

Gainazalak diseinatzeko aukera berria, polimero arteko konplexu

*Leire Ruiz-Rubio**, *María Teresa Garay*, *Fernando Mijangos*

Kimika Fisikoa Saila. Zientzia eta Teknologia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

*leire.ruiz@ehu.es

Jasoa: 2013-05-24

Onartua: 2013-07-01

Laburpena: Aurrerapen teknologikoari esker sortuko diren material berriak garatu nahian polimeroen arteko konplexuak eratu dira. Lan honetan konplexu berriak garatu eta karakterizatu dira, bai disoluzioan bai gainazaletan. Gainera, erabilitako polimeroak pH-arekiko sentikorrek direnez, egiaztatu ahal izan da lortutako material berriek ahalmena dutela konplexazio prozesu itzulgarria gauzatzeko.

Hitz gakoak: Polimeroak, gainazalak, polimeroen arteko konplexuak.

Abstract: Technological advances in recent decades have increased exponentially and have the need to develop new materials that support them. In this work, new interpolymer complexes has been prepared and characterized, either in solution or on surface. The results obtained have allowed to develop a method of reversible surface modification due to an interpolymer complexation on a surface by simply changing the pH.

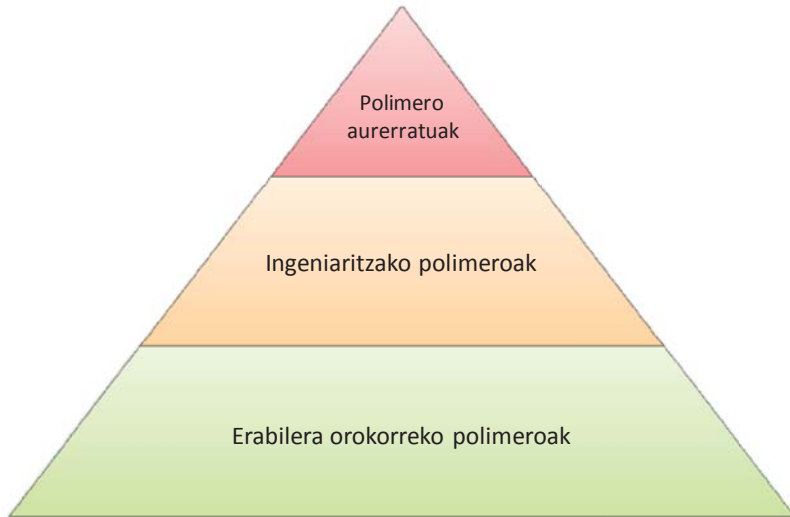
Keywords: Polymers, surfaces, interpolymer complexes.

1. SARRERA

Etengabe aurreratzeko irrikan, teknologia gero eta garatuagoa lortzeko grina hedatu da gure gizartean. Mikroordenagailuen (edo ordenagailu oso txikien) moduko sakelako telefonoak, sentsoreak, eta horien pareko ha maika tramankulu merkaturatzen ari dira urtero. Eskaera hau guzti hau aseztea ez da batere erraza; nabaria da material berrien premia, egungo materialak ez baitira behar hauekin guztiekin ondo egokitzen.

Oro har, material berri hauek, izaeraren ikuspuntutik, hiru multzotan sailkatu ahal dira: metalikoak, zeramikoak eta polimerikoak. Material berriak sortzeko orduan, multzo horietako materialak, banaka edo konbinaturik erabil daitezke. Lan honetan aztertuko ditugun materialak polimeroz

osaturik daude. Hainbat polimero mota ditugu gure inguruan, baina guztiek ez dituzte propietate eta erabilera berdinak. Polimeroek har ditzaketen azken erabilera kontutan izanda 1. irudiko sailkapena egin genezake.



1. irudia. Azken erabileraren arabeko polimeroen sailkapena.

Polimero aurreratuen multzokoak bai zientzian bai industrian arreta handia eskuratzen ari diren polimero batzuk polimero aktiboak edo adimenduak dira. Polimero horiek ahalmena dute ingurunetik datozen estimulu fisiko edo kimikoei erantzuteko. Erantzunak itzulgarriak izan behar dira. Azken hamarkadan, hainbat ikerkuntza biologikoki bateragarriak diren eta estimuluei erantzuna emateko gai diren materialak sortzera bideratu dira [1-4]. Polimero adimenduek ahalmena dute inguruko aldaketa txikiei erantzuna emateko: pH-a, tenperatura, argia, eremu elektrikoa, aldaketa kimikoak edo indar ionikoa, besteak beste.

Badaude bi estimuluri erantzuteko gaitasuna duten polimeroak ere, polimero dualak, hain zuzen ere. 1. taulan ikus daitezke, zehazten da estimulu motak eta estimulu bakoitzari erantzuten dioten polimeroen zerrenda adierazten da.

Lan honetan bi estimulurekiko i sentikorrek diren polimeroak bakarrik garatuko ditugu: pH eta tenperaturarekiko sentikorrek direnak, hain zuzen. Estimulu hauek garrantzi handia dute biomedikuntzan, pH eta tenperatura-aldaketak bizidunetan gertatzen diren hainbat oinarriko prozesutan azaltzen baitira. Hori kontuan izanda, 2. irudian polimero hauek har ditzaketen aplikazio batzuk aipatzen biltzen zehazten azaltzen dira.

1. taula. Estimulu motak eta estimulu bakoitzari erantzuten dioten polimeroak.

Estimulu mota	Polimeroak
pH	Poliazidoak (Poli (azido akrilikoak), poli(azido meta-krilikoak), ...) Polibaseak (Poli(2-dimetilaminoetilmetakrilatoak),...)
Temperatura	LCST-dun polimeroak (Poli(N-isopropilakrilamidak), poli(N-binilkaprolaktamak), poli(binilmetileterrak),...)
Temperatura (Sol-gel trantsizioak)	Polioxameroak Polimero proteinak hidrogel hibridoak
Katioiak: Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Alginatoak, Kitosanoak
Potentzial elektrikoa	Politiofenoko gelak
Presioa (piezoelekttrizitatea)	Poli(biniliden fluoruroak) (PVDF)
Erradiazio infragorria	Poli(N-binilkarbazolak)
Erradiazio ultramorea	4-(metaakriloamina)azobentzenoarekin gurutzatutako poliakrilamidak



2. irudia. Polimero adimenduak hartu ahal dituzten aplikazio batzuk.

Polimero adimenduak aipatuta, jarraian erabilitako bi polimero motak deskribatuko ditugu, hau da, pH-arekin sentikorrek direnak eta tenperatura-ekin sentikorrek direnak.

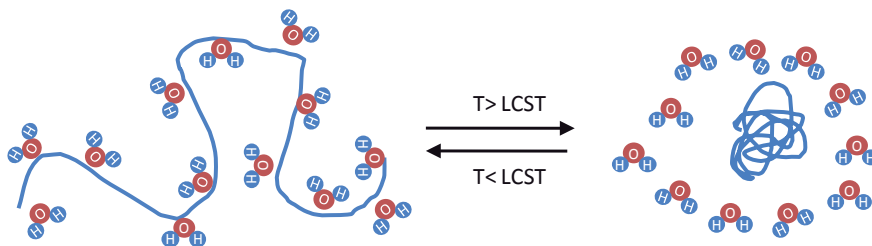
2. pH ALDAKETEI SENTIKORRAK DIREN POLIMEROAK

Polimeroetan poliazidoak eta polibaseak daude eta hauen izen orokorra polielektrolitoa da. Bere egituran badituzte azido edo base taldeak, pH-aldaketekin protoiak eman edo jasotzeko ahalmena izango dutenak gai izango direnak. Talde funtzional hauek ohiko azido edo basekin erkatzen baditugu, nahiz eta antzeko portaera izan, polimeroek, beraien kate egitura dela medio, eragozpen esteriko handia jasango izango dute, eta honek molekularen ionizazio osoa eragozten du.

Poliazidoak pH baxuetan egoera kolapsatuan egongo dira, hau da, polimero kateak bilduta egongo dira, talde azidoak protonatuak eta ez ionizaturik baitaude. pH-a igotzen den heinean azidoak protoigabetu, negatiboki kargatzen hasi eta horrekin batera puztu egingo dira. Polibaseei kontrako alderantzizkoa gertatuko zaie, egoera ionizatu batetik egoera kolapsatu eta ionizatugabe batera aldatuko dira pH-a igotzen den heinean. pH-arekiko entikorrek diren polimeroak biomedikuntzako hainbat aplikaziotan erabili dira, botiken askapen kontrolatuan edo glukosa-sentsoreetan, adibidez [5-7].

3. TENPERATURA-ALDAKETEKIN i SENTIKORRAK DIREN POLIMEROAK

Polimero batzuk, disolbatuta daudenean termosentikorrek izan ahal dira. Polimero hauek hidrogeno-zubiak edo elkarrekintza hidrofobikoak izateko gaitasuna dute. Polimero hauek, uretan, nahaskortasun-tenperatura kritiko jakin bat(TCS) daukate, hau da, tenperatura horretan polimero-disolbatzaile sistemaren fasea aldatu egingo aldatuko da. TCS gainditzerakoan polimeroek fase bakarria badute eta gainera tenperatura horretatik behera bi fasetan bereizten badira, esaten da nahaskortasunaren goi tenperatura kritikoa dutela esaten da (UCST). Alderantzizkoa gertatzen denean, hots, tenperatura TCS baino baxuago denean polimero/disolbatzaile sistema fase bakarrean badago, eta altuagoa denean bi fasetan bereizten badira, esaten da nahaskortasunaren behe tenperatura kritikoa dutela (LCST); 3. irudian ikus daitekeen azkeneko portaera hau da aplikazioen aldetik garrantzi gehien duena. LCST-dun polimero bat poli(N-isopropilakrilamida) da; uretan polimero honen LCST-a 32 °C-koa da, eta beraz, tenperatura fisiologikotik gertukoa. Tenperatura horren azpitik ura eta polimeroaren artean sorturiko hidrogeno-zubiek polimeroa disolbatuta mantenduko dute; tenperatura



3. irudia. LCST-dun polimero baten portaeraren eskema.

igotzerakoan, ordea, elkarrekintza hidrofobikoak areagotu eta hidrogeno zubiak ahuldu egingo dira; horrek polimeroa kolapsatzea eragingo du, hots, hauspeatzea.

4. MATERIAL POLIMERIKO ADIMENDUEN GARAPENA

Lan honetan erabiliko ditugun polimeroen propietateak jadanik deskribatu daude, adibidez, pHarekiko edo tenperaturarekiko sentikortasuna. Polimero hauetaz baliatuko gara material adimendun berriak sortzeko, orain aipatuko diren metodoen bitartez.

Alde batetik, bide moduan monomero berrien sorkuntza edo kopolimerizazioa aukera dezakegu. Kasu bietan erabilitako monomeroak aldaketei erantzuteko ahalmena izan behar dute. Bai monomero berriak, bai kopolimeroak lotura kimiko berriak eratzeari esker sorturiko materialak izango dira.

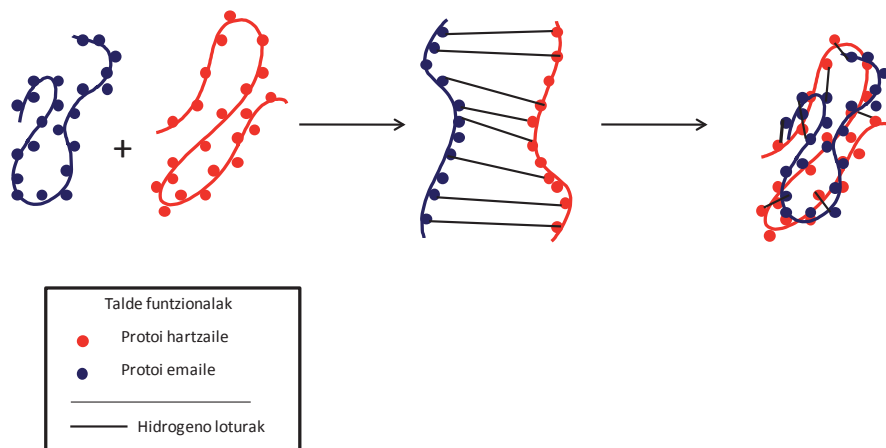
Beste alde batetik, azken urteetan badaude garrantzi handia eskuratzen ari diren metodoak, lotura fisikoetan oinarritzen direnak. Polimero sintetikoaren nahasketatik, blends izenekoetatik, lotura fisikoak direla medio ezaugarri anitzeko materialak sor daitezke, hasierako polimeroen izaera eta konposizioa kontutan izanik. Lan honetan azkeneko metodo hau erabiliko dugu material adimenduak sortzeko.

Material hauek izan ditzaketen erabilerak haien ezaugarri fisiko-kimikoen menpekoak dira; beraz, sistemen fase-portaeraz baldintzatuak egongo dira, hau da, polimero-polimero-disolbatzaile polimero/disolbatzaile/disolbatzaile faseek duten nahaskortasunaren menpekoak izango dira. Sistema honen ezaugarri termodinamikoak aztertuta, polimeroak pisu molekular altuko eta entropia handiko molekulak dira, eta beraz, polimero blends nahaskorrek izateko nahaste-entalpia negatiboa izan behar da ($\Delta H_{\text{nahaste}} < 0$). Hori dela eta, polimeroen nahaskortasuna mugatua izango da, oro har, egitura ezberdinekoak baina elkarrekin osagarriak diren polimeroetara eta beraien arteko elkarrekintzak izateko ahalmena dutenetara mugatua izango da.

Nahastutako bi polimeroen arteko elkarrekintzak, hau da lotura fisi-koak, denbora tarte txikietan gauzatzen direnean hain indartsuak izan ahal dira non polimeroen arteko konplexu bat sortu dezaketen [8-12]. Polimero/polimero konplexu edo polimeroen arteko konplexu hauek dira lan honetan modu klasikoan ez ezik material berri moduan ere garatu ditugunak. Hau da, disoluzioan edo blokean (makroskopikoki) aztertzeaz gain, konplexu hauek gainazalean ere aztertuko ditugu (mikroskopikoki).

5. POLIMERO/POLIMERO KONPLEXUAK

Ikusi dugun moduan, polimeroak nahaskorrak izateko haien arteko elkarrekintza espezifikoak egon behar dira; polimero kateak nahiko luzeak badaira eta elkarrekintzak maiz errepikatzen badaira, bi polimero hauek nahaskorrak izateaz gain izango baizik eta polimero/polimero konplexuak sortuko dituzte. Beraz, polimeroen arteko konplexuak definitzen baditugu, esan genezake kimika edo egitura aldetik osagarriak diren makromolekula elkarke-ten bidez edota 2. mailako elkarrekintzen bidez (4. irudia) sortzen direla.



4. irudia. Hidrogeno-loturekin osaturiko polimero/polimero konplexu baten eskema.

Konplexuak, polimeroen arteko nahasketekin alderatzen baditugu, oro har, estekiometria jakin bat izango dute eta konplexuak ez ditu izango osatzen duten polimeroen ezaugarri berak. Konplexuak disoluzioan edo egoera solidoan daude.

Konplexuaren egonkortasuna hainbat hidrogeno-loturen elkarrekintzan datza. Konplexuak eratzeko polimero osagaiek pisu molekular minimo edo

kritiko bat izan behar dute; pisu molekular txikiko konposatuek, nahiz eta loturak eratzeko talde-ordezkatzaile egokiak izan, ez dute konplexurik sortzen. Beraz, kate-luzera kritiko bat dago eta horren azpitik ez dira konplexuak sortzeko adina elkarrekintza gertatuko.

Konplexuak eratzen dituzten loturen izaera kontuan hartuta konplexuak lau talde handitan sailka daitezke [8, 9]:

- **Konplexu polielektrolitikoak:** kontrako karga duten polielektrolitotoz osaturik daude, hau da, polikatioi eta polianioiez; haien artean Coulomben elkarrekintza sortuko dira. Normalean, konplexu polielektrolitoen konposizioa osagai polielektrolitoen disoziazio mailaren menpekoa izango da.
- **Hidrogeno-loturen bitartez eratutako konplexuak:** protoi-emaileak eta hartzaileak dituzten polimeroz osaturik daude.
- **Estereokonplexuak:** estereoisomeroak diren polimeroek, Van der Waals elkarrekintzen bidez, era honetako konplexuak eratzen dituzte.
- **Karga-transferentziako konplexuak:** elektro-emaileak eta hartzaileak dituzten polimeroz osaturik daude.

Lan honetan aztertuko ditugun konplexuak hidrogeno-loturez osaturik daude, hori dela eta, apur bat sakonduko dugu lotura mota hauetan.

6. HIDROGENO-LOTUREN BITARTEZ ERATUTAKO KONPLEXUAK

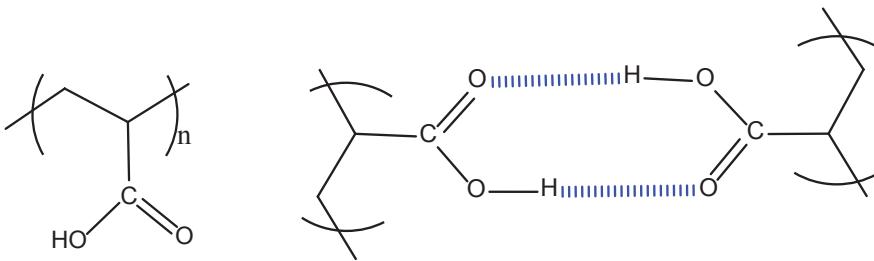
Esan dugun moduan, hidrogeno-loturen bidez osaturiko konplexuak protoi-emaileak duten polimeroen eta protoi-hartzaileak duten polimeroen artean sortutako hidrogeno-loturei esker osatzen dira [12-15], ur ingurune batean edo disolbatzaile organikoak erabiliz. Bi polimero osagaien arteko lehenengo lotura zoriz gertatuko da, eta jarraian alboko taldeen arteko loturak eratuko dira. Ur ingurune batean konplexua eratzeko loturak zentru-hidrofilikoetan gertatzen direnez, material berria, konplexua, sortzen den neurrian gero eta hidrofoboagoa izango da; hori dela eta, disolbatzaile eta polimeroen arteko elkarrekintzak gutxitu egingo gutxituko dira, materiala trinkotu egingo da eta azkenik ingurunean disolbaezina izango da eta konplexua hauspeatu egingo da.

Gure lanean protoi-emaile moduan poliazidoak erabiliko ditugunez, pH-ak garrantzi handia izango du konplexazio prozesuan. Konplexuak eratzeko behar diren hidrogeno-zubiak sor daitezen poliazidoaren talde karboxilikoak disoziatu gabe, hau da, protonatuta, egon behar dira. Beraz, konplexazio prozesua disoziazio mailaren menpekoa da. pH neutro edo basikoan poliazidoaren talde funtzionalak ionizatzen diren neurrian, konplexuaren sorrera galarazten da.

Lortutako materialak aztertuko ditugu. Lan esperimentala bi zati handitan bananduko dugu, lehenengo zatian konplexuak disoluzioan sortu eta apurtuko ditugu. Honek ikuspuntu makroskopiko bat ematen digu. Gainera, konplexuak sortze/apurtze prozesuaren itzulgarritasuna aztertuko dugu. Bigarren zatian, disoluzioan ikusitakoan oinarritu eta konplexuak gainazal nanometriko batean eratuko ditugu, hau da, konplexuak ikuspuntu mikroskopiko batetik aztertuko ditugu. Zati esperimental bakoitzean, disoluzioan eta gainazalean, lortutako materialak karakterizatzeke erabili behar diren teknikak espezifikokoak propioak dira, baina lortutako emaitzak bateragarriak izan dira.

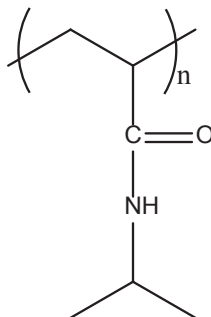
Jarraian erabilitako polimeroak deskribatzen dira:

- **Poli(azido akrilikoa) (PAA)** - pH-aldaketekin sentikorra da eta hidrogeno-loturak erraz eratzen dituen polimeroa, loturak molekula barruko edo molekula artekoak izan daitezke (5. irudia). Polimero honen beira-trantsizioa (T_g) 126 °C-koa da.



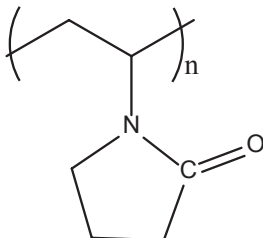
5. irudia. PAA-ren molekula-egituraren eta bere talde funtzionalen artean gertatu ahal diren hidrogeno-zubiak.

- **Poli(N-isopropilakrilamida) (PNiPAm)** - uretan disolbatzen da eta 32 °C-ko LCST-a eta 138 °C-ko beira-trantsizioa du (6. irudia).



6. irudia. PNiPAm-ren egitura molekularra.

- **Poli(N-binilpirrolidona) (PNVP)** - poliamida ziklikoa da eta 168 °C-ko T_g -a du. Uretan disolbatzen da eta bere LCST-a 170 °C ingurukoa da. (7. irudia)



7. irudia. PNVP-ren molekula-egitura.

7. KONPLEXAZIO ITZULGARRIA BLOKEAN

7.1. Material berriak blokean, konplexuak disoluzioan

Konplexuak prestatzeko bi polimero osagaiak uretan disolbatu genituen. Disoluzioen kontzentrazioa 0,2M (unitate monomerikoko $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (M)) izan zen. Bi disoluzioak 50/50 proportzioan nahastu ziren disoluzio ekimolarra lortzeko.

Bai PNIPAM/PAA-ren kasuan [14] eta baita PVP/PAA-ren kasuan ere, nahasterakoan hauspeatu bat agertu zen. Sortutako material berria (hauspeatua) konplexua zela egiaztatzeke ondorengo karakterizazio entseguak egin genituen: kalorimetria diferentziala (DSC), analisi elementalra (AE) eta espektroskopia infragorria (FTIR).

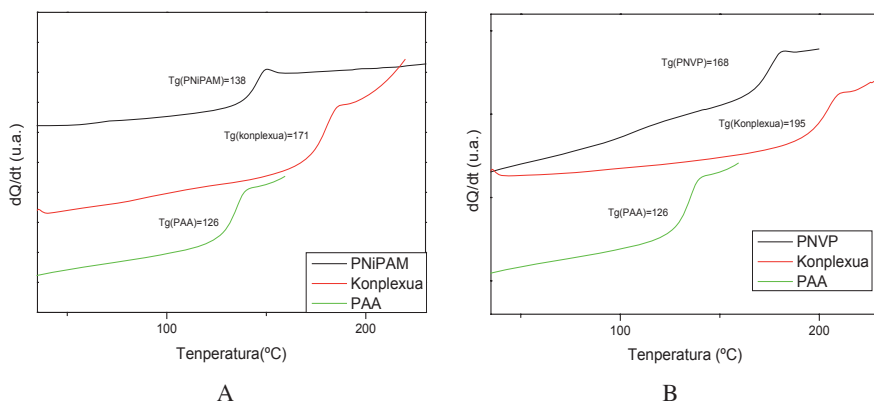
7.1.1. Kalorimetria diferentziala (DSC)

Polimeroak nahaskorrak diren edo ez diren jakitea ez da pentsa deza-kegun bezain erraza. Zenbait polimero bateragarriak izan arren ez dituzte blends eta konplexuen propietateak. Hau da, bi polimero kateen artean ez da elkarrekintzarik gertatzen eta ez dira nahaskorrak arrazoi termodinamikoengatik. Nahaskortasun-irizpide bat konplexuak T_g bakarria izatea da. Beraz, lortutako hauspeatua konplexua izateko materialak T_g bakarria izan behar du.

Beira-trantsizioak polimero kateen mugitzeko askatasuna eta tenperatura uztartzen ditu. Beira-trantsizioa kate segmentuen izaeraz eta kateen elkarrekintza baldintzatua gertatuko da molekula barruan eta molekulen artean. Beraz, konplexuetan bi polimero osagaien arteko elkarrekintzei esker, bi polimero horien segmentuak hain nahasturik egongo dira non

T_g bakarra emango duten. Oro har, lortutako T_g -a bi polimero osagaien arteko tartekoa izango da, baina bi kate osagaien arteko elkarrekintzak direla medio, handiagoa ere izan daiteke. DSC-a da T_g -a neurtzeko teknika erabiliena.

Teknika honek polimeroak jasandako bero-aldaketak aztertzen ditu temperatura aldatzerakoan. Neurtuko den laginak eta erreferentziazko laginak tratamendu termikoa jasango dute eta laginek izandako trantsizioak neurtuko dira. Hau da, teknika honek neurtuko den lagina eta erreferentziazkoa temperatura berean mantentzeko eman edo kendu beharreko beroa neurtzen du [16]. DSC esperimentu saoi batek polimeroaren bero ahalmena modu jarraituan erregistratuko du termograma batean. Termograma horretatik polimeroaren beira-trantsizio temperatura eskuratzen da. 8. irudian irudikatzen dira sistema bakoitzeko T_g -ak eta argi ikusi daitekeenez, bi sistemen (PNiPAM/PAA eta PNVP/PAA) konplexuen T_g -a polimero osagaiena baino handiagoa da. Izan ere, PNiPAM/PAA konplexuak 171°C -ko T_g -a dauka eta PNVP/PAA 195°C -koa.



8. irudia. DSC-tik eskuratutako termogramak. A) PNiPAM/PAA sistema eta B) PNVP/PAA sistema.

7.1.2. Analisi elementala (AE)

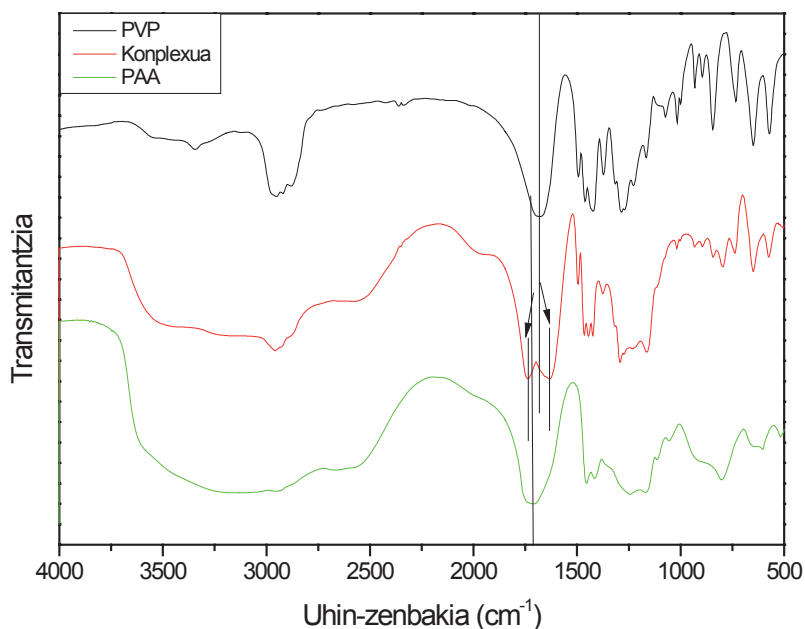
Analisi elementala erabiliz eta poliakrilamida/poliiazido sistema haue-tan nitrogeno-iturri bakarra poliakrilamidak (PNVP edo PNiPam) direla kontuan izanda, konplexuaren konposizioa kalkulatu genuen. 2. taulan ikusi daitekeen bezala, biak 50 mol% PAA inguruan daude, hau da, norma-lean konplexuekin gertatzen den moduan, 1:1 estekiometria betetzen dute; dena den, bestelako kasuak ere aurkitu ahal dira.

2. taula. PNVP/PAA eta PNiPAM/PAA sistemetakako lorturiko errendimendu, konposizio eta T_g balioak.

Sistema	PNiPAm/PAA	PNVP/PAA
Errendimendua (% Pisuan)	65.4	63,3
Konposizioa (mol% PAA)	40,0	55,3
T_g (°C)	171	195

7.1.3. Infragorria (FTIR)

Konplexuak karakterizatzeko erabilitako azken teknika FTIR-a izan zen. FTIR espektroak aztertuta konplexuetan bi polimero osagaiak daudela baieztatzeaz gain, hidrogeno-loturak sortzen direnean, polimeroen erreferentziazko bandetan gertatzen den desplazamendua ikusi ahal izan da, eta beraz, hidrogeno-zubiak sortu direla ere baieztatu dezakegu era berean.



9. irudia. PNVP/PAA sistemaren FTIR espektroa: PNVP, PAA puruak eta konplexua. Geziekin markaturik dagoena konplexuan gertatzen den banden desplazamendua da, hots, hidrogeno-loturengatik sorturiko desplazamendua.

8. KONPLEXUEN APURKETA ITZULGARRIA DISOLUZIOAN

Behin konplexuak osatuta horien apurketa itzulgarria aztertu zen. Aurreko atalean lortutako konplexuak protoi-emaile eta protoi-hartzailez osaturik daudenez, inguruko pH-ak garrantzi handia izango du, elkarrekintzak inguruko pH-aldaketen menpekoak izango baitira.

Lehenik, pH-ak konplexuen gaineko eragina aztertu genuen; horretarako hainbat disoluzio indargetzaile erabili genituen eta denboraren eragina ere aztertu zen; horretarako saioak hainbat denbora tartetan egin ziren (egun bat eta aste bat).

3. taulan ikus daitezke lortutako emaitzak: bi konplexuak apurtzen dira pH=7 eta pH=11 direnean. Hainbat kasutan, apurtu beharrean puztu egiten dira, eta beraz, puzte maila definitu behar dugu:

$$W = \frac{W_s - W_d}{W_d},$$

non W_s eta W_d , konplexu puztuaren eta konplexu lehorraren pisuak diren, hurrenez hurren. Balioa $W < 10$ denean arinki puztuta dagoela esango dugu.

3. taula. PNiPAM/PAA eta PNVP/PAA konplexuak disoluzio indargetzaile ezberdinetan.

pH		2	4	7	11
PNiPAm	Egun 1	Ez da aldatzen	Ez da aldatzen	Disolbatuta	Disolbatuta
	Aste 1	W=29	W=6	Disolbatuta	Disolbatuta
PNVP	Egun 1	Ez da aldatzen	Ez da aldatzen	Disolbatuta	Disolbatuta
	Aste 1	W=5	W= 6	Disolbatuta	Disolbatuta

Konplexuaren sortze prozesuaren itzulgarritasuna aztertu genuen. Azido eta base indartsuak erabiliz, inguruko pH-a aldatu genien sortutako bi konplexuei eta bere portaera aztertu genuen. PNiPAm/PAA eta PNVP/PAA bi konplexu hauei, NaOH 0,1M-disoluzio bat 0,1 M disoluzio bat gehitu genien; pH=12-ra heltzerakoan konplexua apurtu eta disolbatu egin ziren. Gero, konplexua apurtuta zuten disoluzio horiei, tantaka HCl 0,1M gehitu genien pH-a 4-5 ingurura heldu arte. pH horretara iritsita, disoluzioetan

uhertasuna ikusten hasi zen, eta horrek esan nahi zuen konplexuak eratuak zeudela. pH-a 2-tik gertu sistema guztiz konplexatu ziren, hau da, konplexuak hauspeatu egin ziren. Beraz, 2-ko pH-an hauspeatutako konplexuak DSC-ren bidez karakterizatu ziren. Konplexu horiek hasierako materialak zirela egiaztatu genuen, eta beraz, konplexu hauek pH-arekiko portaera itzulgarria dutela egiaztatu genuen.

9. KONPLEXAZIO ITZULGARRIA GAINAZALETAN

Behin konplexuak disoluzioan aztertuta, konplexuen portaera gainazalean daudenean aztertu genuen. Ez zen teknika bera erabili gainazalean eta disoluzioan finkaturiko konplexuak karakterizatzeko.

Materialek gainazalean erakusten dituzten portaerek aplikazioak baldintzatu ditzakete, polimeroen portaerak disoluzioan eta gainazalean ezberdinak direlarik. Azaleko portaerek polimeroen bustitzea, itsastea edo biobateragarritasuna baldintzatzen du. Adibidez, medikuntzarako biogailu bat diseinatu nahi izanez gero, honek hainbat eskakizun bete behar ditu, besteak beste biobateragarritasuna. 4.taulan ikus daitezke gainazalek izan ditzaketen zenbait aplikazio.

4. taula. Gainazalek izan ditzaketen zenbait aplikazioak.

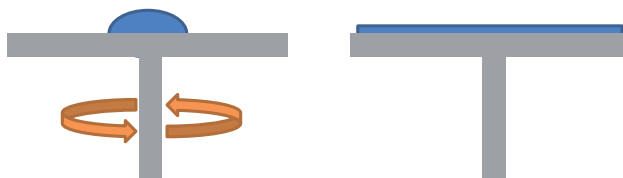
Eguneroko aplikazioak	Industriako aplikazio	Medikuntza eta bioteknologiako aplikazioak
Material xurgatzaileak	Ioi-trukaketa	Polimero
Itsastea	Kromatografia bidezko bereizketa	biodegradagarriak
Filmen inprimaketa	Katalisia	Zelula-hazkuntza
Ehunen tindatzea	Eroankortasun elektrikoa	Proteina eta zelulen bereizleak
Jakien ontziratzea	Argi-islapena	Diagnostiko eta sentore-saiakuntzak
	Analisirako sentoreak	

Beraz, erabilgarriak izan daitezkeen gainazalak diseinatzeko oso garantzitsua da kontrolatzea gainazalen konposizio kimikoa (kontuan hartu, eremu hidrofobikoak eta hidrofobikoak konposizio kimikoaren menpekoak direla), kristalinitatea, mikro-domeinuak, morfologia, eta abar. Horren harira, gainazalen ezaugarriak moldatzeko hainbat teknika daude; guk ondorengo bi hauek aztertu genituen: Filmen prestaketa eta gainazalen aldatzea.

10. FILMEN PRESTAKETA ETA GAINAZALEN ALDAKETA

Disoluzioetan konplexuak garatzeko bi polimero-disoluzioetatik abiatzen baginen ere, tamalez, aldeztu aurretik polimero bat finkatu behar da gainazalean, gero hor bertan konplexatu ahal izateko. Hori dela eta, hala egin genuen lehenengo urratsean .

Polimero filma eratzeko spin coatinga erabili zen. (10. irudia) Tetrahidrofuranoan (THF) disolbatutako poliestireno (PS) eta poliestireno-b-poli(azido akriliko) (PS-b-PAA) kopolimeroen nahasketa erabili zen. Spin coatingarekin hauxe lortu genuen: THF-en disolbatutako nahastearen tanta batzuk siliziozko substratuaren erdian abiadura handiko biratze-indarraren eraginpean kokatu eta substratuaren gainean film mehe bat eratzeko.



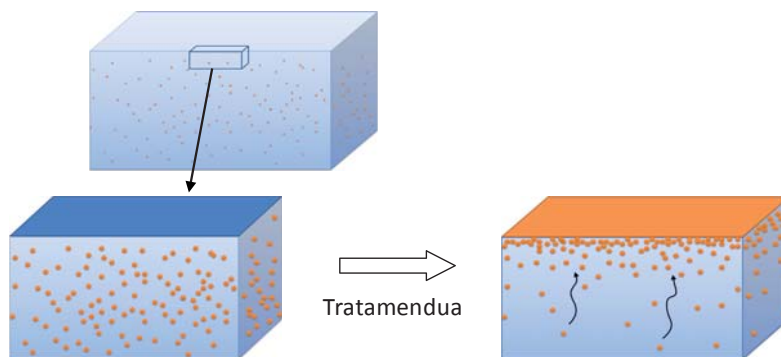
10. irudia. Spin coatingaren irudikapen orokorra.

Poliestirenoa gainazalaren matrizea izango da eta bi blokedun kopolimeroak, PS-b-PAA-k, funtzionaltasuna emango dio gainazalari. Dena den, nahaste bakar batekin ez dugu matrize horren gainazalean behar adina azido akriliko talde funtzionalik eskuratuko, zenbait azido talde baizik ez baitira gainazalean kokatuko. Material hauek duten propietate batez baliatuko gara nahi ditugun talde funtzionalak gainazalera eramateko; propietate hori gainazal segregazioa da.

10.1. Gainazal-segregazioa

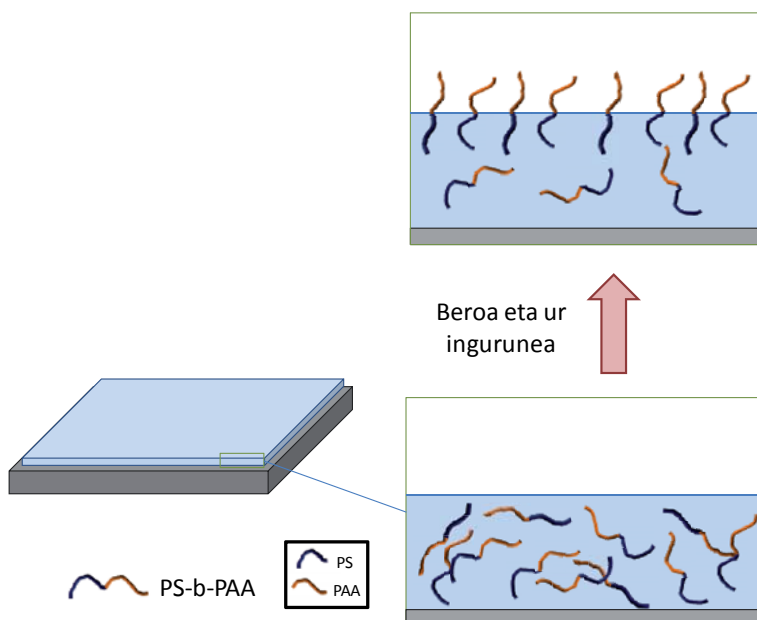
Gainazal-segregazioa, gainazalak aldatzeko metodo bezala sailkatu dezakegu. Metodo hau nahasketa bikoitzetan oinarritzen da. Bi polimero nahastean ditugunean, gure kasuan homopolimero bat (PS) eta kopolimero bat (PS-b-PAA), osagaietariko bat matrizen gainazalera migratuko da, hainbat materialetan gertatzen denaren antzera; hori dela eta, gainazalean osagai horren kontzentrazioa igo egiten da. 11. irudian irudikatzen da azaldutako prozesua. Segregazio prozesua kontrolatzen badugu, aukera izango dugu gainazalerantz migratuko den osagaia aukeratzeko.

Spin coatingaren bidez filmak lortu ostean, 95 °C-an eta ur ingurune batean tratatu genituen; alde batetik beroak blokea bigundu egin zuen (PS-aren T_g inguruan baikeuden) eta mugikortasuna gehitu zion, horrela kopolimeroen



11. irudia. Gainazal-segregazioa.

segregazioa erraztu zelarik z. Beste alde batetik, ur ingurunean gainazalera migratuko den osagaiaren hautaketa ahalbideratu daiteke. Kopolimero bi blokeetatik azido akrilikoak urarekiko afinitate handiago duenez, filmaren azalean kokatu zen (12. irudian). Tratamendu honen bidez konplexatzeko beharrezko diren talde funtzionalak azalean genituen, hau da, gainazala



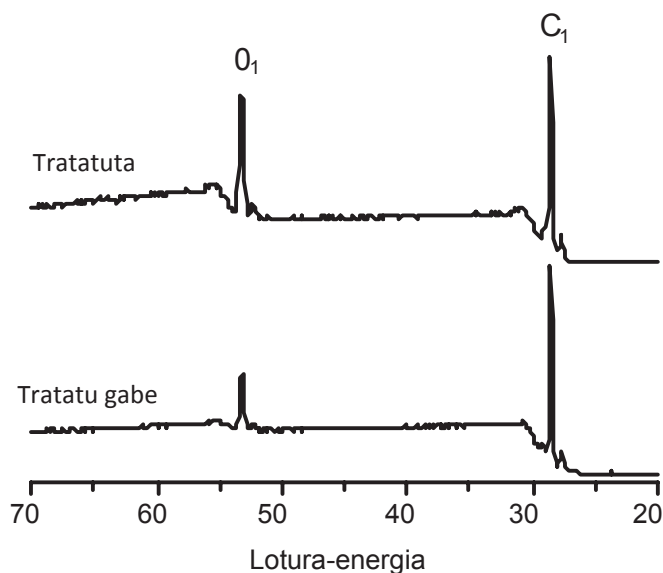
12. irudia. Filmen tratamendua hautatutako kopolimero blokea azaleratzeko.

funtzionalizatu genuen. Dena den, ur ingurune bat erabili beharrean ordez, ingurunea lehorra balitz gainazalera migratutako blokea poliestirenoa izango litzateke.

Gainazalaren funtzionalitate egokia zela egiaztatzeko, X-izpien bidezko espektroskopia fotoelektrikoa erabili genuen (XPS). Teknika honek gainazal-konposizioa zehazten du.

10.2. X-izpien bidezko espektroskopia fotoelektrikoa (XPS)

Teknika honek informazioa eskaintzen du gainazalean dauden elementuei buruz [17, 18]. XPS-ak 2-10 nm-ko sakonera dauden elementuei buruz, horien oxidaziori buruz edota inguruneko egoerei buruz informazioa ematen du.



13. irudia. Tratatu gabeko eta tratatutako gainazalen XPS-ak.

XPS erabiliz tratatu gabeko eta trataturiko gainazalak elkarrekin konparatu genituen (13. irudian ikusi ahal dira emaitzak). Filmean zegoen oxigeno kantitateak zerikusia du kopurua (O_{1s}) kopolimeroaren PAA blokearekin, sistema osoan oxigenoa duen talde bakarra azido akrilikoa baita. Karbono kopurua, C_{1s} , matrizeko poliestirenoak eta kopolimeroaren blo-

keak osatuko dute. Lortutako XPS-ak aztertuz ikus daiteke hasierako filmak azalean oxigeno kopuru (O_{1s}) txikia zuela; kopuru hori zorian azalean kokatu ziren azido akriliko taldeei zegokien. Tratamendua egin ostean, azaleko oxigeno kopurua handitu egin zen, eta horrenbestez, egindako tratamendua ona izan zela ziurtatu dezakegu. Horrela, saiakuntzan beste aurre-rapauso bat emateko prest geunden, gainazalean konplexazioa burutzeko prest, alegia.

11. KONPLEXAZIOA GAINAZALEAN

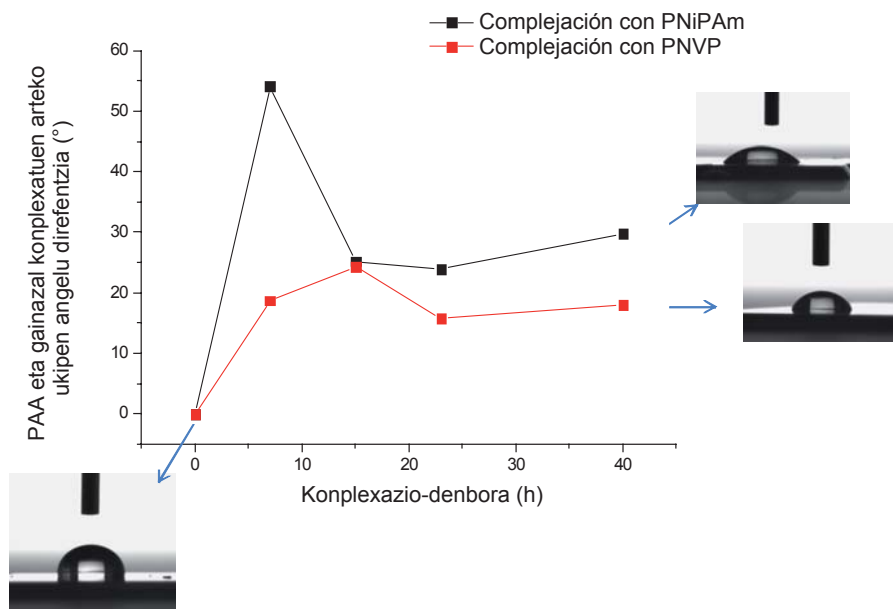
Aurretik lortutako azido akrilikoarekin funtzionalizaturiko gainazalak konplexatzeko beharrezko diren talde funtzionalak eskuratu genituen. Konplexazioaren bidez gainazalaren propietateak aldatzen dira, eta hortaz, konplexazioa gainazala aldatzeko teknika balitz bezala sailkatu ahal dugu; gainera, polielektrolito multigeruzak eratzeko erabiltzen den teknikaren antza handia dauka. Disoluzioan ikusi dugun bezala, PNiPAm eta PNVP-ak, uretan, PAA-rekiko hidrogeno-loturen bidez konplexuak eratzen dituzte, eta pH-aldaketak direla medio, konplexu horiek sortze/apurtze itzulgarria jasan dezakete.

Gainazalak konplexatzeko aurreko aldean partean funtzionalizatutako substratuak (PS/PS-b-PAA), PNiPAm eta PNVP-eko ur-disoluzioetan murgildu ziren. Konplexazio prozesua guztiz burutzeko, hau da, osoko konplexazioa lortzeko, substratuak 40 ordu mantendu ziren ur-disoluzioan. Behin konplexuak eratuta, gainazalak urez garbitu ziren, konplexatu gabeko polimero osagarriak baztertzeko. Gainazalak karakterizatzeke bi teknika erabili ziren: XPS eta ukipen-angeluaren neurketa.

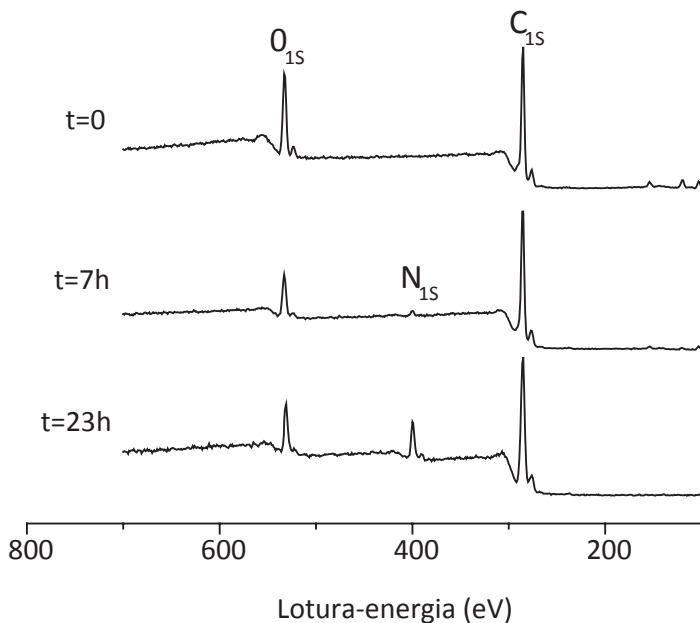
11.1. Ukipen-angeluaren neurketa

Ukipen-angeluak zerikusia du gainazal-tentsioarekin, eta honek gainazal-energia askearekin. Ukipen-angeluak gainazalean dauden talde hidrofobo edo hidrofiloen aldaketei buruzko hurbilketa bat ematen du; informazio hau ez da XPS-tik lortzen denaren bezain zehatza baina baliagarria izan daiteke [15].

14. irudian ikus daiteke konplexatu aurreko eta konplexatu ondorengo ukipen-angelu aldaketak azter; konplexatzea denbora batean zehar eskuratu da. Irudietan ikusi ahal dugu tanten itxura nola aldatzen den, gainazalean konplexuak eratzen diren neurrian. Horrez gain, grafikari begiraturaz gero, konplexazio prozesua orekan dagoela ikusi daiteke 24 ordu igaro ondoren.



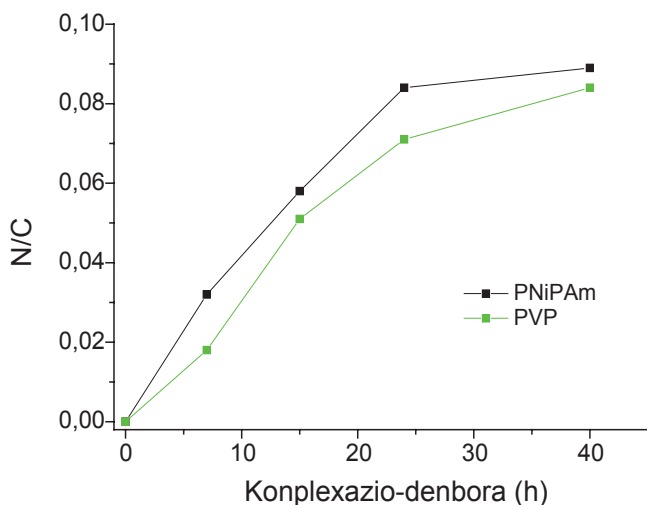
14. irudia. Ukipen-angeluen neurketa, konplexazio prosezuan zehar.



15. irudia. PNIPAm konplexuaren sorrera XPS-ak .

XPS-a erabiliko dugu Konplexazioaren jarraipen zehatzagoa egiteko. 15. irudian ditugu PNiPAM-kin osaturiko konplexuen XPS neurketak. Konplexatu gabeko laginean, $t=0$ denean, karbono eta oxigeno erpinak bakarrik ikusten dira, baina konplexua eratzen den heinean, PNiPAM-ren nitrogeno erpina (N_{1s}) agertuz eta handituz doa.

XPS teknikatik nitrogeno eta karbono kopuruak eskuratu ditugunez, bi magnitude horietatik denboran zeharreko N/C erlazioa kalkulatu eta horrela konplexuen eratze-zinetika azter dezakegu (16. irudia). Irudian ikusi ahal dugun bezala, PNiPAM eta PNVP konplexuek antzeko portaera zinetikoa dute; bietan gainazalean dagoen nitrogenoa handitzen doa 24. ordura arte eta hortik aurrera prozesua orekan mantentzen da.

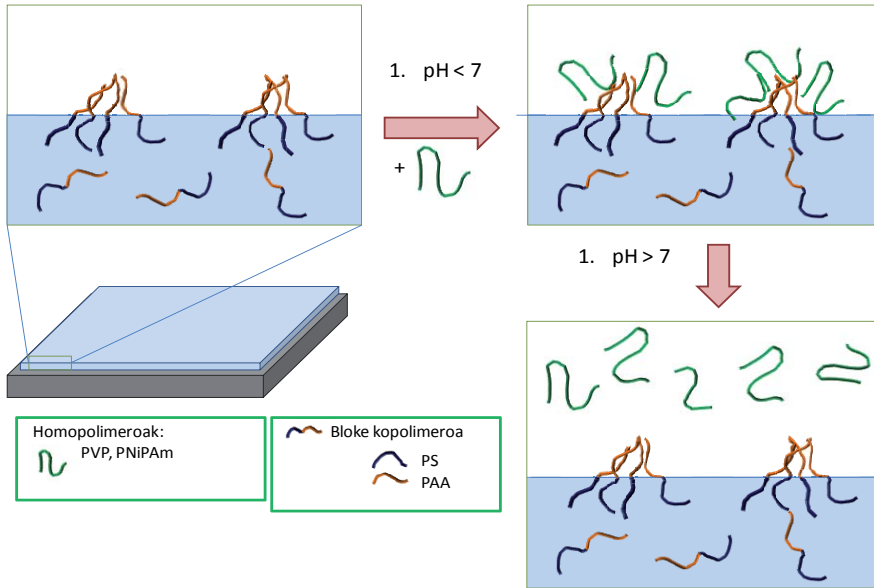


16. irudia. PNiPAM eta PNVP sistemen konplexazio-zinetika.

24 ordu igaro eta gero, gainazalean dagoen nitrogeno portzentaia PNiPAM-rako entzako % 6,2 da eta PNVP-rako % 6,4. Konplexuan parte hartzen duten polimero osagaien atomo-egitura kontuan hartuta, kalkula dezakegu-homopolimeroz estalitako gainazalaren portzentaia ehunekotan, hau da, konplexaturik egongo den frakzioa. Kasu honetan, bi polimero osagaie-tarako estaldura % 60 ingurukoa da.

12. KONPLEXUEN APURKETA GAINAZALEAN

Disoluzioan egindakoaren antzera, kasu honetan konplexatutako gainazalen pH-sentikortasuna aztertu dugu (17. irudia).



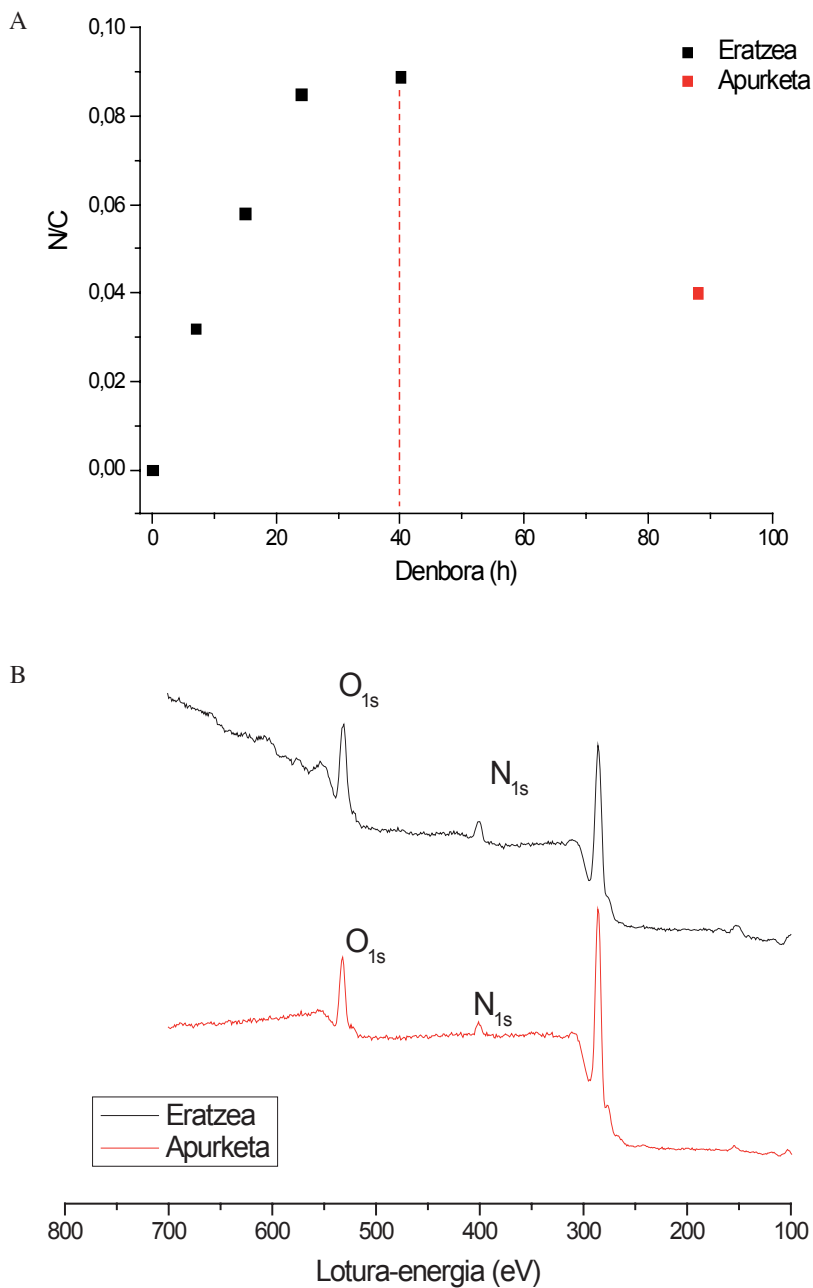
17. irudia. Gainazal-konplexazio eratze/apurketa prozesuen laburpen-eskema.

Saio honetan, aurretik konplexatutako gainazalak apurtu egin ziren pH-aldaketagatik apurtu ziren. Horretarako, laginak ur-disoluzio basiko batean (pH=9) sartu ziren 48 orduz. XPS-a erabili genuen prozesua jarraitzeko eta 18. irudian ikusten dugun bezala, konplexua apurtu egin zen.

N/C balioetik 48 ordu igaro ostean gainazaletik askatutako polimero frakzioa kalkulatu zen. Hain zuzen ere, 5. taulan adierazten da gainazaletik askatutako polimero frakzioa nabaria izan zela.

5. taula. Gainazaletik askatutako polimero frakzioa (%).

PNiPAm/PAA	PNVP/PAA
55,4	58,3



18. irudia. Gainazal konplexazio eratze/apurketa prozesua PNIPAm-rekin. A) N/C erlazioa denborarekiko, eta B) XPS espektoak.

13. ONDORIOAK

Saiakuntza honen bidez, gure ikerkuntza-taldean aspaldi landutako ikerkuntza lerroa eguneratu dugu. Lan honekin taldeak *blends* eta konplexuetan eskuratutako jakintza ezagumendua oso garrantzitsua izan da. Lan honetan deskribatu dugun bezala konplexuak bai disoluzioan, bai gainazal-letan pareko ezaugarri fisiko-kimikoak dituzte.

Gainera, material berri hauek dituzten aplikazioak anitzak dira: biomedikuntzan, farmakoen askapen kontrolatuetan, etabar. Beraz, material adimenduen iturri berri baten aurrean egon gaitezke.

ESKERRAK

Urte askotan zehar María Teresa Garay Doktoreak, ikerkuntza lerro honen buru bezala, lan itzela egin zuen konplexuen nondik norakoak azterzen eta deskribatzen. Lan hori guzti hori, islaturik gelditu da hainbat tesinatan, artikulutan eta tesitan eta, oinarri sendo bat eman dio egun jaio berri den gainazal adimendunen ikerkuntza lerroari. Hori dela eta, egileek egingdako lana eskertu nahi diote María Teresari.

14. ERREFERENTZIAK

- [1] JEONG B. eta GUTOWSKA A. 2002. «Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications». *Trends in Biotechnology* **20**, 305-311.
- [2] HOFFMAN A.S. 2000. «Bioconjugates of Intelligent Polymers and Recognition Proteins for Use in Diagnostics and Affinity Separations». *Clinical Chemistry* **46**, 1478-1486.
- [3] ROY I., GUPTA M.N. 2003. «Smart Polymeric Materials: Emerging Biochemical Applications». *Chemistry & biology* **10**, 1161-1171.
- [4] GIL E.S., HUDSON S.M. 2004. «Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates» *Progress in Polymer Science* **29**, 1173-1222.
- [5] SCHMALJOHANN D. 2006. «Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery», *Advanced Drug Delivery Reviews* **58**, 1655-1670.
- [6] HOFFMAN A.S., STAYTON P.S., PRESS O., MURTHY N., LACKEY C.A., CHEUNG C., BLACK F., CAMPBELL J., FAUSTO N., KYRIAKIDES T.R. eta BORNSTEIN P. 2002. «Design of «Smart» polymers that can direct intracellular drug delivery», *Polymers for Advanced Technologies* **13**, 992-999.
- [7] CHEN T., CHANG D.P., LIU T., DESIKAN R., DATAR R., THUNDAT T., BERGER R. eta ZAUSCHER S. 2010. «Glucose-responsive polymer brushes for microcantilever sensing», *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3391-3395.

- [8] TSUCHIDA E. eta ABE K. (EDS.) 1982. *Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes*. Springer Berlin / Heidelberg.
- [9] BEKTUROV E. eta BIMENDINA L. 1981. *Speciality Polymers*. Springer. Berlin / Heidelberg.
- [10] VASILE C. eta KULSHRESTHA A.K. (Eds.) 2003. *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Rapra Technology Limited. Shawbury.
- [11] INOUE S., JACOB S., JIANG M., KENNEDY J., LI M., SUGIMOTO H., XIANG M. eta ZHOU H. (Eds.) 1999. *Polymer Synthesis/Polymer-Polymer Complexation*. Springer. Berlin / Heidelberg.
- [12] KHUTORYANSKIY V.V. eta STAIKOS G. 2009. *Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications*. World Scientific. London.
- [13] GARAY M.T., RUIZ L., MARIN J.R., LAZA J.M., RODRIGUEZ M. eta LEON L.M. 2010. «Associative and segregative phase separations of poly(N tert-butylacrylamide)/poly(acrylic acid) mixtures. Effect of solvent», *Colloid and Polymer Science* **288**, (1593-1599).
- [14] GARAY M.T., LLAMAS M.C. eta IGLESIAS E., 1997. «Study of polymer polymer complexes and blends of poly(N isopropylacrylamide) with poly(carboxylic acid). 1. Poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid)», *Polymer* **38**, 5091- 5096.
- [15] GARAY M.T., ALAVA C. eta RODRIGUEZ M. 2000. «Study of polymer polymer complexes and blends of poly(N isopropylacrylamide) with poly(carboxylic acid). 2.Poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) partially neutralized», *Polymer* **41**, 5799-5807.
- [16] MENCZEL J.D. eta PRIME R.B. 2009. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons Inc. Hooboken.
- [17] INGEGÄRD J. eta SOMASUNDARAN P. (Eds.). 2007. *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. Elsevier Science B.V. Amsterdam.
- [18] RATNER B.D., HOFFMAN A.S., SCHOEN F.J. eta LEMONS J.E. 1996. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press. London.