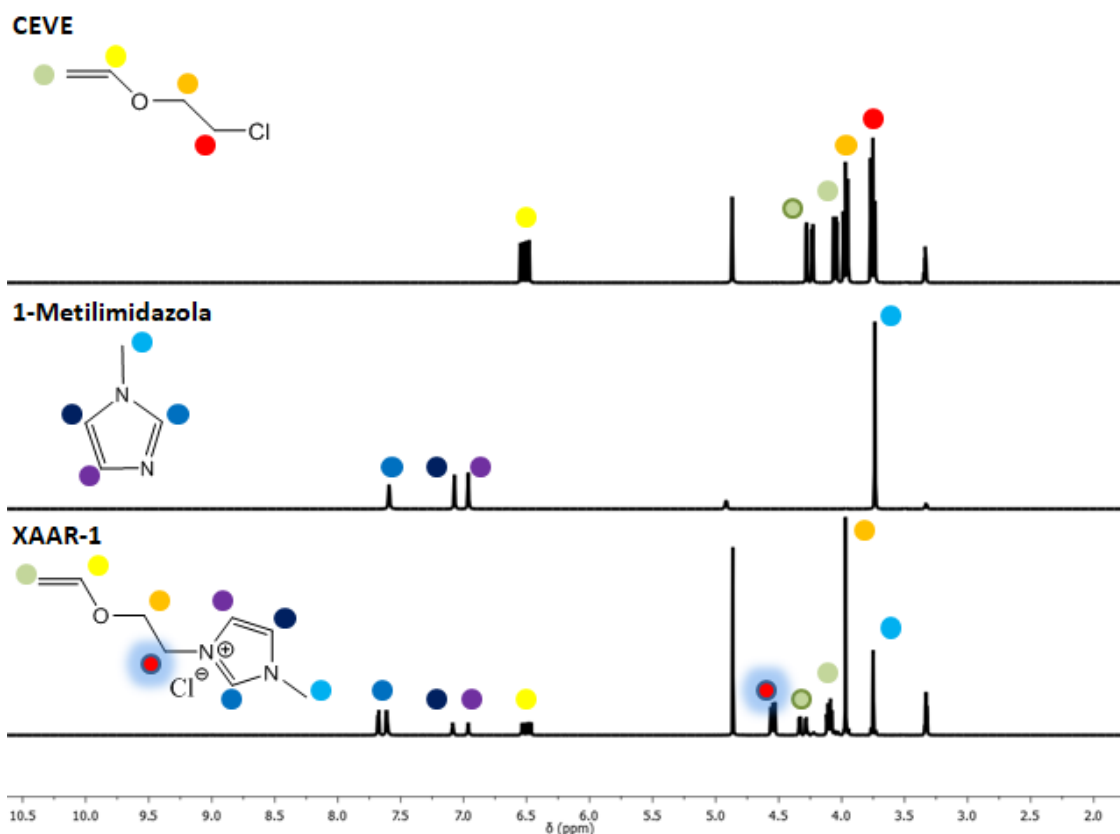
1.ERREAKZIOA (XAAR-1)

Erreakzio honetan erabili diren bi erreaktiboak honakoak dira. Alde batetik aurretik aipatutako CEVEa eta bestetik 1-metilimidazola. Jarraian agertzen den irudian ikus daiteke gertatu den erreakzioa:



6. irudia. XAAR-1 likido ionikoaren sintesia.

Erreakzioa gertatu dela ziurtatzeko, hidrogenoaren NMR espektro kuantitatibo ezberdinak alderatu dira. Horretarako, erreaktibo bakoitzari eta produktuari NMR-ak egin zaizkio eta gero seinale bakoitza dagokion protoiari esleitu zaio. Jarraian ikus daitezke bakoitzaren izendapenak eta erreakzioa gertatu dela baieztatzen duten seinaleak.

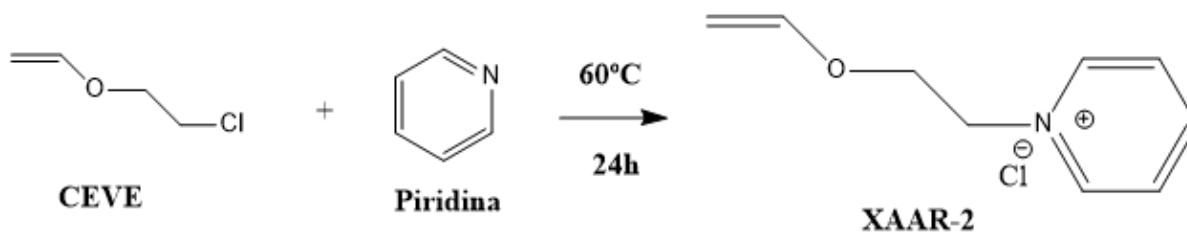


7. irudia. XAAR-1 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMR-ak.

Aurreko irudia aztertzen badugu, ikus genezake hiru molekula ezberdinenak daudela, hau da, lehen biak errektiboak dira eta azkena, berriz, erreakzioa gertatu ondorengo produktu kuarternarioarena. CEVEa aztertzen badugu ikus daiteke, kolore grisez adierazitako protoiek seinale ezberdina ematen dutela eter taldea Cis edo Trans posizioan dagoen. Trans posiziokoak balio altuagoetan agertzen dira. Gainerako protoi guztiak, kolore bakoitzarekin lotzen dira eta produktuaren seinaleak aztertzen badira, ikusten da ia berdina dela seinale bat izan ezik. Seinale horren aldaketa aztertzeko kolore gorriko protoia aztertu behar da. CEVEren espektroan, 3,7 ppm inguruko balioetan agertzen da, baina, produktuaren seinalea aztertzen badugu 4,6 ppm-raino igotzen da, kolore gorri eta itzal urdinez adierazitako protoia izanik. Horrela ziurtatu daiteke XAAR-1 likido ionikoaren sintesia gertatudela.

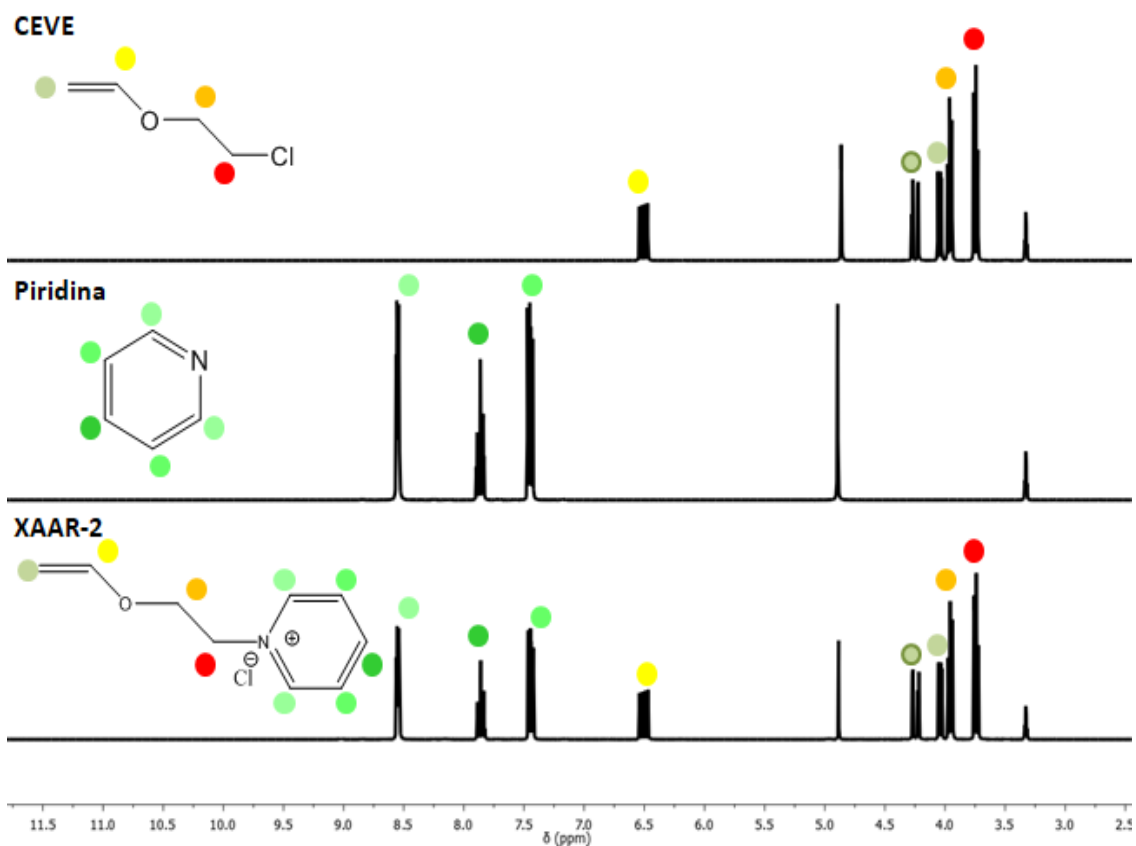
2.ERREAKZIOA (XAAR-2)

Bigarren erreakzio honetarako erabili diren errektiboak, CEVE eta piridina izan dira (8. irudia):



8. irudia. XAAR-2 likido ionikoaren sintesia.

Aurreko erreakzioan bezala, erreakzioa gertatu den ala ez aztertzeko NMR analisia egin eta bertan agertzen diren seinaleak analizatu dira.

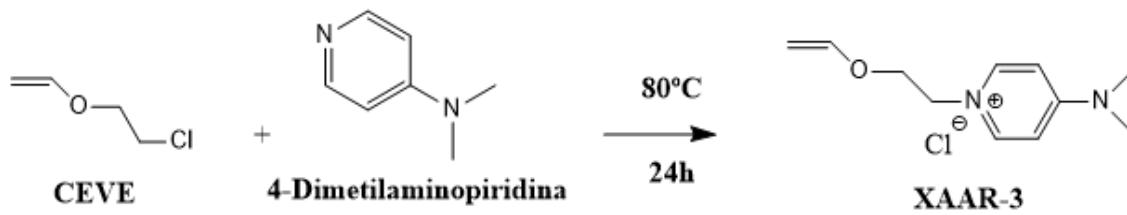


9. irudia. XAAR-2 likido ionikoaren sintesia aztertzeke egin diren¹H-NMR-ak.

NMR-ko seinaleak aztertzen badira, bi zatitan banatu daitezke espektroak. Hau da, 7ppm-tik gora piridinaren seinaleak agertzen dira, kolore berdez adierazita eta balio horretatik behera CEVEarenak. XAAR-1-en erreakzioaren kasuan bezala eta lehen multzoko erreakzioetan gertatuko den moduan, CEVEren lotura bikoitzeko protoi grisak bi seinale ezberdin ematen ditu bere isomeriaren arabera. Erreakzioa gertatu den eta horrela monomero kuarternarioa lortu den aztertzeke kolore gorri adierazitako protoietan jarri behar da arreta, hori izango baita bere posizioa aldatuko duena nitrogeno atomoarekin lotzen denean. Kasu honetan, XAAR-2-ren seinalea aztertzen bada ikusten da aurreko bien batura dela eta ez dela ezer berririk sortu edota aldaketarik izan. Horrela ondoriozta genezake, XAAR-2-a ez dela kuarternizatu.

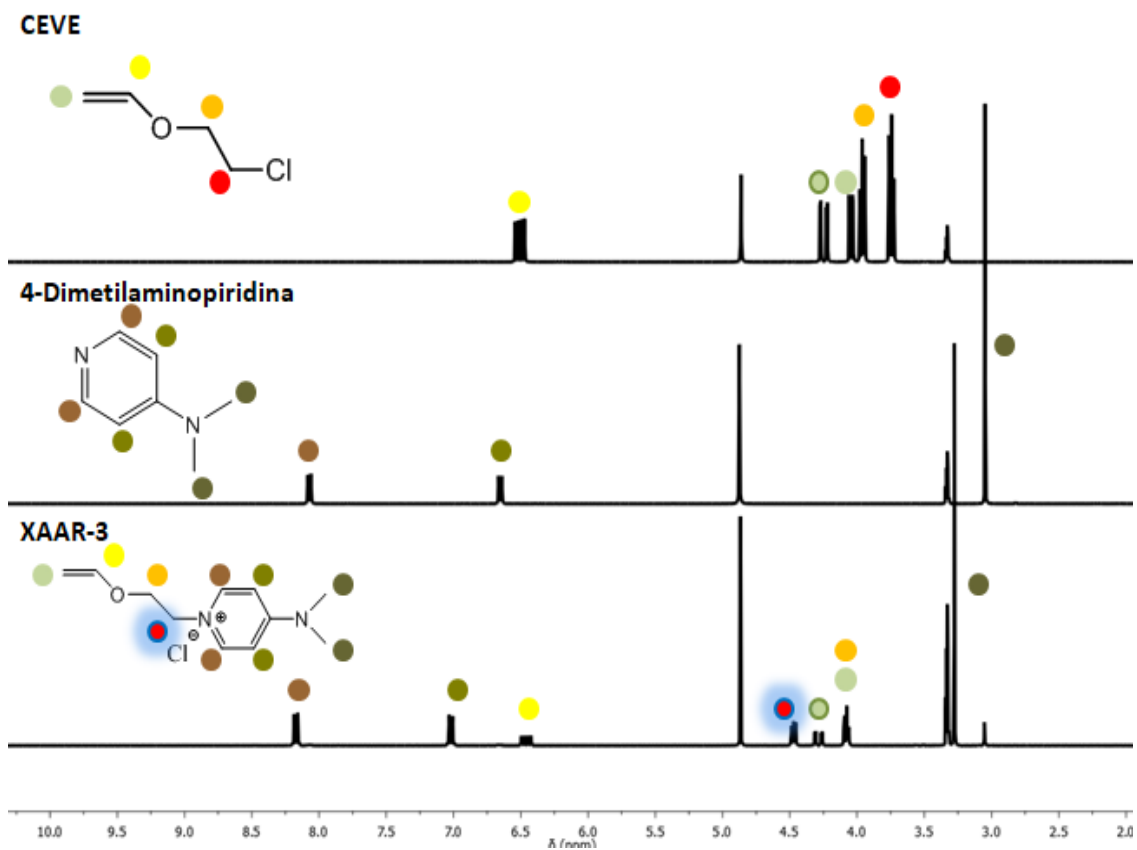
3.ERREAKZIOA (XAAR-3)

Kasu honetan erabiltzen diren errektiboak, talde honetan guztiekin bezala, CEVE eta 4-dimetilaminopiridina dira.



10. irudia. XAAR-3 likido ionikoaren sintesia.

Beste guztiekin bezala, errektiboari eta bukaerako produktuari NMRak egin zaizkio erreakzioak izan duen bilakaera aztertu eta ea bukaerako produktua lortu eta helburua bete den ikusteko.

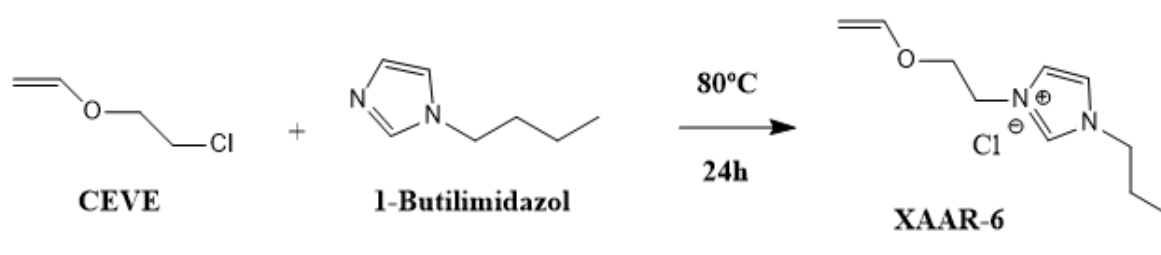


11. irudia. XAAR-3 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Beste kasuetan bezala goiko irudiko aurreneko bi espektroak errektiboenak dira eta azkena, berriz, erreakzio ondorengo produktuarena. Erreaktibo eta produktuaren espektroak alderatzen badira oso antzekoak direla ikus daiteke, produktuaren seinaleak errektiboenak baino apur bat altuagoak dira, hala ere, forma berdina mantentzen dute, hau da kuartuplete edo tripleteak berdin mantentzen dira eta produktuak errektiboen antz handia izanik seinaleak protoiekin izendatzea lagungarria izan da. Hala ere, produktu katernizatua lortu den ala ez aztertzeko azken seinale multzoko kolore gorritz eta itzal urdinez adierazitako protoia aztertu behar da. Lehen multzoan edo CEVEren seinaletan protoi hori 3,7 ppm inguruan azaltzen da eta produktua aztertuta 4,4 ppm inguruan. Protoi horren aldaketa aztertuta eta gainera jakinda nitrogeno ondoan egonik bere desplazamendua desapantailatzearen ondorioz igotzen dela, ondoriozta daiteke monomero katernarioa lortu dela.

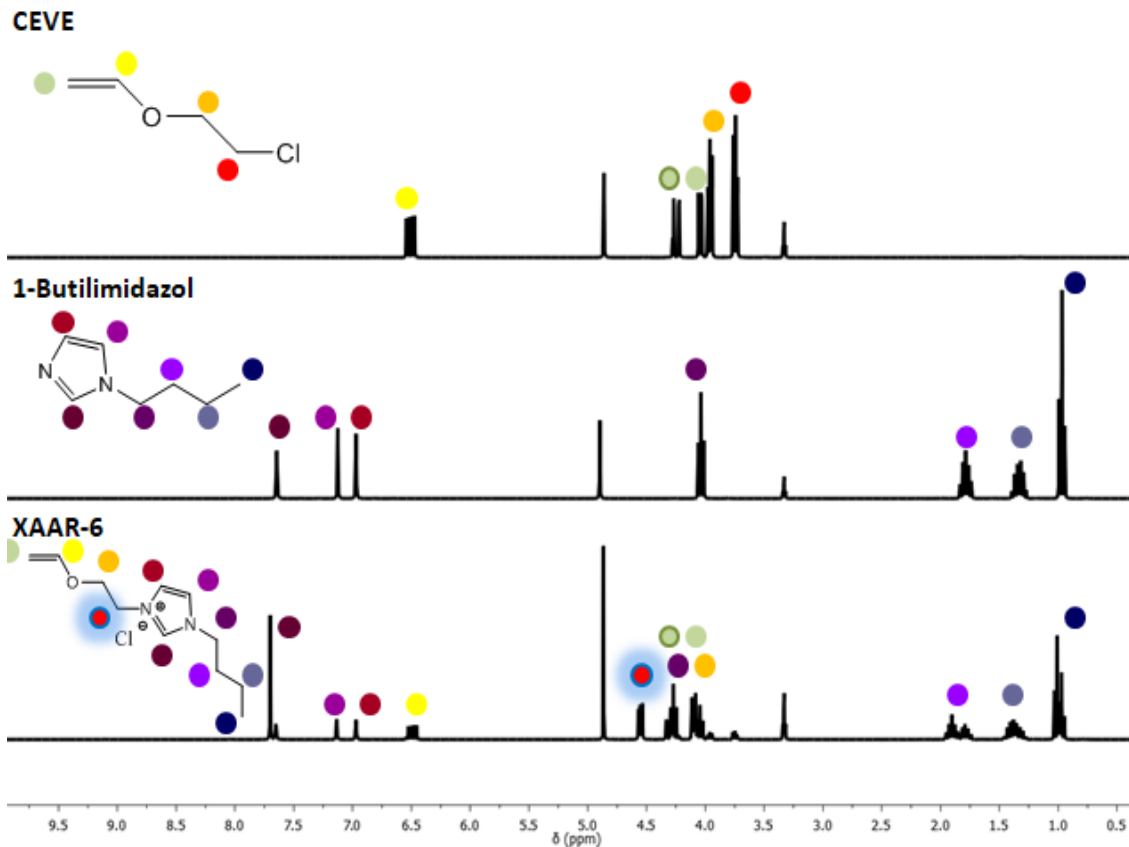
4.ERREAKZIOA (XAAR-6)

Erreakzio honetan, CEVEekin batera erabiltzen den errektiboa 1-butylimidazola da.



12. irudia. XAAR-6 likido ionikoaren sintesia.

Kasu honetan ere, erreakzioaren bilakaera NMR bitartez aztertu da jarraian azaltzen den moduan, bakoitzari dagozkion seinaleak ipiniz eta bereizgarriak direnak aipatuz.

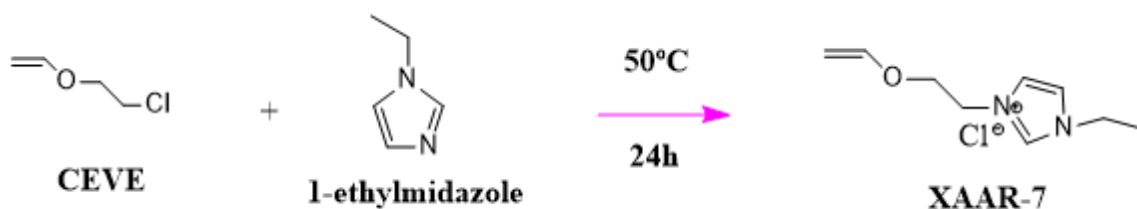


13. irudia. XAAR-6 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Aurreko NMR espektroetan bezala, aurreneko bi errektiboen seinaleak azkenekoarekin, hau da, produktuaren seinalearekin alderatu dira ea erreakzioa gertatu den eta horrela monomero kuaternarioa lortu den ala ez jakiteko. Beste behin, protoi guztiek ematen dituzten seinaleak kolore ezberdinetako bolatxoez adierazi dira. Kuaternizatu dela ikusteko, produktuaren seinaletara joan eta nitrogenoari lotuta dagoen metilenoaren protoiak aztertu behar dira. Horretarako, aurreneko emaitzekin alderatuta ikus daiteke gorritz adierazitako protoien seinalea ezberdina dela bai errektiboetan eta baita produktutan ere. Aurretik aipatu bezala, CEVEren espektroan 3,7 ppm inguruan azaltzen da protoi horren seinalea eta produktuaren kasuan, berriz, 4,6 ppm-raino igotzen dela ikus daiteke. Aldaketa hori aztertuta esan daiteke bi errektiboen nahastetik monomero kuaternarioa lortu dela.

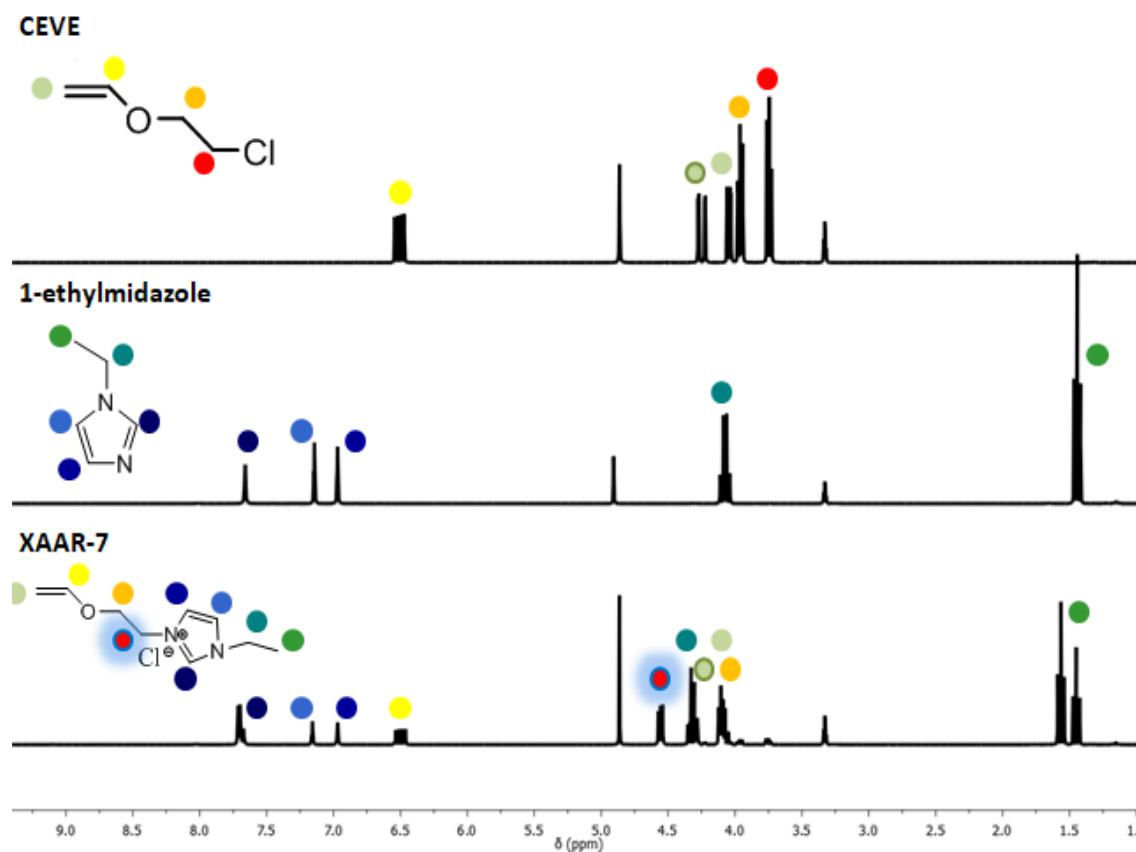
5.ERREAKZIOA (XAAR-7)

Lehen taldeko azken erreakzio honetan, CEVEaz gain 1-etilimidazola erabili da erreaktibo gisa.



14.irudia. XAAR-7 likido ionikoaren sintesia.

Orain arte bezela, NMR-z aztertu da erreakzioa, eta erreaktibo eta produktuaren arteko bilakaera, jarraian agertzen diren irudi eta seinaleetan adieraziz.



15. irudia. XAAR-7 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMR-ak.

Lehen taldetxoa amaitzeko, CEVErekin egindako azken erreakzioa aztertu da. Kasu honetan ere taldeko beste erreakzioen alderaketa berdina egin da, hau da,

lehen espektroko bola gorriko protoiaren seinalearen aldaketa alderatu da produktuaren espektroa aztertuta, horrela ea monomero kuarternarioa sortu den ala ez aztertzen delarik. CEVEren kloroaren ondoko metilenoaren protoia aztertuz gero, seinalea 3,7 ppm inguruan agertzen dela ikusten da eta karbono horren protoiak produktuan aztertuz gero, nitrogenoari lotuta daudenak alegia eta irudian itzal urdinez dagoen bolatxo gorria izanda, ikusten da aldaketa izan dela. Seinale berri hori, 4,6 ppm inguruan agertzen da eta gainera aurreko erreakzioetan bezala triplete bat ematen du. Horren ondorioz, baieztatu daiteke bi erreaktibo nahastetik, monomero edota molekula kuarternarioa sortu dela.

Erreakzio honekin lehen taldeko erreakzio guztiak aztertu dira. Laburtuz, azken finean aztertu den aldaketa nagusia CEVEren kloroaren ondoko metilenoaren protoien seinalearen posizioa izan da. Horrez gain, aurreko erreakzio batean aipatu moduan, CEVEren lotura bikoitzaren seinaleak eta bolatxo grisez adierazitako protoien seinaleak, bi seinaleezberdin ematen edo aterazten direla ikusten da. Hau, elkarren arteko eta eterraren posizioko isomeria ezberdintasunaren ondorio da, zeren eta cis posizioan dagoen protoia desapantailatuago agertuko da eterraren eraginez. CEVEren gainontzeko seinaleak eta produktuan berari erlazionatuak daudenak balio berdintsuetan agertzen dira. Gauza bera pasatzen da bigarren edo aldatzen doazen erreaktiboekin ere. Hauen kasuan, kuarternizazioa zikloko nitrogenoan gertatzen denez, oso gutxi edo ia ez du eraginik gainontzeko protoien desplazamenduan. Horren ondorioz, erreaktibo hauen kasuan agertzen diren seinaleetan, lortutako produktuan ia ez dute aldaketarik jasaten. Garrantzitsuena aurretik aipatu moduan, CEVEren kloro ondoko metilenoaren protoien desagertzea eta kuarternizatutako nitrogeno ondoko karbonoko protoien aldaketa ikustea da.

Bost erreakzio hauetan ikusi den bezala, binil eter eta erreaktibo ezberdinak erabiliz likido ioniko eta kuarternizatuak lortu dira, salbuespen batekin (XAAR-2).

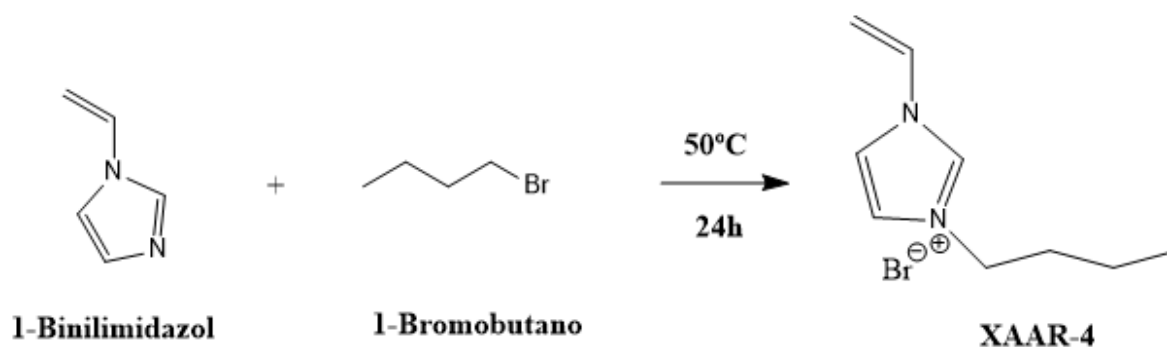
Bigarren taldea, berriz, binilimidazol hainbat erreaktiborekin nahastuz aztertu da. Kasu honetan bi erreakzio ezberdin egin dira, batetik bromoetanoa nahastuz eta bestetik, berriz, bromobutanoa. Jarraian bigarren talde honetan egin diren erreakzioak eta erabili diren erreaktiboaren kopuruak.

2. taula. Monomeroen kuarternizatorako erabili diren errektiboen kopurua.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	XAAR-4 (g)	XAAR-5 (g)
<i>1-Binilimidazol</i>	94,12	2	2
<i>1-Bromobutano</i>	137	2,911	
<i>Bromoetano</i>	109		2,316

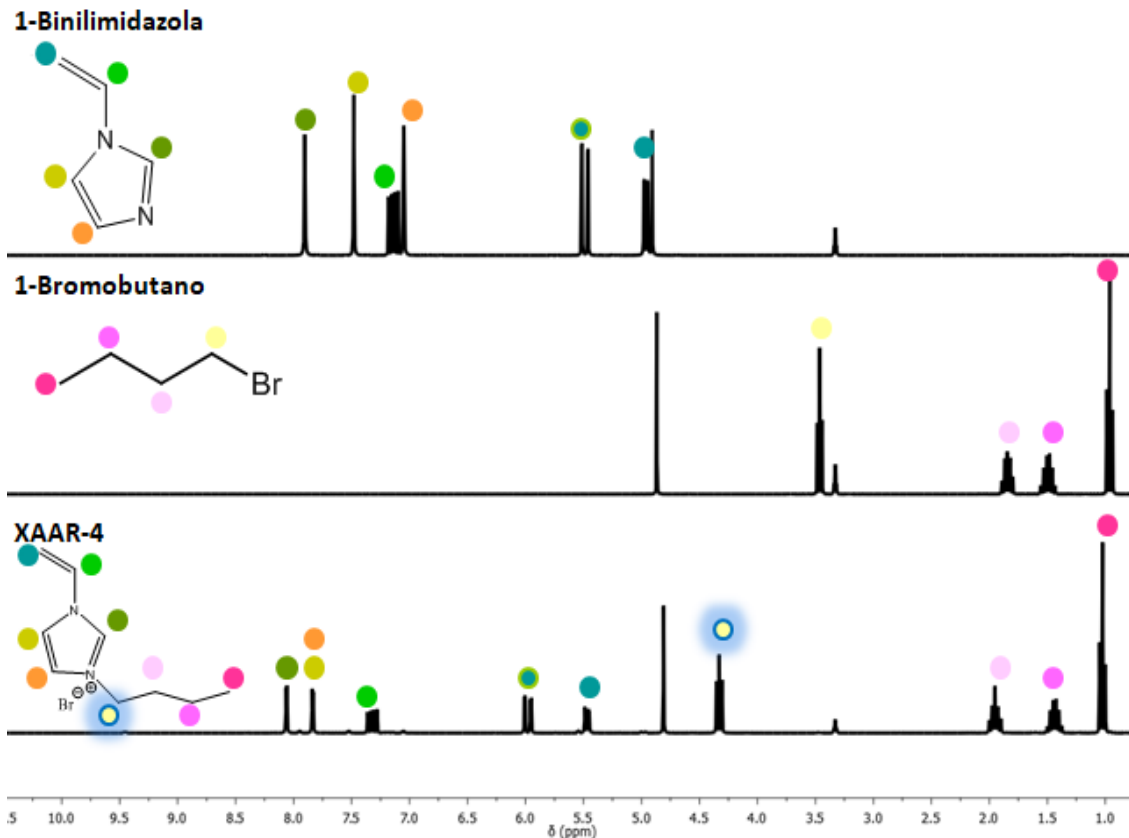
6.ERREAKZIOA (XAAR-4)

Bigarren taldeko lehen erreakzioan, aurretik aipatu bezela, 1-binilimidazola erabili da eta berari 1-bromobutanoa nahastu zaio erreakzioa gertatu eta molekula kuarternario lortzeko.



16. irudia. XAAR-4 likido ionikoaren sintesia.

Lehen taldean bezala, errektibo eta produktuari NMRak egin zaizkieeta elkar alderatu dira monomero kuarternarioa sortu den ala ez ziurtatzeko.



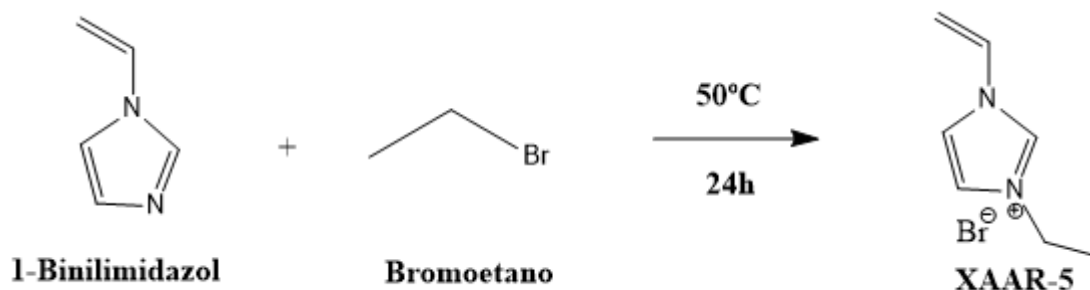
17.irudia. XAAR-4 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Goiko espektroak aztertzen baditugu, lehen biak elkarrekin nahastutako errektiboari dagozkie eta azkena, berriz, erreakzioa egin ondoren hartutako laginari. Lehen taldean CEVErekin gertatutakoaren antzera, kasu honetan ere 1-Binilimidazolaren lotura bikoitzeko protoiek seinale berria ematen dute. Hau da, lehen espektroko bolatxo urdinez adierazitako protoiek, eraztunarekiko duten isomeriaren arabera balio ezberdinetan azaltzen dira. 5,5 ppm inguruan, bola urdinez eta ingurua berde kolorez inguratuta duen protoiak bestea baino balio altuagoak hartzen ditu eraztunarekiko trans posizioan agertzen baita. Gainerako protoiak, berriz, eraztunarenak izanik balio altuagoetan agertzen dira. Bigarren espektroa aztertuz gero, metilo eta metilenoz osaturiko katearen protoiak azaltzen dira. Kolore ilunenetik argira, bromoaren ondorioz geroz eta desapantailatuago dauden protoiak agertzen direlarik. Azken espektroa aztertzen bada, produktuaren espektroa, ikus daiteke bigarren espektroko bromoaren ondoko metilenoaren protoien seinalea, balioz igo dela errektiboarekin alderatuz gero 3,4 ppm-tik 4,3 ppm-ra. Horrez gain, beste protoi guztien balioa apur bat igo dela esan daiteke, azken finean

kuaternizatutako monomeroan elkarrekin eragin dezaketen desapantailatzea handiagoa baita.

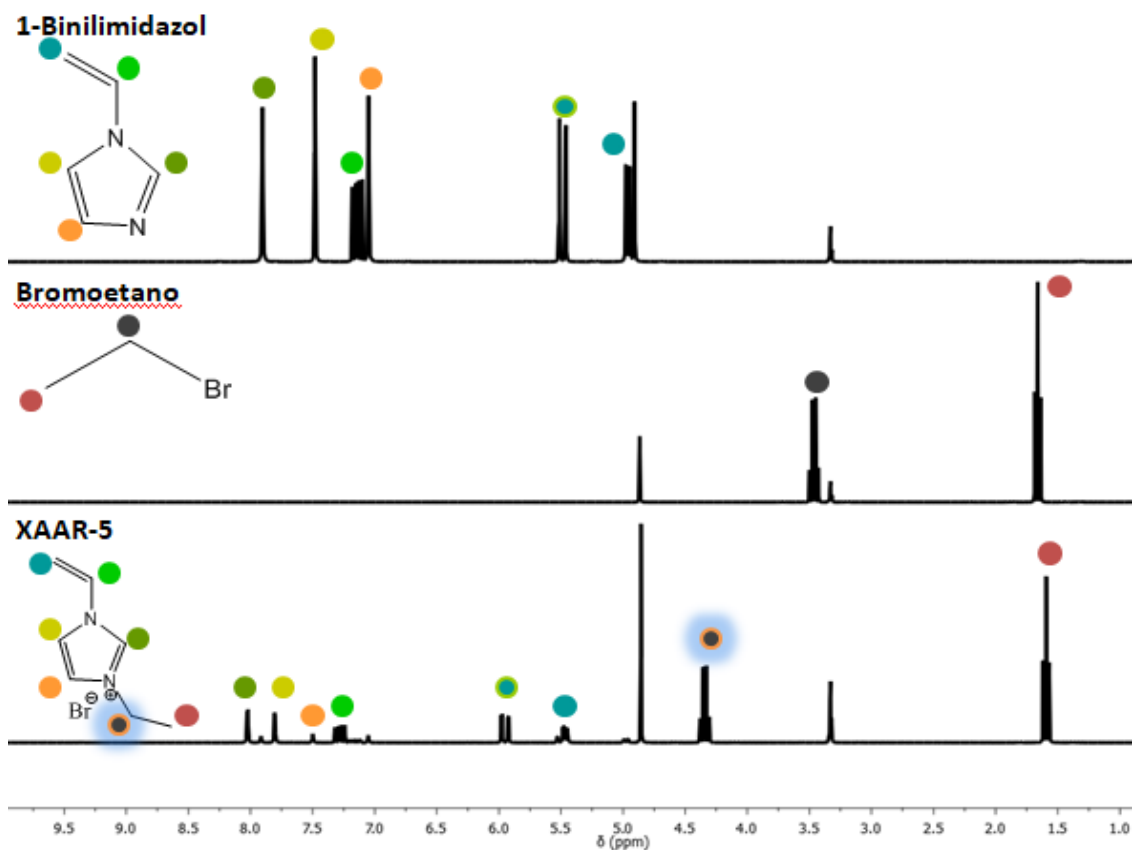
7.ERREAKZIOA (XAAR-5)

Bigarren taldeko azken erreakzioa, 1-binilimidazol eta bromoetanoz dago osatua.



18. irudia. XAAR-5 likido ionikoaren sintesia.

Bigarren taldeko azken erreakzioa aurreko erreakzioaren oso antzekoa da. Elkarren artean duten ezberdintasuna bromoari lotutako katearen luzera izanik. Hala ere, beste guztiekin alderatuz duen ezberdintasun nagusia bai lehen taldekoekin alderatuta ere, lortzen den produktuaren egoera fisikoa solidoa delada. 7 produktuetatik hau eta XAAR-3-a besterik ez dira solido, besteak gel likatsuak izanik (batzuk gehiago eta besteak gutxiago).



19. irudia. XAAR-5 likido ionikoaren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Monomero kuarternarioen azken espektroa aztertzeko aurretik egindako XAAR-4ren oso azterketa antzekoa egin behar da. Aldaketa nabarmenena bromoetanoaren metileno protoiekin ematen dutelarik. Hauek, bolatxo gris ilunez adierazita daude eta 3,4 ppm-tik 4,4 ppm-ra igotzen dira. Balio-aldaketa horren arabera eta erreaktiboaren seinale hori guztiz desagertzen dela ikusiz, esan daiteke erreakzioa gertatu dela eta konbertsio oso altuan gainera. Beste koloretako bolatxoak edota protoiak oso balio antzekoetan agertzen dira bai erreaktiboetan eta produktuan. Horrela ondoriozta daiteke monomero kuarternarioa lortudela.

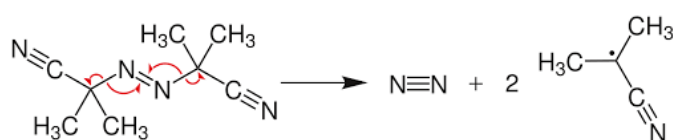
Erreakzio guztien laburpena egite aldera, bi taldeen artean zazpi monomero kuarternario ezberdin sintetizatzeke saiakera egin da. Horietatik sei sintetizatzea lortu da eta aurretik aipatu bezala lortu ez dena XAAR-2-a edota piridina eta CEVERen arteko erreakziokoa izan da. Beste monomero guztiak sintetizatzea lortu da, beti ere 1:1 mol erlazioan eta erabilitako kantitate edo kopuruak ondorengo polimerizazio erreakzioetarako likido ioniko moduan erabiltzeko. Hau da, lortu diren monomero kuarternizatu horiekin, jarraian homopolimeroen sintesia aztertuko da.

Homopolimeroak egin baino lehen, monomero guztiak purifikatu dira, horretarako monomeroak metanoletan disolbatu eta dietil-eterretan prezipitatu dira. Ezpurutasunak dietil-eterretan disolbagarriak direnez, baina likido ionikoa ez, guztiz purifikatzea edota banatzea lortu da homopolimerizazioak egiten ahal izateko.

4.2. Homopolimerizazio erreakzioak

Behin, likido ionikoak lortuta, proposatutako sintesi modu berritzailea jarraitzeko asmoz euren polimerizazioa egin, hasteko likido ionikoak homopolimerizatu. Homopolimero horiek lortzeko, monomeroek dituzten lotura bikoitzez baliatu gara eta polimerizazio-erreakzioa hasteko haztarazlea erabili da, lotura bikoitza aktibatuz kate-polimerizazioa egin ahal izateko. Aurretik egin bezala, homopolimero bakoitzean hobeto zehaztuko da egindako erreakzioa, erabilitako kopuru eta baldintzak eta baita lortutako emaitzak ere. Baina guztietan erabilitako gauza batzuk azal daitezke, adibidez, aurretik aipatutako hastarazle hori AIBN izan da, ondoren aipatuko delarik bere mekanismoa. Bestetik, disolbatzaile moduan DMF lehorra erabili da.

Aipatu bezala erabili den hastarazlea AIBN izan da, berak duen deskonposaketa jarraian agertzen den irudikoa izanik.



20. irudia. AIBNren deskonposaketa erreakzioa.

Deskonposatzen den moduan nitrogeno gasa askatzen du eta horrez gain bi erradikal sortzen dira. Erradikal horiek, monomeroaren lotura bikoitzaerasotu eta kate-polimerizazioa hasi egiten da. Gainera, erreakzioa disoluzioan egiten da disoluzioan errektibo guztiak homogeneouski elkarrekin ondo nahastuta egon daitezten eta erreakzioa eraginkorragoa izan dadin.

Jarraian agertzen den irudian, homopolimerizazio guztietan erabili diren errektiboak zein diren eta bakoitzean erabili diren kopuruak agertzen dira.

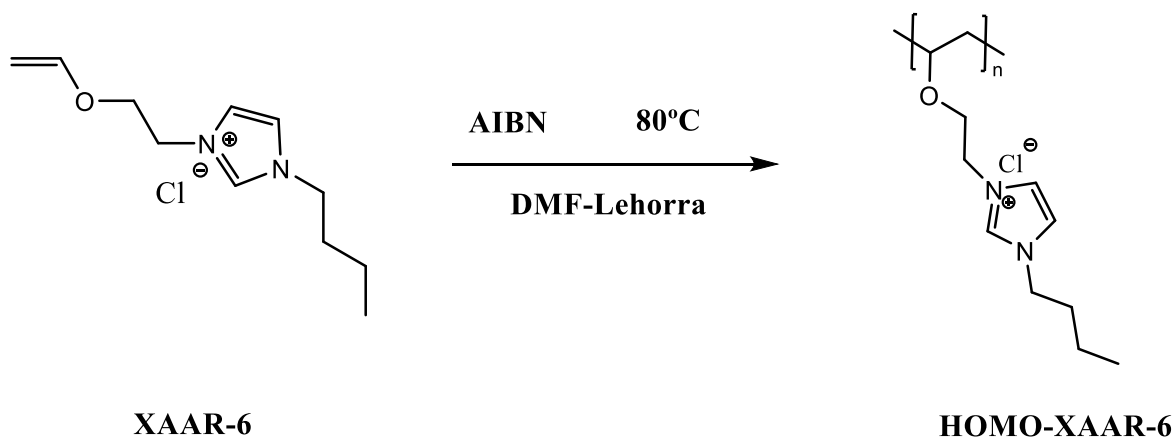
3. taula. Homopolimerizazio erreazioak egiteko erabili diren errektiboen kopurua.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	HOMO-4 (g)	HOMO-5 (g)	HOMO-6 (g)	HOMO-MDO (g)	HOMO-BINIL (g)
XAAR-4	231,1	1				
XAAR-5	203,7		1			
XAAR-6	230,7			1		
MDO	114,14				1	
BINILIMIDAZOL						1
DMF-Lehorra (%50 wt)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
AIBN (%5 mol)	164,21	0,036	0,04	0,036	0,072	0,087

Lehenik eta behin, lehen taldekoen, hau da binil-eterreko monomeroen homopolimerizazioa egin da. Horretarako XAAR-6 erabili da jarraian adieraziko den bezala.

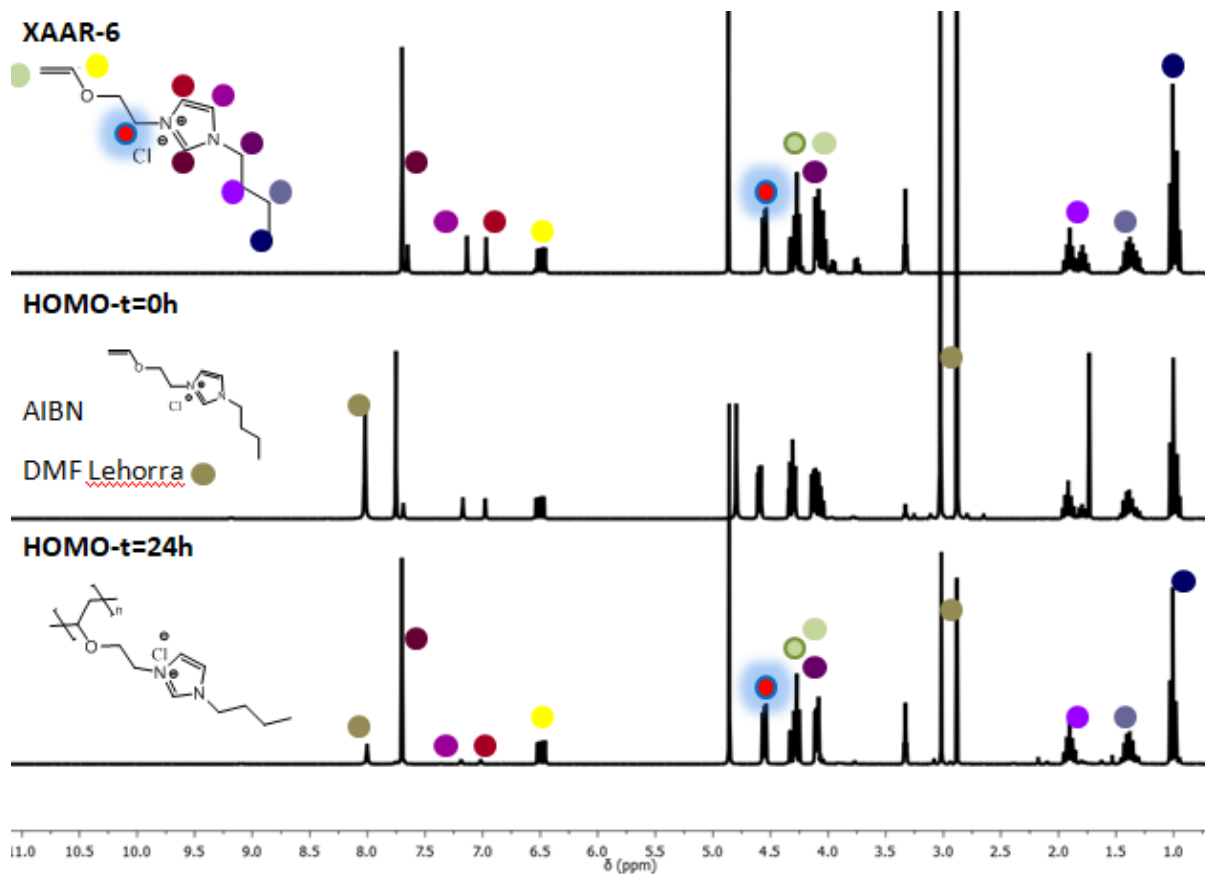
HOMOPOLIMEROA (XAAR-6)

Jarraian agertzen den irudietan ikus daiteke, homopolimerizazioa egiteko erreazioa.



21. irudia. XAAR-6 likido ionikoaren homopolimerizazioa.

Homopolimeroa lortu den ala ez jakiteko, NMRak egin dira erreazioaren hasieran eta amaieran, eta seinaleen azterketa zehatza egin da ea aldaketa edo sorrera berririk dagoen aztertzeko.



22. irudia. XAAR-6 likido ionikoaren homopolimerizazio erreakzioaren ¹H-NMRak.

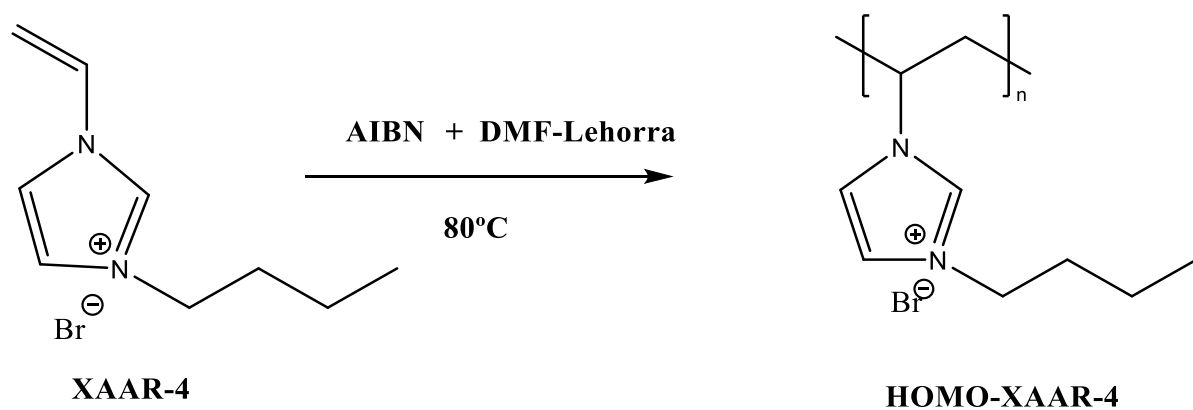
¹H-NMRko irudia aztertzen bada, ikus daiteke hiru espekto ezberdin daudela. Lehenengoa monomero kuarternizatuarena da, erdikoa errektiboen nahasketa egin eta erreakzioa hasterako hartu den laginarena eta azkena, berriz, egun bat igaro ondoren produktuari berari egin zaiona. Lehen espekto hori seinale edo tontorren erreferentzia gisan erabili da baina azertu behar diren espektoak azken biak dira, aldaketak baldin badaude bertan azalduko baitira. Homopolimerizazioa gertatu den jakiteko, erreakzio irudian ikusten den aldaketa nagusia azertu behar da, hau da, lotura bikoitzaren desagertzea eta metileno edo metil berrien agertzea. Bolatxo horien eta grisen desagertzea ez denez gertatzen, esan daiteke, homopolimerizazioa ez dela gertatu horiek baitira lotura bikoitza aztertzen duten protoien erreferentziak.

Erreakzioa ez dela gertatu ikusi ondoren eta binil eterren taldeko monomero kuarternarioa izanik, lotura bikoitz horren errektibitatea berezkoa baino apalagoa dela ondorioztatu da. Horren arrazoi nagusiak, inguruan dituen oxigenoa eta eratzun kuarternizatua izan direla pentsatu da eta binilimidazolen taldea, hau da, bigarren

monomero kuarternizatuen taldekoen homopolimerizazioa saiatu da, lehenengo taldea alde batera utziz.

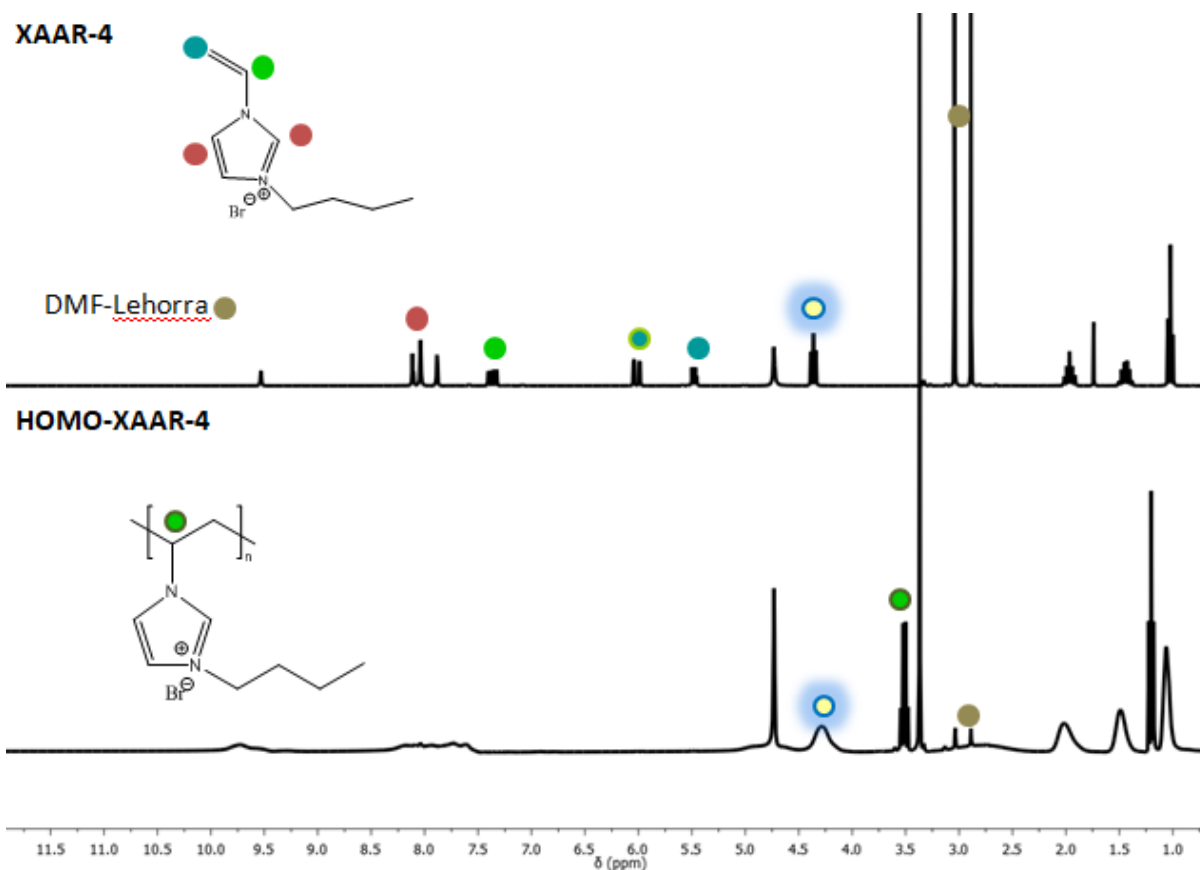
HOMOPOLIMEROA (XAAR-4)

Bigarren talde honetan, lehenik eta behin binilimidazolaren eta bromobutanoaren arteko erreakziotik lortutako monomero kuarternizatu homopolimerizatu da (XAAR-4).



23. irudia. XAAR-4 likido ionikoaren homopolimerizazioa.

Erreakzioaren hasiera eta amaieran egindako nahastearen lagina hartu eta NMRak eginda elkarren arteko bilakaera aztertu eta produktu edo osagaien aldaketa ikusteko. Jarraian agertzen den irudian ikus daitezke lortutako ¹H-NMRak:

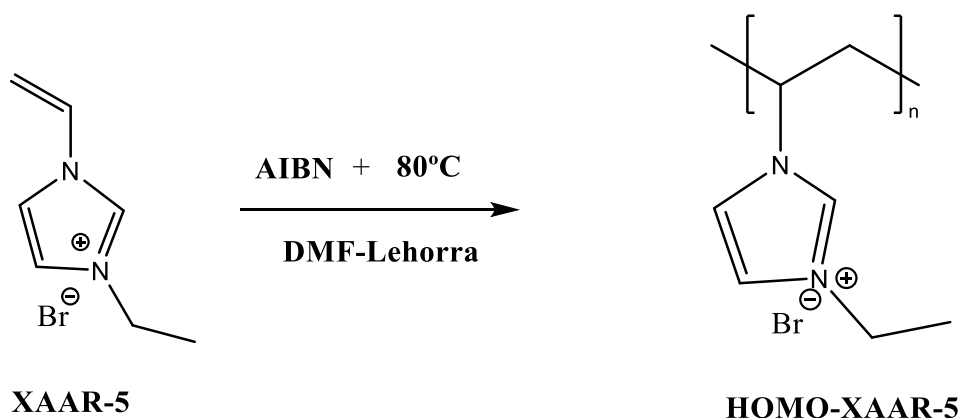


24. irudia. XAAR-4 likido ionikoaren homopolimerizazio baieztatzen duten ^1H -NMRak.

Homopolimerizazioa gertatu den edo ez aztertzeko monomeroaren lotura bikoitzen bilakaera azertu behar da. Azken finean, homopolimerizatzean lotura bikoitz horiek, kate alifatiko batean bilakatuko baitira. Lehen espektroa aztertzen bada ikus daiteke monomeroaren lotura bikoitzak bolatxo urdinez adierazita dauden biak direla, 5,5ppm eta 6ppm-koak. Horiez gain, 7,5ppm-an dagoen seinaleak ere lotura bikoitzaren protoia adierazten du ondoko nitrogenoak desapantailatuta. Protoi horien seinaleak aztertzen badira eta beheko espektroarekin alderatu, ikus daiteke seinaleak desagertu egin direla eta gainera, 3,5ppm-an eta 1,2ppm-an seinale berriak agertu direla. Seinale horiek, protoi alifatikoei dagozkie, hau da, lotura bikoitz horietatik sortutako karbono lotura sinpleko protoiei alegia. Espektro horien analisisa egin da baieztatu daiteke, lotura bikoitza desagertu egin dela eta kate alifatiko berria ere sortu dela, monomeroa homopolimerizatu dela alegia.

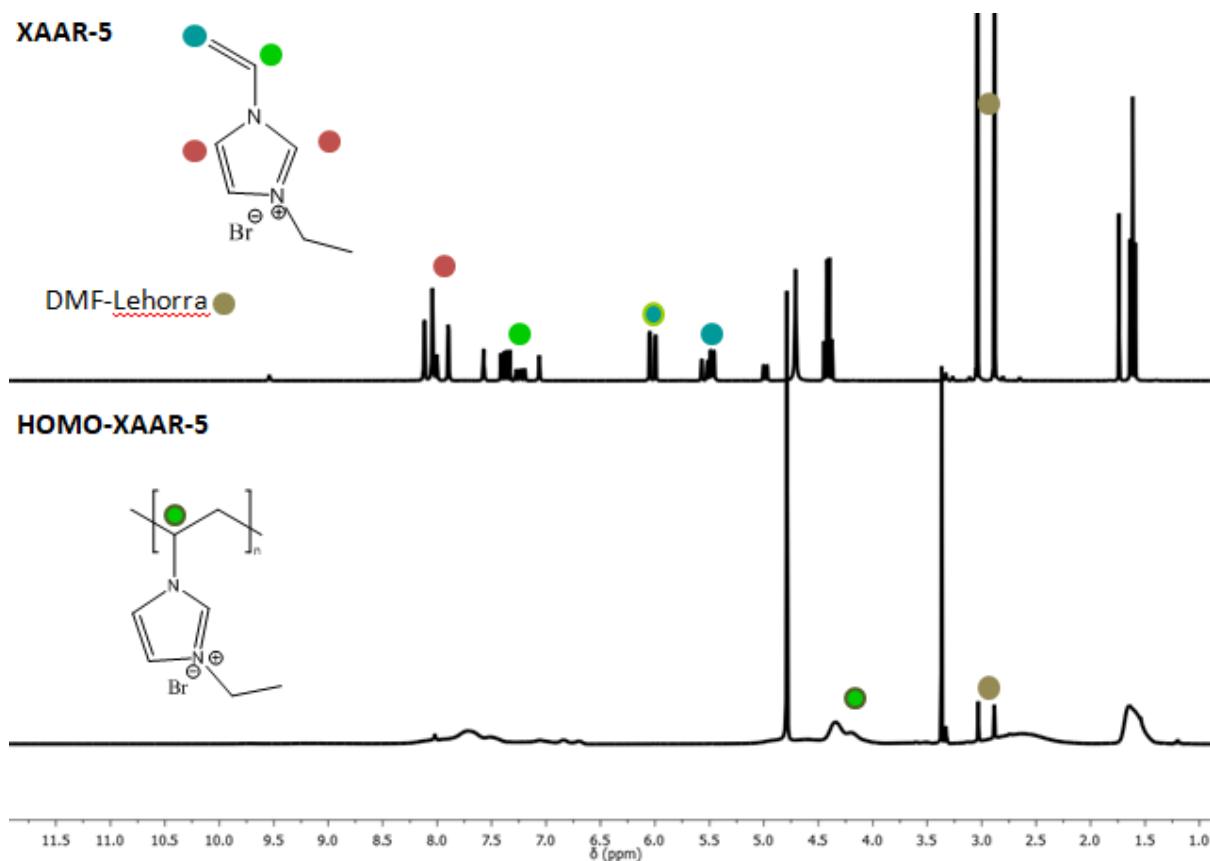
HOMOPOLIMEROA (XAAR-5)

Bigarren taldeko bigarren likido ionikoarekin (XAAR-5) gauza bera egin da. Erreakzioa eman bada gertatuko den polimerizazioa beheko irudian adierazten da:



25. irudia. XAAR-5 likido ionikoaren homopolimerizazioa.

Erreakzioa hasi aurretik eta amaitu ondoren laginak hartu eta metanol deuteratua disolbatuta, NMRak egin dira haien egitura aztertzeko. Bi espektro horiek jarraian agertzen den irudian ikus daitezke eta bertan azertu.

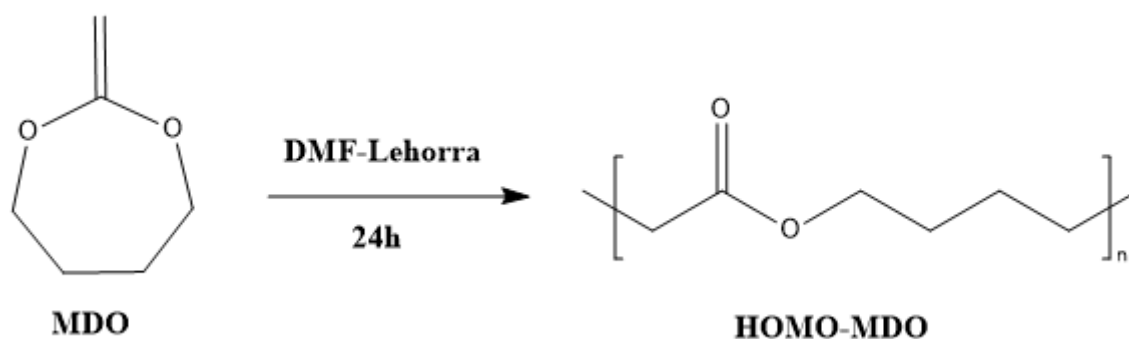


26. irudia. XAAR-5 likido ionikoaren homopolimerizazioa baieztatzen duten $^1\text{H-NMR}$ ak.

Talde bereko beste monomeroarekin egin den azterketa bera egin da kasu honetan ere, hau da, lotura bikoitzaren bilakaera aztertu da. Aurreko monomeroarekin alderatuta oso egitura antzekoa aurkezten duen monomeroa da hau eta ondorioz, lotura bikoitzen seinaleak oso balio antzekoetan agertzen dira, 5,5ppm, 6ppm eta 7,4ppm inguruan alegia. Beheko espektroarekin alderatzen badira ikusten da seinale horiek desagertu egin direla eta ondorioz, esan daiteke ez dagoela lotura bikoitzik. Bestetik, homopolimerizatu ondoren sortzen diren kate alifatikoen seinaleak agertzen dira 4ppm inguruan. Beheko espektroan agertzen diren seinaleen bereizmena ez da batere ona eta ondorioz esan daiteke polimerizazioa gertatu dela, zeren eta protoien arteko akoplamenduak seinaleen balioetan aldaketak ekar ditzake. Aldaketa horiek aztertuta XAAR-5 izeneko likido ionikoa homopolimerizatu dela esan daiteke poli(likido ionikoa) emateko.

HOMOPOLIMEROA (MDO)

Aurretik lortutako monomeroez gain, MDOren homopolimerizazioa ere egin da. MDO kopolimeroak egiteko erabiliko den beste komonomeroa da. Beste homopolimerizazioetako baldintza berak erabili dira, bai errektiboen artean baita ingurunean eta baita tenperaturan ere. MDOren polimerizazioa aztertzen bada, erradikalen ondorioz eraztuna ireki eta ester taldeak dituen kate alifatikoa osatuko dela esan daiteke



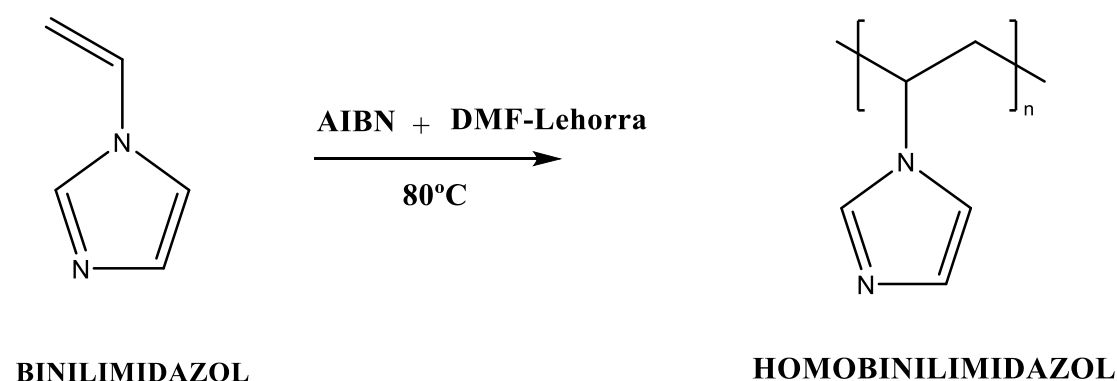
27. irudia. MDO monomeroaren homopolimerizazioa.

Beste kasuetan bezala, erreakzioa egin aurretik eta ondoren laginei NMRak egin zaizkie elkarren arteko aldaketa ikusi eta aztertzeko. NMRak alderatu direnean ordea, ezin dira aldaketak bereizi bi espektroen artean, oso seinale txarrak eta

intentsitate gutxikoak agertzen baitira. Ondorioz, ezin izan da homopolimerizazioaren jarraipen zehatz bat egin eta aldaketarik gertatu den edo ez zehaztu.

HOMOPOLIMEROA (BINILIMIDAZOL)

Kasu honetan binilimidazolaren homopolimerizazio erreakzioa egin da, hau da, likido ionikoak sortzeko erabili den monomeroa. Homopolimerizazio hau poli(likido ionikoak) hobeto aztertu ahal izateko egin da, bai lotura bikoitz edota kate alifatikoen seinaleak aztertzeko. Jarraian agertzen da erreaktibo horren polimerizazio-erreakzioa eginda lortuko den homopolimeroaren egitura:



28. irudia. Binilimidazolaren homopolimerizazioa.

4.3.Kopolimerizazio erreakzioak

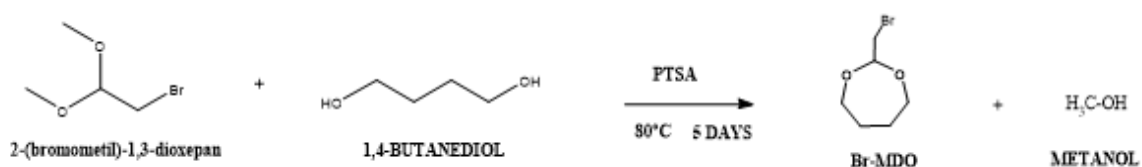
Homopolimerizazioak egin ondoren, kopolimerizazioak egin dira. Horretarako bi molekula ezberdin erabili dira elkarrekin erreakzionatuz kopolimeroa lortzeko. Bi molekula horietako bat MDO izanda, zeren eta, kopolimerizazio honen helburua poliesterrak lortzea da, eta MDO molekulak aukera hori ematen du. Eratzun irekiera horrek eta ester loturaren lorpenak gure produktua biodegradagarriagoa izatea ekarriko du, horrela lan edo ikerketa honen helburu nagusia lorturik. Aurretik homopolimerizazioak aztertuta eta ikusita binilimidazol taldekoak homopolimerizatzen direla, hauexek erabili dira MDOrekin kopolimerizatzeke. Kopolimerizazio hori egitekodisolbatzailea eta hastarazlea erabili dira. Disolbatzailea eta hastarazlea aurretik erabilitako berberak izan dira, hau da, disolbatzaile moduan DMF lehorra eta hastarazle gisa AIBN. Kasu honetan, kopolimerizazioak atmosfera

inertean egin dira inguruneko oxigenoak erreazioan inhibizio edota atzerapenik eragin ez dezan. Jarraian azalduko dira kopolimerizazioak egiteko erabili diren baldintza eta errektibo kantitateak, baita erreazioaren jarraipena eta produktua lortzeko eginiko NMRen azterketa ere.

Kopolimerizazioak egiterako garaian, bi errektiboen artean kopuru edota portzentaje ezberdinak erabili dira, horrela eraztunaren irekiera eta elkarren arteko errektibitatea aztertuz. Erabili diren portzentajeak moletan, 80 MDO-20 likido ioniko, 60 MDO-40 likido ioniko eta 40 MDO-60 likido ioniko izan dira.

4.3.1. MDOnen sintesia

MDO aipatu da, baina errektibo hau ez da komertziala eta ondorioz, sintetizatu egin behar izan da. Horretarako, lehenik Br-MDO lortu behar da eta honako sintesia egin da. Hiru errektibo erabili dira erreazioa egiteko, 1-4 butanediola, Br-1,1-dimetoxietanoa eta P-TSA, hirurak ondoren adieraziko diren kopuruetan nahastu dira aho anizkuneko matrize batean. Aho anizkuneko matrize bat da erreazioa atmosfera inertean egin behar delako. Matrize hau, plaka berogailu batean ezartzen da 85°C-an eta berari destilazio zutabe motz bat jartzen zaio, ahalik eta motzena. Ahalik eta motzena jartzea derrigorrezkoa da, zeren eta erreazioa gertatzen joan ahala metanola askatu joango da eta destilazio zutabetik pasako da beste aldeko matrizerantz. Orduan, destilazio zutrabea ondo hoztu eta metanola jasotzen deneko ontzian, azetona-nitrogeno likido nahastea izanik metanolaren joera ontzira etortzea izango litzateke erreazioa eskuinera lerrotuz. Erreazio hau, bost egunez egon da ahal den Br-MDO puruena lortu eta metanol guztia destilazio zutabetik igarotzeko. Beti ere arreta handia jarri azetona-nitrogeno likido bainuari, ahal den neurrian aldatuz. Jarraian agertzen den irudian ikus daitezke erabili diren errektibo kopuruak.

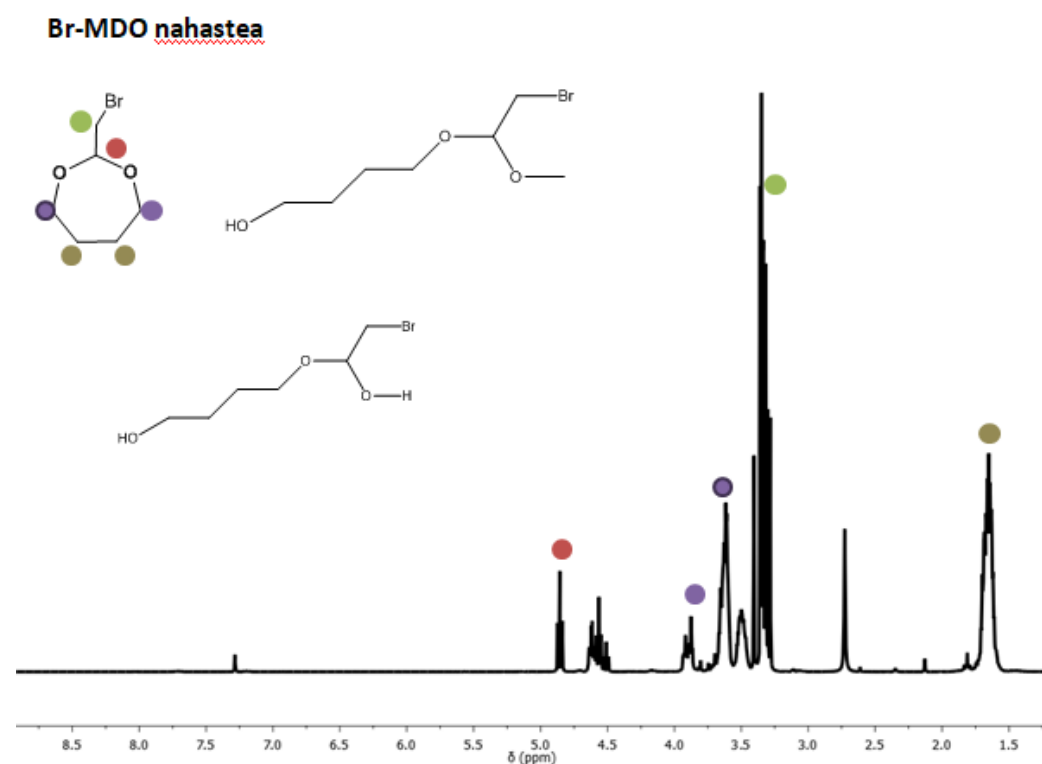


29. irudia. Br-MDOnen sintesia.

4. taula. Br-MDO sintetizatzeko errektiboen kopurua.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	Pisua (g)	Molak
1,4-butanediol	90,1	11,4	0,12652608
Bromo-1,1-dimetoxietano	169	21,3829075	0,12652608
Azido-p-toluenosulfonikoa (%1 mol)	190,2	0,2406526	0,00126526

Erreakzioa gertatu den eta lortu den produktua zein den jakiteko NMRa egin zaio eta bere seinaleen azterketa egin da jarraian ikus daitezkeen espektroetan.

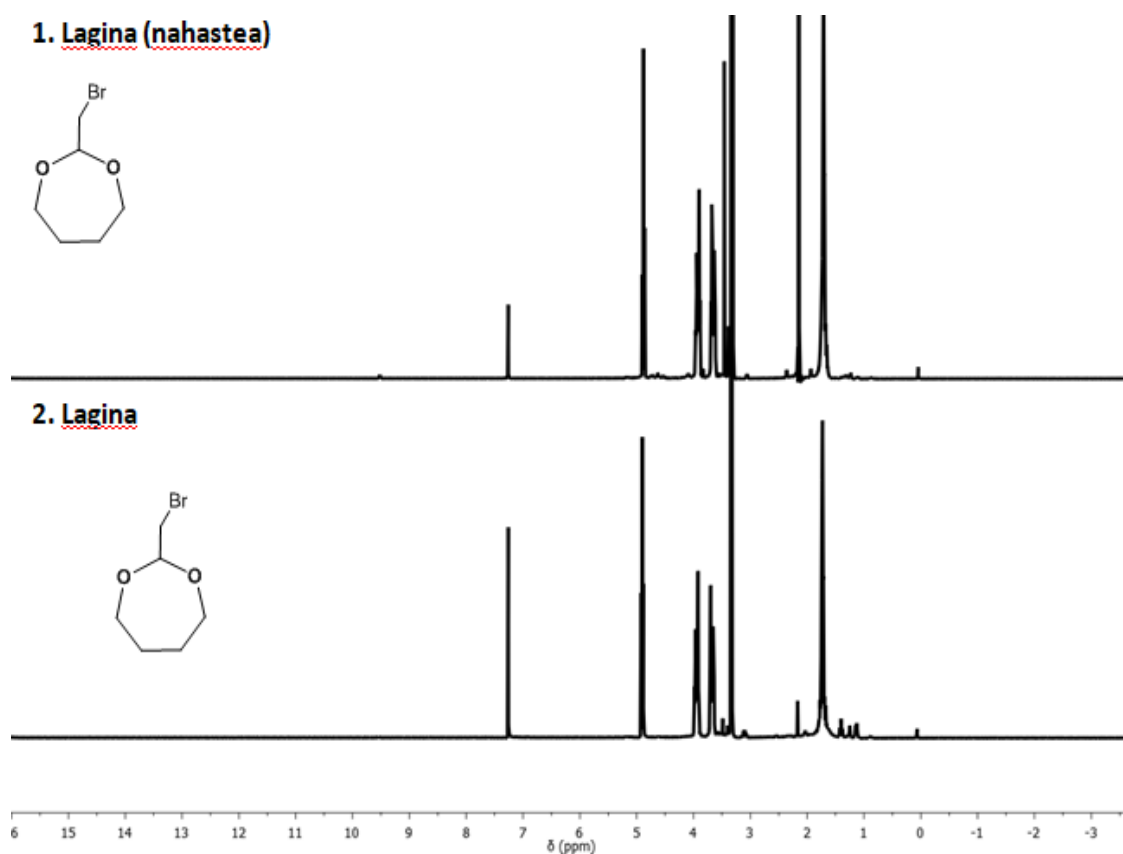


30. irudia. Br-MDO nahasteen ¹H-NMRa.

Espektro hau aztertzeke garaian, ez da zehaztu nahi izan molekula bakoitzaren protoiak zein seinale ematen duen, bakarrik Br-MDOrena aztertu da. Azkenean, espektroa aztertzen bada ikusten da hainbat seinale ezberdin ateratzen direla eta horiek guztiak ez zaizkiola Br-MDOri egokitzen. Koloretako bolatxo bidez

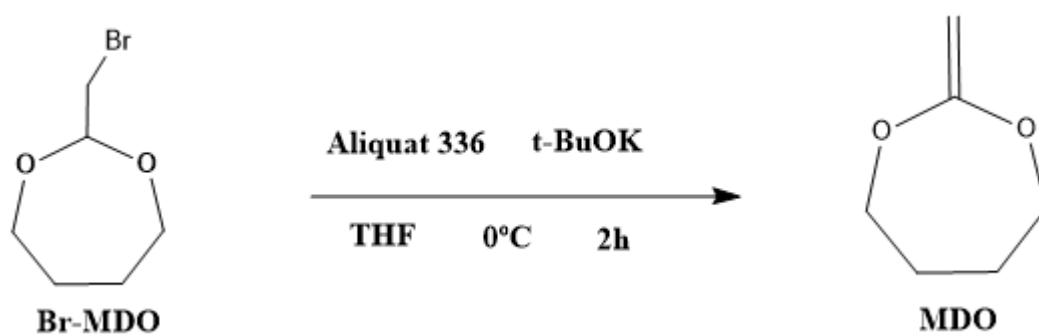
adierazten dira Br-MDOri egokitzen zaizkionak eta beste seinale guztiak espektroan agertzen diren azpiproduktuarenak dira.

Kopolimeroak egiterako orduan, produktu bakarra interesatzen zaigu eta ondorioz, produktu hori besteetatik banatzea lortu behar da. Banaketa egiteko, aurreko muntai bera egin da aldaketa batzuekin. Aldatu dena, eskuin aldeko, hau da, produktua jasotzeko ontzia izan da, funnel bat jarri baita. Funnel hori, hutsunera konektatu da erreakzioa eskuinera lerratzeko. Aurreko produktuan dagoen nahaste hori banatzeko, temperatura igotzen joan da eta funnel horretan tanta bat erortzean, funelez aldatu da datozen beste tantak biltzeko. Aldaketa hori 120 °C-an egin da eta horrela bi funeletan bildu dira sustantzia ezberdinak. Produktu purua ea lortu den jakiteko, bi froga egin dira, alde batetik silika-gel baten gainean kromatografia bat eta bestetik NMRa. Bi kasuetan hasierako eta amaierako produktuen arteko ezberdintasunak aztertu dira. Jarraian agertuko diren espektroetan ikus daiteke bi laginen arteko aldea eta Br-MDO lortu den ala ez jakiteko eginiko seinaleen azterketa.



31. irudia. Br-MDOren purifikaziotik lortutako ^1H -NMRa.

Espektroan ikusi da Br-MDO purua lortu dela eta ondorioz, MDO lortzeko pausua egin da. Horretarako, Br-MDO, Aliquat 336, t-BuOK eta THF lehorra erabiliko dira erreakzioa egiteko. Hiru erreaktibo (Br-MDO, Aliquat 336 eta THF), matrize borobil batean sartu dira eta matrize hori 0°C-an mantenduz, atmosfera inerteaz ezarri zaio. Behin hirurik erreaktibo horiek ondo nahastuta, t-BuOK gehitu zaio pixkanaka 15-20min tartean. Guzti hori nahastutakoan, disoluzio hori bat bihurtu da eta 0°C-an mantenduz bi orduz utzi da erreakzioa gerta dadin. Bi ordu horiek igaro ondoren, 100ml dietil eter gehitu zaizkio nahasteari gatz prezipitatzeko eta Buchner eta kitasato bidez iragazi egin da nahastea. Behin gatz hori banatuta likidotik, disolbatzaile edota beste ezpurutasun txikiak errotabaporearen bidez banatzen dira. Errotabaporean geratzen den likido hori izanik lortu beharreko produktua.



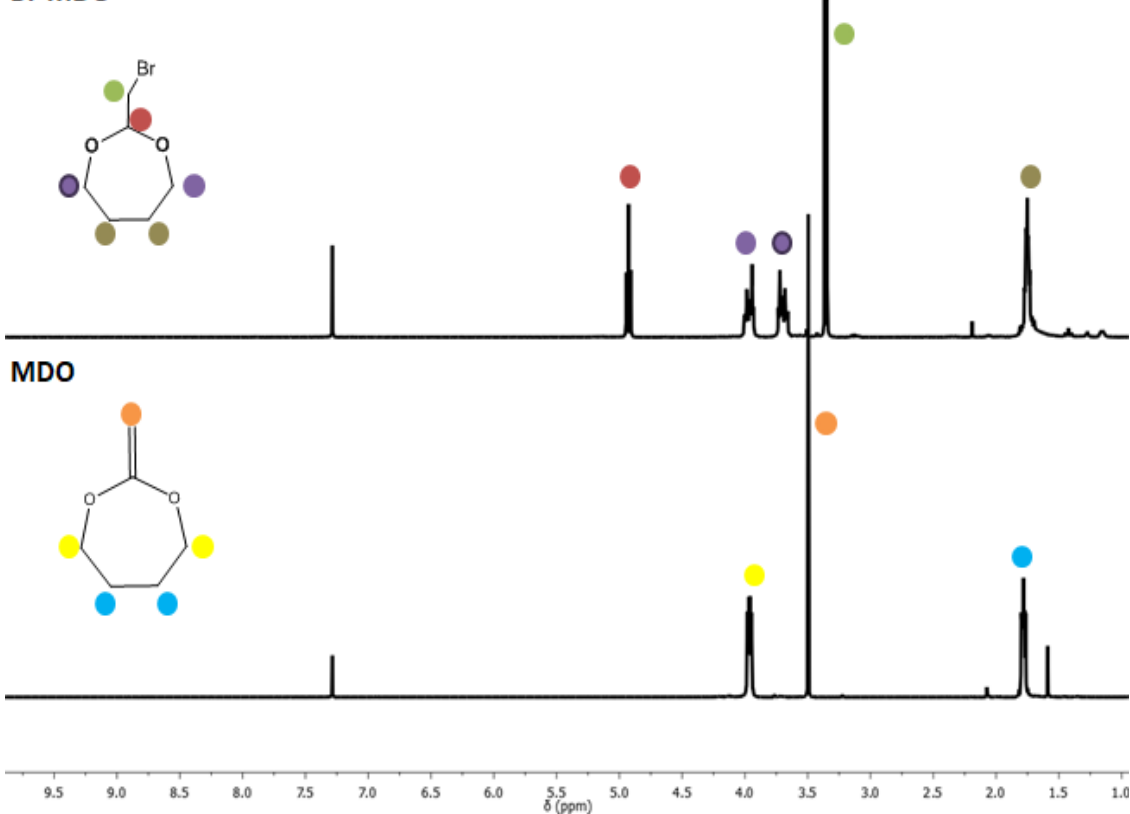
32. irudia. MDoren sintesia.

5. taula. MDoren sintesirako erabilitako erreaktiboaren kopurua.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	Pisua (g)	Molak	Pisua (ml)	Erlazioa Br-MDOrekin
Br-MDO	195,05	20	0,10253781		
Aliquat 336	403,5	0,82748013	0,00205076		0,02
tBuOK	122,21	25,0622917	0,20507562		2
THF Lehorra	72,11			40	

Erreakzio gertatu eta azkenean MDO lortu den jakiteko NMRa egin eta aztertu da. Jarraian agertzen diren espektroetan ikus daiteke nolakoa izan den aldaketa hori.

Br-MDO



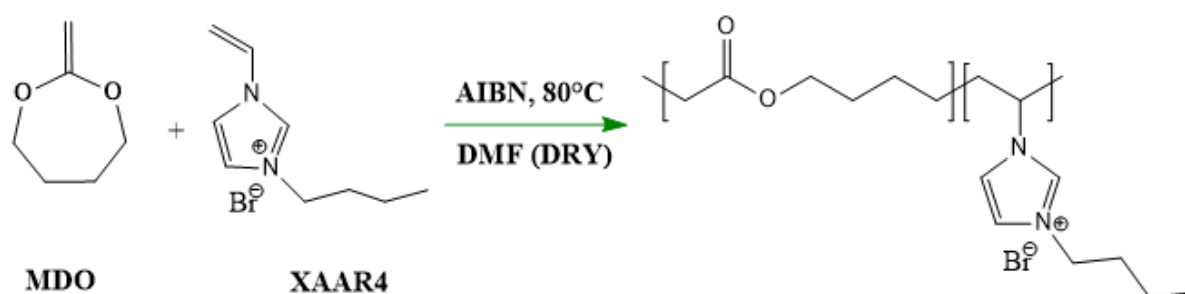
33. irudia. MDOraren sintesia baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Goiko espektroetan ikus daiteke aurretik egindako esperimentuaren jarraipena. Br-MDOTik MDOrara egin da eraldaketa eta azken finean erreakzioan gertatu den aldaketa, bromoaren kanporatzea izan da lotura bikoitza osatzeko. NMRak aztertzen badira, ezberdintasunak aurki daitezke, alde batetik goiko espektroan bolatxo gorritz eta berdez adierazitako protoiak ditugu eta behekoan berriz laranja. Ellarren artean konparatzen badira, goikoan elkarrekin akoplatzen dira triplete eta dolete bat emanez eta bromoaren ondorioz haien seinalea edo balioa igoz. Behekoan ordea, lotura bikoitza dago eta gainera egitura simetrikoa denez protoiak seinale bakarria ematen du 3,5 ppm inguruan. Goiko espektroaren eta behekoaren artean beste ezberdintasun bat ere ikus daiteke. Bi oxigenoren azpiko metilenoak aztertzen badira, ikusten da goiko espektroan, Br-MDOk, bi seinale ezberdin ematen dituela eta hori bromoaren orientazioaren ondorioz gertatzen da. Behekoa aztertzen badugu berriz, bolatxo horiz adierazten diren protoiek seinale bakarria ematen dute, aurreko kasuan ez bezala honetan simetrikoak direlako molekularen egiturarekiko. Horrela, Br-MDOTik MDOrako aldaketa gertatu dela esan daiteke.

4.3.2. Kuaternizatutako monomeroen kopolimerizazioa MDOrekin

KOPOLIMERIZAZIOA (MDO-XAAR-4)

Kasu honetan, kopolimerizazioa XAAR-4 monomero kuaternarioarekin egin da, horretarako aurretik aipatutako hiru portzentajei ezberdinetako kopuruak ezarri dira, baina, hiruetan gertatzen den erreakzioa bera da. Bi erreaktiboak nahastuz hastarazlearekin eta nahastea hobea izateko disolbatzailea erabiliz, jarraian agertzen den erreakzioa gertatzen da, horretarako, erreakzioa egun batez utzi delarik.



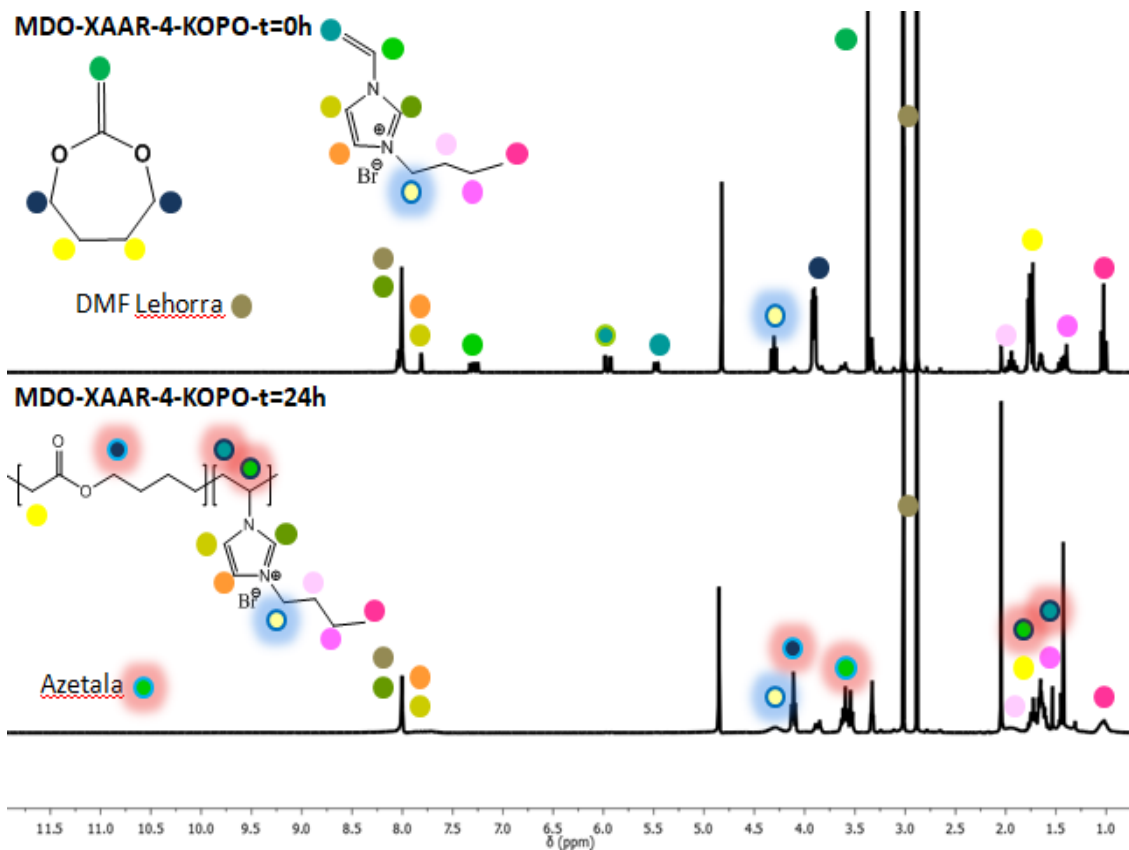
34. irudia. MDO-XAAR-4ren polimerizazioa.

Hurrengo taulan azaltzen dira erabili diren sustantzien kopuruak, bakoitzaren portzentajearen arabera.

6. taula. MDO-XAAR-4 kopolimeroak sintetizatzeke erabilitako erreaktiboaren kantitateak.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	KOPO-4 (g) (80-20)	KOPO-4 (g) (60-40)	KOPO-4 (g) (40-60)
XAAR-4	231,1	0,34	0,57	0,75
MDO	114,14	0,66	0,43	0,25
DMF-Lehorra (%50 wt)		0,5	0,5	0,5
AIBN (%5 mol)	164,21	0,06	0,051	0,045

Goiko hiru portzentaje ezberdinak dituzten kopolimeroen artean NMR bidez 80 MDO-20 XAAR-4 portzentajea duena aztertu da. Bertan lotura bikoitzen desagerpena aztertu da, horrela kopolimeroa sortu den ala ez jakingo delarik.



35. irudia. MDO-XAAR-4 kopolimeroa baieztatzen duten $^1\text{H-NMR}$ ak.

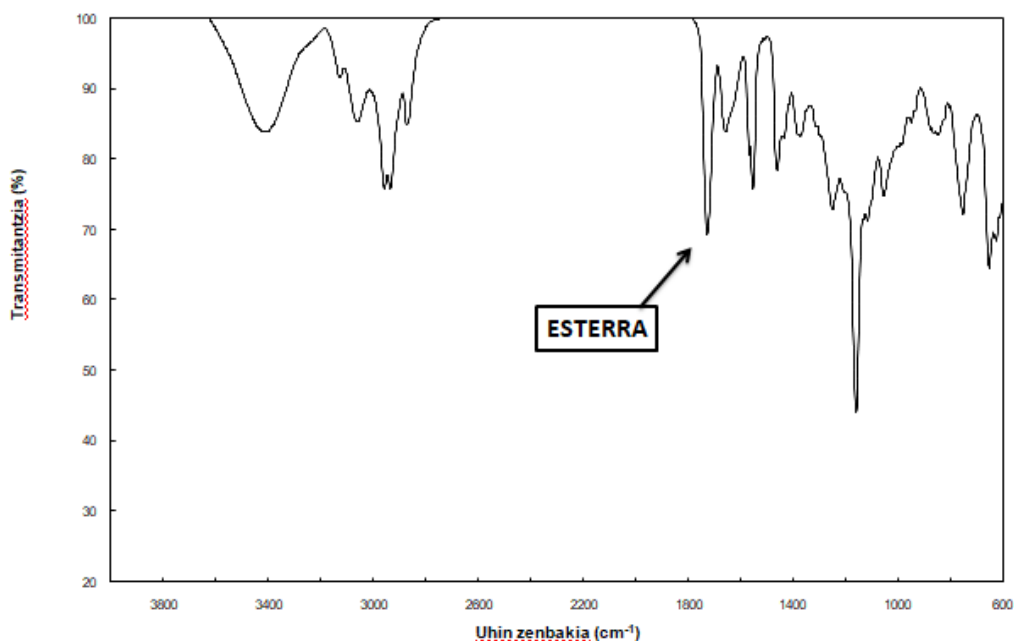
Goiko irudian bi espektro ezberdin ikus daitezke, lehena erreakzioa gertatu aurretik eginikoa da eta bertan bi errektiboak (MDO eta XAAR-4) eta disolbatzailea (DMF lehorra) daude. Beheko espektroan, berriz, erreakzioa gertatu ondorengo kopolimeroa agertzen da. Aurretik aipatu moduan espektro hauetan elkarren artean alderatu behar dena da lotura bikoitzen desagertzea, horren ondorioz sortzen diren metilenoen agerpena eta baita ere MDOn irekieraren ondorioz, metileno horiek duten seinalearen aldaketa. Lehenik eta behin, lotura bikoitzak aztertuko dira. Horretarako MDOn lotura bikoitzeko protoiak adierazten dituen bolatxo berdea jarraitu behar da. Goiko espektroan, protoi horren seinaleak 3,2 ppm inguruan azaltzen dira, baina beheko espektroarekin alderatzen bada, ikus daiteke, seinale hori desagertu egiten dela eta irekiera bolatxo urdin ilunez adierazitako protoietan gertatzen den bezalako aldaketa ere aztertu behar da. Goiko espektrotik behetara aldaketa ikusten da, zeren eta protoi horien seinalea 3,8 ppm-tik, 4,2 ppm ingurura igotzen da. Bi aldaketa horiek aztertuta MDOn aldaketa gertatu dela esan daiteke eta horrela posible izango litzateke eraztuna ireki izana. Hala ere, irekiera hori eta

ester seinale horren presentzia hobeto aztertzeke karbono 13-ko NMRa aztertuko da.

Bestetik, berriz, monomero kuaternarioa aztertu da. Kasu honetan ere lotura bikoitzen protoien aldaketa aztertu da. Protoi horiek, bolatxo urdin argiz eta berde argiz adierazitakoak dira. Goiko espektroan, bolatxo urdin argi horren bi protoiek 5,5 ppm eta 6 ppm-an ematen dute seinalea eta bolatxo berdez adierazitako protoiak, berriz, 7,25 ppm inguruan. Beheko espektroko irudia eta seinaleak aztertzen baditugu, ikusten da polimeroan, monomeroaren lotura bikoitzak desagertu egin direla eta metilenoak sortu direla. Horiek itzalez agertzen diren bolatxoekin adierazita eta ikusten da bi seinaleen balioa jaisten dela. Orduan, bi lotura bikoitzak eta MDoren irekiera aztertuta, erreakzioan aldaketak gertatu direla esan daiteke eta adierazten den molekularen itxurazko produktua sortu dela esan daiteke.

Hala ere, bi monomero hauek polimerizatzerako garaian beste erreakzio batzuk gerta daitezke irekieraz gain. MDOK, ireki beharrean azetal moduan erreakzionatu dezake XAAR-4 monomeroarekin. Seinale hori 3,6ppm inguruan ikus daiteke eta baita espektroaren eskuineko aldean ere, hau da, balio baxuetan. Balio baxu horietan metilenoen protoiak azaltzen dira eta gainezarri egiten dira haien karakterizazioa zailduz. Horrez gain XAAR-4 monomeroak bere buruarekin erreakzionatu dezake eta homopolimerizatu. Erreakzio ezberdin horiek guztiek kopolimeroaren karakterizazioa zailtzen dute. Gainera, kopolimerizatzean seinalearen bereizmena galdu eta seinalea zabaldu egiten da

Lan honen helburua poliesterra lortzea denez, FTIR analisisia egin da ester lotura dagoen edo ez ikusi ahal izateko.

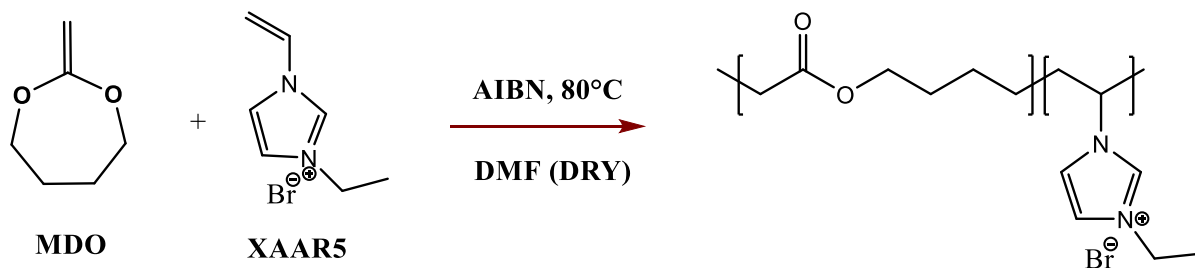


36. irudia. 80 MDO-20 XAAR-4 kopolimeroaren FTIR espektroa.

Goiko espektroa aztertzen bada batez ere bi seinalek deitzen dute atentzioa, alde batetik 1730 cm^{-1} -ean agertzen denak eta bestetik 1200 cm^{-1} inguruan agertzen denak. Bi seinale horiek ester talde funtzionaleri dagozkien seinaleak dira, lehena karboniloak ematen du eta bigarrena berriz C-O loturarententsiozko seinalea da. Bi seinale horiek aztertuta esan daiteke MDO ireki dela eta gainera monomeroaren seinaleak ere agertzen dira, batez ere nitrogenoen seinaleak ikusten dira 1500 cm^{-1} inguruan. Seinale horiek aztertuta esan daiteke kopolimerizazioa gertatu dela eta bi monomeroek elkarrekin erreakzionatu dutela. Hori bigarren taldeko lehen monomeroari dagokionez, jarraian beste monomeroarekin azterketa bera egin da eta ea kopolimerizatu den edo ez aztertu da.

KOPOLIMERIZAZIOA (MDO-XAAR-5)

Aurreko erreakzioarekin alderatuta, aldatzen den gauza bakarra, monomero kuartenarioa da, kasu honetan XAAR-5-a erabili baita. Bestetik, beste erreaktiboa, disolbatzailea eta hastarazlea berberak dira, baita ere kopolimerizazioak egiteko portzentajeak eta baldintzak. Jarraian agertzen diren irudietan ikus daiteke erreakzioan erabili diren kopuru desberdinak eta horrekin batera erreakzioa gertatuz gero lortuko den polimeroaren egitura.

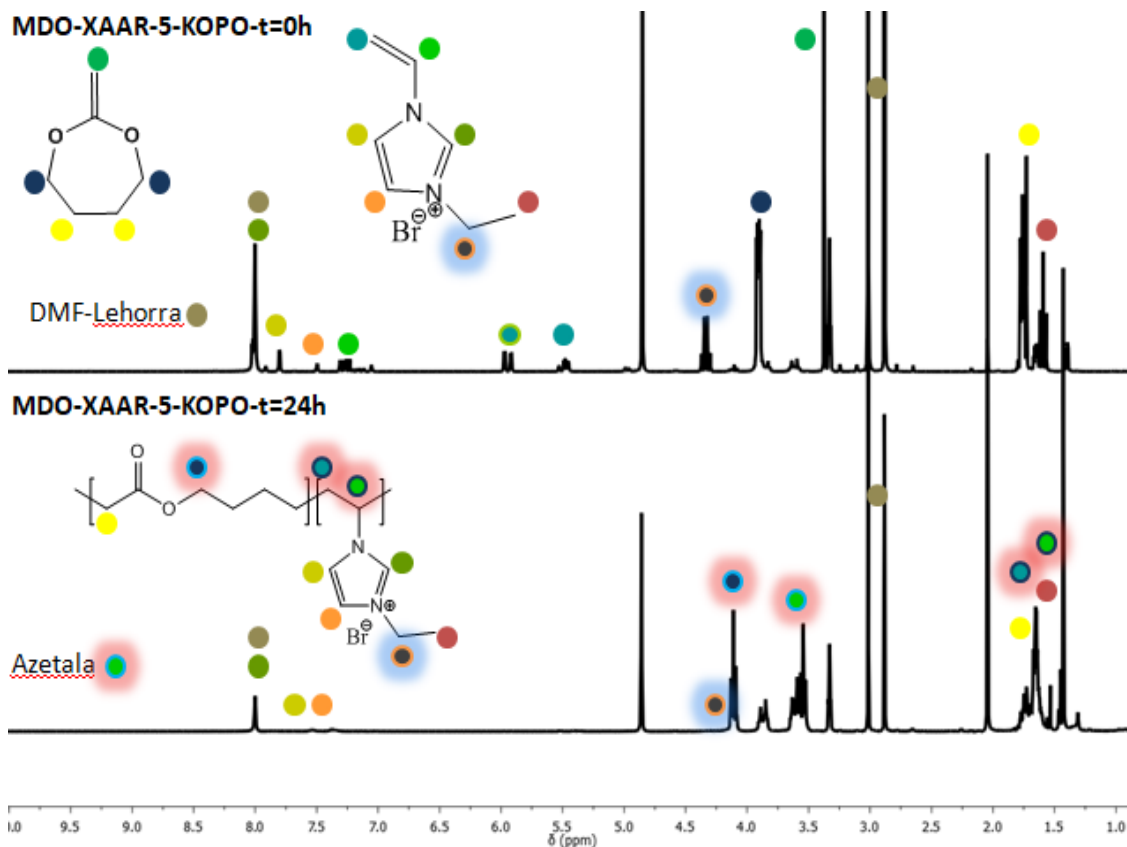


37. irudia. MDO-XAAR-5 kopolimeroaren sintesia.

7. taula. MDO-XAAR-5 kopolimeroak sintetizatzeko erabilitako errektiboaren kantitateak.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	KOPO-5 (g) (80-20)	KOPO-5 (g) (60-40)	KOPO-5 (g) (40-60)
XAAR-5	203,7	0,31	0,54	0,73
MDO	114,14	0,69	0,46	0,27
DMF-Lehorra (%50 wt)		0,5	0,5	0,5
AIBN (%5 mol)	164,21	0,062	0,055	0,049

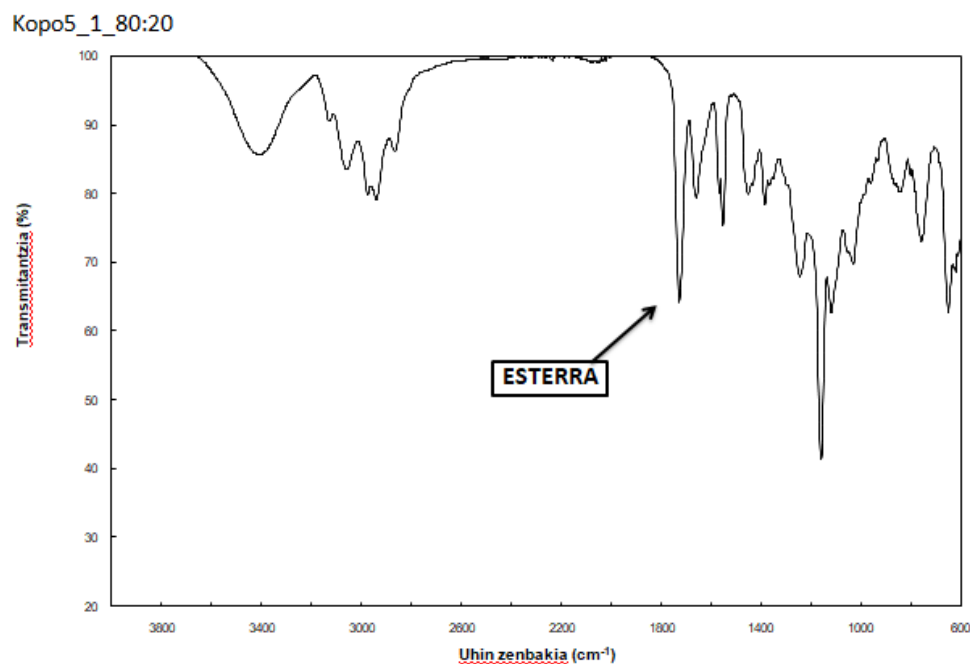
Goiko taulanazaltzen diren kopuru eta portzentajeekin erreakzioak egin ondoren, jarraian agertzen diren espektroetan, 80-20 portzentajea erabilia, lortutako errektibo eta produktuen emaitzak dira. Aurretik egin bezala, kasu honetan ere lotura bikoitzen seinaleen desagertzea eta metileno berrien agerpenak aztertuko dira ea erreakzioa gertatu den ala ez ikusteko.



38. irudia. MDO-XAAR-5 kopolimeroa baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Aurretik aipatu bezala, bi errektiboen lotura bikoitzen aldaketak aztertuko dira. Lehen espektroan, 3,2 ppm-an azaltzen da eta bolatxo urdin ilunez adierazi da, bigarreanean berriz, 3,8 ppm-tik 4,2 ppm-ra igotzen da aurreko kasuan bezala. Monomeroaren lotura bikoitzen aldaketak aztertzeko, bolatxo urdin eta berdeen arteko aldaketak aztertu behar dira. Horretarako, goiko espektroan 5,5 ppm, 6 ppm eta 7,2 ppm-an agertzen diren seinaleen desagertzea ikusten da beheko espektroarekin alderatuz gero eta horren aldaketaren ondorioz 1,6 ppm eta 4,1 ppm-raino jaisten dira seinaleak. Horrela, bi molekulen lotura bikoitzak metilenora erreakzionatu dutela edo igaro direla esan daiteke. XAAR-4rekin pasatzen den bezala, kasu honetan ere, polimerizatzean, beste hainbat erreakzio gerta daitezke eta horiek protoi NMRa erabiliz aztertu. Azken finean, azetalaren eta metileno ezberdinen seinaleak ikusten dira eta beste seinale zabalago batzuk ere bai, monomero kuaternizatua polimerizatuta dagoela adierazten dutenak.

Jarraian, kopolimerizazioa gertatu den ala ez jakiteko eta ikusteko sortu diren talde funtzionalak zein diren infragorri espektroa egin da. Bertan seinale bakoitzaren posizioa jakinik, molekula bertan dauden talde funtzionalak zein diren ikus daiteke.



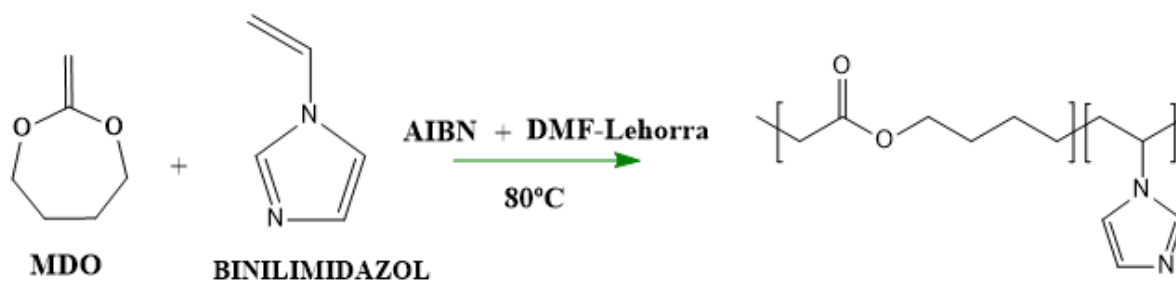
39. irudia. 80 MDO-20 XAAR-5 kopolimeroaren FTIR espektroa.

Kopolimerizatu den ala ez jakiteko eta MDOn irekiera gertatu den ikusteko, espektro infragorria aztertu da. Batez ere, MDOn irekiera gertatu den ala ez aztertu da eta horretarako lotura bikoitzaren seinaleak eta esterraren seinaleak aztertu behar dira. Lotura bikoitza 1650 cm^{-1} inguruan azaltzen da eta esterraren seinalea 1730 cm^{-1} inguruan. Espektroa aztertzen bada, esterraren seinale garbia ikusten da eta ondorioz esan daiteke kopolimerizazioa gertatu dela, gainera beste seinale batzuk aztertzen badira, nitrogeno zikloko seinaleak ere azaltzen dira. Esterraren presentzia ziurtatzeko 1200 cm^{-1} inguruko tontorrean C-O loturaren tentsiozko seinalea azaltzen da. 3400 cm^{-1} inguruko seinaleak uraren presentzia laginean adierazten du.

Behin, NMRko eta infragorriko seinaleak aztertuta esan daiteke, erreakzioa gertatu dela eta lortutako produktua kopolimero bat dela MDOn eraztuna ireki eta esterra lortuta.

KOPOLIMERIZAZIOA (MDO-BINILIMIDAZOL)

Kasu honetan, kopolimerizazioa ez da monomero kuaternizatu batekin egin, baizik eta likido ionikoak sortzeko erabili den monomero komertzial batekin, binilimidazolarekin zehazki. Binilimidazolaren bidez, alderatu dezakegu monomero kuaternizatuarekin duen errektibitatea MDOrerako eraztun irekiera emateko garaian. Azken finean, binilimidazola erabiltzen da oso errektibo antzekoa delako kuaternizatuekin alderatzen bada. Kopolimerizazioen kasuan, garrantzia duten loturak lotura bikoitzak dira, horiei esker edo horietatik sortzen baitira erradikalak MDO erasotu eta irekiera gertatzeko. Kasu honetan ere erabili diren portzentajeak aurreko erreakzioetan erabili diren berberak izan dira, 80 MDO-20 binilimidazol, 60 MDO-40 binilimidazol eta 40 MDO-60 binilimidazol. Erreakzio baldintzak ere berdin berberak izan dira, horrela elkarren artean alderatu ahal izateko. Jarraian agertzen diren irudietan, ikus daitezke erreakzioan erabili diren errektiboaren kantitateak eta erreakzioa nola gertatu den.



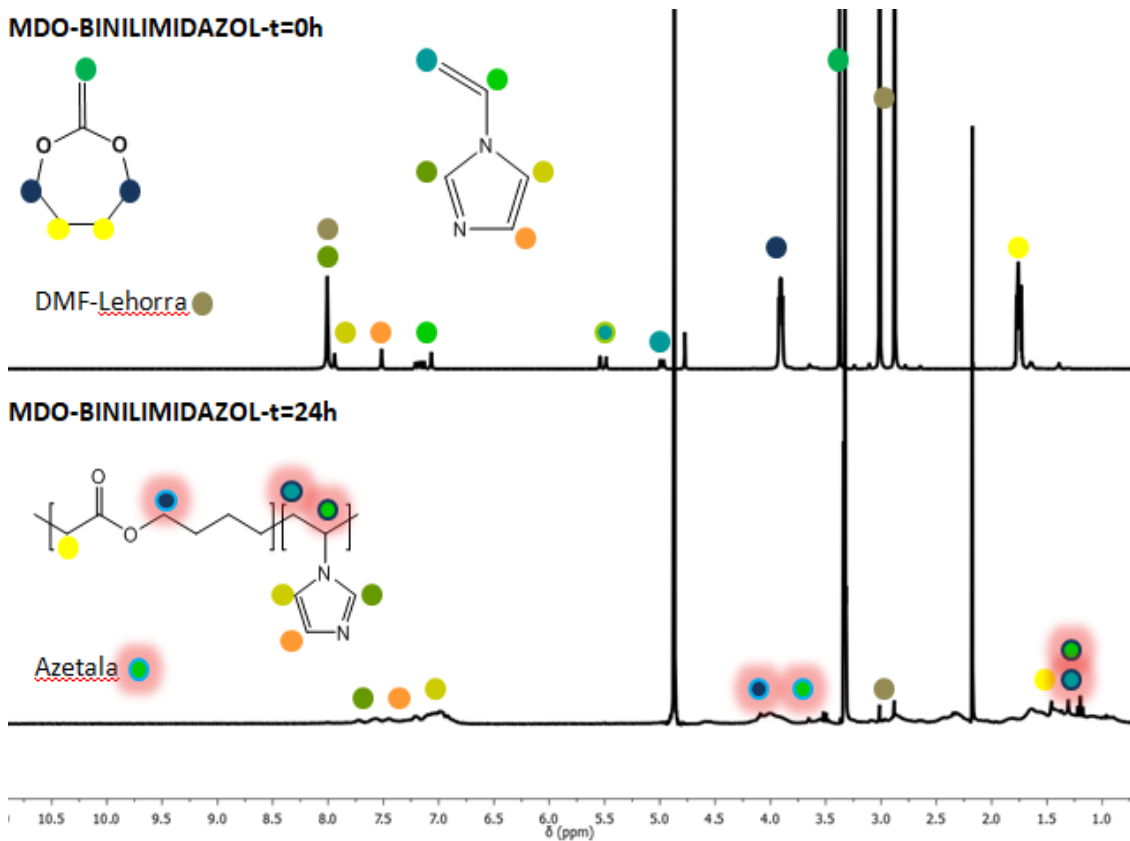
40. irudia. MDO-Binilimidazol kopolimeroaren sintesia.

8. taula. MDO-Binilimidazol kopolimeroak sintetizatzeko erabilitako errektiboaren kantitateak.

ERREAKTIBOAK	PM (g/mol)	KOPO-Binil (g) (80-20)	KOPO-Binil (g) (60-40)	KOPO-Binil (g) (40-60)
BINILIMIDAZOL	94,11	0,17	0,36	0,55
MDO	114,14	0,83	0,64	0,45
DMF-Lehorra (%50 wt)		0,5	0,5	0,5
AIBN (%5 mol)	164,21	0,075	0,077	0,08

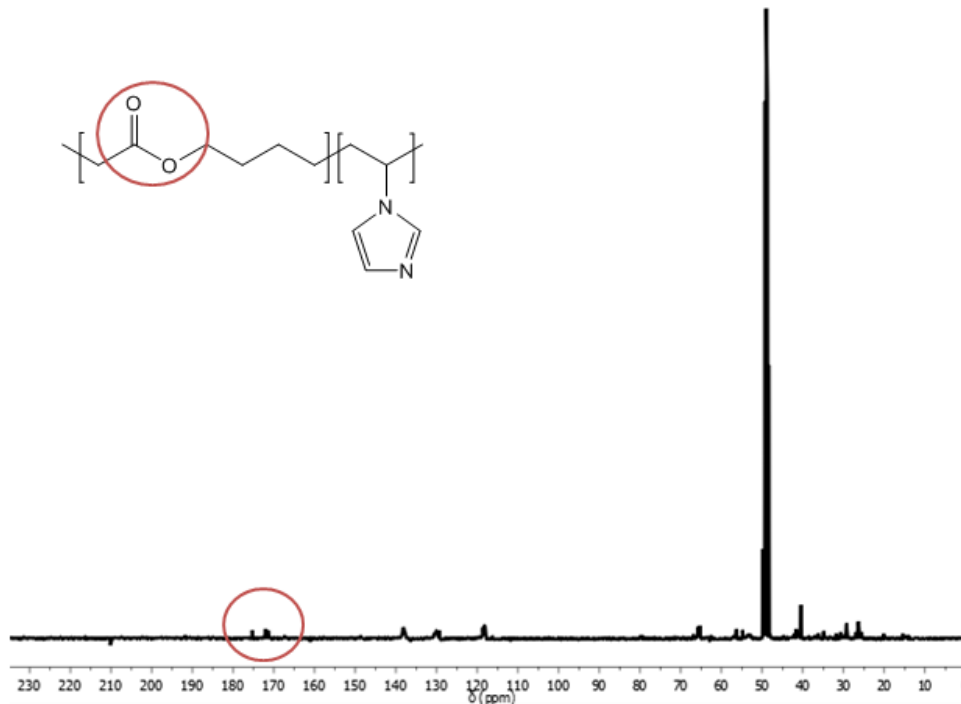
Aurretik azaldutako irudietan, ikus daitezke erabilitako kantitate eta errektiboak, baita hastarazle eta disolbatzaileak ere. Erreakzioa gertatu den ala ez

jakiteko, orain arteko bide bera jarraitu da, NMRak egin dira erreakzioaren hasieran eta amaitu ondoren eta elkarren arteko alderaketa egin da seinale guztiak aztertuz jarraian agertzen diren espektroetan azaldurik.



41. irudia. MDO-Binilimidazol kopolimeroa baieztatzen duten ¹H-NMRak.

Espektro hauetan ere lotura bikoitzen aldaketa aztertu behar da. Horretarako bolatxo berde argi, ilun eta urdin argian jarri behar da arreta. Lotura bikoitzen seinaleak desagertu eta 1,2 ppm eta 4 ppm inguruetan agertzen direla ikus daiteke. Gainera, MDOren irekieraren ondorioz, metilenoaren seinalea aldatu egiten da. NMR seinaleak ez dira batere onak, polimerizatzean inguruko protoien arteko akoplamendua ez baita beti berdina, izan ere aurretik aipatu bezala erreakzio ezberdinak gerta daitezke monomeroen artean. Ondorioz, ea MDO ireki den ala ez jakiteko karbonozko NMR bat egin da etahorra espektro honetan aztertu dena zehaztu eta baieztatzea posible izan da.



42. irudia. 80-20 portzentajeko kopolimeroaren C^{13} -RMNa.

Goiko karbonoaren espektroan zirkulo gorri inguratutako zatian ikus daiteke ester talde funtzionalaren seinalea. 170 ppm inguruan agertzen diren piko txiki horiek adierazten dute MDOaren eraztun irikiera gertatu dela eta binilimidazolarekin lortutako kopolimeroan egituraren aurkitzen den molekula lortu da.

Kopolimeroen kuaternizazioarekin jarraituz, erreakzioa egiterako garaian bi monomeroen arteko erlazioa kalkulatu da. Hau da, monomeroak elkarren artean zenbat erreakzionatu duten. Horretarako MDOren ezaugarri diren seinaleak hartu dira eta elkarren artean alderatzeko XAAR ezberdinen seinaleak ere. MDOren kasuan, 3,6 ppm-an dagoen seinalea eta 4,1 ppm-koa hartu dira kontuan. 3,6 ppm-koa, MDOK erreakzionatu ondoren azetal moduan ematen duen seinalea da eta 4,1 ppm-koa, berriz, eraztun irekieraren ondorioz, esterraren karboniloaren ondoko metiloak ematen duena. XAAR-4-ren kasuan, monomeroaren metiloaren seinalea hartu da kontuan karakterizatzeko eta XAAR-5-en kasuan, ziklotik zintzilika ateratzen den etilen katearen metilenoa.

Karakterizazio hori egiteko, 1H NMRak erabili dira, bertan aurretik aipatutako seinale horien integralak atera eta kalkuluak eginda lortu da elkarren arteko erlazioa

jakitea. Proportzio ezberdinetako kopolimeroekin metodologia berbera erabili denez bat azalduko da. Horretarako MDO_n azaltzen diren bolatxo urdinak hartzen dira kontuan, azetalaren kasuan 3,6 ppm-an agertzen da seinalea eta bere integralari zati lau egiten zaio, bi metilenoren seinalea baita bertan azaltzen dena. 4,1 ppm-koa, berriz, eraztunaren irekieraren ondoriozko metilenoaren seinalea denez, zati bi egiten zaio. XAAR-4-ren seinalea, bolatxo arroxez adierazi eta 1 ppm-an agertzen den metiloarena da. Kasu honetan protoi kopuruarengatik zati hiru egiten zaio integralari. Behin balio guztiak hartuta elkarren artean alderatzen dira ikusteko kopolimeroan zenbat dagoen bakoitzetik.

MDO

XAAR-4

- *Azetala* (3,6 ppm): $1,53/4 = 0,383$
- *Esterra* (4,1 ppm): $0,93/2 = 0,465$
- *Guztira* (*azetala* + *esterra*) : 0,848

- *Metiloa* (1 ppm): $0,76/3 = 0,253$

Kopolimeroan 80-20 proporzioa jarri den arren, benetan zenbatek erreakzionatu duen jakiteko adibidez, MDO zati beste guztiaren batura egiten da.

$$-MDO : 0,848 / (0,848 + 0,253) = 0,77 * 100 = \%77$$

$$-XAAR - 4: \%100 - \%77 = \%23$$

Goiko kalkuletan ikusi daitekeen moduan, 80-20 proporzio teorikoan jarri arren, 77-23 proporzioan erreakzionatu dute monomeroek elkarren artean. Horrekin batera ere, eraztun irekiera eta azetalaren erlazioa kalkulatu da modu berdinean, hau da, NMR integralen bidez alegia.

$$-Azetala : 0,38 / 0,848 = 0,45 * 100 = \%45$$

$$-Esterra : \%100 - \%45 = \%55$$

Goiko proportzioa ikusita, ondorioztatu dezakegu MDOn eraztun irekiera eta azetal moduan geratzen dena oso antzekoak direla, proportzio ezberdinetan ere jarraipen bera egin da eta ondorio horik atera dira. Elkarren artean alderatzeko, jarraian agertzen den taula egin da eta bertan adierazi dira proportzio guztiak.

9. taula. MDO-XAAR-4 kopolimeroetan komonomero bakoitzaren proportzioa eta poliester-poliaketala proportzioa.

<u>(MDO-XAAR4)</u> <u>teorikoa</u>	<u>(MDO-XAAR4)</u> <u>polimeroan</u>	<u>Poliesterra (%)</u>	<u>Poliaketala (%)</u>
80:20	77:23	55	45
60:40	9:91	77	23
40:60	7:93	80	20

10. taula. MDO-XAAR-5 kopolimeroetan komonomero bakoitzaren proportzioa eta poliester-poliaketala proportzioa.

<u>(MDO-XAAR5)</u> <u>teorikoa</u>	<u>(MDO-XAAR5)</u> <u>polimeroan</u>	<u>Poliesterra (%)</u>	<u>Poliaketala (%)</u>
80:20	87:13	51	49
60:40	65:35	67	33
40:60	41:59	67	33

Proportzio hauek ikusita eta bi kopolimeroak elkarren artean alderatuta, esan daiteke jarritako monomeroen kopuru teorikotik XAAR-5-ean mantendu dela erlazioa hoberen. Elkarren artean erreakzioa hobeto gertatu da XAAR-4rekin alderatuta, azken honetan monomero ionikoa gehitu ahala, MDOn gutxiago erreakzionatu eta bere buruarekin gehiago erreakzionatu baitu. Alde horretatik esan genezake XAAR-5enkopolimerizazioa hobeto gertatudela.

Kopolimerizazioa gertatzean, MDOn aukera ezberdinak egon daitezke. Eraztun irekiera ester moduan eman dezake edota azetal moduan ere erreakzionatu dezake. XAAR-4 eta MDOn kopolimerizazioko portzentajeak aztertzen badira, ikusten da MDOn proportzio txikiagoetan ester moduan irekitzeko joera

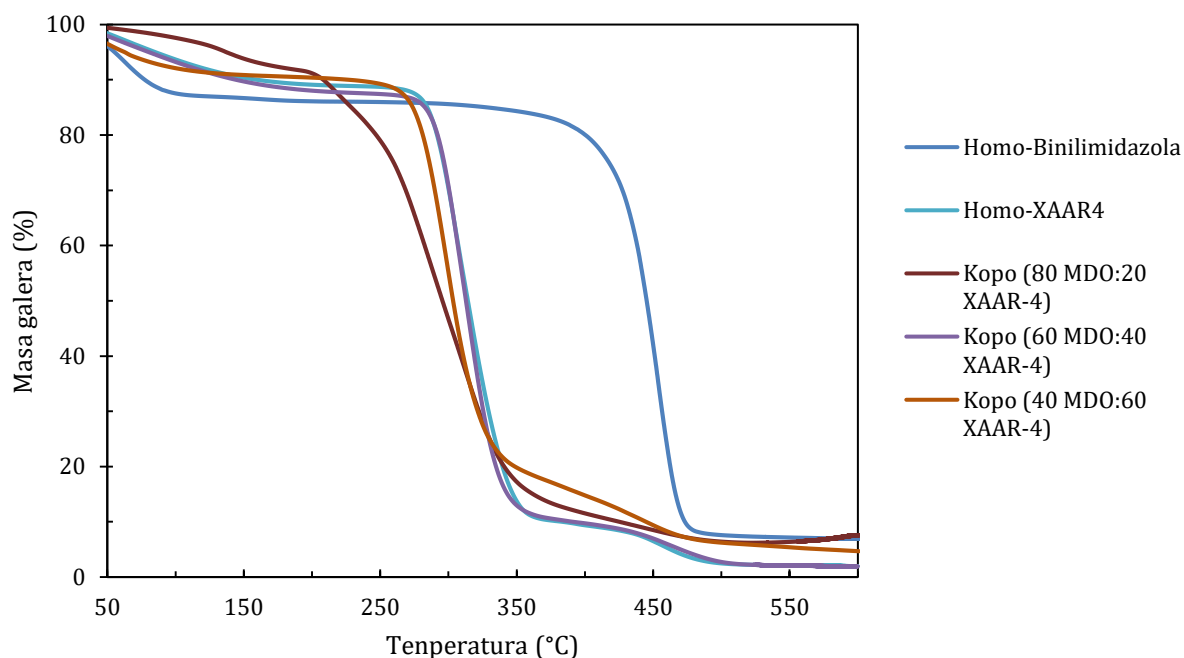
handiagoa duela eta XAAR-5en kasuan ere gauza bera pasatzen da. Hasierako proportzioetan erdibana izan arren, MDO gutxiago dagoenean ester moduan irekitzen da azetal moduan baino gehiago.

4.4. Polimeroen karakterizazioa

Lortutako poli(likido ionikoak), homopolimeroak eta kopolimeroak, TGA teknikaren bidez aztertu dira, polimeroen egonkortasun termikoa neurtu ahal izateko.

4.4.1. Polimeroen TGA analisiak

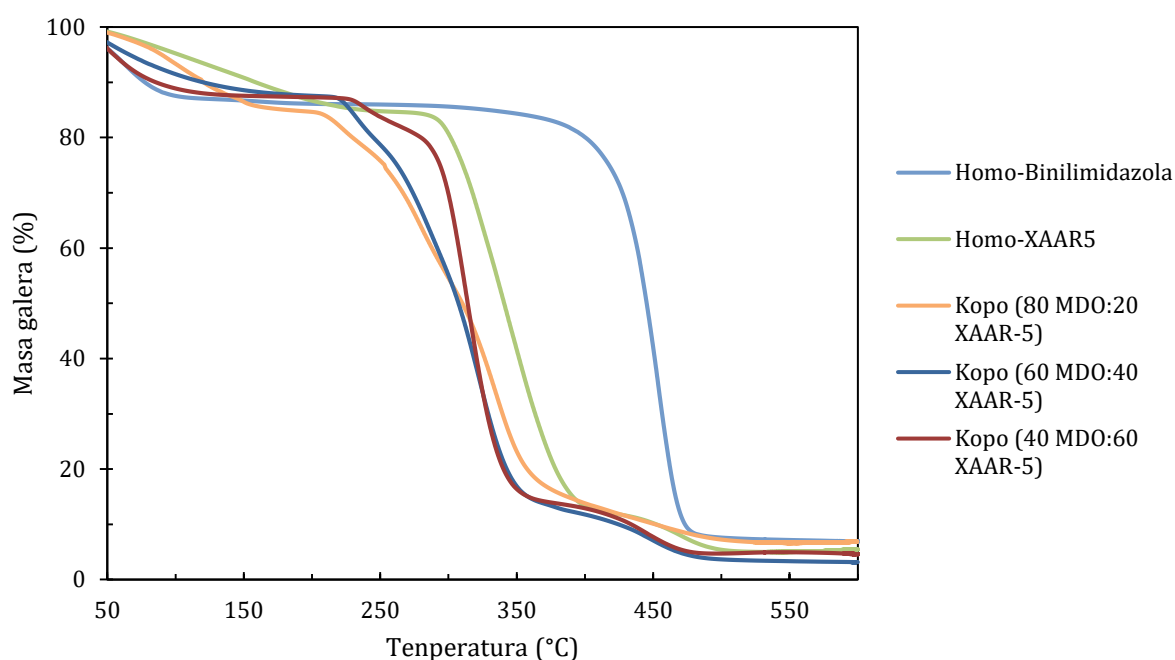
Termograbitimetriaren bidez, sintetizatutako poli(likido ionikoen) masaren jarraipena aztertu da tenperatura ezberdinen aurrean. Polimeroek beren masa noiz galtzen hasten duten aztertzen da eta horrela beraien egonkortasunaren bilakaera ikus daiteke.



43. irudia. XAAR-4 eta homo-binilimidazolen TGAk.

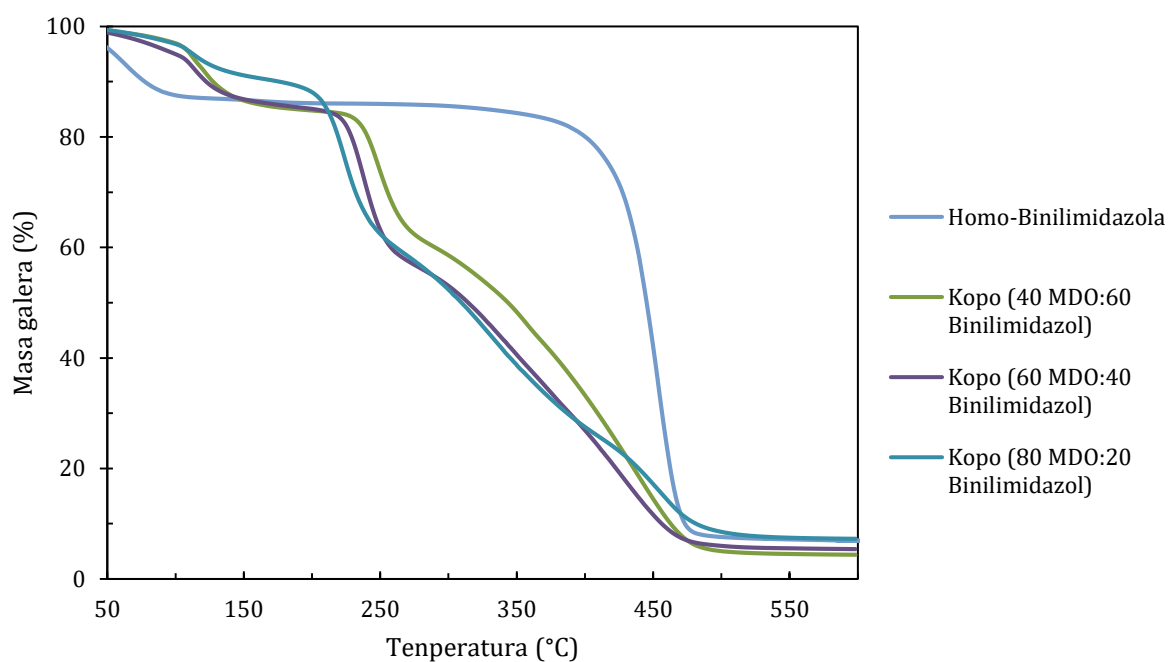
Goiko grafika aztertuz ondoriozta daiteke homo-binilimidazol polimeroa besteekin alderatuz gero konposatu egonkorragoa dela, bere masa galera 400 °C inguruan hasten delako. XAAR-4 likido ionikoa erabiliz sintetizatutako poli(likido

ionikoen) masa galera berriz, 250-325 °C artean hasten da eta hori dela eta, homo-binilimidazola baino konposatu ezegonkorragoak dira. Alderaketa horrez gain, kopolimeroak ere elkarren artean alderatu daitezke. Komonomero bakoitzaren proportzioaren arabera kopolimeroa lehenago edo beranduago degradatzen baita temperaturaren aurrean. Elikaduran MDO %80ko portzentaian duen kopolimeroa MDO gutxiago duten kopolimerokopolimeroak baino lehenago hasten da degradatzen. Beste bi kopolimeroak elkarren artean oso antzekoak direla esan daiteke, deskonposizioa oso temperatura antzekoan jasaten baitute.



44. irudia. XAAR-5 eta homobinilimidazolaren TGAk.

Aurreko kasuan bezala, XAAR-5 likido ionikoa erabiliz sintetizatutako kopolimeroen TGA-k aztertu dira. Homo-binilimidazolarekin alderatuta poli(likido ionikoak) egonkortasun gutxiago dute beraien deskonposaketa tenperatura baxuagoa baita eta ikus daiteke Homo-XAAR-4 eta Homo-XAAR-5 oso antzekoak direla euren artean. Poli(likido ionikoak) elkarren artean aztertzen baditugu, homopolimeroa, kopolimeroak baino egonkorragoa dela esan daiteke jasaten duen masa galera tenperatura altuagoetan gertatzen baita. Kopolimeroak aztertuz gero, XAAR-5 kopuru handiagoa eta MDO txikiagoa duen kopolimeroak egonkorragoak dira, hau da, 80:20 portzentajekoa 230 °C inguruan hasten da deskonposatzen eta 40:60-koa, berriz, 300 °C inguruan.



45. irudia. Binilimidazolen TGAK.

Azken grafika honetan, binilimidazol ezberdinen, homopolimero eta kopolimeroen datuak ditugu. Aurreko bi kasuetan bezala, homo-binilimidazola kopolimeroak baino egonkorragoa da. Binilimidazolaren kopolimeroak, XAAR-4 eta XAAR-5-enak alderatzen hasita deskonposizio jarraia dute, hau da, kasu honetan kurba ez da bapatean erortzen eta masa-galera bapatekoa izan konposatuak, baizik eta, aldaketa jarraia dute eta lehunagoa da. Ondorioz kopolimero hauek poli(likido ionikoak) baino egonkorragoak dira. Kopolimeroak elkar alderatzen baditugu, kasu honetan ere MDO kantitate gehien duen kopolimeroa desegonkorrena da eta binilimidazol gehien duena, berriz, egonkorrena.

4.4.2. Polimeroen GPC analisiak

Gel permeazio kromatografia egin da DMF disolbatzailea erabiliz eta horrela polimeroen pisu molekularrak eta polisakabanatze balioak ezagutu dira.

11. taula. Polimeroen GPC analisisien emaitzak.

POLIMEROAK	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Đ
XAAR-4-ren homopolimeroa	137500	473200	3,4
XAAR-5-en homopolimeroa	-	-	-
80 MDO-20 XAAR-4 kopolimeroa	4300	14700	3,4
60 MDO-40 XAAR-4 kopolimeroa	76800	142200	1,9
40 MDO-60 XAAR-4 kopolimeroa	84400	161400	1,9
80 MDO-20 XAAR-5 kopolimeroa	3400	9200	2,7
60 MDO-40 XAAR-5 kopolimeroa	-	-	-
40 MDO-60 XAAR-5 kopolimeroa	-	-	-
80 MDO-20 binilimidazol kopolimeroa	2300	3400	1,5
60 MDO-40 binilimidazol kopolimeroa	2700	3700	1,4
40 MDO-60 binilimidazol kopolimeroa	2900	3800	1,3

Taula aztertuz ikus daiteke XAAR-4 homopolimeroen pisu molekularra altuagoa dela kopolimeroena baino. Horrek adierazi dezake kopolimeroetan MDO komonomeroaren erreaktibotasuna baxuagoa dela likido ionikoarena baino.

Zenbait polimeroen datuak falta dira taulan, horren arrazoia DMF-tan duten disolbagarritasun baxua da.

5. ONDORIOAK

Datu eta emaitza guzti horiek lortu eta aztertu ondoren, jarraian lan honi buruzko ondorioak laburbilduko dira. Lehenik eta behin, likido ionikoak lortzeko garaian, ia erreakzio guztiak eman dira. CEVEa eta binilimidazola beste konposatuekin nahasterakoan erreakzioa eman dela baieztatu da ¹H-NMR bidez, arazo bakarra piridinaren kasuan gertatuz. CEVEa eta piridinak ez dute elkar erreakzionatu eta horren arrazoia piridina beraren egitura eta erreaktibitatea dela esan daiteke. Beste monomeroen sintesiak aztertzen badira ordea, guztiak erreakzionatu eta produktuak lortu direla ondoriozta daiteke. Beraz, esan daiteke kuaternizazio erreakzioak positiboki gauzatu direla.

Monomero kuaternario guztiak hartu eta homopolimerizazioak egitea izan da hurrengo erronka. Goiko datuetan ikusi eta aztertu den bezala ordea, homopolimerizatu diren monomeroak gutxi izan dira. Hasteko, CEVE-rekin egindako monomeroak ez dute elkar erreakzionatu eta hori dela eta, ez dira homopolimeroak lortu. Erreakzionatu ezaren arrazoia lotura bikoitzaren erreaktibitatean dago. Molekula horien egitura aztertzen bada, ikus daiteke lotura bikoitzetik gertu eter taldea dagoela eta ondorioz, oxigeno horren presentziarengatik lotura bikoitz horren erreaktibitatea jaisten dela eta ez da gai beste lotura bikoitzei erasotu eta kate-polimeriko bat osatzeko. Binilimidazolak aztertzen badira, horiekin egindako monomero kuaternarioak polimerizatzea lortu da. Elkar erreakzionatzeko gai dira eta horrela homopolimero kuaternarioak lortu dira, hau da, homopoli(likido ionikoak).

Homopolimeroak lortu ondoren, monomero horiekin eta kasu honetan MDOrekin kopolimerizazioak egin dira. Portzentaje ezberdineko kopolimeroak sintetizatu dira eta horrela ikusi da nola erreakzionatzen duten elkarrekin. Bi binilimidazol monomero kuaternarioak elkarrekin alderatzen badira, esan daiteke XAAR-5 komonomeroak hobeto erreakzionatzen duela MDO-rekin XAAR-4ek baino. Hori batez ere, 60-40 eta 40-60 portzentajetan nabari da, zeren elikadurazko kantitateak eta erreakzionatu dutenak ez dira berdinak XAAR-4ean, XAAR-5ean aldiz oso antzekoak dira. Esan behar da oso zaila dena NMR horietatik integral garbiak ateratzea oso espektro konplexuak lortzen baitira. Bestetik, kopolimeroetan

ondoriozta daitekeena da, geroz eta MDO gutxiago izan elikadurako portzentaiari, orduan eta joera handiagoa duela MDO-k ester moduan irekitzeko, azetal bezala erreakzionatzeko baino.

Kopolimeroen egonkortasuna TGA bidez aztertuta, bertan atera daiteken ondorio nagusia, molekula kuaternizatuek, bai homopolimeroek baita kopolimeroek ere tenperatura baxuagoetan jasaten dutela deskonposizioa da, molekula ez-kuaternizatuekin alderatuz gero. Hori oso garbi adierazten da, homo-binilimidazol eta MDO-binilimidazol kopolimeroen tenperaturak alderatuta beste polimeroekin.

GPC-ak aztertzen badira, homopolimeroen kasuan pisu molekular altuagoa lortzen da kopolimeroetan baino eta horrek adierazten du XAAR-4a molekula berarekin erreaktiboagoa dela eta erreakzionatzeko joera handiagoa duela MDO molekularekin baino.

Lan guzti honen ondorio bezala, hasieratik jarritako helburuak postiboki lortu direla da, bai likido ionikoak sintetizatu eta baita horiekin poli(likido ionikoak) lortzeko ere. Etorkizunera begira ere oraindik zer landu eta ikertu daiteken gaia eta arloa da, informazio asko lortu daitekena eta oso baliagarria izan daitekeena.

Gainera, Kimikako gradua bukatzeko laborategiko lana gertutik ezagutzeko aukera izan da, polimeroen sintesian eta karakterizazioan trebatuz eta ikerketa lana gertutik ikusiz.

6. CONCLUSIONS

After all these facts and results have been obtained and examined, the conclusions on this work will be summarized. In the first place, almost all reactions have been carried out successfully in order to get ionic liquids. Mixing CEVE and vinylimidazole with other compounds ionic liquids were obtained, confirming their presence by $^1\text{H-NMR}$, with the only problem occurring with pyridine. CEVE and pyridine do not react with each other, the reason for this may be that the structure and reactivity of pyridine itself. But if the synthesis of other monomers is considered, it may be concluded that they have all reacted and the products have been obtained. Therefore, it could be confirmed that the quaternization reactions have been carried out successfully.

The next challenge was to perform the homopolymerization of the quaternary molecules. But as it has been seen and examined in the data above, there have been few monomers that have been homopolymerized. First of all, the monomers with CEVE did not react to each other and because of that, they did not give homopolymers. The reason for the lack of reaction is in the double bond. If the structure of these molecules is studied, it can be seen that the ether group is close to the double bond, and consequently, because of the presence of this oxygen, the reactivity of this double bond decreases, and is unable to attack the other double bonds and form a polymeric chain. When the vinylimidazole molecules are examined, it could be seen that they are able to react to each other, and thus quaternary homopolymers have been obtained, homopoly(ionic liquids).

After homopolymers have been obtained, copolymers have been made polymerizing the ionic liquids with MDO. Copolymers of different percentages have been synthesized and have been studied how do they react with each other. If the two quaternary vinylimidazole molecules are compared to each other, it can be said that the comonomer XAAR-5 reacts better with MDO than XAAR-4. This is especially evident in the 60-40 and 40-60 compositions, because feed quantities and final polymer compositions are not the same when XAAR-4 is used, but are very similar in the case of XAAR-5. It must be said that it is very difficult to extract pure integrals from these $^1\text{H-NMR}$ spectra due to their complexity. On the other hand, it

may be inferred that in copolymers, with fewer MDO in the feeding percentage, MDO tends to open to give ester groups rather than to give acetals.

When analyzing the stability of the polymer through TGA analysis, it has been observed that quaternized molecules, both homopolymers and copolymers, undergo decomposition at lower temperatures when compared to non-quaternized molecules. This is very clearly expressed when comparing homo-vinylimidazole and MDO-binilimidazol copolymers with the other polymers.

If GPCs are studied, it has been concluded that in homopolymers a higher molecular weight is obtained, which suggests that XAAR-4 is more reactive to react with itself than to react with MDO.

As a main conclusion of this work, it has to be mentioned that the objectives have been fulfilled successfully, firstly synthesising ionic liquids and afterwards, obtaining the poly(ionic liquids). This work can still be improved and researched in the future as it is an interesting and useful result as could be obtained.

In addition, to complete the degree of chemistry, laboratory work has been done, training in polymer synthesis and characterization and closely experiencing research work.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*; CRC Press, **2011**.
- (2) Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; John Wiley & Sons, Ltd, **2013**.
- (3) Asua, J. *Polymer Reaction Engineering*; John Wiley & Sons, **2008**.
- (4) Fernández, J.; Etxeberria, A.; Sarasua, J.-R. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 104-116.
- (5) Stille, J. K. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58(11), 862.
- (6) McGrath, J. E. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58(11), 18.
- (7) Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, 43 (20), 4675–4683.
- (8) Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (10), 6633–6635.
- (9) Ghandi, K. A. *Green Sustain. Chem.* **2013**, 04, 44-53.
- (10) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38(7), 1009–1036.
- (11) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (4), 1124–1159.
- (12) Amajjahe, S.; Ritter, H. *Macromolecules.* **2008**, 41 (9), 3250–3253.
- (13) Kohno, Y.; Ohno, H.; Kohno, Y.; Ohno, H. *Aust. J. Chem.* **2011**, 65 (1), 91–94.
- (14) Seno, K.-I.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, 46 (17), 5724–5733.
- (15) Yoshimitsu, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules.* **2012**, 45, 9427–9434.
- (16) Rojas, M. F.; Aquino, A.; Dalla, F.; Einloft, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 392, 83–88.
- (17) Kebaili, H.; Pérez de los Ríos, A.; Salar-García, M. J.; Ortiz-Martínez, V. M.; Kameche, M.; Hernández-Fernández, J.; Hernández-Fernández, F. J. *Front. Mater.* **2020**, 7, 387.
- (18) Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. *Biotechnol. Adv.* **2008**, 26 (3), 246–265.
- (19) Scaffaro, R.; Maio, A.; Sutera, F.; Gulino, E. F.; Morreale, M. *Polymers.* **2019**, 11 (4), 651.
- (20) Delplace, V.; Nicolas, J. *Nature Chemistry* **2015**, 7, 771–784.
- (21) Duncan, R.; Vicent, M. J. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, 65, 60–70.
- (22) Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21 (3), 117–132.

- (23) Tran, J.; Pesenti, T.; Cressonnier, J.; Lefay, C.; Gimes, D.; Guillaneuf, Y.; Nicolas, J. *Biomacromolecules*. **2019**, *20* (1), 305–317.
- (24) Mecerreyes, D. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (12), 1629–1648.
- (25) Agarwal, S. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (7), 953–964.
- (26) Tardy, A.; Honoré, J.-C.; Tran, J.; Siri, D.; Delplace, V.; Bataille, I.; Letourneur, D.; Perrier, J.; Nicoletti, C.; Maresca, M.; Lefay, C.; Gimes, D.; Nicolas, J.; Guillaneuf, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (52), 16515–16520.