



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Isozianato gabeko poliuretanoen sintesia karbono dioxidoa erabiliz

Egilea: Nahikari Martin Larrañaga

Zuzendaria(k): Lourdes Irusta Maritxalar eta Oihane Sanz Iturralde

Donostia, 2024ko uztaila

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

AURKIBIDEA:

LABURPENA	5
ABSTRACT	6
GARAPEN IRAUNKORRERAKO HELBURUAK (GIH)	7
1. SARRERA	8
1.1. POLIMEROEN GARRANTZIA	8
1.2. KONPOSATU KARBONATATUAK LORTZEKO KATALISI HOMOGENEOA	10
1.2.1. Erreakzio mekanismoa	11
1.3. POLIADIZIO BIDEZKO ISOZIANATO GABEKO POLIURETANOAK	12
1.4. EPOXI/POLIHIDROXIURETANO POLIMERO HIBRIDOAK eta CSBO/CTMPTE KOPOLIMERO KARBONATATUAK	12
2. HELBURUAK	13
3. ATAL ESPERIMENTALA	14
3.1 ERREAKTIBO ETA OSAGAIK	14
3.2. ERREAKTOREAREN DESKRIBAPENA.....	15
3.3. MONOMERO KARBONATATUEN LORPEN PROZESUA	16
3.3.1. Karbonatatutako soja-olioaren (CSBO) sintesia eta purifikazioa.....	16
3.3.2. Karbonatatutako trimetilolpropano triglizidil eterraren (CTMPTE) sintesia eta purifikazioa	17
3.4. ERREAKTIBITATE FROGAK (EF)	17
3.5. ISOZIANATO GABEKO POLIURETANOEN POLIMERIZAZIO PROZESUA	18
3.6. TMPTE/DAB eta CTMPTE/DAB POLIMEROEN SINTESIA	18
3.7. EPOXI/POLIHIDROXIURETANO POLIMERO HIBRIDOEN ETA CSBO/CTMPTE KOPOLIMERO KARBONATATUEN SINTESIA	19
3.8. KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK	19
3.8.1. Erresonantzia magnetiko nuklear bidezko espektrofotometria (EMN)	19
3.8.2. Infragorri bidezko espektroskopia (FTIR, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)	20
3.8.3. Analisi termograbitmetrikoa (TGA, <i>Termogravimetric Analysis</i>).....	21
3.8.4. Ekorketako Kalorimetria Diferentziala (DSC, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	21
3.8.5. Soxhlet erauzketa.....	22
3.8.6. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (SEM, <i>Scanning electron microscope</i>).....	22
3.8.7. Trakzio-saiakuntza	23
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDAK	24
4.1. CSBO MONOMEROAREN SINTESIA ETA ERREAKZIOAREN OPTIMIZAZIOA.....	24

4.2. CTMPTE MONOMEROAREN SINTESIA	27
4.3. ERREAKTIBITATE FROGAK ETA ZINETIKAK	28
4.4. CSBO MONOMEROTIK LORTUTAKO NIPUak.....	30
4.5. TMPTE/DAB EPOXI ERRETXINA ETA CTMPTE/DAB NIPUa.....	37
4.6. POLIMERO HIBRIDOAK ETA KOPOLIMEROAK	40
4.7. TRAKZIO-SAIKUNTZAK.....	44
5. ONDORIOAK	47
5. CONCLUSIONS.....	47
BIBLIOGRAFIA	48
ERANSKINA I. Erreaktibitate frogen laburpena	51
ERANSKINA II. Erreaktiboen IG eta EMN espektroak	52
ERANSKINA III. CSBO lortzeko erreakzioen IG eta EMN espektroak.....	56
ERANSKINA IV. Erreaktibitate frogen zinetikak	58
ERANSKINA V. TMPTE/DAB epoxi erretxina eta CTMPTE/DAB NIPUen infragorri espektroak.....	59

LABURPENA

Giza jardueraren eraginez atmosferan aurkitzen den karbono dioxido kontzentrazioaren igoera nabariak aldaketa klimatikoa bizkortzea eragiten du. Honi aurre egiteko, CO₂ kantitatea murrizteko prozesuen garapena oso garrantzitsua da. Ekimen garrantzitsuenetako bat, isozianato gabeko poliuretanoen (NIPU, *non-isocyanate polyurethanes*) sintesia da, non gas hau errektibo gisa erabiltzen den. Ohiko poliuretanoen sintesia burutzeko, isozianato monomero toxikoak erabiltzen dira. Hori dela eta, karbono dioxidoa erabiliz, polimero berde eta jasangarriagoen sintesia egin daiteke. NIPUen sintesia aurrera eramateko epoxidatutako konposatu bio-oinarrituetatik abiatzen da orokorrean. Konposatu horiek, karbono dioxidoarekin erreakzionaraziz NIPUen sintesian ezinbestekoa den monomero karbonatua lortzen da.

Honenbestez, lan honetan soja-olio epoxidatuaren (ESBO, *epoxidated soybean oil*) karbono dioxido fixazio bidezko erreakzioa aztertu da, katalisi homogeen bidez, soja-olio karbonatua (CSBO, *carbonated soybean oil*) sintetizatzeko, zeina NIPUen sintesirako monomero nagusia izango den. Erreakzio baldintzak aldatzen joan dira, baldintza optimoena aurkitu arte. Optimizazio horrek energia eta baliabide gastua ahalik eta baxuena izatea du helburu. Olio karbonatua diamina desberdinekin erreakzionarazi da NIPUak sintetizatuz, eta diaminen eragina aztertuz.

Ostean, NIPUetan lortu diren propietate mekaniko ahulak hobetzeko, trimetilolpropano triglizidil eterra (TMPTE) eta karbonatutako trimetilolpropano triglizidil eterra (CTMPTE) erabili dira. Monomero horiekin eta 1,4-diaminabutanorekin, CSBO/CTMPTE kopolimero karbonatatu eta CSBO/TMPTE epoxi/polihidroxiuretano polimero hibridoak sintetizatu dira, horien homopolimeroez gain. TMPTE eta CTMPTE monomeroen proportzio desberdinak propietate mekanikoetan duten eragina aztertu ondoren, argi ikusi da propietateen hobekuntza eman dela.

ABSTRACT

The notable increase in the concentration of carbon dioxide in the atmosphere due to human activity causes climate change to accelerate. To face this, the development of CO₂ reduction processes is very important. One of the most important initiatives is the synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPU), where this gas is used as reagent. The usual polyurethane synthesis is done using toxic isocyanate monomer. So, using carbon dioxide, more green and sustainable polymers can be synthesized. NIPU synthesis is generally based on epoxidated bio-based compounds. The carbonated monomer, which is crucial for the synthesis of NIPUs, is obtained by the reaction of those compounds with the CO₂.

In the present work, the carbon dioxide fixation reaction of epoxidated soybean oil (ESBO) has been studied, through homogeneous catalysis, to synthesize carbonated soybean oil (CSBO), which will be the main monomer for the NIPUs. The reaction conditions have been changed, for establishing the most optimum reaction conditions. This optimization aims to keep reduce both energy and resources. The reaction between carbonated oil and different diamines for synthesizing NIPUs has been performed analyzing the effect of each diamine.

Subsequently, to improve the poor mechanical properties achieved in NIPUs, trimethylolpropane triglycidyl ether (TMPTE) and carbonated trimethylolpropane triglycidyl ether (CTMPTE) have been used. With these monomers and 1,4-diaminobutane, CSBO/CTMPTE carbonated copolymers and CSBO/TMPTE epoxy/polyhydroxyurethane hybrid polymers have been synthesized, in addition to their homopolymers. After examining the influence of different proportions of TMPTE and CTMPTE monomers on mechanical properties, it has been observed that there has been an improvement in properties.

GARAPEN IRAUNKORRERAKO HELBURUAK (GIH)

Proiektu honek 2030 EHUAgendan dauden GIH-etan duen ekarpena azpimarratu behar da (1. Irudia). Poliuretanoak sintetizatzeko erabiltzen diren isoizianato monomeroak, gizakiongan eta ingurunearengan duten eragin toxikoarengatik, horien erabilera eza, osasuna eta ongizatean (3) zentratzen da. Beste errektibo batzuk erabiliz, osasun arazoak txikitu daitezke eta sintesi berdeago bat bermatu. Bestalde, isoizianatoak sintetizatzeko fosgenoa (COCl_2) erabiltzen da, oso toxikoa dena. Honen harira, poliuretanoen erabilera murriztea edo guztiz ezabatzeak uretako bizitzan (14) eta lehorreko bizitzan (15) eragina du. Izan ere, poliuretanoak polimero sintetikoak izanik, bizitza denbora oso luzea dute, hau da, ehunka edo milaka urte igaro daitezke degradatu arte. Honek, uretako bizitzan mikroplastikoen sorrera dakar, eta hauek, airez beste ekosistemetara hedatu eta kaltetu dezakete. CO_2 erregai gisa erabiltzeak energia eskuragarria eta ez-kutsagarria (7) eta klima babesteko ekintzan (13) bermatzen da. Izan ere, CO_2 negutegi-efektuaren eragile nagusia da, hortaz, errektibo gisa erabiltzean, alde batetik atmosferan aurkitzen den CO_2 kopurua murrizten da, eta bestetik, karbono aztarna txikitzen da. Honi lotuta, hainbat poliuretanoen sintesia aurrera eramateko, disolbatzaile organikoak erabiltzen dira, eta hauek, konposatu organiko hegazkorak (KOH) isurtzen dituzte atmosferara, ingurugiroari kaltea eraginez. Hortaz, disolbatzaile horiek ez erabiltzeak ere klima babesteko ekintzarekin (13) erlazio zuzena izango luke. Amaitzeko, isoizianato gabeko poliuretanoen sintesirako modu berriak eta lortzen diren polimeroak edukiko duten propietate eta ezaugarriak industria, berrikuntza eta azpiegituran (9) zentratzen dira. Lortzen diren polimeroak berdeagoak eta jasagarriak izatea da helburu, etorkizun hobeko bat sustatzeko asmoz.



1. Irudia. 2030 EHUAgendako GIH guztiak¹

1. SARRERA

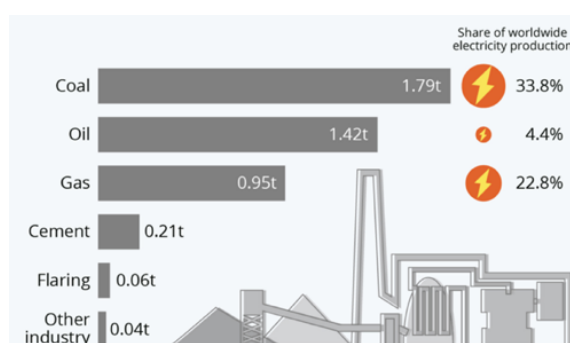
1.1. POLIMEROEN GARRANTZIA

Polimero naturalak gizakiok hainbat mendez erabili izan ditugun materialak dira, artilea eta zeta, esaterako. Hala eta guztiz ere, XX. mendearen hasiera arte ez zen polimero sintetikoaren sintesia aurrera eraman². Aurkikuntza horrek, gizakion eguneroko bizitza erraztu zuen. Gaur egungo gizartean, polimeroak ezinbesteko garrantzia duten materialak dira, eduki ditzaketen erabilera eta aplikazio zabalei esker; hala nola, eraikuntzan, medikuntzan eta teknologian. Hori dela eta, azken hamarkadetan material horien produkzioaren gorakada eman da³.

Jakina da, egungo hainbat konposatu kimiko sintetizatzeko erabiltzen diren errektiboak toxikoak eta kaltegarriak direla gizakion osasunerako; poliuretanoen sintesian erabiltzen diren isozianato monomeroak, adibidez. Poliuretanoak material polimerikoen talde esanguratsuenetako bat dira, dituen propietate fisiko, kimiko eta mekanikoengatik. Dena den, errektibo gisa erabiltzen diren isozianatoen toxizitate eta arriskuarengatik, horien erabilpena asko murriztu da, gizarteari bide alternatibo berriak bilatzea derrigortuz⁴. Monomero horien erabilera ekiditeko, isozianato gabeko poliuretanoen (NIPU, *non-isocyanate polyurethanes*) inguruko ikerketak hartu du indarra. NIPU konposatuak lortzeko modu bat amina polifuntzionalak eta konposatu karbonatatu ziklikoak erabiltzen dira; honela, polihidroxiuretanoak sortzen dira, uretano taldea sortzeaz gain alkohol taldea ere sortzen delako. Konposatu karbonatatuaren lorpenerako, epoxi talde eta karbono dioxidoaren (CO₂) arteko erreakzioak hartu du arreta gehien, tartekari ez toxikoak dira-eta⁵. Hori aurrera eramateko, industriek isurtzen duten edo atmosferan aurkitzen den CO₂ bildu eta biltegiratu behar da, ondoren konposatu bio-oinarrituekin (landare-olio epoxidatua, adibidez) erreakzionarazteko^{6,7}. Izan ere, CO₂ industriaren zaborra kontsideratu daiteke, baina ikerkuntzaren munduan errektibo gisa garrantzi handia hartzen ari den konposatu bat da, baliabide agortezina, merkea eta ez-toxikoa izanik⁸.

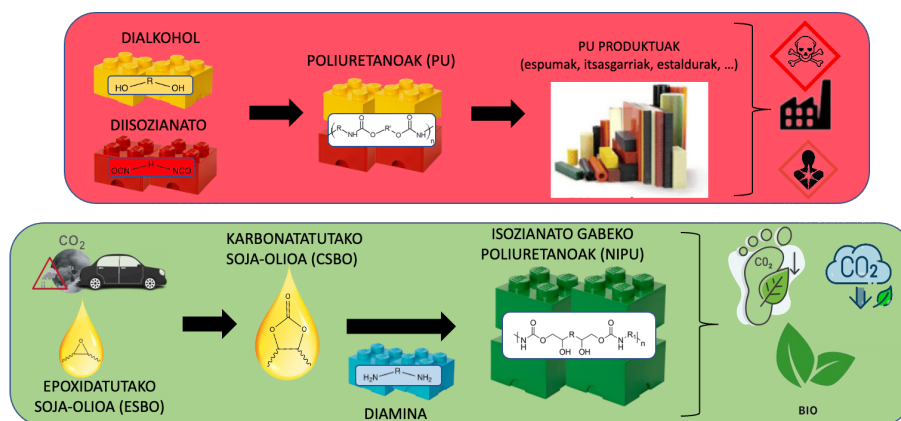
Polimeroen gehiegizko produkzio eta erabilerak ingurunean kalte asko ekarri dituzte, alde batetik hondakin plastikoen kopuruaren igoera⁹, eta bestetik, erregai fosilen menpekotasuna areagotzea. Menpekotasun honen arrazoia, erregai fosilak lortzeko erraztasunarekin eta prezio erlatiboki baxuarekin erlazionatuta dago, zeina denborarekin handitzen joango den. Izan ere, erregai fosilen kontsumoa % 51 inguru handitu zen 1995-2015 aldian, eta 2015etik 2035era bitartean % 18 inguru handituko dela

aurreikusten da¹⁰. Bestalde, esan behar da, energia-dentsitate handia dutela; hau da, energia asko askatzen dutela erretzen direnean¹¹. Dena den, erregai fosilen gehiegizko errekuntza horrek (2. Irudia), CO₂ren emisioaren gorakada dakar, aldaketa klimatikoa areagotuz^{12,13}. Izan ere, CO₂k eguzkitik datorren erradiazioaren zati bat xurgatzen du, lurraren temperatura igoz. Negutegi-efektuko gas hori, orokorrean iturri antropogenikoetatik dator; hau da, gizakiok isurtzen dugu, industria eta garraio bidez batez ere. Dena den, CO₂ ez da negutegi-efektuko gas bakarra, metanoa (CH₄), nitrogeno oxidoa (N₂O) eta konposatu fluoratuek ere eragina dute. Horrek guztiak, lurreko ingurumen eta ekosistema guztietan eragin zuzena du¹⁴.



2. Irudia. Erregai desberdinek per kapitako emititzen duten CO₂ kopurua eta erregai horien errekuntzarekin lortzen den mundu mailako energia elektrikoa (2020ko datuak)¹⁵

Hainbat zientzialarik diote CO₂ erregai fosilen ordezkoa izan daitekeela, kimika berdea sustatuz. Kimika berdea 70. hamarkadan sortu eta pixkanaka garatzen joan den kontzeptu bat da. Bertan, irtenbide ugari proposatzen dira jasangarriagoak diren polimeroak lortzeko¹⁶. Ekimen garrantzitsuenetako bat, isoianato gabeko poliuretanoen sintesia izan da¹³. Hortaz, esandako guztiarekin argi ikusten da ingurumenaren eta gizartearen ongizatea hobetzeko proiektuek geroz eta indar handiagoa ari direla hartzen, adibidez, lehen aipaturiko isoianato gabeko poliuretanoen sintesia CO₂ erreaktibo gisa erabiliz. Modu horretan, atmosferako CO₂ren portzentaia asko murriztuko litzateke, eta era berean, jasangarriagoak eta karbono aztarna txikiagoa duten produktuen lorpena ahalbidetuko litzateke (3. Irudia)⁶. Horrek guztiak, ingurumenean eta gizakiongan eragin zuzena edukiko luke.



3. Irudia. Goian poliuretanoak egiteko modu ohikoena eta behean soja-olio karbonatutua (CSBO, carbonated soybean oil)ren sintesia epoxidatutako soja-olioaren (ESBO, epoxidated soybean oil) CO₂ fixazio bidez (Modifikatua¹⁷)

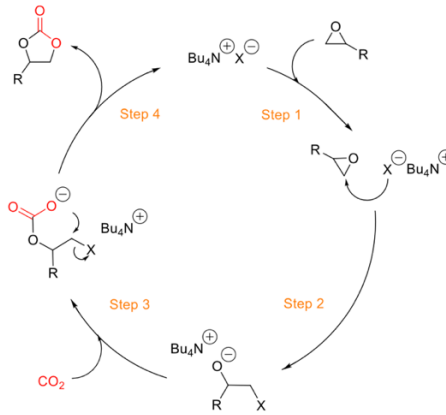
Jakina da literaturan polihidroxiuretanoek propietate ahulak dituztela. Desabantaila hau gainditzeko epoxi/polihidroxiuretano polimero hibridoak sintetizatu daitezke, epoxi eta karbonato ziklikoa aminekin erreakzionaraziz. Propietateak hobetzeko beste bide bat karbonato zikliko desberdinen konbinaketa da. Kimika desberdin horien fusioak propietate berrien edo hobetuen ikerkuntzan aukera berriak eskaintzen ditu^{8,18}.

1.2. KONPOSATU KARBONATATUAK LORTZEKO KATALISI HOMOGENEOA

Ingurumenarekiko kezka dela eta, baliabide berriztagarrien erabilpenak garrantzi handia hartu du azken urteetan. Horien artean, alde aurretik aipatu bezala, konposatu karbonatuen lorpenaren inguruko ikerkuntzak eduki duen etengabeko gorakada azpimarratu behar da, ondoren NIPU polimeroak egiteko oso baliagarriak direlako¹⁹. Konposatu hauek lortzeko, epoxido eta CO₂ren arteko erreakzioa ematen da, katalizatzaile gisa jokatzen duen likido ionikoa baten laguntzaz. Katalizatzaileak orokorrean haluro organikoak izan ohi dira (TBAB, tetrabutyl amonio bromuro edo TBAC, tetrabutyl amonio kloruro), zeinak toxikotasun urria eta oso eskuragarri dauden konposatuak diren, eta honek eragiten du erreakzio hauetan oso erabiliak izatea²⁰. Dena den, hainbat ikerkuntzatan beste konposatu batzuk erabili dira, hala nola, organometalikoak eta metal oxidoak²¹. Katalisi homogeneoan, errektiboa eta katalizatzailea egoera fisiko berdinean egon behar dira, kasu honetan, likidoan²². Prozesu hau autoklave baten bidez egiten da, eta hauek presiopean lan egiten dute. Hala eta guztiz ere, esan beharra dago katalisi heterogeneoaren inguruko ikerkuntzak indarra hartzen ari direla, katalizatzailea banatzeko erraztasuna eta kostu baxuagoak baititu²³.

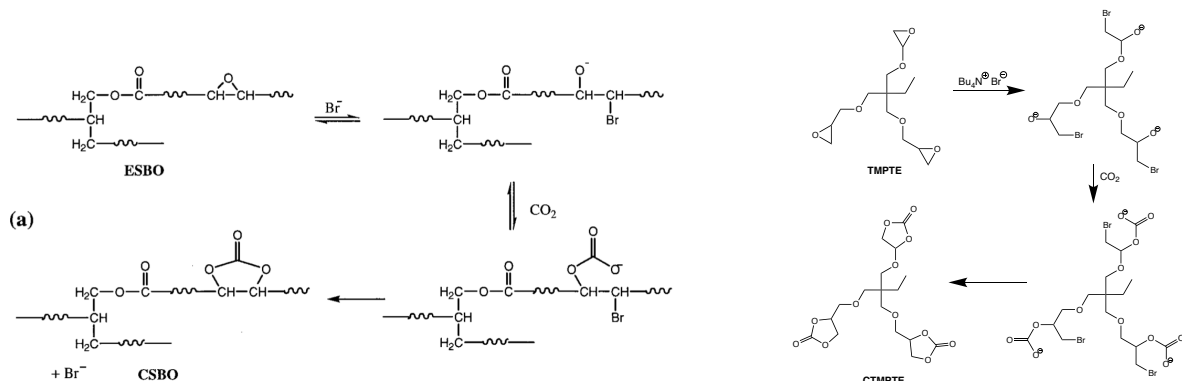
1.2.1. Erreakzio mekanismoa

Baldintza egokietan, katalizatzailearen zati anionikoak epoxi taldea erasotuko du, eraztun horren irekiera emanez, non alkoxido tartekari bat sortzen den. Ondoren, alkoxidoak CO₂ erasotuko du, alkil karbonatoa sortuz. Amaitzeko, sortu berri den alkil karbonatoan, ziklo itxiera intramolekularra emango da, 5 unitateko zikloa edo konposatu karbonatua sortuz (4. Irudia)^{20,24}.



4. Irudia. CO₂aren fixazioaren erreakzioaren eskema²⁴

Proiektu honen erreakzioetan zentratuz, karbonatatutako soja-olioaren (CSBO, carbonated soybean oil) sintesia egin da epoxidatutako soja-oliotik (ESBO, epoxidated soybean oil) abiatuz eta karbonatatutako trimetilolpropano triglizidil eterren (CTMPTE) sintesia aurrera eramanez da trimetilolpropano triglizidil eterretik (TMPTE) abiatuz. Erreakzioen eskemak hurrengoak izango lirateke (5. Irudia).

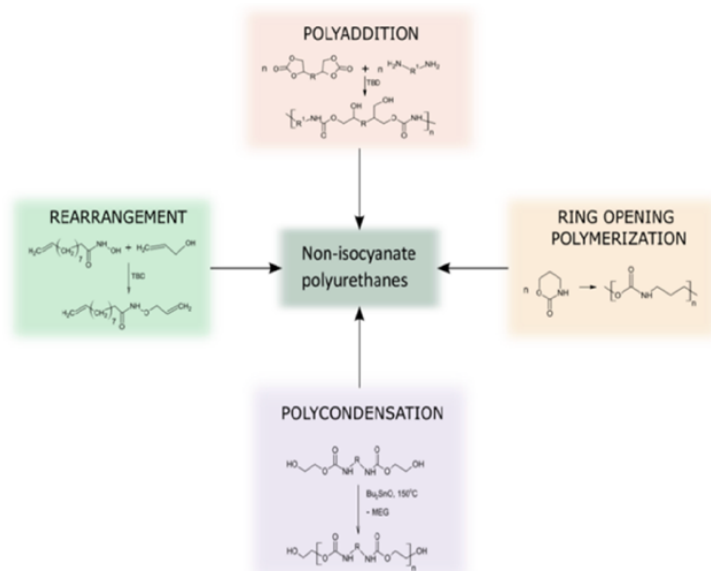


5. Irudia. Ezkerrean CSBO²⁵ eta eskubian CTMPTEren sintesia. Biak CO₂ fixazio bidez eta TBAB katalizatzailearekin

Aipatu beharra dago, literaturan hainbat lan daudela olio karbonatatuaren sintesiaren inguruan, baina inork ez ditu parametro optimoenak ziurtatu, hau da, temperatura, katalizatzaile kantitatea eta presioa ahalik eta baxuenak izatea.

1.3. POLIADIZIO BIDEZKO ISOZIANATO GABEKO POLIURETANOAK

Isozianato gabeko poliuretanoak hainbat modutan sintetizatu daitezke, hala nola, poliadizio, eraztun irekiera, polikondentsazio eta berrantolaketa bidez (6. Irudia). Dena den, azpimarragarriena poliadizio bidezko sintesia da.



6. Irudia. Isozianato gabeko poliuretanoen sintes bide desberdinak⁴

Poliadizio erreakzio mota honetan, karbonato eta aminaren arteko erreakzioa ematen da, aminolisi erreakzioa deritzona. Modu honetan isozianato gabeko poliuretanoak sortzen dira, zehazki polihidroxiuretanoak.

Erreakzio mekanismoari dagokionez, aminaren nitrogenoak karbonatoaren karboniloari erasotuko dio, 5 karbonoko zikloaren irekiera derrigortuz. Ostean, protoi transposizio baten bidez, alkohol eta uretano taldeak sortuko dira. Aipatzekoa da, karbonato talde horien erreaktibitate baxua, hortaz, tenperatura altuak edo/eta katalizatzaileak erabiltzen dira, amaieran konposatu sareatua lortu ahal izateko. Bestalde, erabiltzen den aminaren arabera, NIPUaren propietateak aldatzen dira.

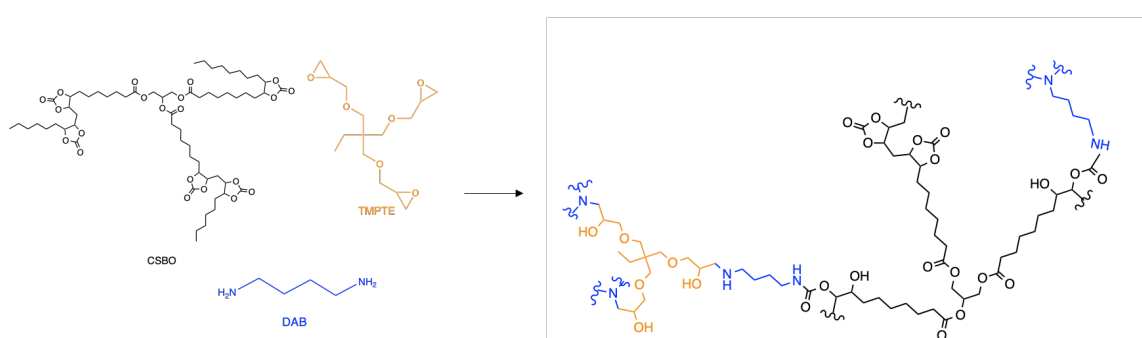
1.4. EPOXI/POLIHIDROXIURETANO POLIMERO HIBRIDOAK eta CSBO/CTMPTE KOPOLIMERO KARBONATATUAK

NIPUen propietate mekanikoak hobetzeko polimero hibrido eta kopolimeroen sintesia aurrera eraman daiteke, bibliografian ikusi daitezkeen nahaste nabarmenenak izanik (7. Irudia eta 8. Irudia)¹⁸.

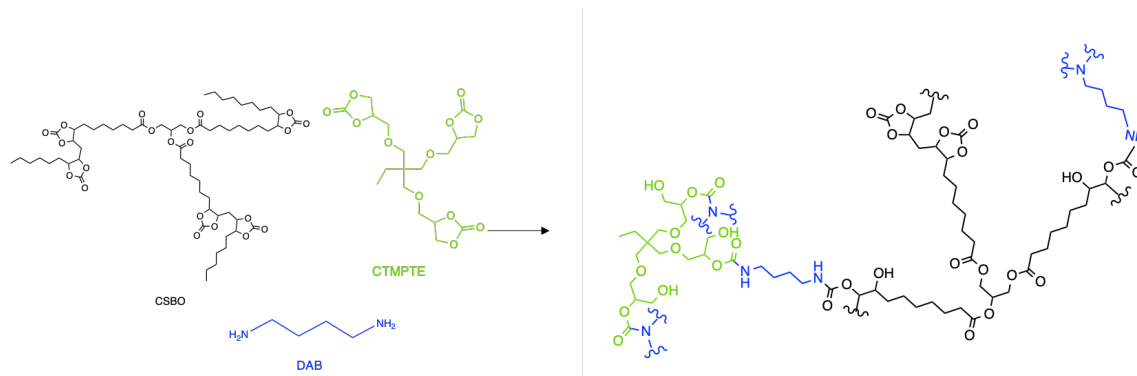
Polimero berri horiek, izaera desberdineko materialen konbinazioz sortzen dira, beraz, hasierako materialen propietate konbinatuak eduki ditzakete. Orokorrean, lortzen diren propietateak hasierako materialen propietateen batuketa baino handiagoak izan ohi

dira. Horrez gain, askotan material indibidualetan ematen ez den funtzionalitatea aurkezten dute²⁶. Bestalde, unitate-errepikakor bat baino gehiago edukitzeak askatasun gradu gehigarri bat eskaintzen diete.

Polimero hibridoaren erreakzio mekanismoari dagokionez, epoxi eta aminak elkar erreakzionatuko dute, epoxi erretxina lortuz; baina, paraleloki karbonatoak ere aminarekin erreakzionatuko du, polihidroxiuretanoa lortuz. Kopolimerori dagokionez, bi monomero karbonatatuak diaminarekin erreakzionatuko dute, uretano lotura osatuz bi kasuetan.



7. Irudia. Proposatzen den epoxi/polihidroxiuretano polimero hibridoaren egitura (Modifikatua¹⁸)



8. Irudia. Proposatzen den kopolimero karbonatatuaren egitura

2. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusia, isozianato gabeko poliuretanoen sintesia aurrera eramatea izango da monomero karbonatatuetatik abiatuz. Monomero karbonatatuaren lorpenerako, presio altuko erreaktorea eta katalisi homogeneoa erabiliko dira. CSBOren sintesian erreakzio baldintzak (tenperatura, presioa eta katalizatzaile kantitatea) aldatuko dira prozesu optimoena aurkitzeko. Honez gain, NIPUen sintesian erabilitako amina desberdinen eta monomero karbonatatuaren purifikazioak duten eragina aztertuko da.

Bestalde, CSBO, TMPTE eta CTMPTE monomeroak polimero hibridoen eta kopolimeroen sintesia gauzatzeko erabili dira, zeinak alde zuzenetik sintetizatutako NIPUen propietate mekanikak hobetzeko helburua duten. Monomero horiek proportzio desberdinetan nahastu dira eta horien eragina aztertuko da.

Ez hori bakarrik, lortutako produktuen ezaugarri eta propietateak aztertuko dira, horien etorkizuneko aplikazioari begira.

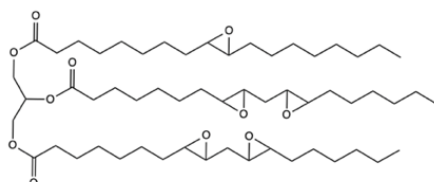
3. ATAL ESPERIMENTALA

3.1 ERREAKTIBO ETA OSAGAIAK

Gauzatzeko erreakzio guztiak kontuan hartuz, hauek izan dira erabili diren erreaktibo eta osagaiak:

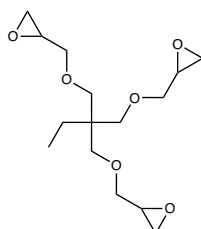
- **CSBO eta CTMPTEren sintesia**

- **Karbono dioxidoa (CO₂).** Lehenengo mailako purifikazioa duena. Air Liquide-tik erosita.
- **Nitrogenoa (N₂).** Purutasuna <% 99,99. Air Liquide-tik erosita.
- **Epoxidatutako soja-olioa (ESBO).** (9. Irudia) >% 6,4 oxirano indizea, 4,125 mmol epoxi/g-ko aberastasuna duela adierazi. CSBO monomeroa sintetizatzekeo abiapuntua. Quimidrogatik erosita eta inongo purifikazio gabe erabilia.



9. Irudia. ESBOren egitura

- **Trimetilolpropano triglizidil eter (TMPTE).** (10. Irudia) CTMPTE monomero sintetizatzekeo abiapuntua. Biosynth-etik erosita eta inongo purifikazio gabe erabili da.



10. Irudia. TMPTEren egitura

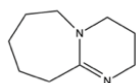
- **Katalizatzailea.** (11. Irudia) Tetrabutil amonio bromuro (TBAB, Sigma Aldrich)



11. Irudia .TBABren egitura

- **Erreaktibotasun frogak gauzatzeko konposatuak**

- **Monomero monofuntzionalak.** Oktadezilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, % 95, Fluka Chematica), 1-butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, % 99,5, Panreac Quimica), 1-dodekanotiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, >% 98, Sigma Aldrich), 1-butanetiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), >% 99, Sigma Aldrich)
- **Katalizatzaileak.** (12. Irudia) 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, >% 99, Sigma Aldrich).

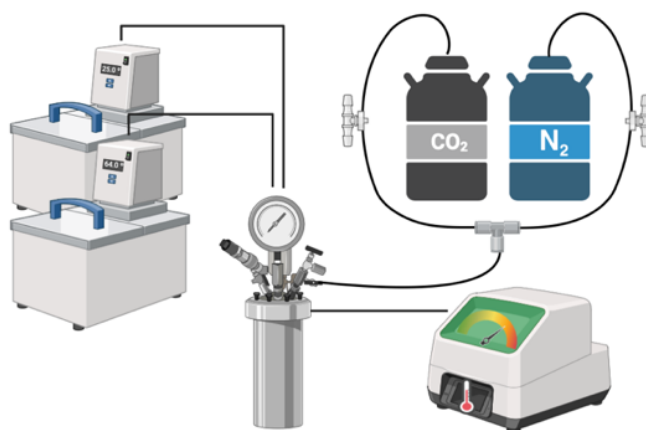


12. Irudia. DBUren egitura

- **Diaminak.** Hexametilendiamina (HMDA, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, % 98, Sigma Aldrich), 1,4-diaminabutano (DAB, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, % 99, Sigma Aldrich), p-fenilendiamina (p-PDA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, >% 99, Sigma Aldrich), isoforondiamina (iFDA, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$, >% 99, TCI).
- **Ditiolak.** 1,2-etanoditiol (EDT, $\text{HSCH}_2)_2\text{SH}$, >% 99, TCI).
- **Bestelakoak.** Laginen ^1H -EMN gauzatzeko, hauek disolbatzeko kloroformo deuteratua (CDCl_3 , % 99,8, Eurisotop). Horrez gain, monomeroaren purifikazioa egiteko, hexanoa (C_6H_{12} , % 95, Panreac), etil azetatoa ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, % 99,5, Panreac), silika gela (Merck), tetrahidrofuranoa (THF) soxhlet erauzketan erabili da, trakzio-saiakuntzarako moldeak egiteko Silastic 3481 silikona (Feroqa) eta S81 katalizatzailea (Feroqa).

3.2. ERREAKTOREAREN DESKRIBAPENA

Presio handiko erreaktorea edo autoklabean (AmAr Equipments Autoclave, 1 L) gauzatuko da CSBO eta CTMPTE monomeroen sintesia. Erreaktoreari lotuta, CO_2 eta N_2 tankeak daude. CO_2 k, aldeztu aurretik esan bezala, erreaktibo bezala jokatuko du eta, nitrogenoak, ordea, inertizazio gas moduan. Horrez gain, tenperatura kontrolatzailea eta irabiagailu mekaniko bat ere (AmAr Equipments Autoclave) daude. Bestalde, bi ur bainu daude erreaktorearen eta irabiagailu mekanikoaren tenperatura konstante mantentzen laguntzeko.



13. Irudia. CSBO eta CTMPTE monomeroen sintesia egiteko erabili den muntaia. Muntaiaren osagaiak: 2 ur bainu (25 °C eta 64 °C), temperatura kontrolagailua, presio handiko errektorea eta karbono dioxido eta nitrogeno tankeak (irudia BioRender software bidez egin da)

3.3. MONOMERO KARBONATATUEN LORPEN PROZESUA

3.3.1. Karbonatatutako soja-olioaren (CSBO) sintesia eta purifikazioa

Burututako erreakzio hauetan, beti epoxidatutako soja-olio (4,125 mmol epoxi/g lagin) 300 g erabili dira. Beraz, desberdinasunak temperaturan (100 °C – 140 °C bitartean), CO₂ren presioan (10 bar – 30 bar bitartean), katalizatzaile ehunekoan (% 0,5 - % 3,5 bitartean) eta erreakzio denboran aurkituko dira. Baldintza horien azterketa egiteko, JMP Pro 1700 programa erabili da.

Lehenik eta behin, olio eta katalizatzailea presio handiko errektore barruan sartzen dira, eta ondoren irabiagailuarekin konektatu. Behin konektatuta dagoenean, 300 bira/min -ko abiadura jarri behar da. Ostean, nitrogenoarekin hiru aldiz purgatu da, gutxi gorabehera 4 bar-eko presioarekin eta errektore barruan 5-10 segundu mantenduz. Ondoren, CO₂rekin purgatu behar da, nitrogenoarekin egin den modu berdinean. Behin bi gasekin purgaketak egin eta gero, CO₂rekin errektorea kargatzen da, dagokion presioarekin. Hau egin eta gero, bi ur bainuak piztu behar dira, 23 °C-tan eta 64 °C-tan. Izan ere, ur bainuek ezarritako temperatura lortzea ahalbidetzen dute. Makinako tenperatura, nahi den tenperaturara irixtean, erreakzioa hasi dela kontsideratzen da.

Konbertsio maila altua lortu den erreakzioetan, monomeroaren purifikazioa gauzatu da. Purifikazio prozesua honako hau da:

- 1) Olio karbonatatua (40 g) etil azetatotan (150 mL) disolbatu. Behin olio disolbatuta dagoenean, aho zabaleko matrize batera pasa behar da eta bertan silikagela (40 g) gehitu. Silikagelaren eginkizuna CSBO xurgatzea izango da, disolbatzailea eta interes gabeko konposatuak beraien baitan utziz. Matrizea pixkat irabiatu ostean, disolbatzaile lurrundu behar da, horretarako errotabaporea (Janke & Kunkel RV 06-

ML modelo) deritzon instrumentua erabili da, bainua 60 °C-tan eta 400 mbar-eko presioarekin.

- 2) Disolbatzaile guztia kenduta, lortutako hauts solidoa plaka batzuetan kokatzen da bero-lanpara azpian, hautsa guztiz lehortzeko.
- 3) Ondoren, zutabe kromatografiko bat gauzatu behar da, karbonatatutako soja-olio ahalik eta puruena eskuratzeko. Horretarako, zutabearen 2/3 silika gelarekin bete behar da, gainean lagina bota ahal izateko. Amaitzeko, beirazko artilea jarri behar da gainean, botako den disolbatzailea hobeto sakabanatzeko. Monomeroa erauzteko, disoluzio bat erabili behar da, zeina kasu honetan hexano:etil azetato nahaste bat izan den. Hasieran, 8:2 (bolumenean) proportzioa erabili da, erreaktibitate gutxi duten monomeroak ezabatzeko, hau da, epoxido talde gehiago dituzten monomeroak kentzeko. Amaitzeko, 2:8 proportzioa erabili da konbertsio altuko monomeroa eramateko, edo beste modu batera esanda, talde karbonatatu gehiago dituzten monomero molekula eskuratzeko.
- 4) Azken proportzioan lortutako frakzioei disolbatzailea kendu eta lehortu ondoren, erreaktibitate frogak eta ondoren polimerizazio erreakzioak gauzatzeko erabiliko den olio lortzen da.

3.3.2. Karbonatatutako trimetilolpropano triglizidil eterraren (CTMPTE) sintesia eta purifikazioa

Prozesu honetarako TMPTE konposatutik abiatu behar da. Sintetizatuko den CTMPTE monomero hau, hainbat sintesi burutzeko erabiliko da, hala nola NIPUak eta CSBO/CTMPTE kopolimeroak.

Monomero karbonatatu honen sintesia CSBOren sintesiaren antzekoa da. 200 g TMPTE hartu eta 2 pisu-portzentai %-rekiko TBAB kantitatea bota presio altuko erreaktorera. Honez gain, CO₂ 30 bar-eko presioarekin sartu eta tenperatura 120 °C-tan jarri. Irabiagailuaren abiadura eta bainuen tenperatura ere berdina dira. Erreakzionatzen utzi 10 orduz. Lortzen den monomeroari CSBOren purifikazio prozesu bera egin zaio. Purifikazio denbora purifikatu nahi den monomero kantitatearen arabera da.

3.4. ERREAKTIBITATE FROGAK (EF)

Behin monomeroa purifikatua dagoenean, zenbait erreaktibitate froga (EF) gauzatu dira, talde funtzional desberdinak (amina, alkohola eta tiola) dituzten monomeroekin eduki dezakeen erreaktibitatea aztertzeko. Eranskina I-en gauzatutako erreaktibitate froga guztien laburpena ikusi daiteke. Hasierako erreakzioak monomero monofuntzionalekin egin dira, produktu ez sareatu bat lortzeko. Froga guztietan prozedura berdina jarraitu

da, lehenik eta behin CSBO eta beste monomeroa dagozkien mol proportzioan nahasten dira bial batean, dagokion tenperaturan mantendu 5-8 minutu irabiatu bitartean. Behin nahaste homogeen bat lortzen denean, infragorriaren bidez zinetika jarraitu da. EF* erreakzioan, prozedura pixkat aldatu da. Hemen, behin nahaste homogeen bat lortzen denean, laginak nahastetik hartzen dira zuzenean. Honekin lortzen da erreakzioa denbora guztian irabiatzen egotea. Esandakoaz gain, zenbait erreakziotan DBU konposatua erabili da katalizatzaile gisa. Katalizatzaile hauen proportzioa % 5koa da, karbonato molekiko.

3.5. ISOZIANATO GABEKO POLIURETANOEN POLIMERIZAZIO PROZESUA

Atal honetan, hainbat aminen eragina aztertu da isozianato gabeko poliuretanoen sintesian. Hala eta guztiz ere, polimeroen prestaketa berdina izan da kasu guztietan. Lehenik eta behin, CSBO eta diaminak (hexametilendiamina, HMDA; 1,4-diaminabutano, DAB; p-fenilendiamina, p-PDA; isoforondiamina, iFDA) proportzio ekimolarretan nahastu dira (karbonato eta amina talde funtzionalekiko). Polimeroa lortzeko oso garrantzitsua da ekimolartasuna mantentzea. Ondoren, nahastea plaka berogailuan jarri behar da, 80 °C-tan eta bertan irabiatzen hainbat minutuz mantendu. Ostean, lortutako nahastea silikonazko molde biribil batzuetara pasa, filma osatzeko, zeina ondoren labera sartu behar den 24 orduz, baita 80 °C-tan. Polimerizazio eta sareatze prozesuak labean emango dira. 1. Taulan ikusi daitezke egindako erreakzioak.

1. Taula. NIPUen sintesi erreakzioetan erabilitako monomeroak

Erreakzioa	Monomeroak
NIPU_HMDA	CSBO / HMDA
NIPU_DAB	CSBO / DAB
NIPU_p-PDA	CSBO / p-PDA
NIPU_iFDA	CSBO / iFDA

3.6. TMPTE/DAB eta CTMPTE/DAB POLIMEROEN SINTESIA

Polimero hauen konparaketa egin ahal izateko, EF9-EF12 eta EF22-EF25 bitarteko erreaktibitate frogak gauzatu dira, epoxi/amina eta karbonato/amina talde funtzionalen erreaktibitatea aztertzeko, tenperatura edo erreakzio denborak aldatuz.

Sintesiari dagokionez, lehenik eta behin monomeroak dagozkien proportzioan nahastu behar dira eta 3-5 minutuz irabiatzen mantendu. Ostean, nahastea moldeetara pasa eta 24 orduz eduki dagozkien tenperaturan (TMPTE/DAB giro tenperaturan eta CTMPTE/DAB 80 °C-tan, azken hau purifikatua eta purifikatu gabe). Honez gain, erreakzio horiek beste behin egin dira, baina kasu honetan giro tenperaturan 24 orduz

utziz, eta beste 24 orduz labean 80 °C-tan, berregosteko. Erreakzo bakoitzaren konposizioa 2. Taulan ikusi daiteke.

2. Taula. TMPTErekin sintetizatutako epoxi erretxinen eta CTMPTErekin sintetizatutako NIPUen erreakzioetan erabilitako monomeroak

Erreakzioa	Monomeroak
TMPTE/DAB giroT	TMPTE / DAB
TMPTE/DAB ber	TMPTE / DAB
CTMPTE/DAB 80 °C	CTMPTE / DAB
CTMPTE/DAB ber	CTMPTE / DAB
CTMPTE/DAB pg 80 °C	CTMPTE / DAB
CTMPTE /DAB pg ber	CTMPTE / DAB

3.7. EPOXI/POLIHIDROXIURETANO POLIMERO HIBRIDOEN ETA CSBO/CTMPTE KOPOLIMERO KARBONATATUEN SINTESIA

Polimero hibridoekin, epoxi eta karbonato taldeek propietateetan duten eragin desberdina aztertu da. Horretarako CSBO/TMPTE monomeroak 25:75, 50:50 eta 75:25 proportzioetan (pisuan) nahastu dira, eta noski, DAB monomeroa mol kantitate estekiometrikoan. Kopolimeroetan aldiz, CSBO eta CTMPTE monomero karbonatatuak duten eragina aztertu nahi da. Monomero horiek 25:75, 50:50 eta 75:25 proportzioetan (pisuan) nahastu dira.

Lehenengo, hiru monomeroak dagozkien proportzioan nahasi behar dira irabiagailu magnetikoaren laguntzaz. Behin ondo irabiatuta dagoenean, nahastea silikonazko moldeetara bota eta 24 orduz utzi da giro tenperaturan. Ondoren, labean 80 °C-tan beste 24 orduz utzi.

3.8. KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK

3.8.1. Erresonantzia magnetiko nuklear bidezko espektrofotometria (EMN)

Espektrofotometria teknika hau, konposatu kimikoen karakterizazio gauzatzeko erabiltzen den teknika nabarmenetako bat da. Teknika honen oinarria, atomo desberdinen nukleoek kanpo eremu magnetiko batekiko duten interakzioa da²⁷.

Lan honetan, hainbat konposaturen konbertsioa jarraitzeko ¹H-EMN teknika erabili da. Laginak prestatzeko, EMN hodietan 10 mg lagin, 0,7 mL kloroformo deuteraturekin (CDCl₃) disolbatuz. Ostean, hodiak ekipoa sartu dira eta lagin bakoitzaren espektroak eskuratu dira, non abzisa ardatzean desplazamendu kimikoa (ppm-tan adierazita) eta ordenatu ardatzean intentsitatea (unitate arbitrariotan adierazita) ikusi daitezkeen. Erabili den ekipoa EHUko SGIKER zerbitzu orokorreko 300MHz-ko EMN Bruker (Avance 300DPX modelo) izan da. Espektro horiek analizatu eta interpretatzeko, MestReNova softwarea erabili da. Bertan, integralen kalkulua burutu daiteke, konbertsioa

kalkulatzeko ezin bestekoa dena. Hau gauzatzeko, 1. Ekuazioa erabili da. Modu horretan, soja-olioaren konbertsioa neurtu da, epoxi eta karbonatatu talde funtzionalen protoien seinaleak integratuz.

$$\chi = \frac{A_{\text{karbonato}}}{A_{\text{karbonato}} + A_{\text{epoxi}}}$$

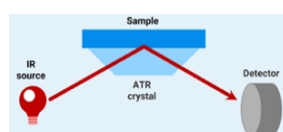
1. Ekuazioa. EMN bidezko konbertsioaren kalkulua

Non, A_{epoxi} epoxi taldearen protoien seinaleen (2,75 ppm – 3,22 ppm) integrazioari dagozkion, eta $A_{\text{karbonato}}$ (4,40 ppm – 5,10 ppm) karbonato taldeko protoien seinaleen integrazioari dagozkion.

3.8.2. Infragorri bidezko espektroskopia (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTIR-a teknika erraza, merkea eta ez-suntsitzailea da, eta honek duen selektibitate eta sentsibilitate handiari esker, polimeroen analisisa gauzatzeko ezinbestekoa bihurtu da. Teknika honen bitartez, molekulen konposizioa zehaztu daiteke talde funtzionalen bibrazio (tentsio edo deformazio) frekuentzian aztertuz.

Lan honetan, teknika hau erreakzioen zinetika eta konbertsioa jarraitzeko erabili da. Dena den, erreakzio guztietan ez da muntai berdina erabili. Horrela egin da erreakzio batzuetan zinetikaren jarraipena egin nahi zelako eta beste batzuetan, soilik amaierako laginaren espektroa lortu nahi izan delako. Hala eta guztiz ere, denbora osoan islapen bidezko teknika edo ATR (Atenuated total reflectance) gauzatu da. ATR-ak kristal bat du, diamantezkoa edo ZnSe-koa orokorrean²⁸, zeinetan lagina kokatzen den. Funtzionamenduari dagokionez, infragorriko argia kristalari zuzentzen zaio, non laginak partzialki absorbatuko duen. Ostean, argia kristalean islatuko du, detektorera iritsiz (14. Irudia)²⁹.



14. Irudia. FTIR ATR-ren funtzionamenduaren eskema orokorra²⁹

Alde batetik, CSBO monomeroaren lorpenerako muntaian, golden (SPECAC Golden Gate) deritzon tramankulua jarri behar da, diamantezko kristala duena. Erabili den tresna Nicolet 6700 FTIR izan da (15A irudia), neurketa bakoitzeko 16 ekorketa eginez eta 8 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin.

CSBOren lorpeneko erreakzioetan, 3 eta 6 ordutan lortzen den konbertsioa kalkulatzeko 2. ekuazioa da. Ekuazio hau kalibraketa baten bidez lortu da, FTIRtik lortutako $A_{\text{karb}}/A_{\text{ester}}$

eta EMNko konbertsioen arteko erlazioaz baliatuz. Honez gain, NIPUen konbertsioa 3. Ekuazioa erabili da.

$$\chi = 37,678 \frac{A_{karb}}{A_{ester}} - 3,3439$$

2. Ekuazioa. FTIR bidezko konbertsioaren kalkulua

$$\chi = \left(1 - \frac{(A_{karb})_t}{(A_{karb})_{t0}} \right) \times 100$$

3. Ekuazioa. NIPUen konbertsioaren kalkulua

Beste aldetik, errektibitate frogak gauzatzeko, Nicolet iS50 FTIR eta Haake 10 ur bainua erabil dira. Muntai honek, errektore txiki moduan jokatzen du, non tenperatura jakin batean utziz erreakzioa aurrera eraman daitekeen. Ezarritako programak (*Macros*) espektroak hartzen ditu denboran zehar modu automatikoan. Hemengo kristala ZnSe-zkoa da (15B irudia). Neurketa bakoitzeko 32 ekorketa eta 4 cm⁻¹-eko erresoluzioarekin egin da.

Lortzen diren espektroetan, abzisa ardatzean uhin-zenbakia (cm⁻¹-tan adierazita) eta ordenatu ardatzean % transmisioa edo % absorbantzia ikusi daitezke. Espektroak analizatu eta interpretatzeko *Omnis* programa erabili da.

3.8.3. Analisi termogravimetricoa (TGA, *Termogravimetric Analysis*)

TGAri esker, lagin baten egonkortasun termikoa jakin daiteke, lagin baten masa galera tenperaturarekiko neurtuz. Modu honetan, jakin daiteke lagina ze tenperaturatan hasten den degradatzen. Prozedurari dagokionez, lagin baten 5-10 mg hartu eta TGA Q 500 tresnan (15C irudia) jarri. Makinak labe baten modura jokatuko du, lagina 10 °C/min-ko abiaduran berotuz. Honez gain, neurketa atmosfera inertean gauzatzen dira. Dena den 800 °C-ko tenperaturara irixtean, atmosfera inertearen airearengatik ordezkatu daiteke. Modu honetan, osagai organiko guztia edo karbonizatuta dauden osagaiak ezabatzen dira, soilik materia ez-organikoa utziz.

Lortzen diren grafiketan, abzisa ardatzean tenperatura (°C-tan) eta ordenatu ardatzean masa-portzentaia (%-tan) ikusi daitezke. Grafikak analizatu eta interpretatzeko *TA Universal Analysis* programa erabili da.

3.8.4. Ekorketako Kalorimetria Diferentziala (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*)

Teknika honekin, lagina tenperatura tarte batean berotzean edo hoztean, horrek askatu edo xurgatutako bero-kantitatea neurtzen da erreferentzia lagin batekiko. Material baten propietate termikoak karakterizatzeko erabiltzeaz gain, fase-trantsizio jakin batzuen tenperatura neurtzeko erabiltzen da, hala nola, beira-trantsizio tenperatura (T_g),

fusio tenperatura (T_m) eta kristalizazio tenperatura (T_c). Ezaugarri horiek jakiteak ezinbesteko garrantzia du polimero baten aplikazioa zehazteko³⁰.

Goian aipatu diren tenperaturak determinatzeko, hozte prozesu bat eta bi ekorketa gauzatu dira. Neurketak egiten hasi aurretik, makina $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -tan orekatzen da. Ekorketak $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko abiaduran egin dira, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $150\text{ }^\circ\text{C}$ -tara iritsi arte. Hozte prozesua, aldiz, $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko abiaduran $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -tara iritsi arte. Lehenengo ekorketak laginaren historial termikoa ezabatzen du, eduki zezakeen prozesaketa deuseztatzeko, emaitzak ahalik eta zehatzenak izateko.

Lan honetan erabili den tresna DSC Q 2000 izan da (15D irudia). Lortutako datuak *TA Universal Analysis* programaren bidez interpretatzen dira. Lortutako grafiketan, bero fluxua ordenatu ardatzean (W/g) eta tenperatura ($^\circ\text{C}$) abzisa ardatzean ikusi daitezke.

3.8.5. Soxhlet erauzketa

Lortzen diren polimeroen gel portzentaia (%GC, *gel content*) kalkulatzeko erabili den teknika da. Estrakzio mota honen bidez, sareatu gabeko edo pisu molekular baxuko molekulak disolbatu daitezke. Kalkulua 4. Ekuazioaren bitartez gauzatu da, non m_i polimero laginaren pisua *soxhlet* ondoren eta m_o polimero laginaren pisua *soxhlet* aurretik diren.

$$GC (\%) = \frac{m_i}{m_o} \times 100$$

4. Ekuazioa. Gel portzentaiaren kalkuloa

Prozedura burutzeko, polimeroen laginak errefluxuan utzi dira 6 orduz THF-a erabiliz disolbatzaile bezala (aldeztatik lagina pisatu) (15E irudia³¹). Errefluxua amaitzean, laginak lehortzen utzi pisua konstante mantendu arte. Ostean, lagin lehorrei egindako pisaketez baliatuz, polimero bakoitzaren gel frakzioa atera da.

3.8.6. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (SEM, Scanning electron microscope)

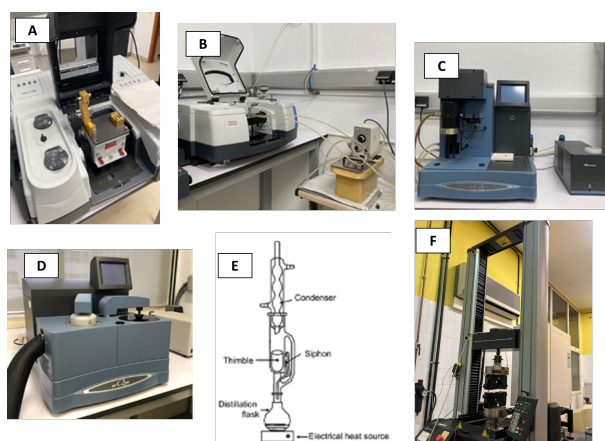
Teknika honekin, laginen morfologiari buruzko azterketa egiten da. Funtzionamenduari dagokionez, eremu elektriko bati esker elektroiak azeleratzen dira eta lente asko zeharkatu ostean laginaren gainazalaren aurka talka egiten dute. Elektroiak talka egiterakoan laginaren atomoekin energia galtzen dute, eta, trukaturako energiak laginaren atomoaren elektroiak kitzikatzea eragiten dute. Laginaren atomoetatik ateratzen diren elektroiak SEM mikroskopia irakurtzen ditu eta horrela erresoluzio handiko irudia lortzen da. Gure laginak polimeroak izanik, hauen prestaketa egiteko urreztatze deritzon prozesua egin behar da. Izan ere, polimeroen elektroiak ez dute

mugikortasunik, eta zuzenean portan jarriz gero eta SEM-era sartzean litzateke irudirik lortuko. Urreztatzearen bidez, laginaren gainazalean urrezko geruza mehe bat osatzen da, honela SEM-aren elektroiak urrearekin talka egingo dute eta urreak libre dituen elektroiak talka ostean errebotatuz, laginaren gainazalaren irudia lor daiteke. Erabili den SEM makina *Hitachi TM3030Plus* (15 kV) izan da eta urreztatzea egiteko *SC7620 Mini Sputter Coater* (15kV) makina erabili da.

3.8.7. Trakzio-saiakuntza

Trakzio-saiakuntza materialen zientzian erabiltzen den prozesu suntsitzaile bat da, zeinak materialaren propietate mekaniko nagusien informazioa lortzea ahalbidetzen duen; hala nola, elastikotasun modulua, trakzioarekiko erresistentzia eta haustura-deformazioa. Saiakuntza mota honetan, lagina norabide batean eta deformazio-abiadura konstantepean deformatzen da, haustura punturaino iritsi arte. Karakterizazio teknika honetan, *Instron 5569* saiakuntza mekanikoetarako makina unibertsala (15F irudia) erabili da. Makinak hainbat atal ditu: zubia, zama-zelula eta barailak³².

Honako baldintzak erabili dira: STMD-638 type IV standard arauari dagozkion probetak, 500 N-eko zama zelula, 30 mm-ko hasierako distantzia eta 10 mm/min-ko abiadura. Luzatze-abiadura hitz eginda 10 mm/min-ko abiadura erabili da. Luzatze-abiadura hau berdina izan behar da lagin guztietan, polimeroek azaltzen duten portaera biskoelastikoa dela eta. Horrek esan nahi du polimeroek denboraren menpeko deformazio-portaera dutela.



15. Irudia. A) Nicolet 6700 FTIR eta SPEAC Golden Gate muntaia, B) Nicolet iS50 FTIR eta Haake 10 ur bainu muntaia, C) TGA Q 500 tresna, D) DSC Q 2000 tresna, E) Soxhlet muntaia eta F) Instron 5569 saiakuntza mekanikoetarako makina unibertsala

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDAK

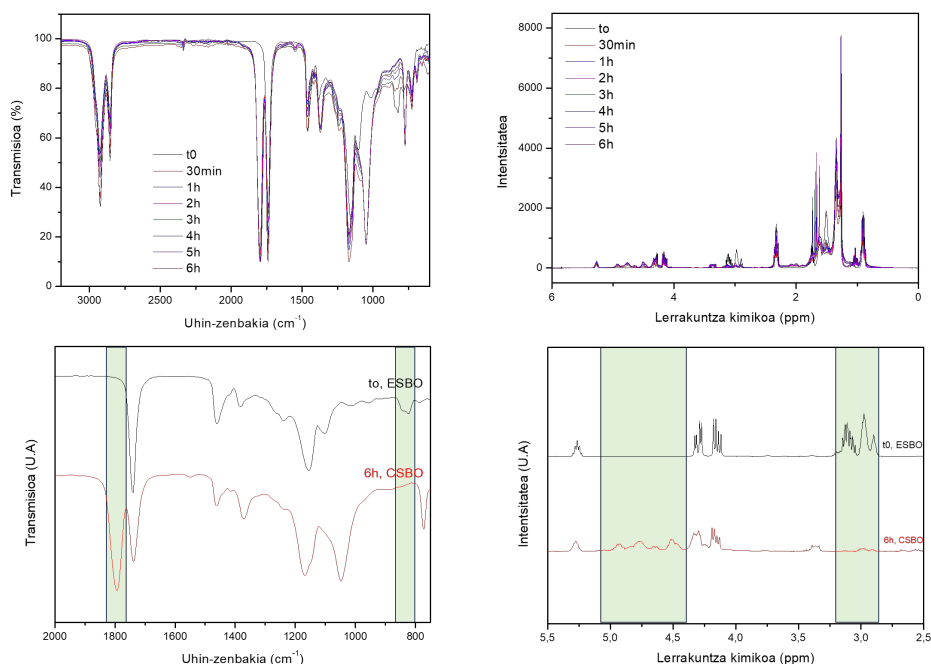
4.1. CSBO MONOMEROAREN SINTESIA ETA ERREAKZIOAREN OPTIMIZAZIOA

NIPUen sintesia aurrera eramateko lehenengo pausoa, lehen aipatu bezala, soja-olio karbonatatuaren sintesia eta horren optimizazio egitea izan da. Oinarrizko erreakzioak hurrengo baldintzak dituela erabaki da: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 20\text{ bar}$, Katalizatzailea (%) = 2 eta $t = 12$ ordu. Oinarrizko baldintza hauek erabili dira hainbat artikulutan errepikatu diren baldintzak izan direlako. 3. Taulan aurkitu daitezke atal honetan burutu diren saiakuntza guztien desberdintasunak (non, Ex erreakzioaren zenbakia, lehenengo zenbakiak tenperatura, bigarrenak presioa eta hirugarrenak katalizatzaile ehunekoak adierazten duten). Erreakzio denbora, aldatuz joan da erreakzioaren arabera, lortzen zen konbertsioaren arabera.

3. Taula. CSBOren sintesia gauzatzeko aurrera eraman diren erreakzioen baldintzak

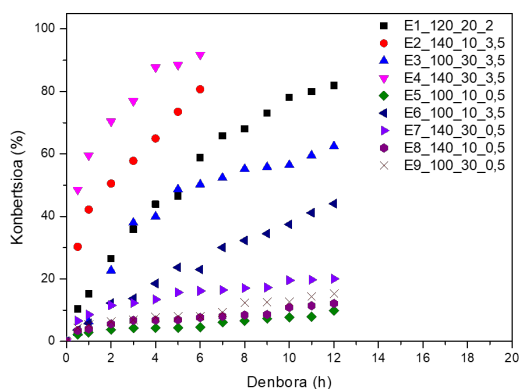
Erreakzioa	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	P_{CO_2} (bar)	Katalizatzaile (%)	t (h)
E1_120_20_2	120	20	2	12
E2_140_10_3,5	140	10	3,5	6
E3_100_30_3,5	100	30	3,5	12
E4_140_30_3,5	140	30	3,5	6
E5_100_10_0,5	100	10	0,5	12
E6_100_10_3,5	100	10	3,5	12
E7_140_30_0,5	140	30	0,5	12
E8_140_10_0,5	140	10	0,5	12
E9_100_30_0,5	100	30	0,5	12

Goiko taulan ikusi daitezkeen erreakzioen zinetika eta konbertsioa infragorriaren eta erresonantzia magnetiko nuklearraren bidez jarraitu dira. Hurrengo irudian (16. Irudia), ezkerrean E4_140_30_3,5 erreakzioaren infragorri espektroak ikusi daitezke eta eskubian erresonantzia magnetiko nuklearraren espektroak. E1_120_20_2tik E9_100_30_0,5ra (E4_140_30_3,5 ezik) arteko EMN eta FTIR espektroak III eranskinean daude. Aipatu beharra dago, erreakzio guztietan t_0 gisa ESBOren espektroa erabili dela erreferentzia moduan. Erreferentzia modura erabili da erreakzio guztien tenperatura altuen ondorioz, t_0 -ko laginek konbertsio pixka bat erakusten zutelako kasu guztietan.



16. Irudia. Ezkerrean E4_140_30_3,5 erreazioaren lagin guztien FTIR espektroak eta horren azpian t_0 eta t_{6h} anpliazioa. Eskubian E4_140_30_3,5 erreazioaren lagin guztien EMN espektroak eta horren azpian t_0 eta t_{6h} anpliazioa.

16. Irudian agertzen diren infragorri espektroak begiratzen baditugu, argi eta garbi ikusi daiteke karbono taldearen seinaleak (1800 cm^{-1}) handitzen doala, epoxidoen seinaleak (820 cm^{-1}) txikitu ahala. Erresonantzia magnetiko nuklearreko espektroetan berdina ikusten da, karbonato zikloaren seinaleak (4,40 ppm – 5,10 ppm) handitzen doaz, epoxidoaren seinaleak (2,75 ppm – 3,22 ppm) txikitzen diren bitartean. Erreakzio guztien EMN bidez lortutako konbertsioaren eboluzioa ikusi daiteke 17. Irudian.



17. Irudia. EMN bidezko konbertsioaren eboluzioa denborarekiko erreakzio guztientzako

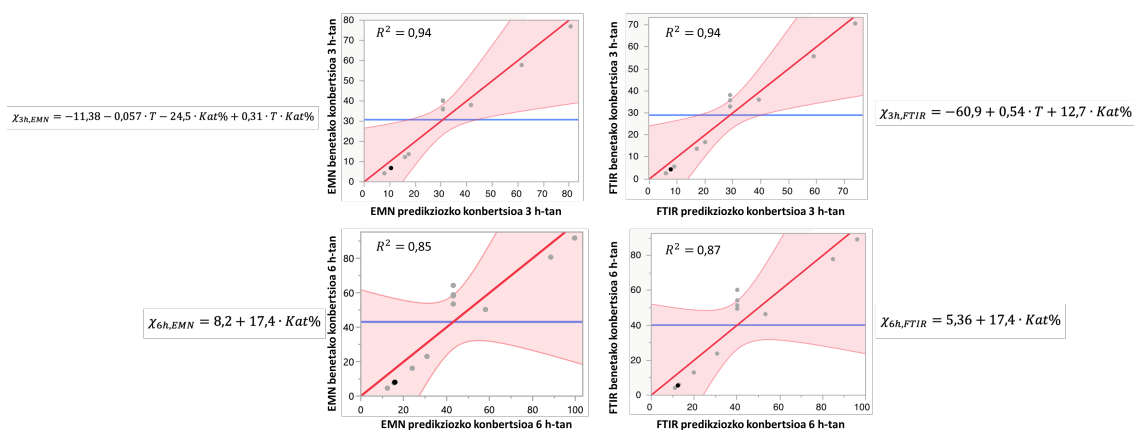
Hala eta guzti ere, baldintza optimoen azterketa egiteko tenperatura, presio eta katalizatzailearen ehunekoaren arteko interakzioak erreparatuz egin da. Honez gain, 3 eta 6 ordutan lortu diren konbertsioak erabili dira kasu guztietan. Lortu diren konbertsioak 4. Taulan ikusi daitezke. Erreakzioaren baldintzak gogorarazteko, 3. Taulari erreparatu.

4. Taula. CSBOren sintesiko 3h eta 6h-ko konbertsioa (EMN eta FTIR) eta konbertsio totala (EMN)

Erreakzioa	Konbertsioa _{3h,EMN} (%)	Konbertsioa _{3h,FTIR} (%)	Konbertsioa _{6h,EMN} (%)	Konbertsioa _{6h,FTIR} (%)	Konbertsioa _{t,EMN} (%)
E1_120_20_2	36	33	58	60	82
E2_140_10_3,5	58	56	81	78	81
E3_100_30_3,5	38	36	50	46	63
E4_140_30_3,5	77	71	92	89	92
E5_100_10_0,5	4	3	5	4	10
E6_100_10_3,5	14	17	23	24	44
E7_140_30_0,5	12	14	16	13	20
E8_140_10_0,5	7	6	8	6	12
E9_100_30_0,5	7	4	8	6	15

Goiko taulako datuak eta JMP Pro 1700 programa estatistikoa erabili da emaitzen interpretazioa egiteko. Programa hau, 2 mailako (2ⁿ) diseinu faktorial osoa da. Bertan aldagai bakoitzak duen eragina aztertu da, hortaz, diseinua 2³-koa edo 8 esperimenteruak izan da (oinarrizkoa E1 erreakzioaz gain). Ikusi da erreakzioaren hasieran (3 orduan) FTIRean gehien eragiten duten aldagaiak tenperatura eta katalizatzaile ehunekoa izan direla. EMN, bi aldagai horiez gain, tenperatura eta katalizatzaile ehunekoaren interakzioak ere garrantzia du. 6 orduko datuen analisian ikusi da soilik katalizatzaile ehunekoak duela gehiegizko eragina. Aldagaien garrantzi desberdin horiek hurrengo azalpena eduki dezakete: 3 h-tan errore experimentalak murrizten dira konbertsioaren aldaketa denborarekiko handiagoa delako. Aldiz, erreakzio denbora handitzen denean, lagin gehiago atera dira eta hainbat kasutan CO₂ gehiago sartu behar izan dela presioa mantentzeko. Horrez gain, olioaren biskositatea handitu eta horrek difusioa txikitzea eragiten du, konbertsioa balioen aldaketa txikituz.

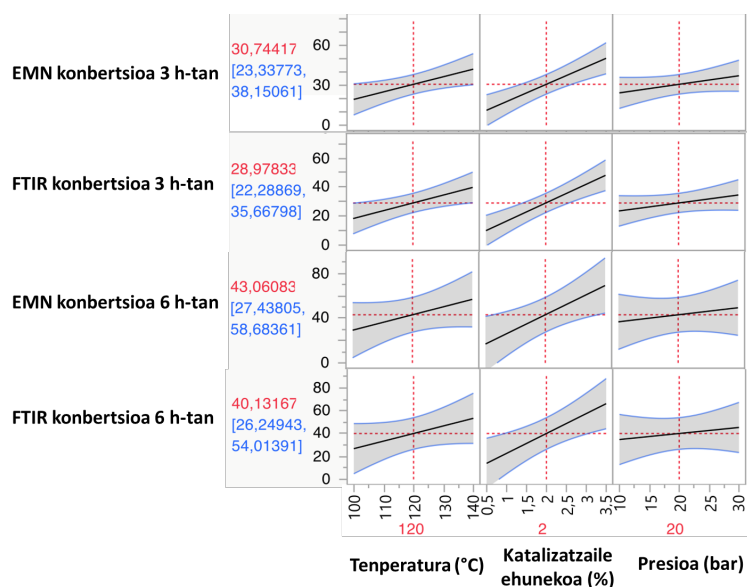
Aldagaiek bi denbora desberdinetan duten eragin desberdina dela eta, konbertsioaren kalkulua egiteko lortzen diren ekuazioak desberdinak dira (18. Irudia). Ekuazio horiekin, 100-140 °C tarteko tenperatura eta % 0,5-3,5 tarteko katalizatzaile ehuneko edozein balioen konbertsioa kalkulatu daiteke 3 eta 6 ordutarako, interpolazioa eginez.



18. Irudia. EMN eta FTIR bidezko predikziozko konbertsioa (lerro gorria) JMP Pro 1700 programarekin eta konbertsio balio esperimenteralak (puntu grisak), bakoitza dagokion erregresioarekin. Grafiko bakoitzaren ondoan, dagokion konbertsioaren ekuazioa dago, non T=tenperatura eta Kat%=katalizatzaile ehunekoa

Goiko irudiari dagokionez, lerro gorriak predikziozko balioak eta puntuak konbertsio balio esperimentalak dira. Grafiko guztietan ikusi daiteke korrelazio ona lortu den arren, 3 orduko grafikoetan korrelazioa hobea lortu dela. Honen zergatia aldeztatik aipatu da, lagin kantitate gutxiago atera izana eta erreaktorea CO₂arekin ez dela maiztasunarekin kargatzen.

Amaitzeko, aldagai bakoitzak duen eragina hobeto ikusteko, 19. Irudia erabili da.



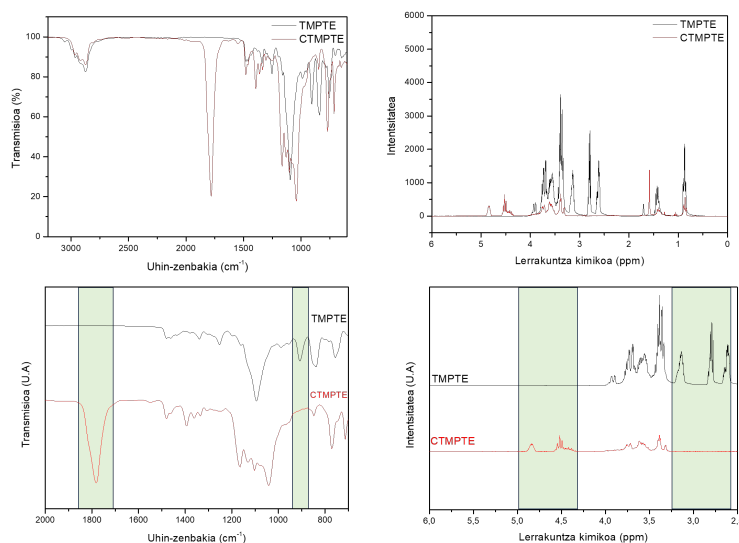
19. Irudia. Temperaturak, presioak eta katalizatzaile ehunekoak 3 h eta 6 h-tan duten eragina, EMN eta FTIR konbertsioetan

Goiko irudian aurkitu daitezke aldagai desberdinetan 3 eta 6 ordutan duten eragina. Geroz eta malda handiagoa eduki, konbertsioaren eboluzioan gehiago eragiten duela esan nahi du.

Honekin guztiarekin, arrazoitu eta erabaki da baldintza optimoak hurrengoak direla: 140 °C, 10 bar eta % 3,5 katalizatzaile.

4.2. CTMPTE MONOMEROAREN SINTESIA

CSBOren sintesiaz gain, CTMPTEren sintesia ere aurrera eraman da, erreakzio denbora 10 ordukoa izanik eta % 100-eko konbertsioa lortuz. Erreakzioa laginik atera gabe burutu da, ondorioz, soilik t_0 (soilik TMPTE monomeroa) eta 10 orduko espektroak egin dira eta horien konparaketa 20. Irudian ikusi daiteke.



20. Irudia. Ezkerrean CTMPTEren sintesiko t_0 eta t_{10h} -ko FTIR espektroak eta horren azpian anpliazioa. Eskubian CTMPTEren sintesiko t_0 eta t_{10h} -ko EMN espektroak eta horren azpian anpliazioa.

20. Irudian agertzen den infragorri espektroa erreparatuz, argi eta garbi ikusi daiteke karbonato taldearen seinalea (1800 cm^{-1}) handitu dela, epoxidoen seinalea (902 cm^{-1}) txikitu den bitartean. Erresonantzia magnetiko nuklearreko espektroetan berdina ikusten da, karbonato zikloaren seinaleak ($4,26\text{ ppm} - 4,98\text{ ppm}$) handitzen doaz, epoxidoaren seinaleak ($2,52\text{ ppm} - 3,24\text{ ppm}$) txikitzen diren bitartean.

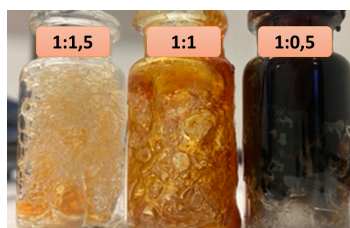
4.3. ERREAKTIBITATE FROGAK ETA ZINETIKAK

Erreaktibitate frogetaz hitz eginda, I eranskinean aurkitzen diren erreaktibitate frogetan grisez markaturiko erreakzioen zinetikak (konbertsioaren eboluzioa temperaturarekiko) soilik irudikatu dira, IV eranskinean ikusi daitezke. Karbonato eta amina monofuntzionalen erreaktibotasun ona azpimarratu behar da tenperatura desberdinetan (EF1, EF1* eta EF6). Dena den, antzeman da EF1 eta EF1* erreaktibitate frogen arteko desberdintasuna. Nahiz eta monomero berdinak erabili, EF1* erreakzioan konbertsioa azkarrago igo da, eta honen zergatia hurrengoan izan daiteke, erreakzioa denbora guztian irabiatzen egon izana, nahaste homogeneago bat lortuz EF1-rekin alderatuz. Hala eta guztiz ere, polimerizazio prozesuak labean emango direnez eta polimeroa ez denez irabiatzen egongo ez da beste erreaktibitate frogarik burutu laginak irabiatu bitartean ateraz.

Alkohol erreaktibitate eza espero zen. Tiolen kasuan, aldiz, karbonatoaren deskarboxilazioa espero zen, CO_2 askatuz eta sulfuro taldeak osatuz. Hala eta guztiz ere, ez da erreakziorik gertatu ez alkoholean eta ez tiolean. CSBO eta CTMPTE monomeroak kate luzeko tiolarekin (1-dodekanotiol) nahastean ikusi da bi fase sortzen direla, eta erreakzioa ez dela aurrera eraman, nahiz eta DBU katalizatzailea erabili. Arazon honi

aurre egiteko asmoz, kate motzeko tiola (1-butanotiol) eta ditiola (EDT) erabili dira, eta kasu horietan, bi konposatuak nahastu arren, erreakzioak ez dira aurrera eramane.

TMPTE/DAB erreakzioei dagokienez (EF9-EF12), hainbat gauza ikusi eta aztertu dira. Lehenik eta behin, ikusi da TMPTE eta DAB monomeroen arteko erreakzioa giro tenperaturaren gauzatu behar dela. Izan ere, ikusi da erreakzioa 80 °C-tan eginez gero aparra sortzen dela (21. Irudia).

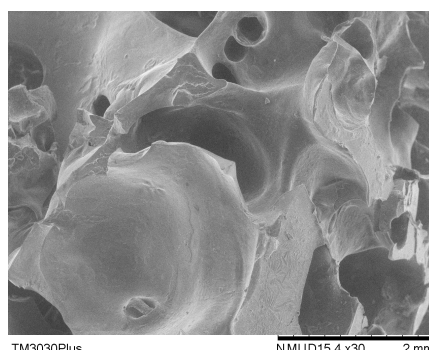


21. Irudia. TMPTE/DAB erreakzioak monomeroen proportzio desberdinekin, 80 °C-tan burututa. Ezkerretik eskubira (1:1,5/1:1/1:0,5)

21. Irudian, diamina kantitatea handitu ahala, aparra egitura hobeago bat lortu dela ikusten da. Horren zergatia izan daiteke, gehiegizko amina lurrundu eta egituraren harrapatuta gelditu izana. Diamina gutxienerako egituraren aldiz, produktuaren kiskalketa eman dela ikusten da.

Dena den, aparraren sorreraren arrazoiari dagokionez, uste da erreakzio oso exotermiko baten aurrean gaudelako eman dela. Izan ere, erreakzioak 80 °C-tan gauzatu dira eta DABren irakite tenperatura 160 °C inguruan kokatzen da. Hortaz, nahiz eta 80 °C-tan erreakzioa egin, exotermikoa izatearen ondorioz, tenperatura askoz altuago batean eman dela esan daiteke, diaminaren lurrunketa ahalbidetuz eta apartzea eraginez. Esandakoarengatik, TMPTE/DAB erreakzioa giro tenperaturaren gauzatzea erabaki da.

Soilik TMPTE/DAB 1:1,5 proportzioan gauzatu den erreakzioari egin zaio SEM-a (22. Irudia), beste bi erreakzioetan ezin izan delako lagin solido erabilgarririk lortu.



22. Irudia. SEM bidezko TMPTE/DAB 1:1,5 proportzioko aparraren gainazala x30 handipenarekin

SEMeko irudian oso gainazal irregularra ikusi daiteke, non burbuilak hainbat tamainatakoak diren. Hori dela eta, esan dezakegu ausaz lortutako aparra ez dela uniforme.

Amaitzeko, CTMPTE monomeroarekin egin diren errektibitate frogetan honek duen errektibotasun ona ikusi da, bai NIPUak lortzeko (EF20-E23) eta baita kopolimeroak lortzeko (EF24-EF26).

4.4. CSBO MONOMEROTIK LORTUTAKO NIPUak

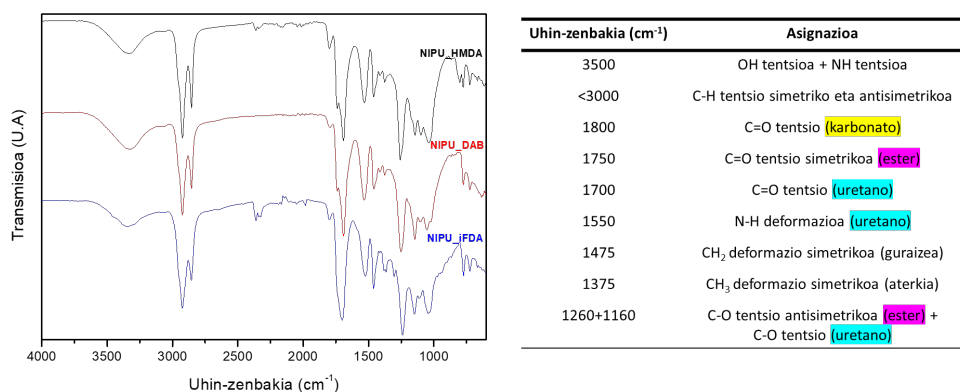
Errektibitate frogetan ikusi da diamina eta olio karbonatatu purifikatuaren arteko errektibitate ona (EF14-16), hortaz, polimeroen prestaketari ekin zaio diamina desberdinak erabiliz. 23. Irudian ikusi daitezke lortutako polimero filmak. Film hauek egiteko, bi monomeroak bial batean nahasi eta plaka berogailu batean irabiatu dira 80 °C-tan eta ondoren, silikonazko molde biribil batera pasa dira eta labean utzi 24 orduz.



23. Irudia. NIPU filmak. Ezkerretik eskubira CSBO+HMDA/DAB/iFDA

Film guztiak begi bistaz berdinak badirudite ere, karakterizazio tekniken bidez propietate eta ezaugarriak aztertu dira.

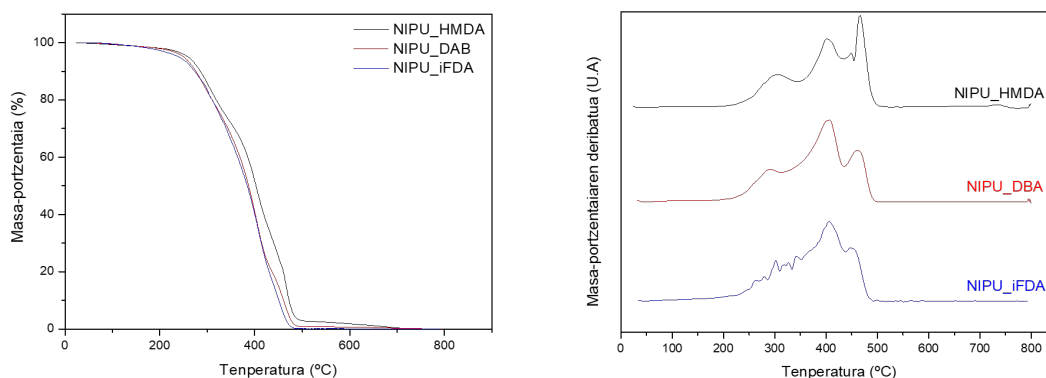
Infragorri espektroekin hasiz, 24. Irudian grafikaturik ikusi daitezke. Hiru polimeroen espektroek itxura antzeko dute, seinale berdinak agertzen direlako. Dena den, banda horiek duten intentsitatean desberdintzen dira



24. Irudia. Ezkerrean, sintetizatutako NIPU_HMDA, NIPU_DAB eta NIPU_iFDA erreakzioen infragorri espektroen konparaketa eta eskubian banden asignazioen taula

Goiko irudian, lortutako NIPUen espektro infragorriak ikusi daitezke, non kasu guztietan karbonatoaren bandaren (1800 cm⁻¹) murrizketa eman den, uretanoaren bandaren (1700 cm⁻¹) agerpenarekin batera.

Polimeroen propietate termikoak jakiteko TGA eta DSC karakterizazio teknikak erabili dira. Sintetizatutako hiru NIPUen TGA eta dTGA grafikoak 25. Irudian ikusi daitezke.



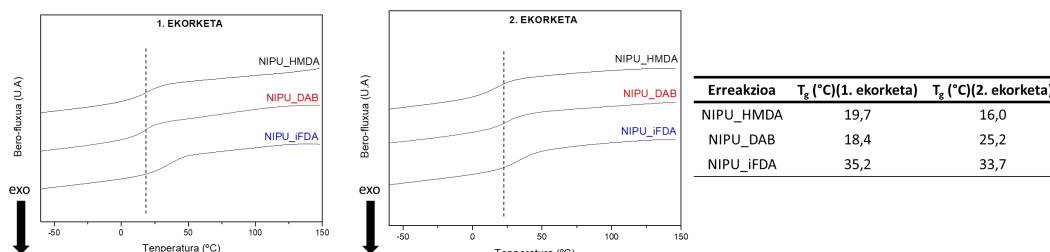
25. Irudia. Sintetizatutako NIPU_HMDA, NIPU_DAB eta NIPU_iFDA polimeroen TGA (masa-portzentaia temperaturarehiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentiaren deribatua temperaturarehiko) grafikoaren konparaketa

Goiko irudiko ezkerreko grafikoan, gutxi gorabehera 240-260 °C-tan NIPU guztiek erorketa bat aurkezten dute, non bakoitzak $T_{5\%}$ desberdin bat aurkezten duten. Temperatura horrek adierazten du polimeroaren % 5-a zein temperaturatan degradatu den. Hortaz, hiru polimeroek antzeko egonkortasun termikoa aurkezten dutela ondorioztatu da. Dena den, eskubian aurkitzen den grafikoa begiratzuz, hainbat piko ikusi daitezke, bakoitza temperatura desberdin bati dagokiona. Piko nagusiak adierazten du polimero bakoitzak degradazio maximoa jasan duen temperatura. TGA eta dTGA bidez lortutako datuak ($T_{5\%}$; $T_{50\%}$, polimeroaren %50 degradatu den temperatura; $T_{\text{degradazio max}}$, polimeroak degradazio maximoa jasan duen temperatura; $\text{Masa-portzentaia}_{\text{degradazio max}}$, degradazio maximoa jasan duen polimeroaren masa-portzentaia) 5. Taulan ikusi daitezke.

5. Taula. Sintetizatutako NIPU_HMDA, NIPU_DAB eta NIPU_iFDA polimeroen TGA eta dTGAtik lortutako datuak

Erreakzioa	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\text{degradazio max}}$ (°C)	Masa-portzentaia _{degradazio max} (%)
NIPU_HMDA	258	403	466	15
NIPU_DAB	247	386	406	36
NIPU_iFDA	241	384	407	35

DSC frogei dagokienez, sintetizatutako NIPUen lehenengo eta bigarren ekorketen grafikoak, 26. Irudian ikusi daitezke.

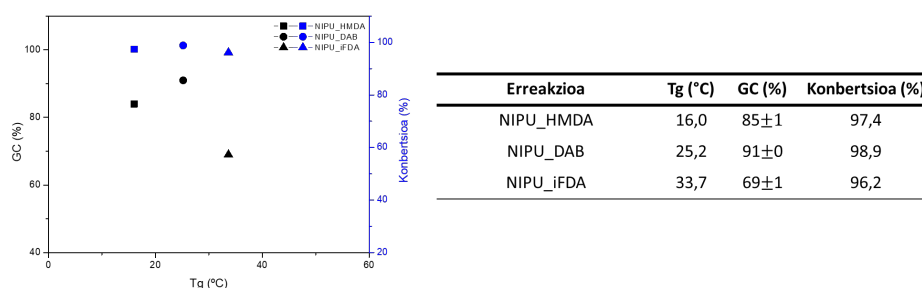


26. Irudia. Sintetizatutako NIPU_HMDA, NIPU_DAB eta NIPU_iFDA polimeroen DSC grafikoaren konparaketa eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoan lehenengo ekorketa eta eskubiko grafikoan bigarren ekorketa

Grafikoetan malda aldaketa endotermiko bat antzeman daiteke, zeina polimeroaren T_g -a adierazten duen. T_g -ak polimeroaren kateak mugikortasuna hartzen duteneko

temperatura adierazten du. Grafikoetatik lortutako datuak analizatu ostean, polimero bakoitzerako bi T_g desberdin lortu dira, bat ekorketa bakoitzeko. Taulan ikusi daitezkeen balioetan, NIPU_HMDA eta NIPU_iFDA erreakzioetan T_g -a ekorketa batetik bestera txikitu egin da, aldiz, NIPU_DAB erreakzioan igo egiten da. Hau gertatu da froga gauzatu bitartean polimeroa sareatzen jarraitu duelako. Modu honetan, egitura tridimentsional handiago bat osatzen joan da, eta honek polimeroaren T_g -a igoarazi du.

Polimero hauen karakterizazioarekin amaitzeko, alde batetik gel-portzentaia (%GC) kalkulatu da, polimeroak sareatuta duen kantitatea jakiteko, eta bestetik amaierako konbertsioa. T_g , GC eta konbertsioaren arteko erlazioa hurrengo irudian ikusi daiteke (27. Irudia).



27. Irudia. Sintetizatutako NIPU_HMDA, NIPU_DAB eta NIPU_iFDA polimeroetan lortutako T_g , GC eta konbertsio erlazioak. Eskubiko taulan grafikaturako datuak ikusi daitezke

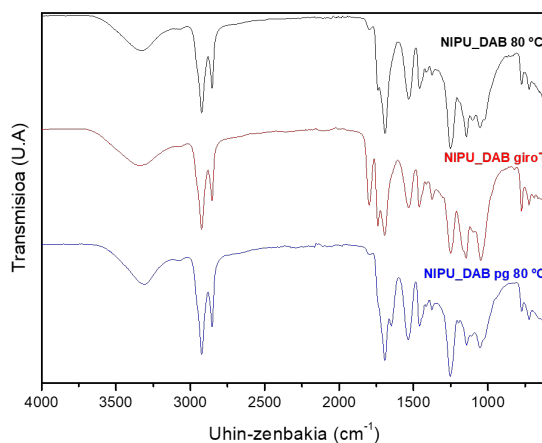
Goiko irudia erreparatuz, ikusi daiteke NIPU_DAB erreakzioak konbertsio eta sareatze altuena eduki duela, diamina txikiena erabili den erreakzioa izan da. iFDA monomeroa erabili den erreakzioak, ordea, konbertsio eta sareatze-maila baxuena aurkezten du. Hau izan daiteke iFDA-k duen eragozpen esterikoagatik. T_g -ari dagokionez, zenbat eta diaminaren egitura zurrunagoa izan T_g handiagoa da, kateen arteko mugikortasuna txikiagoa delako.

Oinarrizko NIPU hauek sintetizatu ondoren, beste saiakera batzuk egin dira, monomeroen erreaktibotasuna aztertzeko baldintza desberdinetan. Alde batetik, NIPU_DAB erreakzioa errepikatu da, baina CSBO purifikatu gabea erabiliz (NIPU_DAB pg 80 °C). Bestalde, beste erreakzio bat gauzatu da, nahastea giro tenperaturan eginez (NIPU_DAB giroT). NIPU_DAB giroT 4 egunez mantendu da karakterizazio teknikak egiteko film on bat lortzeko. NIPU_DAB pg erreakzioa 24 orduz mantendu da labean 80 °C-tan. Hiru NIPU hauen konparaketa gauzatu da eta hurrengo emaitzak lortu dira. Itxurari eta gainazalari dagokionez, giro tenperaturan egindako filma itsasgarriagoa dela ikusi da. Bestalde, olio ez purifikatua daraman filmak kolore marroiagoa du (28. Irudia).



28. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB 80 °C, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg 80 °C polimeroen filmak

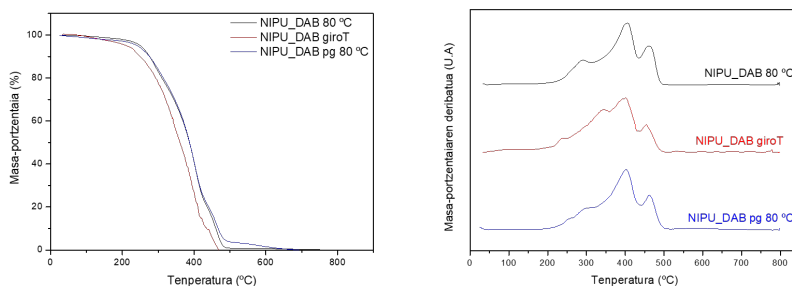
Karakterizazio teknikei dagokienez, lehenengo gauzatu den teknika infragorria izan da (29. Irudia).



29. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg polimeroen FTIR espektroen konparaketa, 24 ordu igaro ondoren dagokion temperaturan (80 °C edo giroT)

Grafikoan argi eta garbi ikusi daiteke temperaturaren eragina. 80 °C-tan gauzatu diren bi erreakzioetan konbertsio askoz handiagoa lortu dela antzematen da, karbonatoaren bandaren (1800 cm^{-1}) tamainarengatik. Honez gain, CSBO purifikatu gabea erabili den erreakzioan, 1650 cm^{-1} -ko seinale berri bat aurkezten dela antzeman daiteke, esterraren seinalea murrizten den bitartean. Seinale berri hori, hidrogeno zubien sorrera (N-H edo O-H loturak) izan daiteke. Beste aukera bat izan daiteke amida edo urea talde funtzionalen sorrera¹⁸. Bigarren aukera horretan gertatzen ari denaren hipotesi bat hurrengoa izan daiteke, aminak eta karbonatoak elkar erreakzionaraztean gain, oraindik disolbatuta dagoen katalizatzaileak amina eta esterraren arteko erreakzioa katalizatzen duela da.

Ostean, egonkortasun termikoko karakterizazio teknikak gauzatu dira. Lehenengo TGA teknika egin da, eta lortutako TGA eta dTGA grafikoak 30. Irudian ikusi daitezke.



30. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg polimeroen TGA (masa-portzentaia temperaturarekiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentaia deribatua temperaturarekiko) grafikoaren konparaketa

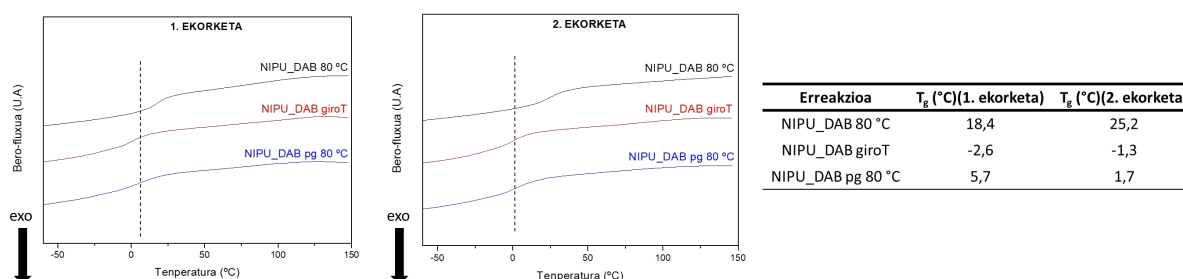
Goiko irudian ikusi daiteke, 80 °C-tan gauzatu diren erreakzioetan ez dela desberdintasun nabarmenik antzematen, biek T₅ nahiko antzekoa baitute. Giro tenperaturan gauzatu den erreakzioan, aldiz, ikusi daiteke egonkortasun termiko txikiagoa duela, T₅ baxuagoa duelako. Hortaz, lehenago degradatzen dela ondorioztatu daiteke. TGA eta dTGAtik lortutako datuak 6. Taulan ikusi daitezke.

6. Taula. Sintetizatutako NIPU_DAB 80 °C, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg 80°C polimeroen TGA eta dTGAtik lortutako datuak

Erreakzioa	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{degradazio max} (°C)	Masa-portzentaia _{degradazio max} (%)
NIPU_DAB 80 °C	247	386	406	36
NIPU_DAB giroT	212	359	398	28
NIPU_DAB pg 80°C	239	386	401	39

Goiko taulan, gorago aipaturikoa egiaztatzen da. 80 °C-tan egindako erreakzioak balio oso antzekoak aurkezten ditu, baina giro tenperaturan egindakoak tenperatura baxuagoak ematen ditu, egonkortasun termiko baxuagoaren seinale.

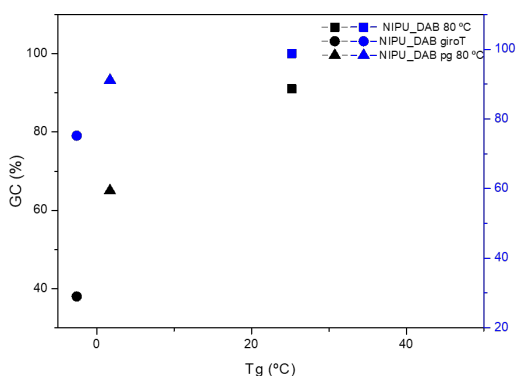
DSCari buruz hitz eginda, tenperaturak eta monomeroaren purifikazioa T_g-an eragin nabarmena duela ikusi da (31. Irudia).



31. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB 80 °C, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg 80 °C polimeroen DSC grafikoen konparaketa eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoa leheneko ekorketa eta eskubiko grafikoa bigaren ekorketa

31. Irudiari erreparatuz, argi eta garbi ikusten da giro tenperaturan gauzatutako erreakzioak T_g baxuena duela, ziurrenik sareatze-maila baxuagatik. 80 °C-tan gauzatu diren erreakzioan T_g altuagoak lortu dira. Horrez gain, olioaren purifikazioak duen garrantzia ere azpimarratu behar da, T_g-an eragin nabarmena duelako, monomero purifikatuak T_g altuagoa duelako.

Egonkortasun termikoaren erantzule nagusia sareatze-maila dela uste da. Izan ere, degradazio tenperaturan eta T_g-an eragin zuzena du. Baina hau baieztatu ahal izateko, *soxhlet* erauzketa gauzatu da, sareatze-mailak duen eragina baieztatzeko. Ondoren, sareatze-maila, konbertsioa eta T_g-aren arteko erlazioak aztertu dira (32. Irudia).

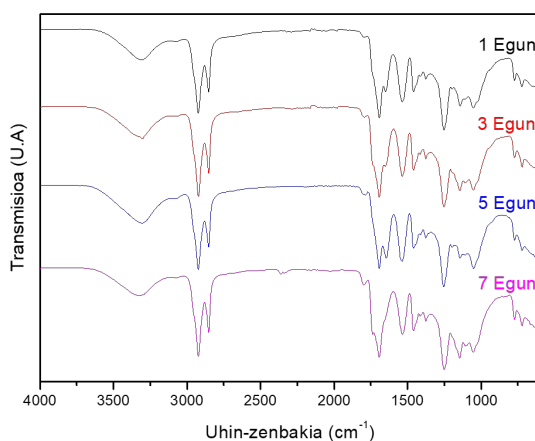


Erreakzioa	T _g (°C)	GC (%)	Konbertsioa (%)
NIPU_DAB 80 °C	25,2	91±0	98,9
NIPU_DAB giroT	-1,3	38±1	75,2
NIPU_DAB pg 80 °C	1,7	65±2	97,1

32. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB, NIPU_DAB giroT eta NIPU_DAB pg polimeroetan lortutako T_g, GC eta konbertsio erlazioak. Eskubiko taulan grafikaturako datuak ikusi daitezke

Goiko grafikoan eta taulan T_g, sareatze-maila eta konbertsioak ikusi daitezke, eta datu horiek, sareatze-mailak eragin nabarmena duela baieztatzen da. Izan ere, sareatze-maila altuena duen erreakzioak T_g altuena aurkezten du, egonkortasun termiko handienarekin batera. Honekin argi ikusi daiteke tenperaturak sareatzen prozesuan duen eragina. Giro tenperaturan gauzatu den erreakzioak sareatze-maila baxuena aurkezten du, egonkortasun termiko eta T_g baxuenarekin batera. Erreakzioa mantsoago doa giro tenperaturan eta horrek sareatze-prozesua moteltzen du. NIPU_DAB pg 80 °C erreakzioaz hitz eginda, infragorri espektroan karbonatoaren bandaren tamaina txikia ikusi zitekeen, NIPU_DAB 80 °C erreakzioaren antzekoa. Baina antza denez, ez du hain sareatze-maila altua aurkezten, eta honek polimeroaren propietateetan eragin zuzena du. Sareatze-maila baxuaren eragilea, paraleloki gertatu daitekeen erreakzio lehiakide baten ondorioz edo sortu daitezkeen hidrogeno zubien eraginez izan daiteke.

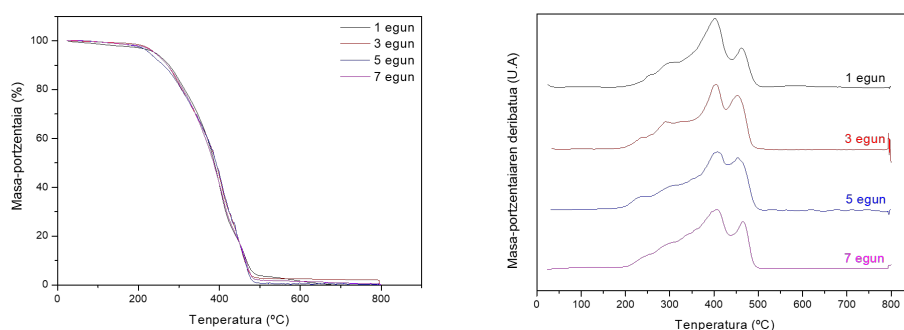
CSBO monomeroarekin amaitzeko, purifikazioak duen eragina aztertu da, NIPU_DAB pg erreakzioaren 4 lagin labean mantenduz 80 °C-tan 1, 3, 5 eta 7 egunez. Modu honetan, hidrogeno zubien eragina edo amida/urea taldearen sorkuntza jarraitzen saiatu da. Infragorri espektroetan eboluzioa oso argi ikusi daiteke (33. Irudia).



33. Irudia. Sintetizatuta NIPU_DAB pg polimeroen 1, 3, 5 eta 7 eguneko FTIR espektroen konparaketa

33. Irudian gorago aipatutakoa ikusi daiteke, 1650 cm^{-1} -ko amida/urea seinalearen sorrera eta 1750 cm^{-1} -ko esterraren seinalearen murrizketarekin. Dena den, 7 eguneko espektruan alderantzizkoa gertatzen da. Hau izan daiteke erreakzio itzulgarri edo lehiakide bat ematen delako.

Egonkortasun termikoari dagokionez, 34. Irudian lortutako TGA eta dTGA ikusi daitezke.



34. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB pg 1, 3, 5 eta 7 eguneko polimeroen TGA (masa-portzentaia tenperaturarehiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentaia deribatua tenperaturarehiko) grafikoaren konparaketa

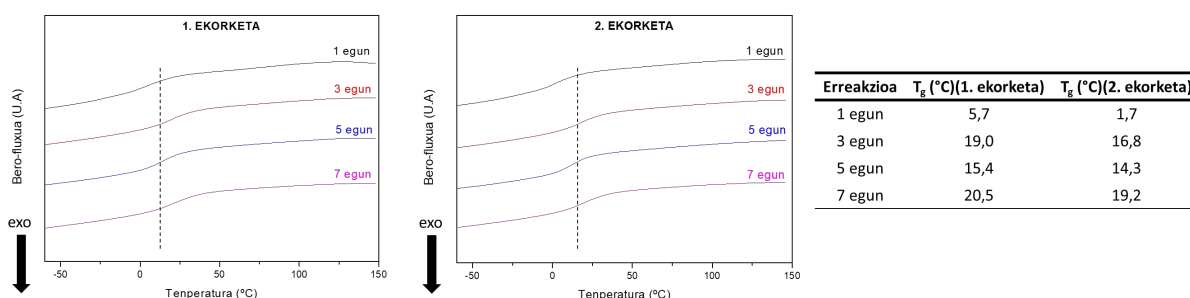
Goiko irudian, TGA grafikoari dagokionez, polimero guztiek $T_{5\%}$ antzekoa aurkezten dutela ikusten da $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan gutxi gorabehera, egonkortasun termiko oso antzekoa dutela ondorioztatuz. dTGA grafikoa ikusita, guztiek $T_{\text{degradazio max}}$ oso antzeko dute. Dena den, lortutako datu guztiak 7. Taulan ikusgai daude. Bertan argiago ikusten dira polimeroen arteko desberdintasunak, nahiz eta urriak izan.

7. Taula. Sintetizatutako NIPU_DAB pg 1,3, 5 eta 7 eguneko polimeroen TGA eta dTGAtik lortutako datuak

Erreakzioa	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{degradazio max}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Masa-portzentaia _{degradazio max} (%)
1 egun	239	386	401	39
3 egun	242	392	403	42
5 egun	232	392	410	39
7 egun	245	386	404	39

7. Taulari erreparatuz, gorago esandakoa egiaztatu daiteke. Erreakzio guztiak degradazio tenperatura tarte antzekoetan oszilatzen dira. Hortaz, esan dezakegu labean denbora gehiago mantentzeak, ez duela degradazio tenperaturan eraginik.

Behin TGA teknika gauzaturata, DSC teknikari ekin zaio. Lortutako datuak grafikatu dira eta 35. Irudian dauden grafikoak lortu dira.



35. Irudia. Sintetizatutako NIPU_DAB pg 1, 3, 5 eta 7 eguneko polimeroen DSC grafikoaren konparaketa eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoan lehenengo ekorketa eta eskuineko grafikoan bigarren ekorketa

Erreakzioa	T_g ($^{\circ}\text{C}$)(1. ekorketa)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)(2. ekorketa)
1 egun	5,7	1,7
3 egun	19,0	16,8
5 egun	15,4	14,3
7 egun	20,5	19,2

Goiko taulako T_g -ak aztertuz, balioak igotzen doazela ikusi daiteke. Hala eta guztiz ere, 5 eguneko laginean T_g baxuagoa lortu da, eta hau, gorako aipaturiko hipotesiarekin erlazionatu da. Dena den, T_g -aren igoera orokorra laginak labean 80 °C-tan mantendu direlako izan da, eta horrek sareatze prozesua gertatzea ahalbidetu du. Hortaz, labean denbora gehien egon den NIPUa, 7 egunekoa alegia, T_g altuena aurkezten du, sareatze-maila handiena duela auresanez. Azaldutakoa ziurtatzeko, *soxhlet* erauzketa gauzatu da, sareatze-maila zehatza jakiteko.

Amaitzeko *soxhlet* erauzketarekin, polimero bakoitzaren GC kalkulatu da (8. Taula).

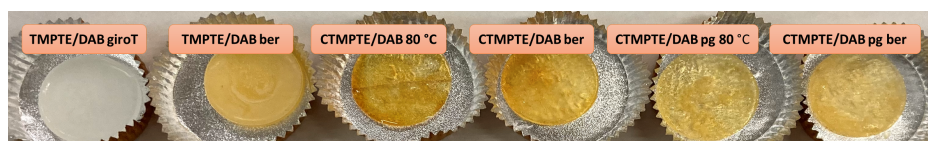
8. Taula. NIPU_DAB pg 1, 3, 5 eta 7 eguneko polimeroen GC (%)

Erreakzioa	GC (%)
NIPU_DAB pg_1 egun	65±2
NIPU_DAB pg_3 egun	82±1
NIPU_DAB pg_5 egun	86±0
NIPU_DAB pg_7 egun	87±1

Goiko taulan ikusi daiteke 1 eguneko polimeroaz aparte, beste hiru polimeroek antzeko GC aurkezten dutela. 3, 5 eta 7 eguneko polimeroek labean denbora gehiago igaro dutenez, sareatze-maila altuagoa da. Dena den, nahiz eta laginak hainbat egunez labean mantendu, ez dute NIPU_DAB 80 °C erreakzioaren GC (% 91) berdina, eta honen arrazoia beste behin erreakzio lehiakideari esleitu zaio. Konbertsioari dagokionez, ezin izan da zehaztu, hidrogeno zubiek edo albo erreakzioak eduki dezaketen eraginarengatik.

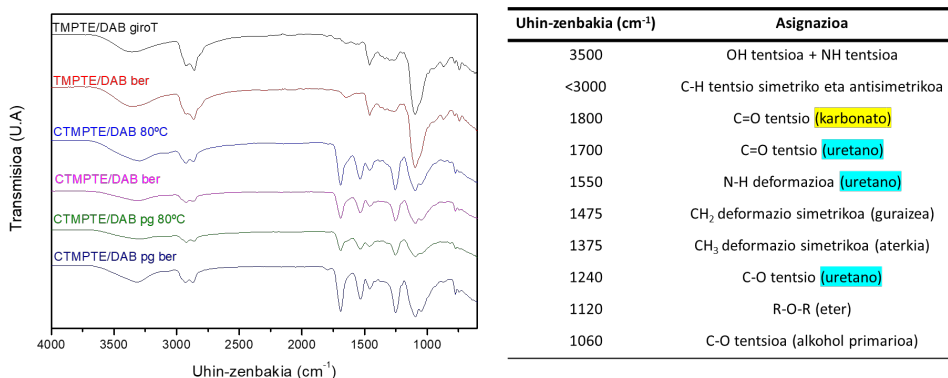
4.5. TMPTE/DAB EPOXI ERRETXINA ETA CTMPTE/DAB NIPUa

Erreaktibitate frogetan TMPTE eta CTMPTE monomeroek diaminararekin duten erreaktibitate ona ikusi da. Hortaz, analisi zehatzagoak egiteko, hainbat erreakzioekin alderatu dira. Horretako, lehenengo pausoa filmen sintesia egin da (36. Irudia).



36. Irudia. Sintetizatutako TMPTE/DAB eta CTMPTE/DAB polimeroen filmak, temperatura eta denbora baldintza desberdinetan

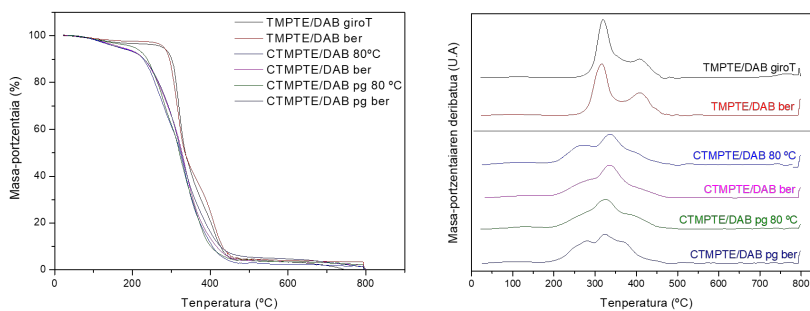
Infragorriarekin hasiz, bertan TMPTE/DAB (giroT eta giroT+80 °C-tan berregosia) eta CTMPTE/DAB (80 °C-tan eta giroT+80 °C-tan berregosia, purifikatua eta purifikatu gabe) sistemen espektroak ikusi daitezke.



37. Irudia. Ezkerrean, sintetizatutako TMPTE/DAB epoxi erretxinen eta CTMPTE/DAB NIPUen infragorri espektroen konparaketa. Eskubian, banden asignazioa

Goiko irudia begiratu, epoxi erretxinei dagokienez ez da desberdintasunik nabaritzen, nahiz eta lagina berregosi. CTMPTE monomero karbonatua erabiliz sintetizatu diren NIPUetan, aldiz, desberdintasuna antzematen da 1700 cm⁻¹-eko uretanoaren seinalearen intentsitatean batez ere (espektroen arteko desberdintasunak argiago ikusteko V eranskinera joan).

Ostean, gainerako erreakzioetan bezala, TGari ekin zaio. Hurrengo irudian lortutako TGA eta dTGA grafikoak ikusi daitezke, non TMPTE/DAB epoxi erretxinen eta CTMPTE/DAB NIPUen arteko aldaketa nabaria sumatzen den. Honez gain, dTGari erreparatu, ikusten da epoxi erretxinak bi pauso nagusitan degradatzen direla eta NIPUak, ordea, hainbat etapatan.



38. Irudia. Sintetitatuako TMPTE/DAB epoxi erretxinen eta CTMPTE/DAB NIPUen TGA (masa-portzentaia temperaturarehiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentaia-deribatua temperaturarehiko) grafikoaren konparaketa

Desberdintasunak argiago ikusteko, lortutako datu guztiak 9. Taulan jarri dira.

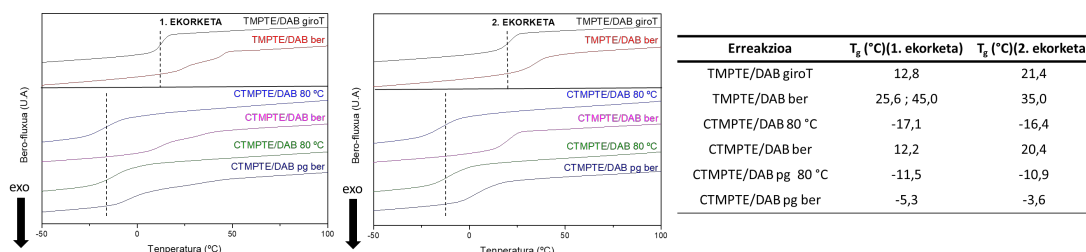
9. Taula. Sintetitatuako TMPTE/DAB epoxi erretxinen eta CTMPTE/DAB NIPUen TGA eta dTG datuak

Erreakzioa	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{degradazio max} (°C)	Masa-portzentaia _{degradazio max} (%)
TMPTE/DAB giroT	218	337	320	70
TMPTE/DAB ber	284	335	314	72
CTMPTE/DAB 80 °C	152	323	335	42
CTMPTE/DAB ber	177	324	338	43
CTMPTE/DAB pg 80 °C	163	326	330	47
CTMPTE/DAB pg ber	191	320	326	46

9. Taulan ikusi daitekeen desberdintasun nagusia T_{5%} da, epoxi erretxinek askoz altuagoa erakusten dute. Hau izan daiteke sortutako sareak mugikortasun gutxiago duelako. Bestalde, CTMPTE purifikatua eta purifikatu gabea erabiltzeak ez du eragin handirik.

Amaitzeko, argi dago laginaren berregosteak degradazio tenperaturak handitzen dituela.

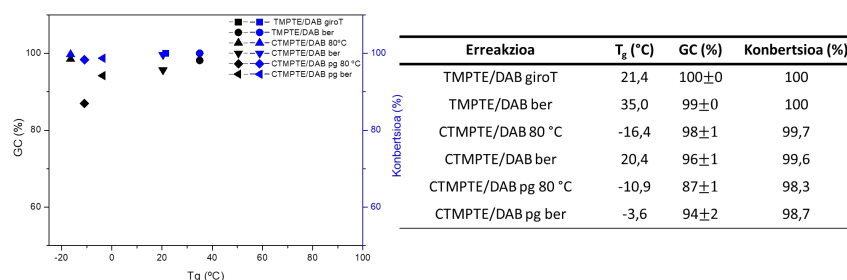
Bestalde, DSC teknika erabili da polimeroen beira trantsizio tenperatura zehazteko. Lortutako datuak eta grafikoak 39. Irudian ikusi daitezke.



39. Irudia. Sintetizatutako TMPTE/DAB epoxi erretxinen eta CTMPTE/DAB NIPUen DSC grafioen konparaketa eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoan lehenengo ekorketa eta eskubiko grafikoan bigaren ekorketa

Goiko grafikoan hainbat gauza ikusi daitezke. Lehenik eta behin, ikusi daiteke epoxi erretxinek T_g altuagoa aurkezten dutela, eragozpen esteriko gehiago eta mugikortasun gutxiago duen sarea osatuz. Bigarrenik, argi dago lagina berregosteak T_g-a handitzen duela. CTMPTE/DAB NIPUei erreparaturaz, purifikatu gabeko erreakzioen T_g baxua ikusi daiteke, lotura intramolekularra edo ezpurutasunak egon daitezke, sareatze-maila txikituz edo uretano loturaren sorrera eragotziz. Modo honetan, kateen mugikortasuna handiagoa da eta tenperatura baxuagoak beharko dira horien mugimendua hasteko.

Datuak argiago ikusteko, hurrengo irudikapena egin da, non GC, T_g eta konbertsioaren (epoxi erretxinen kasuan epoxi taldearen konbertsioa eta NIPUen kasuan karbonato taldearen konbertsioa) arteko erlazioak ikusi daitezkeen.



40. Irudia. Sintetizatutako TMPTE/DAB epoxi erretxinetan eta CTMPTE/DAB NIPUetan lortutako T_g, GC eta konbertsio erlazioak. Eskubiko taulan grafikaturako datuak ikusi daitezke

Goiko irudiari dagokionez, polimero guztiek aurkezten duten konbertsio altua azpimarratu behar da. Honez gain, ikusi daiteke CTMPTE monomero purifikatu gabea erabili deneko erreakzioek GC baxuenak aurkezten dituztela, ziurrenik ezpurutasunek sare sendoago bat osatzea ekiditen dutelako. Esandakoaz gain, epoxi erretxinek NIPUek baino T_g handiagoa dute, sare sendoagoa bat osatu dela esan daiteke. Bestalde, hainbat alditan errepikatu den moduan, laginaren berregosteak T_g-aren igoera nabaria dakar. Dena den, CTMPTE purifikatu gabea erabili den erreakzioen arteko T_g-aren aldaketa ez da hain

handia, eta honen arrazoia sarean dauden ezpurutasunak izan daitezke, kateen arteko mugimendua oztopatuz eta sareatze prozesua zailduz.

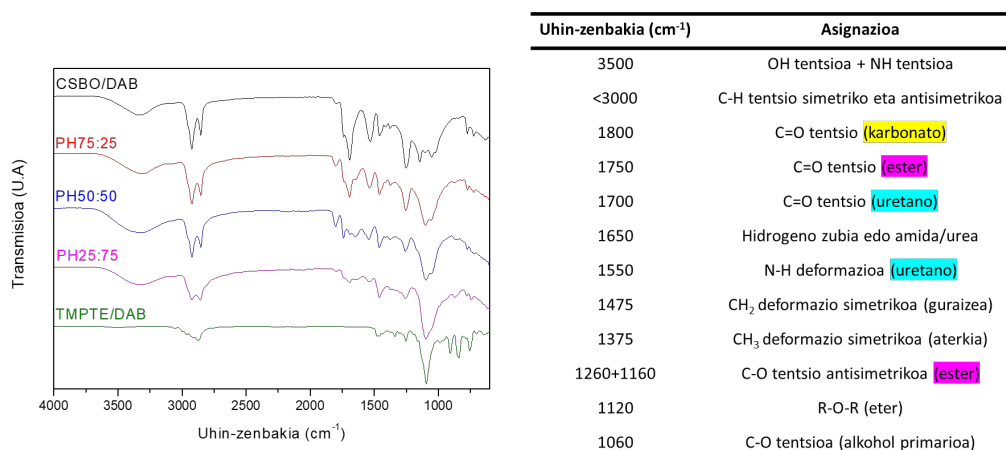
4.6. POLIMERO HIBRIDOAK ETA KOPOLIMEROAK

Polimero hibridoen eta kopolimeroen propietate mekanikoan aztertu arretik, beste erreakzio guztiekin burutu diren karakterizazio teknikak egin dira. Polimero hibridoan CSBO/TMPTE monomeroak proportzio desberdinetan nahastu dira, monomero bakoitzak polimeroan edukiko lukeen ekarpena aztertzeko (41. Irudia).



41. Irudia. Sintetizatutako polimero hibrido filmak, CSBO/TMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

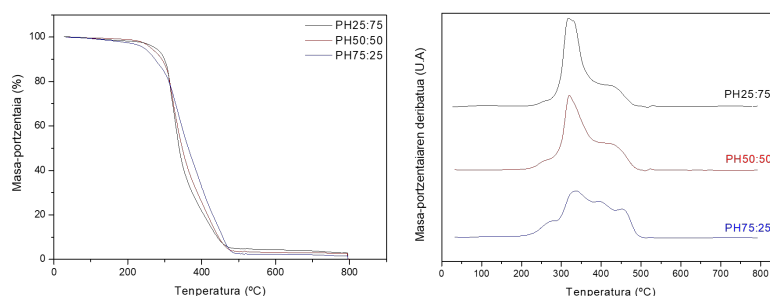
Lehenengo karakterizazio teknika infragorria izan da. 42. Irudian polimero hibridoen espektroak ikusi daitezke, banden asignazioekin. Konparaketa argiagoa ikusteko CSBO eta TMPTE homopolimeroen espektroak ere jarri dira.



42. Irudia. Ezkerren sintetizatutako polimero hibrido infragorri espektroen konparaketa (homopolimeroak barne) eta eskubian banden asignazioen taula, CSBO/TMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

Infragorri espektroei dagokienez, ikusi daiteke PH25:75 erreakzioan, karbonatoaren konbertsio gehiago eman dela. Hau izan daiteke, kantitate gutxiagoan egoteak aminarekin duen erreakzioa errazago ematea ahalbidetzen duela. PH75:25 eta PH50:50 erreakzioetan, karbonatoaren konbertsio gutxiagoa eman da, lehen aipaturiko arrazoiarengatik, baina kasu honetan karbonato gehiago egoteak aminarekin ematen duen erreakzioa zailtzen du (espektroen desberdintasunak hobeto ikusteko V eranskina begiratu). 1650 cm⁻¹-eko seinaleari dagokionez, gorago aipatu den hipotesi berdinarekin erlazionatu da, hau da, hidrogeno zubiak edo amida/urea talde funtzionalak sortzea¹⁸.

Egonkortasun termikoari dagokionez, TGA eta dTGA analizatu dira lehenengo (43. Irudia).



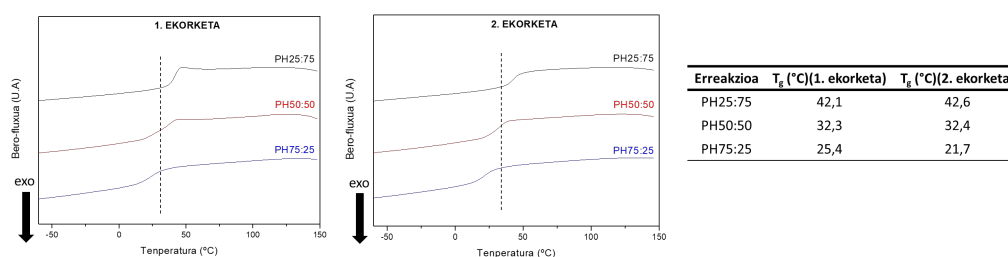
43. Irudia. Sintetizatutako polimero hibridoen TGA (masa-portzentaia temperaturarekiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentaia-aren deribatua temperaturarekiko) grafikoaren konparaketa

Goiko irudian ikusi daitekeen moduan, ez da desberdintasun nabarmenik antzematen, izan ere, guztiek degradazio tenperatura antzekoak dituzte. Dena den, dTGA antzeman daiteke PH75:25 polimeroa hainbat etapatan degradatzen dela, beste bi polimeroak, aldiz, bi etapatan. Datuak 10. Taulan ikusi daitezke.

10. Taula. Sintetizatutako polimero hibridoen TGA eta dTGA-lik lortutako datuak, CSBO/ TMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

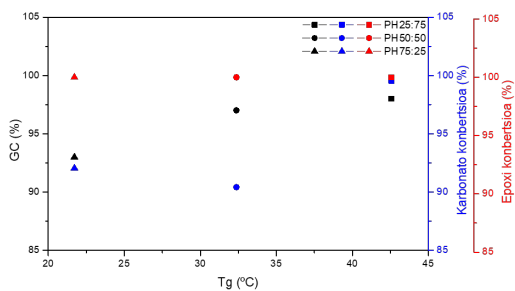
Erreakzioa	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{degradazio max} (°C)	Masa-portzentaia degradazio max (%)
PH25:75	279	339	324	67
PH50:50	270	346	323	71
PH75:25	245	363	333	67

10. Taulan ikusi daitekeen moduan, PH75:25 polimeroak du T_{5%} baxuena, CSBO/DAB 80 °C homopolimeroaren oso antzekoa (T_{5%} = 247 °C). Aldiz, polimero honen T_{50%} altuena da, honen arrazoia dTGA grafikoan ikusi daiteke, degradazioa hainbat etapatan gertatzeak, eragiten du denbora gehiago behar izatea degradatzeko, degradazio tenperatura igoz.



44. Irudia. Sintetizatutako polimero hibridoen DSC grafikoaren konparaketa, CSBO/ TMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25) eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoan lehenengo ekorketa eta eskuineko grafikoan bigaren ekorketa

Goiko irudiari erreparatuz, ikusi daiteke TMPTE monomeroaren proportzioa handitu ahala, T_g balioak ere handitzen direla. Hau izan daiteke, monomeroaren tamaina txikiak saretze gehiago ahalbidetzen duelako, egitura zurrunagoa osatuz. CSBO monomeroaren tamaina handiagoa denez, polimeroari malgutasun gehiago emango dio, T_g balioa txikituz. Hau T_{50%}-rekin erlazionatu daiteke, izan ere PH75:25k aurkezten duen T_g baxua dela eta, lehenago degradatuko da, gorago aipatu bezala. Esandako eta aztertutako guztia 45. Irudian ikusi daiteke.



Erreakzioa	Tg (°C)	GC (%)	Konbertsio _{karbonato} (%)	Konbertsio _{epoxi} (%)
PH25:75	42,6	98±2	98,9	100
PH50:50	32,4	97±0	90,4	100
PH75:25	21,7	92±1	92,1	100

45. Irudia. Sintetizatutako polimero hibridoetan (CSBO/TMPTE 2:75:50:50, 75:25 proportzioetan) lortutako Tg, GC eta konbertsio erlazioak. Eskubiko taulan grafikaturako datuak ikusi daitezke.

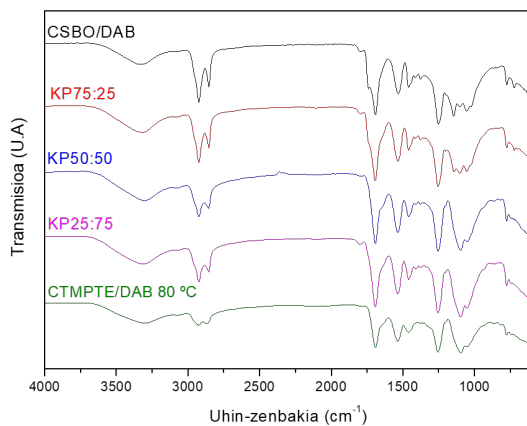
Goiko grafikoan ikusten den moduan, hiru polimero hibridoetan epoxi taldearen konbertsio totala eman da. Karbonatoaren konbertsio maximoa PH25:75 polimeroan eman da. Hemen TMPTE monomeroaren proportzio handiena dago eta uste da honen tamaina txikiak ahalbidetu duela konbertsio handiagoa ematea, eragozpen esteriko txikiagoagatik. Honekin lotuta, polimero horrek ere GC (%) handiena aurkezten du, eta hau tamainarekin erlazionatu da, monomeroaren tamaina txikiak saretze gehiago ahalbidetu duelako.

Kopolimeroen sintesiari dagokionez, CSBO/CTMPTE monomeroak proportzio desberdinetan nahastu dira, monomero bakoitzak polimeroan edukiko lukeen ekarpena aztertzeko (46. Irudia).



46. Irudia. Sintetizatutako kopolimero karbonatatuaren filmak, CSBO/CTMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

Gainontzeko erreakzioetan bezala, lehenengo karakterizazio teknika infragorria izan da (47. Irudia). Bertan, kopolimeroen espektroez gain CSBO/DAB eta CTMPTE/DAB 80 °C homopolimeroen espektroak daude, konparaketa hobeto antzemateko.

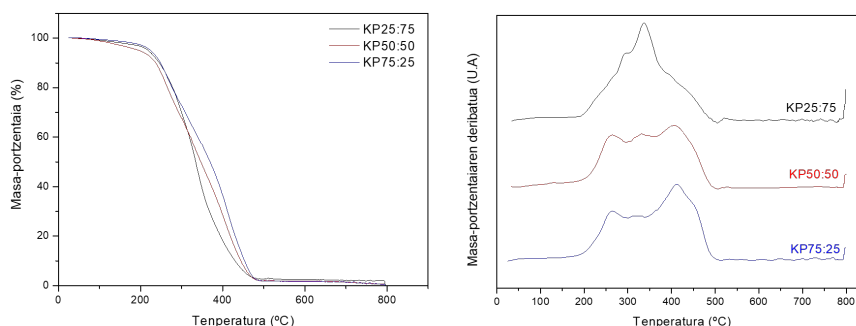


Uhin-zenbakia (cm ⁻¹)	Asignazioa
3500	OH tentsioa + NH tentsioa
<3000	C-H tentsio simetrikoa eta antisimetrikoa
1800	C=O tentsio (karbonato)
1750	C=O tentsio (ester)
1700	C=O tentsio (uretano)
1550	N-H deformazioa (uretano)
1475	CH ₂ deformazio simetrikoa (guraizea)
1375	CH ₃ deformazio simetrikoa (aterkia)
1260+1160	C-O tentsio antisimetrikoa (ester)
1120	R-O-R (eter)
1060	C-O tentsioa (alkohol primarioa)

47. Irudia. Ezkerren sintetizatutako kopolimero karbonatatuaren infragorri espektroen konparaketa (homopolimeroak barne) eta eskubian banden asignazioen taula, CSBO/CTMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

Goiko infragorri espektroei erreparatuz, karbonatoaren konbertsio handia azpimarratu behar da, izan ere, kopolimero guztietan 1800cm^{-1} -eko seinalea oso txikia da. Beste seinaleei dagokienez, intentsitatean desberdintzen dira.

Propietate termikoei dagokienez, gainontzeko laginekin egin den bezala, TGA eta DSC frogak burutu dira. 48. Irudian TGA eta dTGA grafikoak ikusi daitezke. Lagin guztiek TGA grafiko antzekoa aurkezten dute, baina dTGA desberdintasunak daude, polimeroak etapa kopuru desberdinetan degradatzen direlako. Lortutako emaitza guztiak 11. Taulan daude.



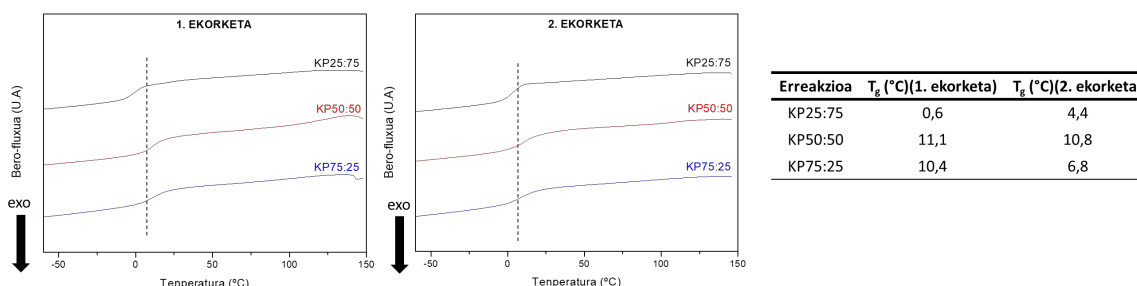
48. Irudia. Sintetizatutako kopolimero karbonatuetuen TGA (masa-portzentaia temperaturarehiko irudikatua) eta dTGA (masa-portzentaiaaren deribatua temperaturarehiko) grafikoaren konparaketa

11. Taula. Sintetizatutako kopolimero karbonatuetuen TGA eta dTGAtik lortutako datuak, CSBO/CTMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)

Erreakzioa	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{degradazio max} (°C)	Masa-portzentaia _{degradazio max} (%)
KP25:75	220	334	338	47
KP50:50	211	348	401	28
KP75:25	220	372	412	30

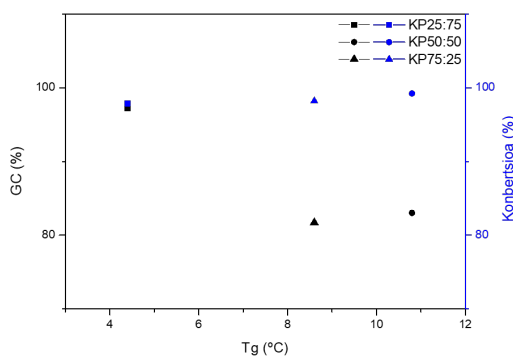
Lagin guztiek T_{5%} antzekoa aurkezten duten arren, T_{50%} eta T_{degradazio max} ezberdina dute. CSBO monomeroaren proportzioa igo ahala aipatu berri diren temperatuak igotzen dira. Monomero honen tamaina handiak loturen apurketa zailtzen duela uste da. Honez gain, dTGA grafika begiratzuz, ikusi daiteke KP50:50 eta KP75:25 etapa gehiagotan degradatzen direla, honek eragiten du temperatura altuagoak behar izatea.

DSC frogei dagokienez, kopolimeroen T_g balioak ez dira oso desberdinak, gainera ez da tendentziarik ikusten. Kopolimeroen T_g balioak 49. Irudian ikusi daitezke.



49. Irudia. Sintetizatutako kopolimeroen DSC grafikoaren konparaketa, CSBO/CTMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25) eta lortutako T_g balioak. Ezkerreko grafikoan lehenengo ekorketa eta eskuineko grafikoan bigarren ekorketa

Esandako guztia hobeto ikusteko, hurrengo irudikapena (50. Irudia) erreparatu daiteke.



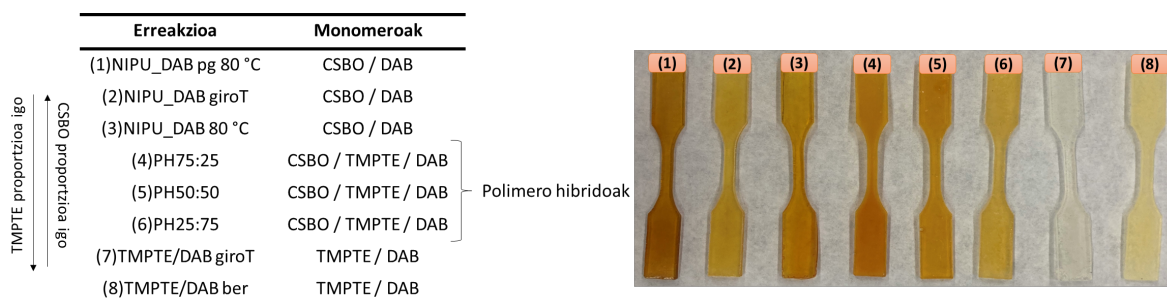
Erreakzioa	Tg (°C)	GC (%)	Konbertsioa (%)
KP25:75	4,4	97±1	97,9
KP50:50	10,8	83±1	99,2
KP75:25	6,8	82±0	98,2

50. Irudia. Sintetizatutako polimero hibridoetan (CSBO/TMPTE 2:75:50:50, 75:25 proportzioetan) lortutako Tg, GC eta konbertsio erlazioak. Eskubiko taulan grafikaturako datuak ikusi daitezke

Goiko irudian argi ikusi daiteke kopolimero guztietan konbertsio oso altuak lortu direla. Dena den, KP25:75 erreakzioan GC handiena lortu da, eta honen arrazoia hainbat alditan esan bezala, CTMPTE monomeroaren tamaina txikiarengatik izan daiteke, sare trinkoago bat osatzea ahalbidetuz. T_g-ari dagokionez, lehen esan bezala, antzeko balioak lortu dira, baina polimero hibridoek baino baxuagoak.

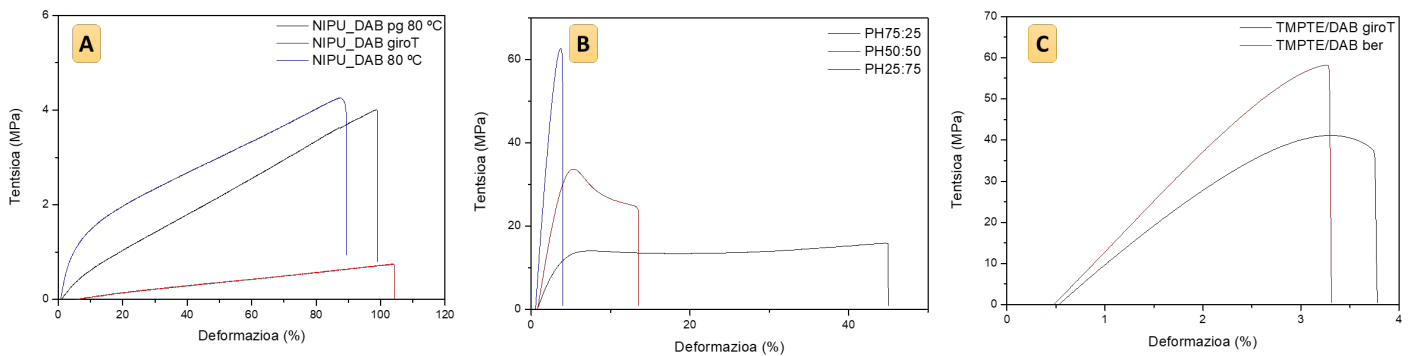
4.7. TRAKZIO-SAIKUNTZAK

Polimeroen propietate mekanikoak jakiteko modu eraginkorrenetako bat trakzio-saiakuntza da. Sintetizatutako hainbat polimeroei egin zaie froga hau, eta oso propietate desberdinak dituztela ikusi da. Soilik polimero hibridoek eta horien homopolimeroek gauzatu zaie trakzio-saiakuntza. Izan ere, ezin izan da CTMPTE/DAB homopolimeroaren eta CSBO/CTMPTE kopolimeroen probeta erabilgarririk lortu, burbuila gehiegi dituelako. Hurrengo irudian, egindako saiakuntzen izena eta bakoitzak dituen monomeroak agertzen dira (51. Irudia).



51. Irudia. Ezkerren, polimero hibridoek eta horien homopolimeroen analisirako burutu diren trakzio-saiakuntzen izenak eta erabilitako monomeroak. Eskubian, trakzio-saiakuntzarako erabili diren probetak

Saiakuntzak egin ondoren, laginen desberdintasunak hobeto antzemateko, 3 irudikapen grafiko egin dira (tentsio-deformazio kurbak): NIPU_DAB polimeroak (52A irudia), polimero hibridoak (52B irudia) eta TMPTE/DAB polimeroak (52C irudia). Irudikapenetan lagin bakoitzaren kurba esanguratsuena dago irudikatuta.

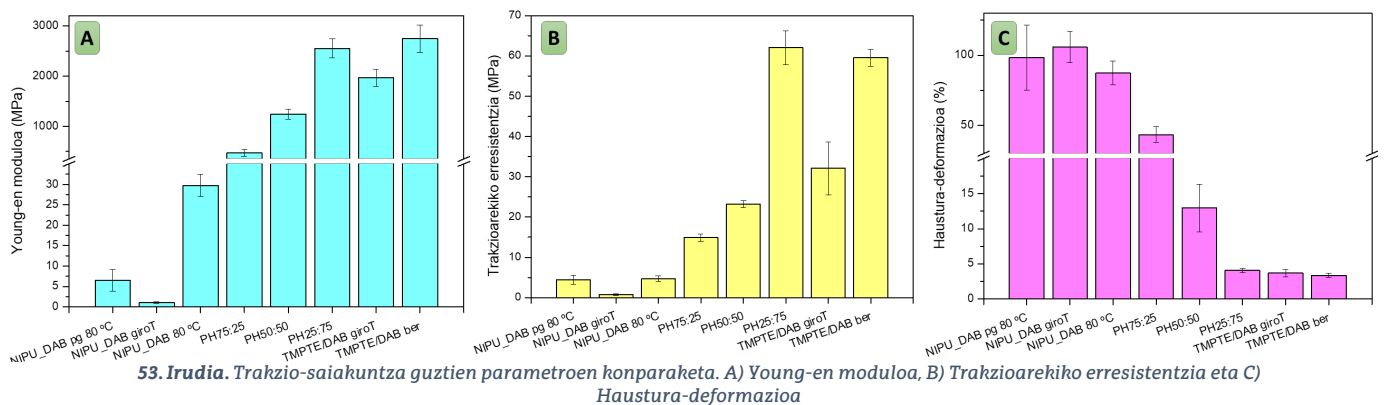


52. Irudia. Gauzatutako trakzio-saiakuntza guztien tentsio-deformazio kurbak. A) NIPU_DAB polimeroak, B) Polimero hibridoak eta C) TMPTE/DAB polimeroak

Goiko tentsio-deformazio kurbei erreparatuz, iskinetako grafikoetan agertzen diren polimeroak elastomeroak direla ikusi daiteke, soilik deformazio elastikoa dutelako. Erdiko grafikoan (polimero hibridoaren grafikoan), ordea, pot-puntua antzeman daiteke, eta honek deformazio plastikoa egon dela adierazten du. Dena den, PH25:75 kurban ikusten da puntu horretara iritsi baino lehen puskatu dela.

Argi eta garbi ikusi daiteke NIPUek deformazio handiena erakusten dutela. Dena den, tentsio gutxien jasaten duten laginak dira (52A irudia). Polimero hibridoetan (52B irudia) monomero bakoitzaren proportzioak duen eragina ere garbi ikusi daiteke. TMPTE monomeroaren proportzioa igo ahala deformazioa txikitu eta tentsioa handitzen da. Uste da honen zergatia monomeroaren tamaina txikiak egitura trinkoago bat osatzea ahalbidetzen duela. TMPTE/DAB epoxi erretxinek, lagin guztietatik deformazio txikiena erakusten duten laginak dira (52C irudia). Honen arrazoia, polimero hibridoetan azaldutako berdina da. Bestalde, lagina berregosteak tentsioak eragin nabarmena duela ikusten da, tentsioa 20 MPa handituz.

Behin tentsio-deformazio kurbak azalduta, Young-en modulua (53A irudia), trakzioarekiko erresistentzia (53B irudia) eta haustura deformazio (53C irudia) parametroen konparaketa egingo da.



53. Irudia. Trakzio-saiakuntza guztien parametroen konparaketa. A) Young-en modulua, B) Trakzioarekiko erresistentzia eta C) Haustura-deformazioa

Young-en moduluak edo elastikotasun moduluak eta trakzioarekiko erresistentziaren joera batera azaldu daiteke, tendentzia berdina dutelako. Young-en modulua, trakzio-deformazio txikietan, tentsioaren eta deformazioaren arteko proportzionaltasun konstantea adierazten du, materialaren zurruntasuna adieraziz. Trakzioarekiko erresistentziak, materialak jasan dezakeen tentsio maximoari dagokio. NIPU polimeroei erreparatuz, NIPU_DAB 80 °C-k du Young-en modulu handiena, sareatze-maila altuak kateen arteko mugimendua oztopatuago duelako, ondorioz, tentsio gehiago eragin behar zaio kateen mugimendua ahalbidetzeko. Polimero hibridoetan, argi ikusten da TMPTE monomero proportzioa igo ahala, zurruntasuna ere igotzen dela. Arrazoiari dagokionez, gorago azaldutakoa da, monomeroaren tamaina txikiak egitura trinkoago bat osatzea ahalbidetzen duela. Epoxi erretxinei dagokienez, egitura trinkoa edukitzeak trakzioarekiko erresistentzia eta Young-en modulo oso handiak edukiz. Parametro hauek igo ahala, haustura deformazioa txikitzen da.

Haustura-deformazioak, haustura ematen den unean eman den deformazioa da. Parametro hau harikortasunarekin lotuta dago, hau da, material bat hautsi gabe zenbat deformatu daitekeen adierazten du. NIPUei erreparatuz, NIPU_DAB 80 °C-k du haustura deformazio txikiena, eta honek, sareatze-mailarekin zer ikusia du. Izan ere, lagin horrek du NIPUen artean sareatze-maila handiena, sare hiru dimentsional egonkorragoa osatzea ahalbidetuz eta gutxiagoa deformatzea eraginez. Irudia ikusita, olioaren proportzioa handitu laginak gehiago deformatzen direla ikusten da. CSBO monomeroa molekula handia eta luzea denez, polimeroari malgutasuna ematen dio, eta honek ahalbidetzen du gainontzeko laginak baino gehiago deformatzea. Parametro hau, Young-en moduluaren eta trakzioarekiko erresistentziaren alderantzizko joera jarraitzen du.

Esandako guztia polimeroen T_g -arekin erlazionatu daiteke. Kontuan eduki behar da trakzio saiakuntzak gutxi gorabehera 20 °C-tan burutu direla. Polimeroen T_g handitu ahala, Young-en modulua eta trakzioarekiko erresistentzia handitzen dira, haustura-deformazioa txikitu ahala. NIPU eta polimero hibridoetan T_g -aren eragina argi ikusten da. Trakzio-saiakuntzak polimeroen T_g -tik hurbilago edo T_g balioa igarota, kateen mugikortasuna handiagoa da. Adibidez, T_g txikiena duen polimeroak (NIPU_DAB giroT, -1,3 °C) haustura-deformazio gehiena jasaten du eta Young-en modulu txikiena du, kateek mugikortasun gehiago dutelako eta horrek gehiago luzatzea ahalbidetzen duelako. Epoxi erretxinetan, ordea, T_g -tik gertu egon arte, deformazioa txikia ematen da, osatzen den egiturak garrantzi handiago duelako.

Sintetizatutako NIPUak, bibliografian aurkitutako NIPUen inguruko datuekin alderatu dira. Young-en modulua antzekoa lortu den arren, haustura-deformazio hobeak lortu da³³.

5. ONDORIOAK

Prozesu eta emaitza guztiak azaldu ondoren hainbat gauza ondorioztatu daitezke.

Lehenik eta behin, CSBO eta CTMPTE monomeroen sintesi arrakastatsua lortu da, zeinak ostean, isoianato gabeko poliuretanoak sintetizatzeko erabili diren. CSBO monomeroaren erreakzio baldintzak aztertuz, ikusi da tenperaturak eta katalizatzaile ehunekoak garrantzi gehiago duela presioak baino. Izan ere, tenperatura altuagoetan CO₂aren disolbagarritasuna handitzen da eta katalizatzaile ehuneko handitu ahala, aktibazio-energia gehiago murrizten da, erreakzioa azkartuz. Honez gain, purifikazioaren garrantzia azpimarratu behar da, erreakzio lehiakidea edo hidrogeno loturak ekiditeko.

Polimero hibrido edo kopolimero karbonatatuak alderatuz, esan daiteke polimero hibridoek propietate termiko hobeagoa dutela. Honez gain, polimero hibrido guztiek GC handiagoa aurkeztu dute, sare egonkor eta trinkoago bat osatu denaren seinale.

Trakzio-saiakuntzetan NIPUen propietate ahulak ikusi dira. Dena den, TMPTE monomeroarekin polimero hibridoak sortzean, propietate mekanikoen hobekuntza nabaria ikusi da. Hau, aurrerapauso bat izan daiteke NIPUen propietateen garapenean.

Etorkizunerako lan gisa, hainbat gauza aurrera eraman nahi dira:

- GrAL honekin erlazionatuta, alde batetik 1650 cm⁻¹-eko seinalea ikertu nahi da. Beste aldetik, CTMPTE/DAB homopolimero eta kopolimero karbonatatuaren trakzio-saiakuntza egin nahi da, eta horretarako, probeta erabilgarriak egiteko baldintza egokiak bilatu nahi dira.
- Bestalde, guztiz bio-oinarrituak diren NIPUen sintesia garatu nahi da. Honen harira, NIPU horien degradazioa aztertu nahi da, etorkizun berde eta jasangarriago batean bizi ahal izateko.
- Amaitzeko, isoianato gabeko poliuretano aparren (NIPUF, *non-isocyanate polyurethane foams*) ikerkuntzaren inguruko aurrerakuntzak egin nahi dira.

5. CONCLUSIONS

Once all the processes and results have been explained, several conclusions can be drawn.

Firstly, a successful synthesis of CSBO and CTMPTE monomers have been obtained, which subsequently have been used for NIPU synthesis. Analyzing the reaction conditions of the CSBO monomer, temperature and catalyst percentage are more important than pressure. In fact, at higher temperatures the CO₂ solubility increases, and when the catalyst percentage increases, the activation energy decreases, accelerating the reaction. In addition, the importance of purification should be emphasized in order to avoid competitive reactions or hydrogen bonds.

Comparing hybrid polymers and carbonated copolymers, it can be said that hybrid polymers have better thermal properties. Moreover, all hybrid polymers have a higher GC, a sign that a more stable and compact network has been formed.

Tensile tests have shown weak properties of NIPU. However, in hybrid polymers synthesized with TMPTE, a noticeable improvement in mechanical properties has been observed. This may represent an advance in the development of NIPU properties.

As future work, a number of actions should be carried out:

- Related to this GrAL it is desired to investigate the 1650 cm⁻¹ signal. Also, it is intended to perform a tensile test of CTMPTE/DAB homopolymers and carbonated copolymers, finding the appropriate conditions to perform useful specimens.
- Furthermore, it is intended to develop completely bio-based synthesis of NIPUs. In this sense, it is intended to analyze the degradation of these NIPUs in order to live in a greener and more sustainable future.
- Finally, the research into non-isocyanate polyurethane foams (NIPUF) is to be carried out.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *GIHei ekarpena programa eta ekintza ezberdinetatik - Iraunkortasuna - UPV/EHU*. <https://www.ehu.eus/eu/web/iraunkortasuna/ehuagenda-2030/ekarpenak-eta-ekintzak> (accessed 2024-05-10).
- (2) Feldman, D. Polymer History. *Des Monomers Polym* **2008**, *11* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- (3) Plastics Europe. *Plastics Europe launches Plastics – the fast Facts 2023*. <https://plasticseurope.org/media/plastics-europe-launches-the-plastics-the-fast-facts-2023/> (accessed 2024-02-28).
- (4) Khezraji, S. El; Ben Youcef, H.; Belachemi, L.; Lopez Manchado, M. A.; Verdejo, R.; Lahcini, M. Recent Progress of Non-Isocyanate Polyurethane Foam and Their Challenges. **2023**. <https://doi.org/10.3390/polym15020254>.

- (5) Fleischer, M.; Blattmann, H.; Mühlaupt, R. Glycerol-, Pentaerythritol- and Trimethylolpropane-Based Polyurethanes and Their Cellulose Carbonate Composites Prepared via the Non-Isocyanate Route with Catalytic Carbon Dioxide Fixation. *Green Chemistry* **2013**, *15* (4), 934–942. <https://doi.org/10.1039/c3gc00078h>.
- (6) Petrovic, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews* **2008**, *48* (1), 109–155. https://doi.org/10.1080/15583720701834224/ASSET/370725D1-A382-48D2-909C-7C3BFD8BCA43/ASSETS/IMAGES/LMSC_A_283552_O_F0038G.GIF.
- (7) Xia, Y.; Larock, R. C. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **2010**. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- (8) Motokucho, S.; Morikawa, H. Poly(Hydroxyurethane): Catalytic Applicability for the Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. *Chemical Communications* **2020**, *56* (73), 10678–10681. <https://doi.org/10.1039/d0cc04463f>.
- (9) *Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD*. <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm> (accessed 2024-04-08).
- (10) Yıldız, İ. 1.12 Fossil Fuels. *Comprehensive Energy Systems: Volumes 1-5* **2018**, 521–567. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00111-5>.
- (11) *What are fossil fuels?* <https://www.nbcnews.com/mach/science/what-are-fossil-fuels-ncna983826> (accessed 2024-05-28).
- (12) *Greenhouse Effect 101*. <https://www.nrdc.org/stories/greenhouse-effect-101#causes> (accessed 2024-04-08).
- (13) Centeno-Pedrazo, A.; Perez-Arce, J.; Prieto-Fernandez, S.; Freixa, Z.; Garcia-Suarez, E. J. Phosphonium-Based Ionic Liquids: Economic and Efficient Catalysts for the Solvent-Free Cycloaddition of CO₂ to Epoxidized Soybean Vegetable Oil to Obtain Potential Bio-Based Polymers Precursors. *Molecular Catalysis* **2021**, *515*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111889>.
- (14) Ramanathan, V.; Feng, Y. Air Pollution, Greenhouse Gases and Climate Change: Global and Regional Perspectives. *Atmos Environ* **2009**, *43* (1), 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.063>.
- (15) *Chart: Fossil Fuels: Dirty But Necessary?* | Statista. <https://www.statista.com/chart/26774/worldwide-per-capita-co2-emissions-by-fuel-type/> (accessed 2024-05-28).
- (16) Kurniawan, Y. S.; Priyanga, K. T. A.; Krisbiantoro, P. A.; Imawan, A. C. Green Chemistry Influences in Organic Synthesis : A Review. *Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science* **2021**, *1* (1), 1–12. <https://doi.org/10.47352/JMANS.V1I1.2>.
- (17) Vieira, F. R.; Magina, S.; Evtuguin, D. V.; Barros-Timmons, A. Lignin as a Renewable Building Block for Sustainable Polyurethanes. *Materials*. MDPI September 1, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15176182>.
- (18) Lambeth, R. H.; Rizvi, A. Mechanical and Adhesive Properties of Hybrid Epoxy-Polyhydroxyurethane Network Polymers. *Polymer (Guildf)* **2019**, *183*, 121881. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2019.121881>.
- (19) Stachak, P.; Łukaszewska, I.; Hebda, E.; Pielichowski, K. Recent Advances in Fabrication of Non-Isocyanate Polyurethane-Based Composite Materials. *Materials*. MDPI AG July 1, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14133497>.
- (20) Centeno-Pedrazo, A.; Perez-Arce, J.; Freixa, Z.; Ortiz, P.; Garcia-Suarez, E. J. Catalytic Systems for the Effective Fixation of CO₂ into Epoxidized Vegetable Oils and Derivates to Obtain Biobased Cyclic Carbonates as Precursors for Greener Polymers.

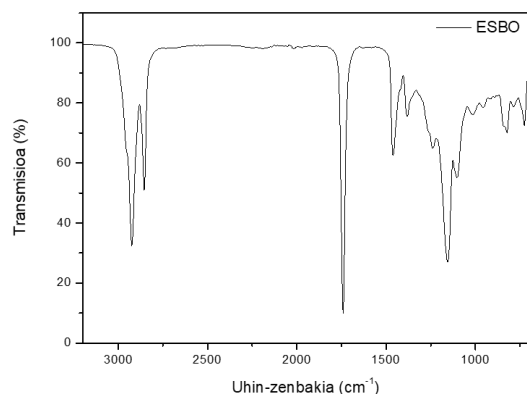
- (21) Bobbink, F. D.; Van Muyden, A. P.; Dyson, P. J. En Route to CO₂-Containing Renewable Materials: Catalytic Synthesis of Polycarbonates and Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes Derived from Cyclic Carbonates. *Chemical Communications* **2019**, *55* (10), 1360–1373. <https://doi.org/10.1039/C8CC07907B>.
- (22) Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A. Introduction to Catalysis. In *Interface Science and Technology*; Elsevier B.V., 2019; Vol. 27, pp 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>.
- (23) Sun, Y. Chemicals from CO₂ via Heterogeneous Catalysis at Moderate Conditions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Inc., 2004; Vol. 153, pp 9–16. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80213-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80213-1).
- (24) Catalá, J.; Caballero, M. P.; De La Cruz-Martínez, F.; Tejada, J.; Castro-Osma, J. A.; Lara-Sánchez, A.; García-Vargas, J. M.; García, M. T.; Ramos, M. J.; Gracia, I.; Rodríguez, J. F. Carbonation of Epoxidized Soybean Oil in Supercritical CO₂ assisted by Imidazole-Based Organocatalysts. *Journal of CO₂ Utilization* **2022**, *61*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102060>.
- (25) Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *J Appl Polym Sci* **2004**, *92* (2), 883–891. <https://doi.org/10.1002/app.20049>.
- (26) de Oliveira Sousa Neto, V.; Saraiva, G. D.; Pereira Teixeira, R. N.; de Quadros Melo, D.; de Freitas Barros, F. C.; do Nascimento, R. F. Hybrid Polymers Composite: Effect of Hybridization on the Some Properties of the Materials. *Hybrid Polymer Composite Materials: Structure and Chemistry* **2017**, 291–312. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100791-4.00011-2>.
- (27) *Resonancia magnética nuclear (RMN)*. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/applications/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance> (accessed 2024-04-08).
- (28) Palik, E. D. Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set. **1997**, 3224.
- (29) *Guide to FT-IR Spectroscopy | Bruker*. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (accessed 2024-04-08).
- (30) *¿Qué es la calorimetría diferencial de barrido? - TA Instruments*. <https://www.tainstruments.com/what-is-differential-scanning-calorimetry/?lang=es> (accessed 2024-04-08).
- (31) López-Bascó, M.; de Castro, L. Soxhlet Extraction Chapter Outline. **2020**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>.
- (32) Calafel, I.; Aguirresarobe, R.; Aramburu, N.; Otaegi, I. Laborategiko Praktikak: Jarraibideak; Materialen Zientziak 2023/24.
- (33) Doley, S.; Bora, A.; Saikia, P.; Ahmed, S.; Dolui, S. K. Blending of Cyclic Carbonate Based on Soybean Oil and Glycerol: A Non-Isocyanate Approach towards the Synthesis of Polyurethane with High Performance. *Journal of Polymer Research* **2021**, *28* (5). <https://doi.org/10.1007/S10965-021-02485-2>.

ERANSKINA I. Erreaktibitate frogen laburpena

1. Taula. Eranskina I. Monomero desberdinekin aurrera eramandako erreaktibitate frogen baldintzak

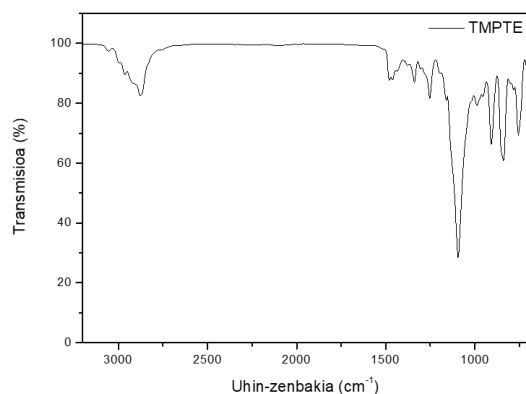
Erreakzioa	T (°C)	Monomeroak	Proportzioa	Katalizatzailea	t (h)
EF1	80	CSBO / oktadezilamina	1:1,5	-	4
EF1*	80	CSBO / oktadezilamina	1:1,5	-	2
EF2	80	CSBO / 1-butanol	1:1,5	-	4
EF3	80	CSBO / 1- dodekanotiol	1:1,5	-	4
EF4	80	CSBO / 1- dodekanotiol	1:1,5	DBU	4
EF5	80	CSBO / 1-butanotiol	1:1,5	DBU	4
EF6	60	CSBO / oktaezilamina	1:1,5	-	8
EF7	80	CTMPTE / 1- dodekanotiol	1:1,5	DBU	4
EF8	80	CTMPTE / EDT	1:1,5	DBU	4
EF9	80	TMPTE / DAB	1:1,5	-	2min
EF10	80	TMPTE / DAB	1:1	-	2min
EF11	80	TMPTE / DAB	1:1	-	2min
EF12	Giro T	TMPTE / DAB	1:0,5	-	24
EF13	80	ESBO / DAB	1:1	-	24
EF14	Giro T	CSBO / DAB	1:1	-	24
EF15	80	CSBO / DAB	1:1	-	24
EF16	80	CSBO pg / DAB	1:1	-	24
EF17	Giro T / 80	CSBO / TMPTE / DAB	25:75	-	48
EF18	Giro T / 80	CSBO / TMPTE / DAB	50:50	-	48
EF19	Giro T / 80	CSBO / TMPTE / DAB	75:25	-	48
EF20	80	CTMPTE / DAB	1:1	-	24
EF21	Giro T / 80	CTMPTE / DAB	1:1	-	48
EF22	80	CTMPTE pg/ DAB	1:1	-	24
EF23	Giro T / 80	CTMPTE pg/ DAB	1:1	-	48
EF24	Giro T / 80	CSBO / CTMPTE /DAB	25:75	-	48
EF25	Giro T / 80	CSBO / CTMPTE /DAB	50:50	-	48
EF26	Giro T / 80	CSBO / CTMPTE /DAB	75:25	-	48

ERANSKINA II. Erreaktiboen IG eta EMN espektroak



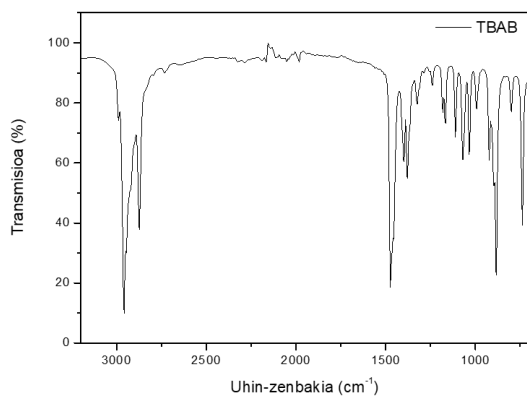
1. Irudia. Eranskina II. ESBOren FTIR espektroa

Uhin-zenbakia (cm ⁻¹)	Asignazioa
<3000	C-H tentsio simetriko eta antisimetrikoa
1750	C=O tentsio simetrikoa
1475	CH ₂ deformazio simetrikoa (guraizea)
1375	CH ₃ deformazio simetrikoa (aterkia)
1260+1160	C-O tentsio antisimetrikoa
1100	C-O tentsio epoxi
820	C-O deformazioa epoxi



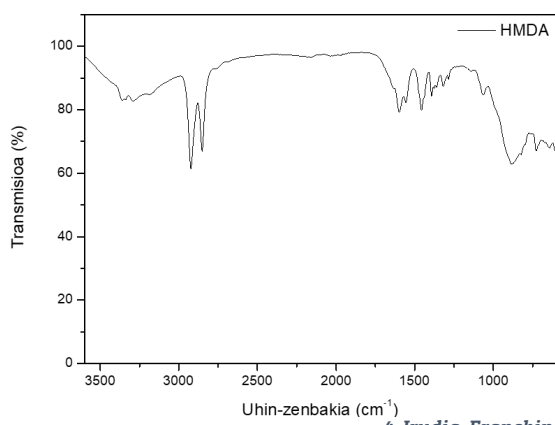
2. Irudia. Eranskina II. TMPTEren FTIR espektroa

Uhin-zenbakia (cm ⁻¹)	Asignazioa
<3000	C-H tentsio simetriko eta antisimetrikoa
1475	CH ₂ deformazio simetrikoa (guraizea)
1375	CH ₃ deformazio simetrikoa (aterkia)
1120	R-O-R (eter)
902	C-O deformazioa epoxi



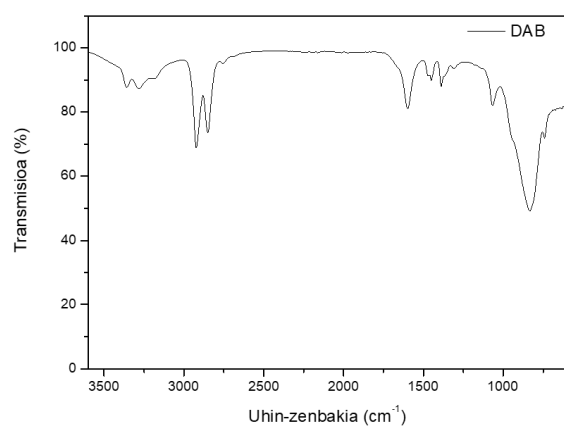
3. Irudia. Eranskina II. TBABren FTIR espektroa

Uhin-zenbakia(cm ⁻¹)	Asignazioa
<3000	C-H tentsio simetriko eta antisimetrikoa
1475	CH ₂ deformazio simetrikoa (guraizea)
1375	CH ₃ deformazio simetrikoa (aterkia)
890	C-N ⁺ tentsioa



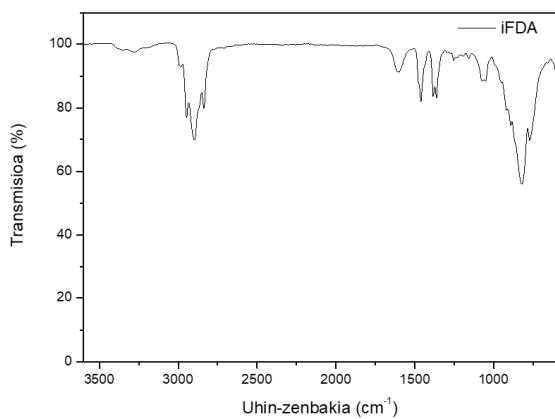
4. Irudia. Eranskina II. HMDAren FT-IR espektroa

Uhin-zenbakia(cm^{-1})	Asignazioa
>3000	N-H tentsioa simetrikoko eta antisimetrikoko
<3000	C-H tentsio simetrikoko eta antisimetrikoko
1650	N-H deformazioa
1475	CH_2 deformazio simetrikoko (guraizea)
1100	C-N tentsioa
800	N-H deformazioa planoz kanpo



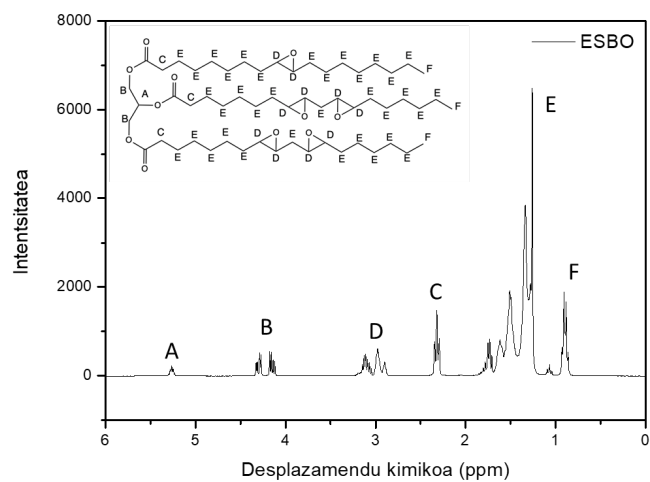
5. Irudia. Eranskina II. DABren FTIR espektroa

Uhin-zenbakia(cm^{-1})	Asignazioa
>3000	N-H tentsioa simetrikoko eta antisimetrikoko
<3000	C-H tentsio simetrikoko eta antisimetrikoko
1650	N-H deformazioa
1475	CH_2 deformazio simetrikoko (guraizea)
1100	C-N tentsioa
800	N-H deformazioa planoz kanpo

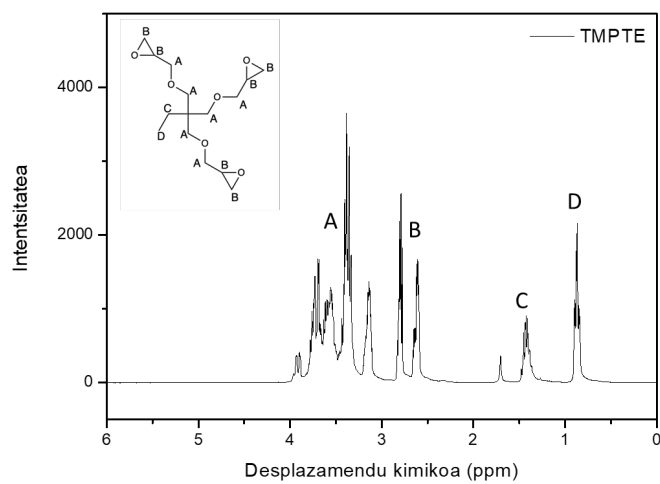


6. Irudia. Eranskina II. iFDAren FTIR espektroa

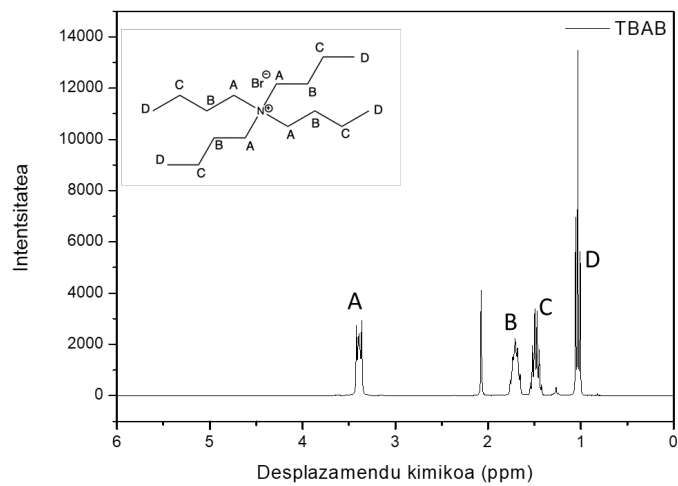
Uhin-zenbakia(cm^{-1})	Asignazioa
>3000	N-H tentsioa simetrikoko eta antisimetrikoko
<3000	C-H tentsio simetrikoko eta antisimetrikoko
1650	N-H deformazioa
1475	CH_2 deformazio simetrikoko (guraizea)
1375	CH_3 deformazio simetrikoko (aterkia)
1100	C-N tentsioa
800	N-H deformazioa planoz kanpo



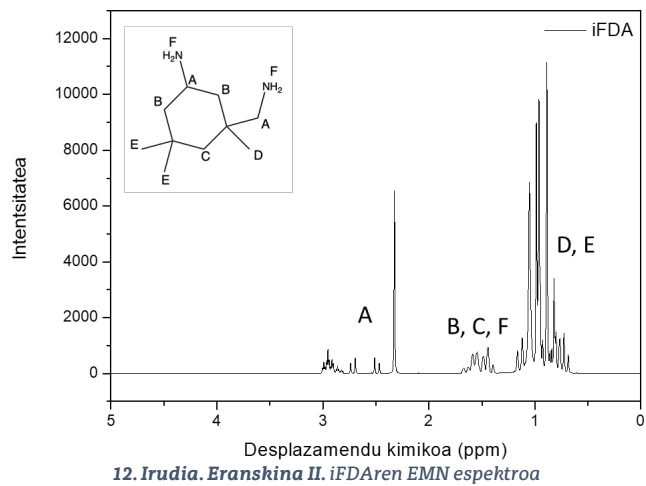
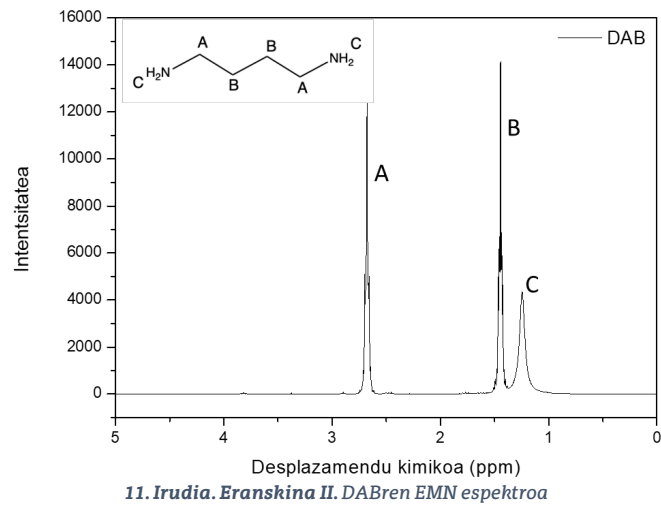
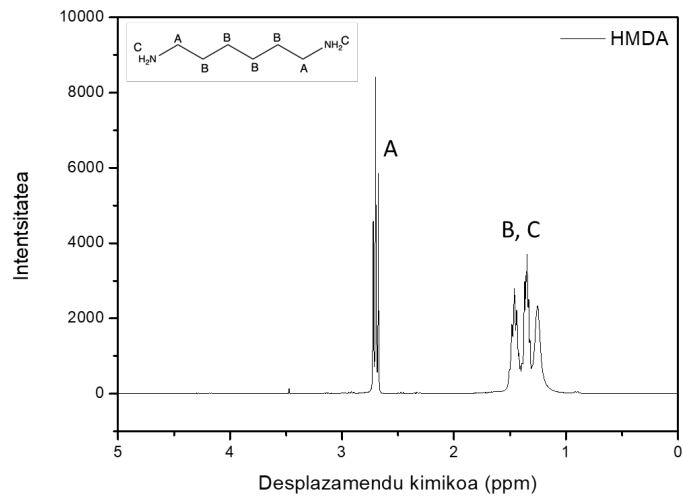
7. Irudia. Eranskina II. ESBOren EMN espektroa



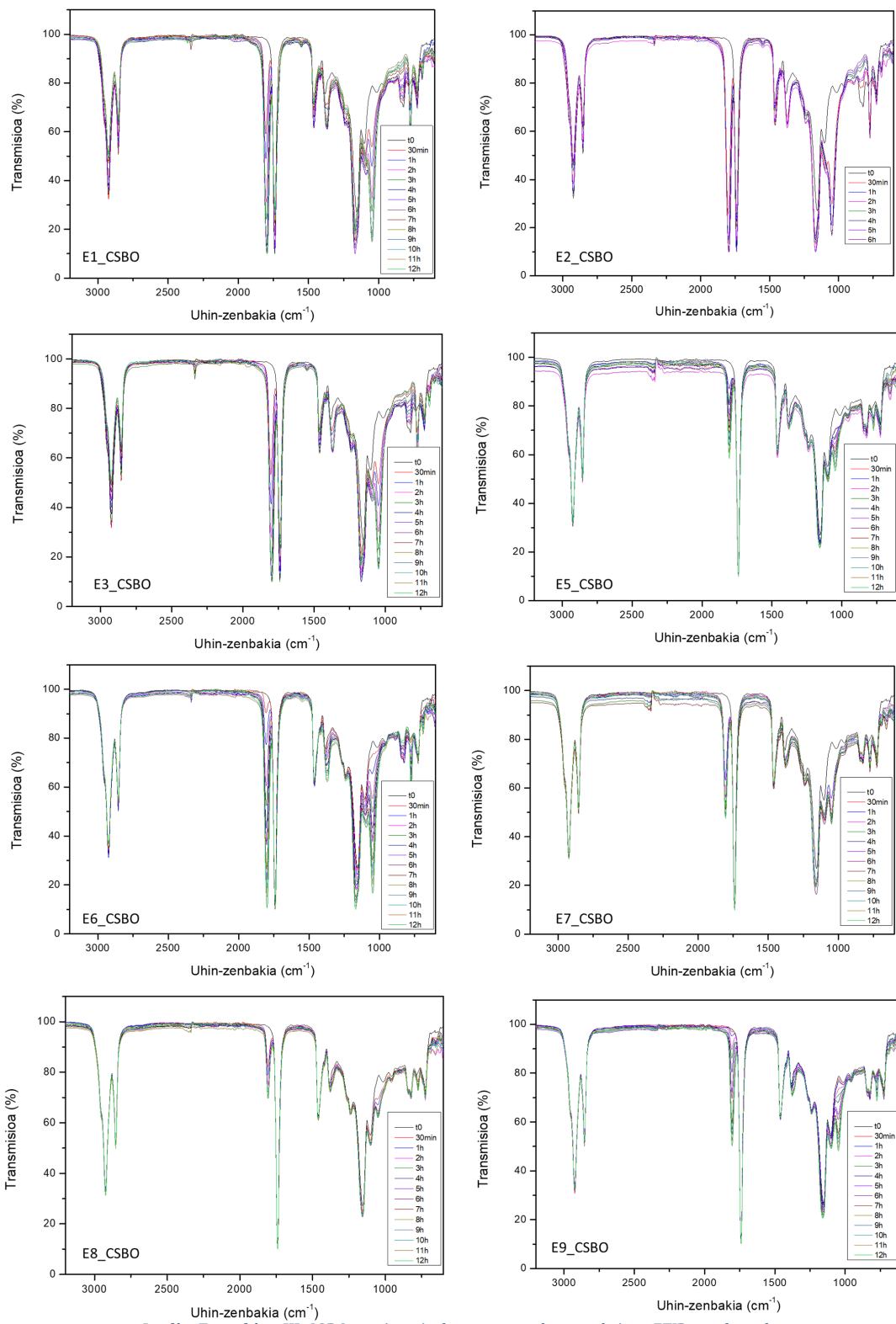
8. Irudia. Eranskina II. TMPTEren EMN espektroa



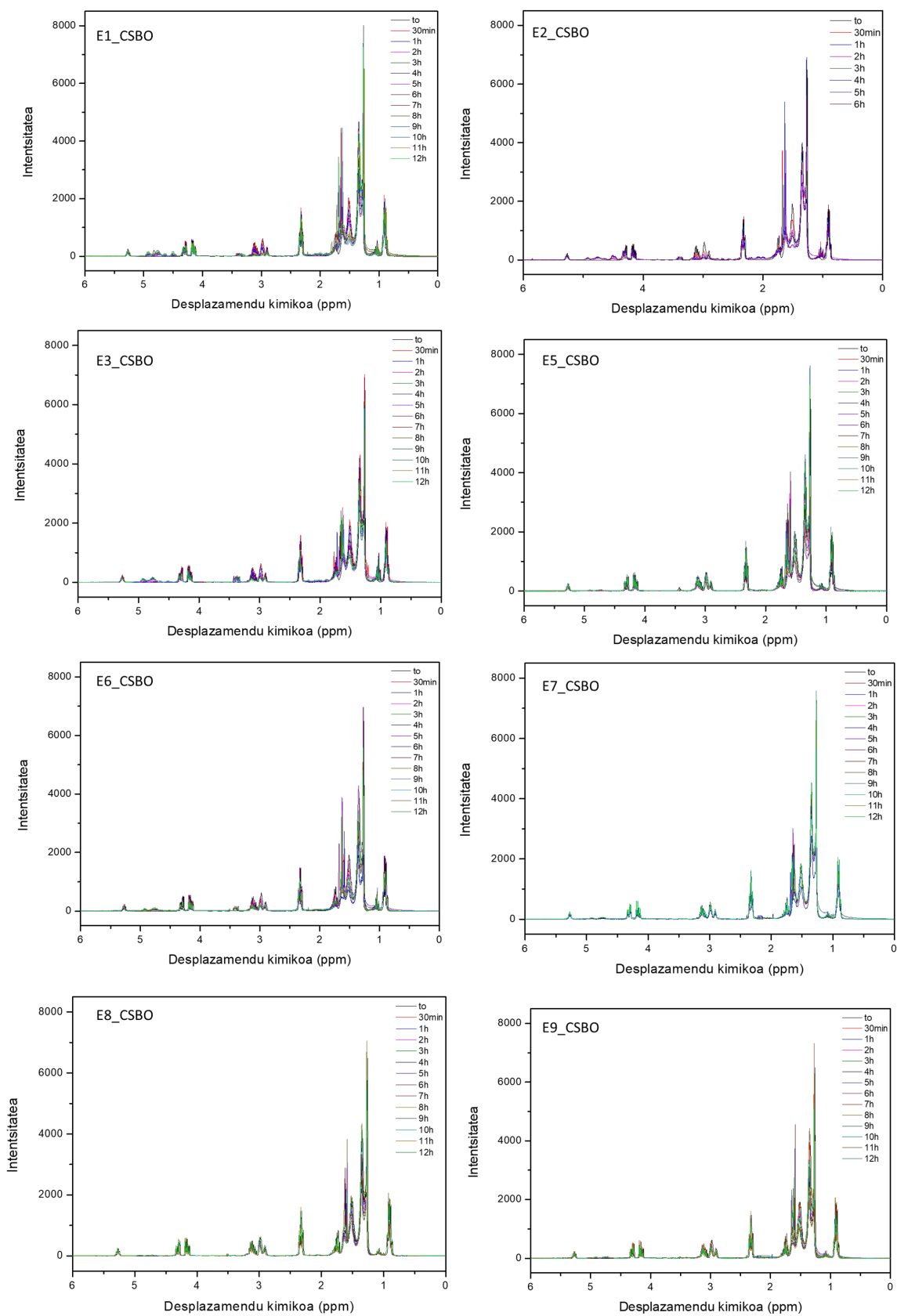
9. Irudia. Eranskina II. TBABren EMN espektroa



ERANSKINA III. CSBO lortzeko erreakzioen IG eta EMN espektoak

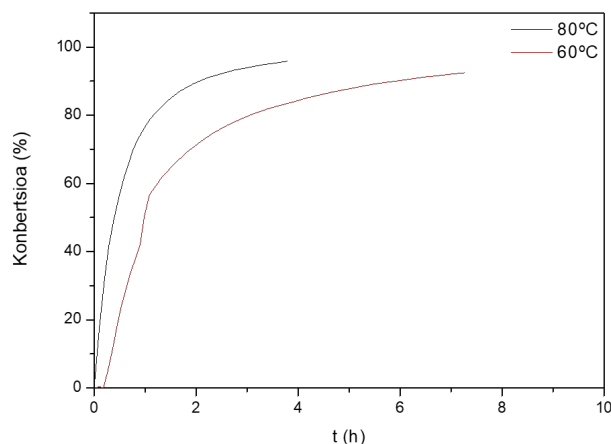


1. Irudia. Eranskina III. CSBOren sintesirako gauzatutako erreakzioen FTIR espektoak

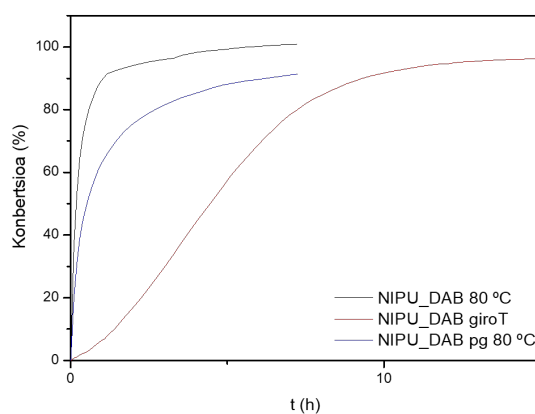


2. Irudia. Eranskina III. CSBOren sintesirako gauzatutako erreakzioen EMN espektroak

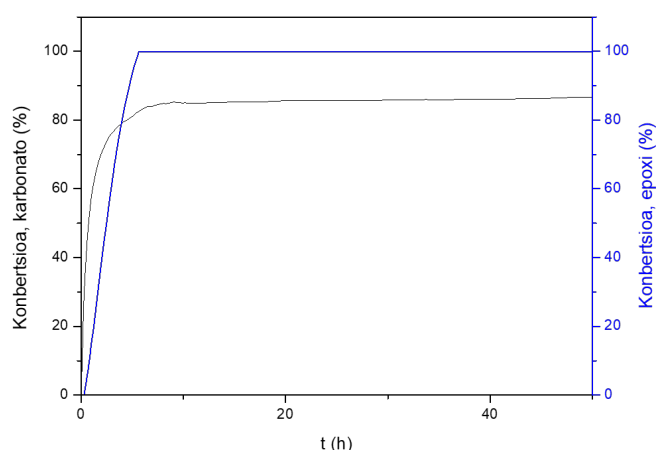
ERANSKINA IV. Erreaktibitate frogen zinetikak



1. Irudia. Eranskina IV. CSBO/Oktadezilamina erreakzioen konbertsioaren eboluzioa denboran zehar, temperatura



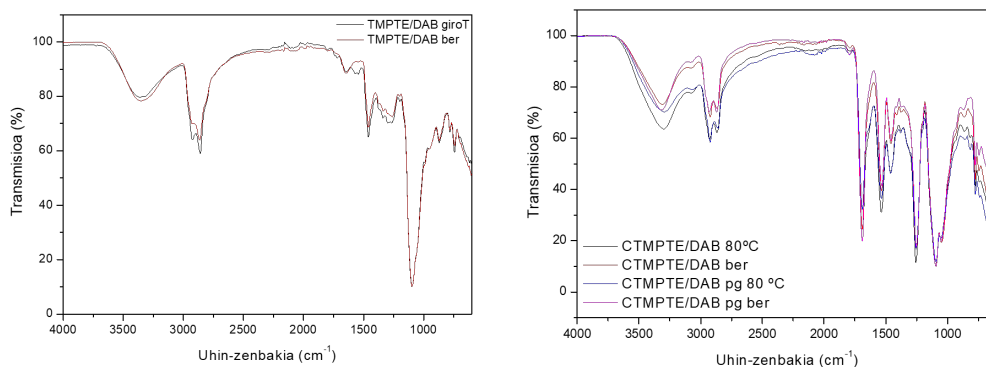
2. Irudia. Eranskina IV. NIPU_DAB erreakzioen konbertsioaren eboluzioa denboran zehar, baldintza desberdinetan (EF14, EF15 eta EF16)



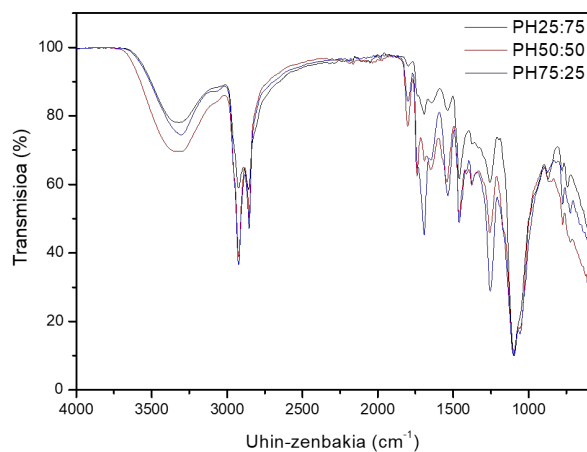
3. Irudia. Eranskina IV. CSBO/TMPTE 50:50 proportzioko polimero hibridoaren karbonato talde eta epoxi taldearen konbertsioaren eboluzioa denboran zehar (EF18)

ESBO eta DABren arteko erreakzioa ere aurrera eraman da, baina ezin izan da zinetika ondo irudikatu, infragorriko banden gainezarpenak eragotzita.

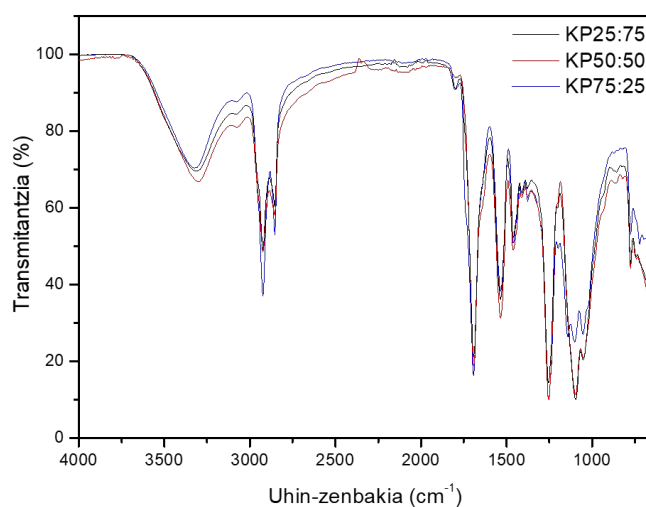
ERANSKINA V. TMPTE/DAB epoxi erretxina eta CTMPTE/DAB NIPUen infragorri espektroak



1. Irudia. Eranskina V. Ezkerrean, TMPTE/DAB epoxi erretxinen espektroak (giroT eta giroT+80 °C-tan berregosia). Eskubian, CTMPTE/DAB sistemen NIPUen espektroak (80 °C-tan eta giroT+80 °C-tan berregosia, monomero purifikatua eta purifikatu gabea erabiliz)



2. Irudia. Eranskina V. Sintetizatutako polimero hibridoaren infragorri espektroen konparaketa CSBO/TMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)



3. irudia. Eranskina V. Sintetizatutako kpolimero karbonatuen infragorri espektroen konparaketa CSBO/CTMPTE proportzio desberdinetan (25:75, 50:50, 75:25)