

Polimero biodegradagarrietan oinarrituriko material nanokonposatuak: Poli (L-laktida)/karbono nanotutu konpositearen kasua

Erlantz Lizundia Fernandez

Meatze eta Metalurgi Ingeniaritza eta Materialen Zientzia saila.
POLYMAT Institutua. Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoa.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

erlantz.liizundia@ehu.es

Jasoa: 2013-06-07

Onartua: 2013-09-19

Laburpena: Egungo gizarteak geroz eta aurrerapen zientifiko-teknologiko berritzaileagoak eskatzen ditu bere premiak asetu ahal izateko. Eskakizun hauei konponbidea emateko nanoteknologia deritzon esparruan buru-belarri dihardute zientzialariek. Zailantzarik gabe, materialen zientzia eta ingeniaritzaren ezagutza arloan, ikerketa aukera berriak agertu dira berriki lortu diren tamaina oso txikiko zuntz nanometrikoen eraketari esker. Nanomaterial guztien artean, karbono nanotutuak (KNT) dira material berrien garapenerako arreta handien piztu duen materiala. Lan honetan, proposatzen da etorkizun oparoa duen polimero biobateragarri eta biodegradagarri nagusienetako bat, Poli(L-laktida) (PLLA), izaera nanometrikodun zuntzez (KNTez) sendotzea; horrela, material nanoegituratuak lortu eta propietate hobetuak dituzten material berriak sortuko dira. Biomaterial nanoegituratu hauek kimika, biologia, fisika, ingeniaritza eta materialen zientziaren ikuspegitik aztertuak eta aplikatuak izateko etorkizun zirrargarria eskaintzen dute. Horrela, material nanokonposatuen inguruko orokortasunak azaldu ondoren, propietate eta aplikazio espezifikoetan arituko gara.

Hitz gakoak: Nanotutuak, biomaterial nanoegituratua, nanokonposatuak.

Abstract: In order to meet the increasing needs in today's society, the development of innovative scientific and technological advances becomes a key issue. One of the solutions to these requirements could come from the emerging multidisciplinary field of science known as nanotechnology, in which scientists are concentrating their efforts. Without any doubt, the recent development of nanostructured fillers has opened new insights and new opportunities have arisen in the fields of materials science and engineering, inter alia. Among all the nanomaterials, carbon nanotubes (CNT) have attracted a huge attention for the development of novel materials with unique properties. In this work, we obtain nanostructured materials for the development of new materials with improved functional properties by strengthen a biocompatible and biodegradable

polymer, Poly (L-lactide) (PLLA), with carbon nanotubes. In this way, these nanostructured biomaterials present an exciting future to be studied and applied at the interface of chemistry, biology, physics, engineering and material science. Thus, in this work we attempt to state general aspects concerning to polymer-based nanocomposites to continue by accounting some specific properties and applications regarding to PLLA/CNT nanocomposites.

Keywords: Nanotubes, nanostructured biomaterial, nanocomposites.

1. SARRERA

Materialen zientziaren hastapenetatik material berrien garapena izan da erronka handienetako bat. xx. mendean eta bereziki azken hamarkadetan, geldiezina izan da eguneroko esparru guztietan polimeroek jasandako hazkundera (metalak eta zeramikak bezalako material tradizionalekin alderatuta). Industriaren ikuspegitik, polimeroek oro har arintasun handiagoa, ekoizteko erraztasun handiagoa eta prezio egokiagoa aurkezten dute ohiko materialak diren metalak eta zeramikak baino. Horrela, Modu honetan, polimeroek etorkizun oparoa daukate hainbat aplikazio eremutan erabiliak izateko, eta bizitzeko eta lan egiteko modua aldatu digute. Izan ere, oso erabiliak dira hezur-hausturak finkatzeko torloju biodegradagarrietan, behin-behineko jostura kirurgikoetan, botikak modu kontrolatuan askatzeko sistemetan (Drug Delivery System, DDS, ingelesez), eta oso erabiliak dira era berean zelulen *in vitro* hazkunderako baliogarriak diren aldarmioak garatzeko, jaki-ontzi eta bildukietarako, kamisetak eta horrelakoak egiteko zuntzen ekoizpenerako,...

2. ZERGATIK POLIMEROAK?

Funtsean, polimeroak pisu molekular txikiko oinarritzko unitate egituren (monomero izenez ezagutuak) elkarketa kimikoaren bidez osaturiko pisu-molekular handiko substantzia erraldoiak dira, makromolekula izenez ere ezagutuak.

Historikoki, beraien izaera kimikoaren arabera, polimeroak atal bitan banandu izan dira. Termogogogorriak (adibidez epoxiak eta poliuretanoak), itzulezina den prozesu kimiko baten bidez gogortzen direnak eta termoplastikoak, materiala berotuz eta hoztuz itzulgarria den prozesu fisiko bat jasaten dutenak [1].

Material termoplastikoez azaltzen duten molekula-egitura eta izan dezaketen molekulaz gaineko antolaketaren arabera, kristalino eta amorfo bezala sailka daitezke (kristalinitatea deritzo kate molekularrak hiru dimentsiotan paketatuz irispen luzeko antolaketa periodiko ordenatuari). Normalean,

Itxura emate prozesuetatik egitura erdikristalinoak (makromolekula hauen izaera luzea eta tolesgarriaren ondorioz, kateak nahaspilatuta agertzen dira, guztiz kristaltzeko aukera ezinezkoa izanik) osatzen dituzten polimeroak ondorengoak dira: nylona edo poliamidak, polipropileno isotaktikoa (iPP), polietilenoa (PE),... Gainera, badaude guztiz amorfoak diren polimeroak ere (polikarbonatoa (PC) eta polimetilmetakrilatoa (PMMA) adibidez).

Polimero erdikristalino hauek dira egun polimero erabilienak, aurkeztuten duten kristaltasun eta morfologiaren arabera beraien propietate fisiko-mekanikoak nabarmen aldatu daitezkeen heinean. Beraz, lan honetan aztergai izango dugun material konposatua polimero erdikristalino batean oinarrituko da, azken urteetan medikuntzaren alorrean interes handia piztu duten polimero biodegradagarri batean hain zuzen ere.

Polimero hauek biobateragarriak izateaz gain gorputzaren barnean daudenean biodegradagarriak ere badira. Zalantzarik gabe, poliaktidak dira egungo polimero biodegradakorren artean interes gehien piztu dutenetakoak, beraien artean Poli (L-laktida) (PLLA) delarik garrantzitsuena [2-4]. Iturri berriztagarrietan oinarrituriko polimero honek etorkizun oparoa dauka bai biomedikuntzan erabiltzeko, bai erabili eta botatzekoak diren bildukietan erabiltzen diren petroliotik eratorritako polimeroak ordezkatzeko ere. Ingurumenerako arentzat kaltegarria ez den termoplastiko honek aurkezten duen *modulu elastiko* handiari esker (2-3GPa), petroliotik eratorritako polimeroak ordezkatzeko zenbait erabileratan. Gainera, garestiak izan arren ondorengo arrazoiak direla eta geroz eta interes handiagoa piztu dute:

- Iturri berriztagarrietatik lor daitezke.
- Beraien ekoizpenean berotegi efektua sortzen duten gasen produkzioa % 66 murrizten da (izaera tradizionalako polietileno tereftalatoa eta poliestirenoarekin alderatuta).
- Polilaktiden modulu elastikoa merkatuan dauden polietileno tereftalatoa, polipropilenoa, edo poliestirenoa bezalako polimeroen antzekoa da.
- Gizakion gorputzean eta baldintza naturaletan degradatu ohi dira.
- Degradazioko produktuek (azido laktikoa eta oligomeroak) ez dute kutsatzen eta ez dira osasunerako kaltegarriak (izan ere biobateragarriak dira).

Hala eta guztiz ere, polilaktiden kostu ekonomiko handiaz gain, polimero biodegradagarri hauek inpaktuarekiko erresistentzia baxua eta hauskortasun mekaniko handia dituzte zoritxarrez, eta ondorioz beraien erabilera esparru gutxitara (ikus 1. irudia) mugatua da. Horrela, ikerketa-talde askok dihardute polimero hauen propietateak eta produkzio prozesua hobetzeko asmotan, urteak igaro ahala produkzio-kostuak nabarmen merketu direlarik. Lan honetan, proposatzen da PLLA izaera nanometrikodun zuntzekin sendotzea polilaktiden hainbat propietate hobetzeko: eroankortasun



1. irudia. Egungo polilaktiden erabilera eremu aplikazio-eremu nagusiak: Bio-medikuntza eta erabili eta botatzekoak diren bildukietarako.

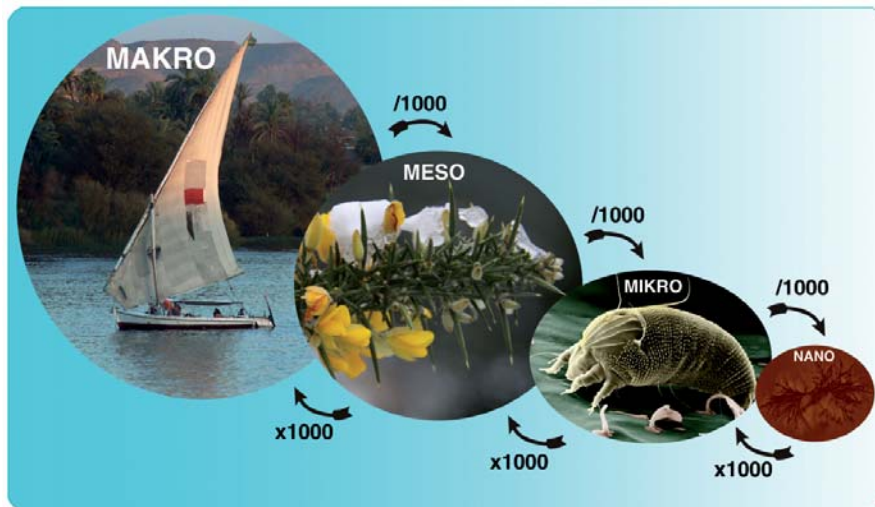
elektrikoa zein termikoa, gainazal-hidrofobizitatea, propietate mekanikoak, kristaltze-abiadura eta biobateragarritasuna; hori guztia, polimero hutsak dagoeneko aurkezten dituen abantailak galdu gabe egingo da.

3. ZERGATIK IZAERA NANOMETRIKODUN ZUNTZAK?

Egungo beharrianak asetu ahal izateko beharrezkoa suertatzen da ideia eta garapen berriak lortzea. Horrela, azken urteetan tamaina oso txikiko osagaien aurkikuntzarekin batera ikerketa aukera berriak agertu dira materialen zientzia eta ingeniartzaren ezagutza arloan, propietate hobetuak dituzten osagai ñimiñoen garapenean eta ezaugarritzean ahalegin handiak egin ondoan. Horrela, eskala nanometrikodun materialek jasandako etengabeko hazkundearen ondorioz gaurko denborak «*nanoteknologiaren aroa*» izenez ere ezagutzen dira. Nano aurrizki grekoak adierazten duen moduan, nanoteknologia atomoen eta molekulen eskalan lan egiten duen teknologiari deritzo (ikus 2. irudia). Izan ere, tamaiña ñiñimo hau beraien propietate fisiko-kimiko aparten oinarria da.

Nanopartikula hauek, ohiko izaera mikrometrikodun partikulek baino itxura-erlazioa (η), objektu baten dimentsio luzeenaren eta dimentsio laburrenaren arteko erlazioa) askoz handiagoa daukate. Beraien artean KNTak (dimentsio bakarrekoa), gaur egun hain ezaguna den grafenoa (bi dimentsiokoa), fulerenoa (hiru dimentsiokoa) topa daitezke.

Lan honetan, 1991. urtean Iijima zientzialari japoniarrak lehengo aldiz aurkitutako KNTen inguruan arituko gara [5]. Karbonoak aurkezten dituen forma alotropikoak dira KNTak; diamantea, grafitoa eta fullerenoak dira besteak. KNTen izena beraien tamainatik dator; izan ere hauen diametroa nanometroen mailakoa da, edo beste era batera esanda, beraien diametroa giza ilearena baino 50.000 aldiz txikiagoa da. Lotura kobalentea duten karbono



2. irudia. Materialen egitura mailakatu, makroeskalatik hasi eta nanoeskalako osagaietaraino.

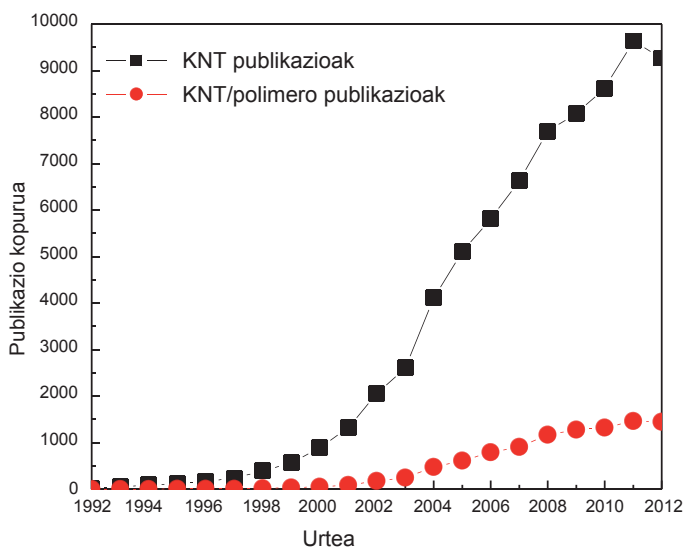
atomoek osatzen dituzte nanotutu hauek, zentrokideak diren grafitozko xaflak bere baitan kiribilduz. Euren sp^2 lotura kimikoan eta dimentsio bakarreko nanoegitura zilindrikoari esker KNTek masa dentsitate txikia, zurruntasun mekaniko oso handia, eroankortasun termiko zein elektriko handia eta itxura-erlazio handia agertzen dute beste materialekin alderatuta (ikus 1. taula) [6-9]. KNTen salneurri prezio altuak direla eta (300 €/gramo), merkaturako erabileren garapena oso poliki garatzen ari dira. Dena den, azken urteetan KNTen sintesia eginiko teknologi aurrerapenek nabarmen jaitsi dute beraien prezioa.

1. taula. Material desberdinen propietate fisiko-mekanikoen alderapena.

Materiala	Dentsitatea (g/cm ³)	Young modulua (GPa)	Eroankortasun termikoa (W/mK)	Bolumenterresistibitatea (Ω.m)
KNT	1.3-2.1	270-1500	1750-6600	0.34×10^{-4}
Diamantea	3.52	1050-1220	900-2320	10^{12}
Altzairua	7.85	210	16-43	6.9×10^{-7}
Kuprea	8.94	110-128	401	1.68×10^{-8}
Beira	2.55	50-90	0.96-1.1	$10^{10}-10^{14}$
Tefloia	2.15-2.3	0.4-1.8	0.24-0.35	$>10^{22}$

4. POLIMEROETAN OINARRITURIKO MATERIAL NANOKONPOSATUAK: EFEKTU SINERGETIKOAK

Nahiz eta oraindik merkatuan nanotutuz osaturiko produktu gutxi egon, partikula hauen erabilerak eskaintzen dituen abantailak nabarmenak dira, 3. irudian azaltzen den bezala. Ondorioz, gero eta arreta handiagoa ipini da KNTek eskaintzen dituzten aukeren ikerketan, bai KNT huts bezala, baita KNT/polimero nanokonposate bezala ere. KNTen propietate bereziei esker, polimeroekin konbinatuz propietate hobetuak dituzten material nanokonposatu berriak eratzeko osagai ezin hobeak dira. Izan ere, fisikoki zein kimikoki bereziak diren bi osagai nahasterakoan gertatzen diren efektu sinergetikoez material konposaturen propietateen hobekuntza ekar dezakete. Nanopartikula hauen erabilerarekin, zuntz jarraituz (itxura-erlazioa $\eta \sim \infty$) zein zuntz motzez (izaera eteneko sendotze-elementuak, itxura-erlazioa $\eta \sim 100$) sendoturiko konposate klasikoaren propietateak eraginkortasun handiagoarekin hobetu daitezke, erabili behar den sendotze-osagaiaren zenbatekoa askoz txikiagoa izanik.

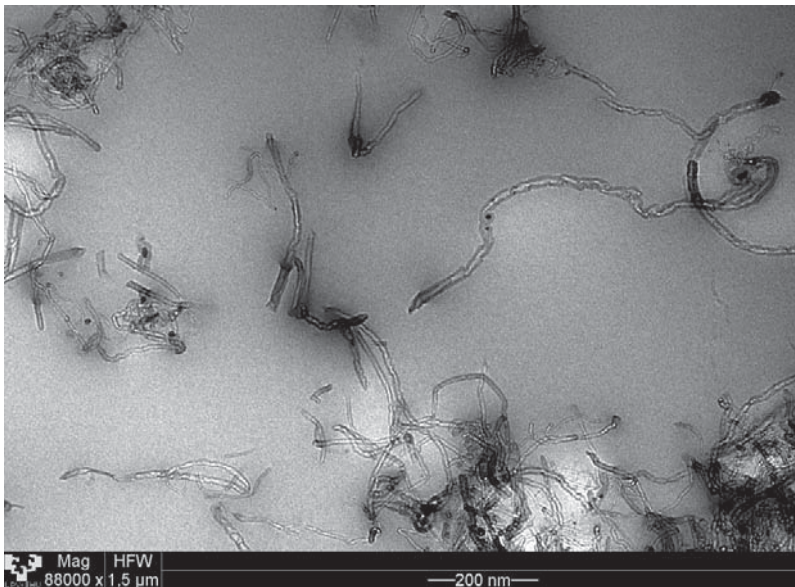


3. irudia. 1992-2012 urte bitartean KNT eta polimero/KNT konposatuen inguruan diharduten artikuluen kopurua (Scopus datu-basetik hartua).

Nanopartikula hauen erabilerarekin zuntz jarraituz (itxura-erlazioa $\eta \sim \infty$) zein zuntz motzez (izaera eteneko sendotze-elementuak, itxura-erlazioa $\eta \sim 100$) sendoturiko konposate klasikoaren propietateak asko hobetu dai-

tezke. Izan ere, propietate berdinak lortzeko beharrezkoa den sendotze-osa-
gaia askoz txikiagoa da.

Hala ere, ez da zeregin samurra polimero matrizearen propietateetan ho-
bekuntzak lortzea. Eskuarki, KNTekin sendotutako polimeroen propietateak
konpositearen konposizioaren eta barne egituraren arabera direnez, mo-
dula daitezke bukaerako propietateak sendotze osagaiaren eduki erlatibo-
aren arabera. Hala ere, sendotutako konpositeek matrizearen propietateak ho-
betzeko polimero matrizean nanotutuen sakabanaketa egokia izan behar da
[4]. Horrela, nanotutuak matrizearen baitan ondo barreiaturik baldin badaude,
sendotze zuntzaren eta matrizearen arteko kontaktuaren eragilea den eskual-
deak (faseartea izenekoak) ondo transferituko ditu sendotze osagaiaren ele-
mentuaren propietate bikainak gure matrizeara, eta bukaerako propietateak
nabarmen hobetuko dira. Aldiz, nanotutuak agregaturik agertzen badira, ma-
trize/sendotze kontaktu ezak galerak eragingo ditu bukaerako konposatuaren
propietateetan. Adibidez, 4. irudian ikus daiteke, PLLA matrizean egoera ur-
tuan nahasturiko KNTak indibidualki sakabanaturik zein multzotan agrega-
turik agertzen direla, eta agregatzen direnean material konposatuan lortuko
diren bukaerako propietateak baxuagoak izango direla espero daitezkeenak
baino. Horrez gain, beraien fabrikazio prozesua dela medio, merkaturako
nanotutuetan agertzen diren ezpurutasunek (normalean izaera metalikodun
partikule) eragin ditzakete onuragarriak ez diren ondorio fisikomekanikoak



4. irudia. Polimero matrizean ausaz barreiaturik dauden KNTen beha-
keta esperimentalta transmisio bidez mikroskopia elektronikoaren bidez.

eta biologikoak, hala nola, konposatuaren egonkortasun termikoaren murritzea, propietate mekanikoen galera, organismo biziekiko toxikotasun arazoak, etab.

5. PLLA/KNT NANOKONPOSITEAK: PROPIETATE FISIKO-MEKANIKOAK

Jarraian azalduko dira PLLA/KNT material nanokonposatuetan nanotutuak eransteak dituen eraginak: eroankortasun elektriko zein termikoan, zahartzapen fisikoan, propietate mekanikoetan, gainazal-hidrofobizitatean eta biobateragarritasunean.

KNTek aurkezten duten propietate elektroniko/termiko, orratz itxura eta itxura-erlazio (η) handiak direla medio, erraz aurreikus daiteke nabarmen handitu dezaketeela KNTez sendoturiko polimeroetan lortutako material konposatuen eroankortasuna (elektrikoa zein termikoa) [10].

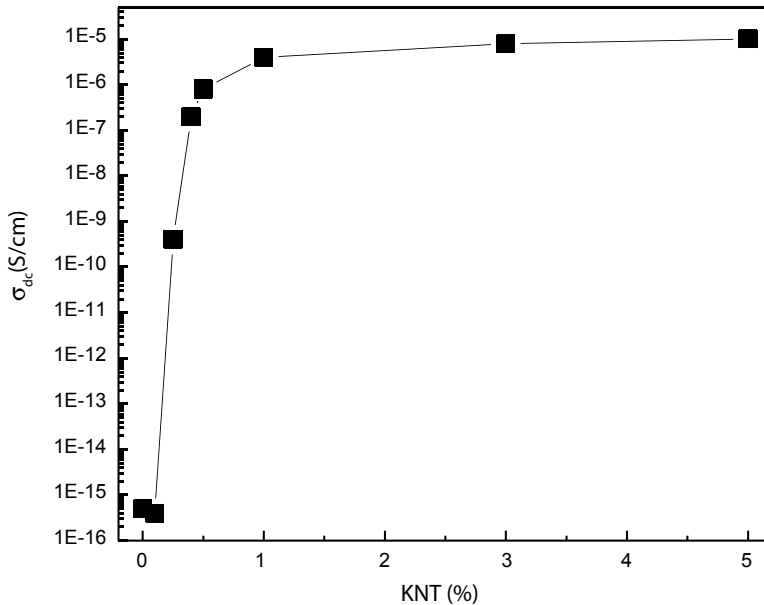
Materialen zientzian, perkolazio elektrikoa osagai eroalea eta isolatzailea dituzten materialen portaera aztertzeko erabili da. Teoria honek, konposatu osoaren eroankortasuna aztertzen du elementu finituaren (lagin osoarekiko KNTak osatzen duen eremu edo eskualdea) tamaina handitzen den heinean.

Horrela, konposatu baten eroankortasun elektrikoa osagai eroalearen (kasu honetan KNTaren) kontzentrazioaren araberakoa izango da. Modu honetan, polimero/zuntz konposatu eroale bat lortu ahal izateko, nanotutuek perkolazio atari (p_c) gainetik dagoen hiru dimentsioko sare bat osatu behar dute. Bertan, isolatzaile-eroale trantsizioa gertatzen da mugako kontzentrazio honetan [11]. Beraz, perkolazio-teoriak material konposatuaren eroankortasuna eta sendotze osagaiaren portzentaiaren arteko erlazioa auresan dezake. Perkolazio ataria baino altuagoak diren kontzentrazioen eroankortasun elektrikoa ondorengo legearen araberako izango da :

$$\sigma \propto (\rho - \rho_c)^t \quad (1),$$

non σ , ρ eta t hurrenez hurren, eroankortasun elektrikoa, zuntzaren bolumen ehunekoa eta sistemaren dimentsionaltasuna zehazten duen eroankortasun-berretzailea diren.

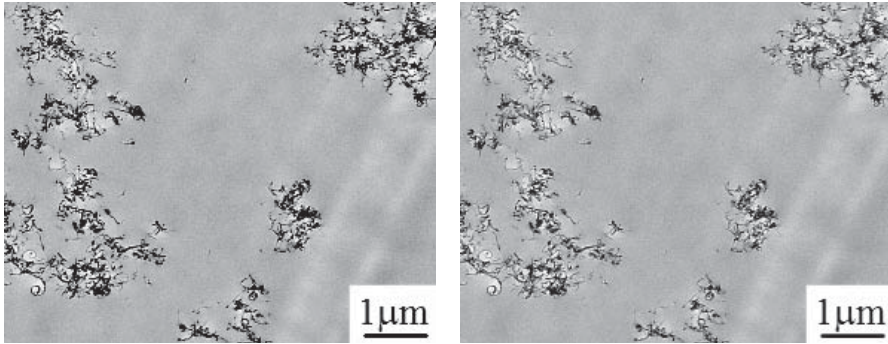
5. irudian ikusten den bezala, PLLA hutsaren eroankortasun elektrikoa 4×10^{-16} S/cm-koa da. PLLA/KNT nanokonpositeetan karga elektrikoen transferentziarako beharrezkoa den hiru dimentsioko sare eroankorra % 0,21 kontzentrazioan gertatzen da, eta eroankortasunaren magnitude ordena hamar aldiz handitzen da [3]. Horrela, KNT kontzentrazioa % 0,21 baino baxuagoa denean materiala guztiz isolatzailea da, portaera



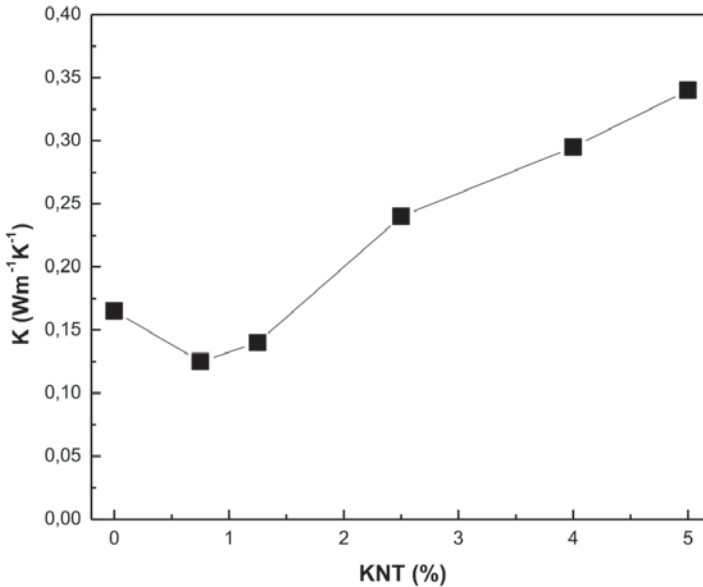
5. irudia. PLLAA/KNT nanokonpositeen eroankortasun elektrikoa KNT kontzentrazioaren arabera [3].

kapazitiboa aurkeztuta. Kontzentrazio horretatik gora-aldiz, eroalea da. Elkarrekin konektatuta dagoen sare honen eraketa mikroskopio elektronikoa-ekin behatu daiteke. 6. irudiaren arabera, KNT kontzentrazio baxuetan nanotutuak individualki sakabanaturik agertzen dira, baina kontzentrazioa handitzen denean nanotutu hauek hiru dimentsioko sare bat osatzeko elkarrekin komunikatzen dira.

Zoritxarrez, eroankortasun elektrikoan gertatzen ez den bezala (ikusi 7. irudia), KNTez sendoturiko polimero konposatuetan ez da termikoki isolatzaile-eroale trantsizioa gertatzen, edo beste era batera esanda, ez da perkolazio termikoa gertatzen. Honen ondorioz, % 5 KNT kontzentrazioarako, eroankortasun termikoa % 106a handitzen da soilik (0.165 W/mK-tik 0.34 W/mK-ra) [2]. Efektu hau eroankortasun elektriko eta termikoaren mekanismo desberdinen ondorio da. Izan ere, konposatuen eroankortasun elektrikoa sare perkolatuaren bidez gertatzen den bitartean (elektroiek eraginda), eroankortasun termikoaren kasuan energia polimero-matrizearen eta KNT sarearen bitartez garraiatzen da (fonoiek eraginda). Gainera, eroankortasun termikoaren kasuan beste efektu osagarri bat topa daiteke. Horrela, kontzentrazio baxuetan gertatzen den eroankortasun termikoaren galera nabarmena PLLA-KNT artean agertzen den kontaktu erresistentziak (Kapitza erresistentzia bezala eza-gutuak) sortzen du.



6. irudia. Mikroskopia elektroniko PLLA/KNT nanokonpositeen argazkiak KNT kontzentrazio ezberdinekin: % 0,1 (ezkerrean) eta % 1 (eskuinean).

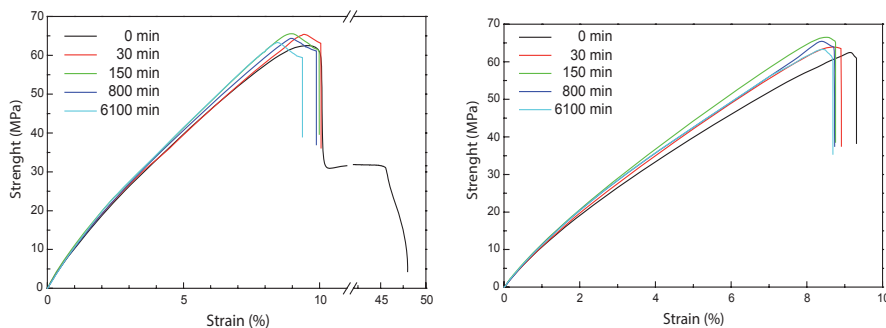


7. irudia. PLLAA/KNT nanokonpositeen eroankortasun termikoa KNT kontzentrazioaren arabera [2].

Berarien izaera makromolekularra dela eta, zeramikak eta metalak bezalako materialekin alderatuta, polimeroen zurruntasun mekanikoa, hauskortasuna, iragazkortasuna eta izaera optikoa bezalako propietate makroskopikoak denborarekiko aldakorrak dira, eta material hauen egonkortasuna eta bizi-iraupena mugatzen da. Aldaketa hauek konformazio egituraren-erlaxazioaren ondorioz gertatzen dira. Prozesu hau, zahartzapen fisiko

modura ere ezagutzen da, non egonkortasun termodinamikoa lortzeko polimero kateak era mugatu batean berrantolatzen diren [1,4]. Berrantolaketa efektu hau murrizteko asmoz, KNTak PLLA matrizean homogeneoki barreia daitezke, eta horrela konfinamendu nanoegituratu bat lortzen da.

Horrela, 8. irudian ikus daitekeen bezala, denbora ezberdinetan zehar zahartzaturiko materialen trakzio saiakuntzak egin dira. Emaizten arabera, zahartzapen prozesuan modulu elastikoaren handitzearekin batera haustura-luzapenaren murriztea gertatzen da. Baina aldaketa hau nanokonpositean txikiagoa da; izan ere PLLA hutsaren kasuan modulu elastikoa 974 MPa-tik 1085 MPa-ra handitzen den bitartean, % 1,25eko KNT kontzentrazioa duen materialean aldaketa hau 1054 MPa-tik 1119 MPa-rakoa da [4].



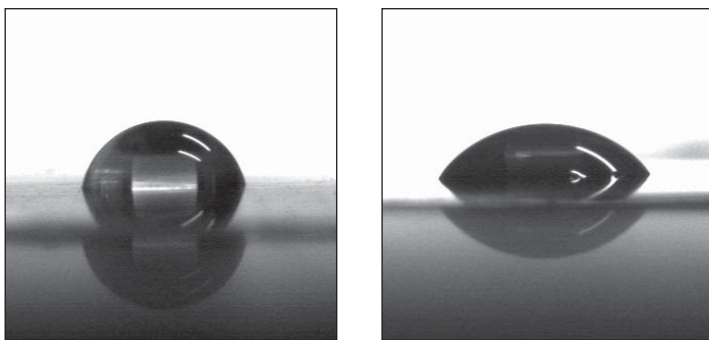
8. irudia. Denbora ezberdinetan zehar 45°C-an zahartzaturiko PLLA hutsa (ezkerrean) eta PLLA/KNT 1,25% material nanokonposatuaren trakzio-kurbak (eskuinean) [4].

Luzapen-hausturan gertatzen den aldaketa are nabarmenagoa da PLLA hutsan, % 47,9tik % 9,4ra murrizten da balio hau, sendotutako PLLAren kasuan % 9,3tik % 8,7ra murrizten den bitartean. Efektu hau KNTek daukaten gainazal/azalera erlazio handiaren ondorioa da zeren eta KNT bakan batek fasearte handia eskaintzen baitu. Izan ere, fasearte hauetan gertatzen diren elkarrekintzek bertan aurkitzen diren polimero kateak nanotutua- ren gainazalera ainguratzea eragiten du, eta horrela, beraien mugikortasun ahalmena mugatzen da, egituraren erlaxazioa ere murriztuz.

Gainera, 8. irudian agertzen den bezala, nanotutuen elastikotasun modulu altua dela medio, hauen eransteak polimero-matrizearen modulua handitzea dakar. Hobetze honek berebiziko garrantzia eduki dezake egungo gizartean, arinagoak eta sendoagoak diren polimero-konposite berriak ekoiziz. Horrela, pisuak gutxituz egun sortzen zaizkigun garraio-kostuak

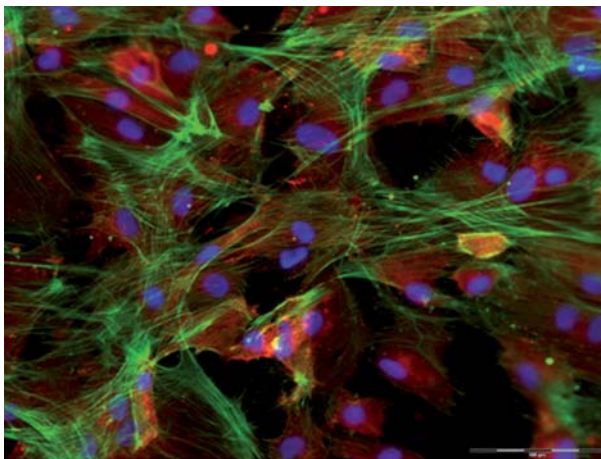
nabarmen murriztu daitezke. Izan ere, 2000. urtean egindako ikerketa batek ondorioztatu zuen espaziora eramaten den kilo bakoitzak 22.000 \$-eko kostua duela [12].

PLLA polimero nahiko hidrofoboa denez, beharrezko suertatzen da hainbat aplikaziotarako material honek urarekiko duen afinitatea handitzea. Modu honetan, KNTak % 3an erantsita PLLAk urerekiko duen kontaktu-angelua 78°-tik 62°-ra murriztu daiteke (ikus 9. irudia), edo beste era batera esanda, alda daiteke PLLA hidrofoboa izatek (ur tantak ez dira «desegiten») hidrofila izatera (urak gainazala «bustitzen» du). Propietate hau kontrolatu ahal izateak biomedikuntzaren arloan ekarpen handia izan dezake, era honetan posible izan daitekeelako material/zelula elkarrekintza aldatzea [3].



9. irudia. PLLA (ezkerrean) eta PLLA/KNT (eskuinean) filmeen gainean ezarritako ur-tanta. Honek materialaren hidrofobiizitatearen inguruan informazioa ematen du [3].

KNTak izaera biodegradagarria eta biobateragarria duen polimero batekin uztartuz (adibidez PLLA) ehun-ingeniaritzan ama-zelulen hazkunderako eraginkorrakoak diren substratuak garatu daitezke. Horrela, substratu hauen gainean egindako *in vitro* biobateragarritasun ikerketa konparatiboek adierazten duten bezala, nanokonposite/zelula elkarrekintza propietateak KNT eranspenarekin hobetu egiten dira. Izan ere, ama-zelulen morfologia (mesenchymal stem cells, MSC ingelesez) baloratzeko erabiltzen den α -tubulin/F-actin koloratzailearen entseguan ikusi bezala (ikus 10. irudia), 14 egun iragan ostean zelulak inolako oztoporik gabe hazi daitezke material konposatu hauen gainean, zelulek agertzen duten luzapen-faktorea (zelulen itxura geometrikoa definitzeko erabiltzen den parametroa, hauen ardatz nagusiaren eta txikiaren arteko ratioa alegia) eta diferentziazio prosezua polimero hutsarekiko alderatuz berdin mantentzen delarik [3].



10. irudia. PLLA/KNT % 3 substratuen gainean ezarritako MSC ama-zelulen behaketa esperimentalala mikroskopio optikoaren bidez (14. egunean).

Horrez gain, lortutako substratuak elektrikoki eroankorrak direnez, zelulen estimulazio elektrikoa posible izango da, eta horrela giza gorputzean gertatzen diren baldintzak mimitizatu ahalko dira, eta zelulen hazkundea are eta gehiago azkartuko da [13].

KNTek etorkizunean material berriak garatzeko izugarriko potentziala eskaintzen digute, bai polimero biodegradagarriak sendotuz (lan honetan ikusi bezala) bai beste era bateko matrizeak sendotuz. Modu honetan, nahiz eta sinestezina badirudi ere, 2006. urtean *Nature* aldizkarian plazaratu zen erdi aroko Damaskoko ezpataren (ikusi 11. irudia) altzairuaren osagai modura aurkitu direla KNT-ak, eta horrela, gora egin du ezpata hauek omen zituzten propietate mekaniko bikainen usteak [14].



11. irudia. Erdi aroko Damaskoko ezpata.

6. EGUN ZEIN APLIKAZIOTAN AURKI DITZAKEGU POLIMERO/KNT MATERIAL KONPOSATUAK?

Zoritxarrez, orain arte eskakizun tekniko *baxukoak* diren aplikazioetan erabiliak izan dira KNTak. Horrela, KNTak osagaien erresistentzia mekanikoa hobetzeko topa daitezke kirol esparruan, hala nola Easton etxeko bizikletetako eskulekuetan, Volkl etxe alemaniarraren tenis erraketetan, AXIS® eta Epic® ehizarako gezetan,... . KNTetan oinarriturik egindako transistoreak giro-tenperaturan lan egiten dutenean elektroikoi bakar batekin konmutatzeko ahalmena azaltzen dute; honek etorkizuneko osagai elektronikoen garapen izugarria eragin dezake. Gainera, erabil daitezke eragin-gailu elektriko bezala, interferentzia elektromagnetiko babesle gisa, osagai elektronikoen beroa errazago xahutzeko, eta abar. Azken urteetan hain garrantzitsua bilakatzen ari den biomedikuntzaren arloan ere nanotutu hauek eduki ditzakete hainbat erabilera, hala nola giza ehunen birsorkuntzarako beharrezkoak diren zelulen hazkunderako substratu moduan edota botikak askatzeko sistemetan (drug delivery system, DDS, ingelesez). Aplikazio bitxi bezala, besteak beste, 2007. urtean nanotutu bakan batekin nanoeskakalako irrati osagai bat sortu zuten, aste bi geroago «Lawrence Berkeley National Laboratory»-ko ikertzaileek munduko lehen nanoirradi osoa garatu zutelarik.

7. ONDORIOAK

Nanoteknologiak eskaintzen digun etorkizunaren aldeko apustua sendoa eta trinkoa da. Zalantzarik gabe, polimero-matrize eta KNTez eraturako material nanoegituratuek etorkizun zirrargarria eskaintzen digute kimika, biologia, fisika, ingeniari eta materialen zientziaren ikuspegitik aztertua eta aplikatua izateko. Datozen urteetan, KNTen inguruko ikerketa garatu ahala, produktu gehiago merkaturatuko dira, eta egun ezagutzen ditugun tresnak guztiz aldatuko dira. Horrela, polimero/KNTetan oinarrituriko nanokonpositeen hainbat propietate geure neurrira aldatu ahal izateko ahalmenak berebiziko garrantzia edukiko du material hauek gure etorkizunean izan dezaketen ekarpenetarako.

8. ESKER ONAK

Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko J. R. Sarasua irakasleari eskerrak eman nahi dizkiot bere ikerketa taldean lan egiteko emandako auke-ragatik eta, batez ere, polimeroen inguruan irakatsi didan guztiagatik.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] CALLISTER W. D. 2011. *Materialen zientzia eta ingeniari-tza. Hastapenak. Ingelese-zko zarpigarren edizioaren euskarazko argitalpena*. Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua. Zarautz.
- [2] LIZUNDIA E.; OLEAGA A.; SALAZAR A.; SARASUA J. R. 2012. «Nano and microstructural effects on thermal properties of Poly(L-lactide)/Multi-wall carbon nanotube composites». *Polymer*, **53**,2412-2421.
- [3] LIZUNDIA E.; SARASUA J. R.; D'ANGELO F.; MARTINO S.; ORLACCHIO A.; KENNY J. M.; ARMENTANO I. 2012. «Biocompatible Poly (L-lactide)/MWCNT nanocomposites: morphological characterization, electrical properties and stem cell interaction». *Macromol Biosci*, **12**, 870-881.
- [4] LIZUNDIA E.; SARASUA J. R. 2012. «Physical aging in Poly (L-lactide) and its Multi Wall Carbon Nanotube nanocomposites». *Macromol Symp*, **321-322**, 118-123
- [5] IJIMA S. 1991. «Helical Microtubules of Graphitic Carbon». *Nature*, **354**, 56-58.
- [6] GAO G.; CAGIN T.; GODDARD W.A. 1998. «Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes». *Nanotechnology*, **9**, 184-191.
- [7] PEIGNEY A.; LAURENT C.; FLAHAUT E.; BACCA R.R.; ROUSSET A. 2001. «Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes». *Carbon*, **39**, 507-514.
- [8] SALVETAT J.P.; BRIGGS G.A.D.; BONARD J.M.; BACSA R.R.; KULIK A.J.; STOCKLI T.; BURNHAM N.A.; FORRO L. 1999. «Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes». *Phys Rev Lett*, **82**, 944-947.
- [9] BERBER S.; KWON Y. TOMANEK D. 2000. «Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes». *Phys Rev Lett*, **84**, 4613-4616.
- [10] CELZARD A.; McRAE E.; DELEUZ EC.; DUFOR TM.; FURDI NG.; MARECHE J.F. 1996. «Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler». *Phys Rev B*, **53**, 6209-6214.
- [11] STAUFFER D.; AHARONY A. 1992. *Introduction to percolation theory*. 2nd edn. Taylor and Francis, London.
- [12] LINCOLN D.M.; VAIA R.A.; BROWN J.M. TOLLE T.H.B. 2000. «Revolutionary nanocomposite materials to enable space systems in the 21st century». *Ieee Aerospace Conference Proceedings*, **4**, 183-192.
- [13] SUPRONOWICZ P.R.; AJAYAN P.M.; ULLMANN K.R.; ARULANANDAM B.P.; METZGER D.W.; BIZIOS R. 2002. «Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation». *J Biomed Mater Res*, **59**, 499-506.
- [14] REIBOLD M.; PAUFLER P.; LEVIN A.A.; KOCHMANN W.; PAETZKE N.; MEYER D.C. 2006. «Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre». *Nature*, **444**, 286-286.