



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

Foto-polimerizazio bidezko
itsasgarrien gogortzea

Nora Almandoz eta Haritz Sardon

197-203 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.26>



Foto-polimerizazio bidezko itsasgarrien gogortzea

Almandoz Garmendia, N., Sardon Muguruza, H.

Material polimerikoen kimika, POLYMAT

nora.almandoz@polymat.eu

Laburpena

Hainbat itsasgarri-nahaste argiaren bidez gogortu daitezke segundo edo minutu gutxitan. Nahaste hauek monomeroa bera eta sistema aktibatzaile bat dituzte osagaitzat; sistema aktibatzaile horiek argi azpian jartzean, monomeroaren polimerizazioa (edo gogortzea) abiarazteko gai dira. Gogortze mota honi foto-polimerizazio deritzo (argi bidezko polimerizazioa, hitzak dioen bezala), eta normalean argi ultramorea (UM) erabiliz eramaten da aurrera. Irradiazio ultramorea, jakina denez, kaltegarria da; hori dela eta, gero eta ikerkuntza gehiago burutzen ari dira kalte txikiagoa eragiten duten irradiazio iturrien erabileran oinarrituta; hots, energia txikiagoko argietan oinarrituta. Proiektu honen helburua argi ez-kaltegarria erabiliz itsasgarrien gogortzea eragin dezaketen sistema aktibatzaileak aurkitzea da.

Hitz gakoak: Itsasgarriak, Foto-polimerizazioa, Gogortzea, Infragorria

Abstract

Light curable adhesives are mixtures which cure in seconds or minutes when exposed to light. The mixtures are composed of a monomer and an activating system that, upon exposure to light, are able to induce the polymerization (or curing) of the monomer. This kind of curing is called photopolymerization (a light-based polymerization, as the name says) and is usually performed with UV-light which, as it is well known, is harmful for human beings. This is the reason why more and more researches are being carried out with the aim of creating systems that can cure with less harmful irradiation source. The aim of this project is therefore to find systems that can induce the curing of adhesives with non-harmful light.

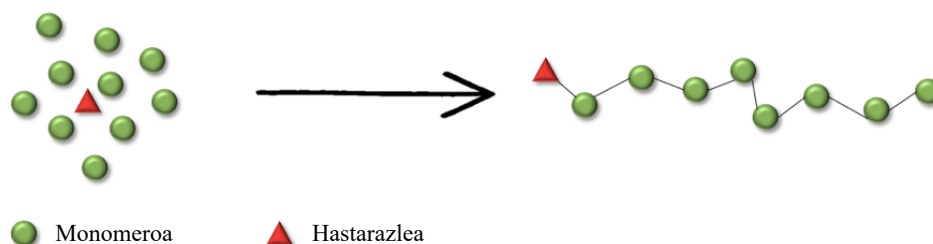
Keywords: Adhesives, Photopolymerization, Curing, NIR

1. Sarrera eta motibazioa

Gure ingurura begiratzen badugu, polimeroz inguratuta gaudela ikus dezakegu. Jantzen dugun arropa, erabiltzen dugun mugikorra, edota gure gelako paretak margotzeko erabiltzen dugun pintura polimeroak dira denak. Begiekin ikusita, pentsa dezakegu aipatutako hiru gauzen artean ez dagoela erlaziorik: arropa tolestu egin daiteke, mugikorra berriz ez; eta pinturari dagokionez, likido egoeran dago erosten dugunean baina gogortu egiten da paretan margotzen dugunean. Orduan, zer da material hauek guztiek amankomunean dutena denak polimeroak izan daitezen? Denak dira polimerizazio prozesu baten ondorioz lorturiko materialak, besterik ez.

Polimerizazio prozesua zera da: monomeroak (pisu txikiko molekulak) elkar erreakzionarazi eta polimeroak (elkar loturiko monomeroek osaturiko kateak edota sareak) sortzeko prozesua (1. Irudia). Prozesu honetan erabiltzen diren monomeroen arabera, baita monomero hauek lotzeko duten eraren arabera ere, zenbait polimero lortu daitezke era askotako propietateak izango dituztenak. Hala, polimero horiei forma ezberdinak eman eta helburu ezberdinetarako erabiltzen ditugun materialak sortu ditzakegu: arropa, mugikorra eta pintura, horien artean.

1. Irudia. Polimerizazio prozesuen eskema orokorra.

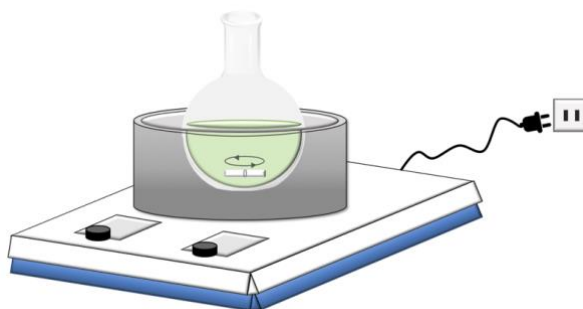


Polimerizazioa gertatu dadin, molekula aktibatzaile baten beharra dago normalean, zeinak estimulu batean aurrean, monomeroen arteko erreakzioa eragin dezakeen. Molekula aktibatzaile hauei hastarazle deritze eta hauen egestura nolakoa, halakoa izango da hastarazleak beharko duen estimulua polimerizazio prozesuari hasiera eman ahal izateko.

Duela ez asko arte, XXI. mende hasierara arte gutxi gorabehera, erabili diren hastarazle gehienek aktibatze behar zuten estimulua beroa izan da. Kasu honetan, polimerizazioa aurrera eramateko monomeroa hastarazlearekin nahastu eta nahastea tenperatura altuetara eramaten da. Honela, hastarazlea aktibatu egiten da eta polimerizazioari hasiera ematen dio; hastarazle mota hauei hastarazle termiko deritze. Gaur egun oraindik, oso ohikoak dira hastarazle termikoetan oinarritutako polimerizazioak, eraginkortasun handiko prozesuak baitira; dena den, baditu hainbat desabantaila. Hona hemen garrantzitsuenak (Zhang eta Xiao, 2018):

- Beroak koste energetiko handia dakar berarekin, prozesua asko garestitzen duena.
- Nahastea asko berotzen badugu, VOC (Volatile Organic Compounds = konposatu organiko lurrunkorrek) deritzenak isurtzen dira atmosferara, oso kaltegarriak direnak ingurumenerako.
- Beroaren bidez ezin dira prezisio handiko materialak egin, puntu zehatz batean berotzea ezinezkoa baita.

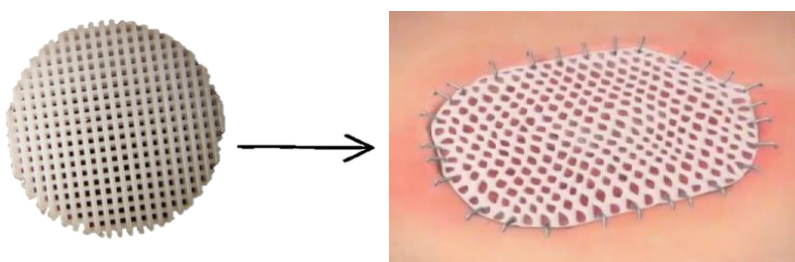
2. Irudia. Beroa estimulutzat duen polimerizazio esperimentu baten adibidea.



Hori ikusita, kimikariek irtenbideren bat jarri nahi izan diete arazoei eta irtenbide arrakastatsuenetako bat zera izan da: beroa erabiltzetik argia erabiltzera pasatzea. Izan ere, argia estimulu bezala erabiliz, aurretik aipatutako hiru arazoak konpondu (edo gutxienez hobetu) daitezke:

- Argia erabilita, polimerizazio prozesua asko berotu gabe burutu daitezke. Honek energia kostua argiaren kostura mugatzen du, prozesua merkeagoa eginez.
- Berotzerik ez dagoenez, VOC-en isurketa deuseztatu egiten da.
- Argiarekin lortu daitezkeen materialak prezisio handikoak izan daitezke, argia irradiatzen den eremu zehatza besterik ez baita polimerizatzen. (Azalaren transplanteetarako aldamio porotsuak, adibidez, argi bidezko polimerizazioa erabilita egin ohi dira) (Loh eta Choong, 2013).

3. Irudia. Argia estimulutzat duen polimerizazio bidez eginiko azalaren transplanteetarako aldamio porotsuen adibide bat.



Beraz, argi dago argiaren erabilera ekarpen handia dela polimeroen munduan lanean ari garen zientzialarientzat eta ondorioz, gero eta ikerketa lan gehiago burutzen ari direla argi bidezko polimerizazioen inguruan, hots, foto-polimerizazioan.

Hau azaldu ostean, esan daiteke **foto-polimerizazioaren** definizioa argi dagoela (Bagheri eta Jianyong, 2019): **monomeroen arteko elkarketa non, elkarketa abiarazteko erabiltzen den sistema hastarazleak argia erabiltzen duen estimulutzat.**

Hala ere, argiaz hitzegitean ez gara argi mota bakarrari buruz hitz egiten ari. Hau da, argia mota askotakoa izan daiteke: uhin luzera nolakoa, halakoa argiaren indarra. Espektrro elektromagnetikoa argiaren uhin luzera guztiak biltzen dituen espektrroa da. Ondorengo irudian (4. Irudia) ikusten den bezala, uhin luzera txikiak (energia handieneko argiak) ezkerrean agertzen dira eta eskubira joan ahala, uhin luzera handiagotarantz (energia txikiagoko argirantz) mugitzen gara; hau da, laburki esanda, argiaren uhin luzera eta honek daraman energia alderantziz proportzionalak dira.

4. Irudia. Espektrro elektromagnetikoa.

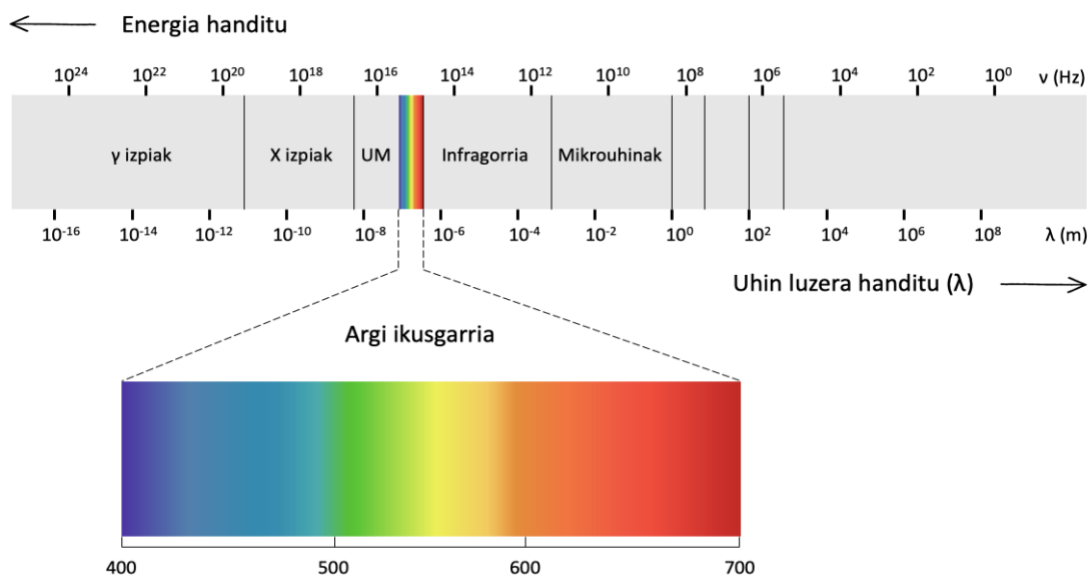


Foto-polimerizaziora itzuliz, prozesu hauetan erabiltzen den hastarazlea energia zehatzeko argiarekin besterik ez da aktibatzen. Beraz, monomeroa polimerizatzeko erabiltzen dugun hastarazlearen araberakoa izan behar da nahastea irradiatu behar dugun argiaren uhin luzera.

Hau guztia esanda, lantzen ari garen proiektua azaltzen jar gaitezke jada.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Donostiako ORIBAY enpresak kotxeetan dugun atzerako ispilua kristalera itsasteko itsasgarria sintetizatu eta saltzen du. Itsasgarri hau, hasiera batean, monomero eta hastarazle nahaste likido bat da eta argia erabiliz, gogortu egiten da - foto-polimerizatu egiten da -, atzerako ispilua kristalera gogor itsatsiz. Egia da erabiltzen duten sistema oso eraginkorra dela, foto-polimerizazioa 3 minututan burutzeko gai baitira. Hala ere, badute arazo garrantzitsu bat: erabiltzen duten argia energia handiko argi ultramorea da eta honek prozesua arriskutsua bilakatzen du langileentzat.

Beraz, gure taldearekin kontaktuan jarri dira eta zera galdetu/eskatu digute: ea lortu dezakegun hastarazle sistemaren bat zeinarekin itsasgarriaren foto-polimerizazio prozesuaren arriskua gutxitu edo deuseztatu dezakegun.

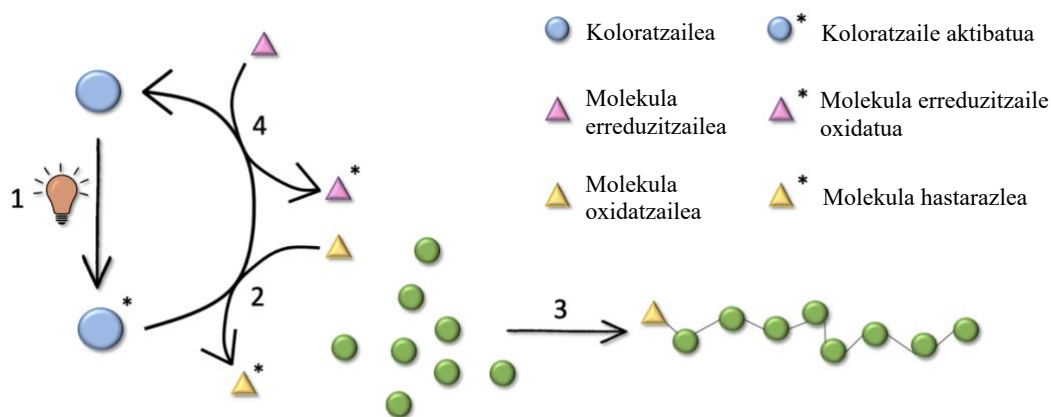
Honetarako, guk bi irtenbide proposatu dizkiegu, zeinetan gogor ari garen lanean:

- Argi infragorriarekin (energia gutxiagoko argiarekin) aktibatzen den hastarazle sistema bat.
- Intentsitate baxuko argi ultramorearekin aktibatzen den hastarazle sistema bat. Kasu honetan, nahiz eta argi ultramorea erabili, intentsitate txikikoa denez, ez da arriskutsua langileentzat.

3. Ikerketaren muina

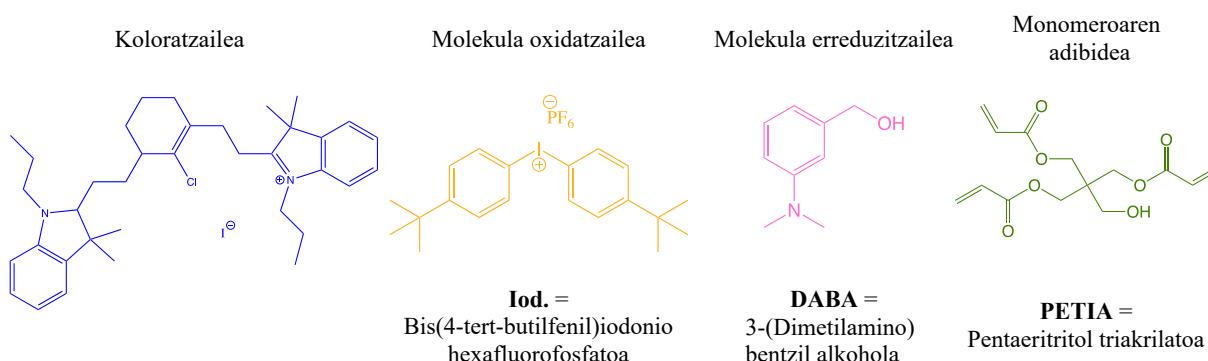
Bibliografia bilaketa lan sakon baten ostean, hainbat hastarazle sistema erabilgarri aurkitu ditugu. Batetik, argi infragorria estimulutzat duen sistema konplexu bat, zeinaren funtzionamendua ondorengoa den (Bonardi et al., 2019): koloratzaileak argi infragorria xurgatu egiten du eta aktibatu egiten da (1). Ondoren, bere egoera arruntera itzultzeko (desaktibatze), oxidazio-erredukzio prozesu batetik igarotzen da (oxidazioa = elektroiak galtzea; erredukzioa = elektroiak irabaztea): lehenengo, molekula oxidatzailea bera erreduzitu egiten da, batetik koloratzaile aktibatuen oxidazioa eraginez eta bestetik, monomeroaren polimerizazioa abiaraziko duten molekula hastarazleak sortuz (2). Honela, molekula hastarazle hauek monomeroarekin erreakzionatu eta polimerizazioa abiarazten dute (3). Jarraian, molekula erreduzitzailea bera oxidatu egiten da, koloratzaile oxidatuaren erredukzioa eraginez (4). Hala, koloratzailea bere hasierako egoerara itzultzen da eta prest dago berriro ere argi infragorria xurgatu eta zikloari hasiera emateko.

5. Irudia. Argi infragorria estimulutzat erabiltzen duen hastarazle sistema baten bidez abiarazitako polimerizazioaren adibidea.



Hona hemen aipatutako molekula bakoitzak duen egitura:

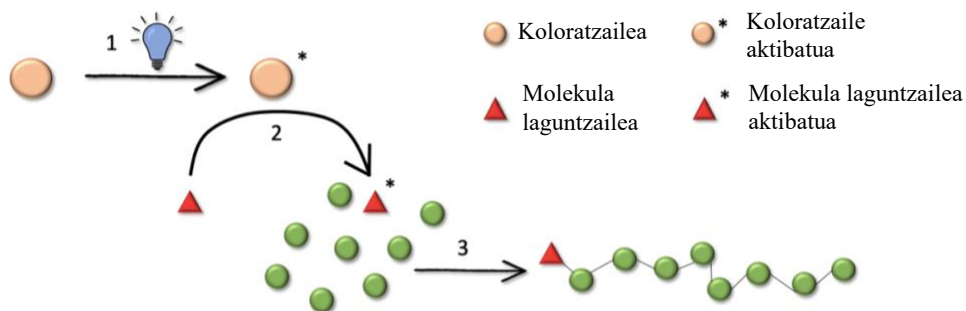
6. Irudia. Argi infragorriarekin burututako foto-polimerizazioetan erabiltzen ari garen konposatuak.



Bestetik, intentsitate oso baxuko argi ultramorea estimulutzat duen hastarazle sistema bat aurkitu dugu, zeinaren funtzionamendua ondorengoan datza (Yang et al. 2021): koloratzaileak intentsitate txikiko argi ultramorea xurgatu eta aktibatu egiten da (1). Honela, inguruan dagoen

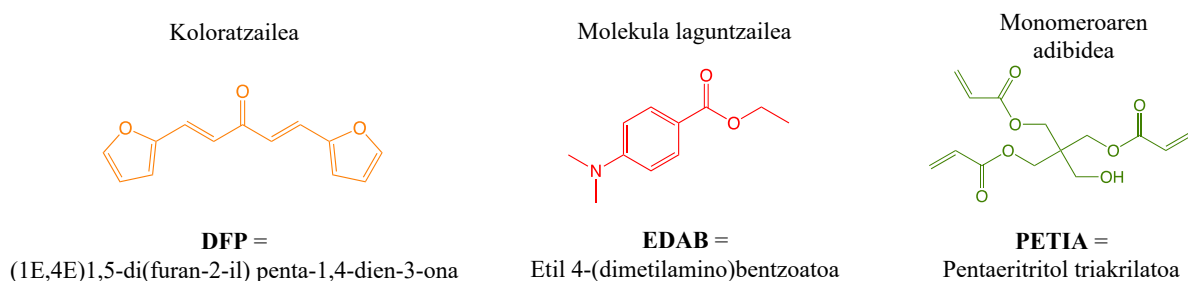
molekula laguntzailearekin interakzionatzen du, azken hau aktibatuz (2). Aktibatutako molekula laguntzaile hau da monomeroarekin erreakzionatu eta polimerizazioari hasiera ematen diona (3).

7. Irudia. Intentsitate baxuko argia estimulutzat duen hastarazle sistema baten bidez abiarazitako polimerizazioaren adibidea.



Hona hemen aipatutako molekula bakoitzak duen egitura:

8. Irudia. Intentsitate baxuko argi ultramorearekin burututako foto-polimerizazioetan erabiltzen ari garen konposatuak.



4. Ondorioak

Proiektuaren hasieran egonda, ez da emaitza definitiborik lortu. Hala ere, egindako saiakeren ostean ikusi dugu posible dela aipatutako bi hastarazle sistemak erabilia hainbat monomeroen foto-polimerizazioa burutzea, bai argi infragorriarekin baita intentsitate baxuko argi ultramorearekin ere.

Hona hemen argi infragorriaren bidez aktibatzen den hastarazle sistema erabilia lortu ditugun emaitzak:

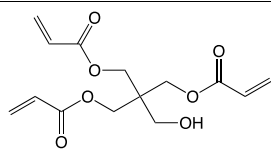
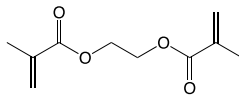
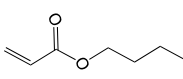
1. Taula. Argi infragorria erabilia lortutako 3 monomero ezberdinen foto-polimerizazioen emaitzak (780 nm, 1.2 A, lodiera 0.8 mm, Koloratzailea/Iod/DABA % 0.1/3/2 monomeroarekiko pisuan).

| Monomeroa | Estruktura | Foto-polimerizazio denbora |
|-----------|------------|----------------------------|
| PETIA | | 10 min |
| EGDMA | | 20 min |
| MA | | Ez du polimerizatu |

*PETIA = Pentaeritritol triakrilatoa. EGDMA = Etilen glikol dimetakrilatoa. BA = Butil akrilatoa.

Intentsitate baxuko argi ultramorearen bidez aktibatzen den hastarazle sistema erabilia lortu ditugun emaitzak, berriz, honako hauek dira:

2. Taula. Intentsitate baxuko argi ultramorearen erabilia lortutako 3 monomero ezberdinen foto-polimerizazioen emaitzak (365 nm, 8 mW·cm⁻², lodiera 0.8 nm, DFP/EDAB % 0.1/3 monomeroarekiko pisuan).

| Monomeroa | Estruktura | Foto-polimerizazio denbora |
|-----------|---|----------------------------|
| PETIA |  | 1 min |
| EGDMA |  | 7 min |
| MA |  | Ez du polimerizatu |

*PETIA = Pentaeritritol triakrilatoa. EGDMA = Etilen glikol dimetakrilatoa. BA = Butil akrilatoa.

Emaitzak azaldu aurretik, aipatu beharra dago egun ORIBAY-k bere itsasgarriak egiteko erabiltzen duen monomeroa butil akrilatoa dela; hala ere, 1. eta 2. Taulatan ikusi daitezkeen bezala, beste hainbat monomeroekin zenbait saiakera ere burutu ditugu, PETIA eta EGDMA, horien artean.

Emaitzei dagokienez, eta tauletan azaltzen den bezala, hautatutako hastarazle sistemak erabilia ezin izan dugu BA-ren foto-polimerizazioa aurrera eraman baina argi dago sistema oso eraginkorrak izan direla EGDMA eta PETIA foto-polimerizatzeko; izan ere, argi infragorria erabilia bi monomeroak 20 eta 10 minututan foto-polimerizatzea lortu dugu, hurrenez hurren; intentsitate baxuko argi ultramorearen erabilia, berriz, polimerizazio denborak nabarmen murriztu dira, 7 minutu EGDMA-ren kasuan eta minutu bakarria PETIA-ren kasuan.

Hau ikusita, badirudi ez dugula ORIBAY-k jarritako erronka guztiz bete, ez baitugu beraiek erabiltzen duten monomeroaren foto-polimerizazioa aurrera eramatea lortu. Hala ere, gogoan izan behar dugu polimero ezberdinek antzeko propietateak izan ditzaketela. Beraz, nahiz eta butil akrilatoa ezin foto-polimerizatu izan, posible da foto-polimerizatzea lortu dugun monomeroetako batekin sortzen den polimeroaren ezaugarriak, poli(butil akrilatoa) antzekoak izatea eta beraz, gure hastarazle sistemak ORIBAY enpresarentzat baliagarriak izatea.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Etorkizunera begira, gure planteamendua ondorengoa da:

Lehenik eta behin, sintetizatu ditugun polimeroen propietateak aztertu behar ditugu, enpresak erabiltzen duen poli(butil akrilatoa) guk lorturiko polimeroetako batengatik ordeztu dezakegun ala ez jakiteko. Ordezkapena posible bada, hautatutako hastarazle sistemen optimizazioa burutu behar dugu, molekulen estruktura behar adina eraldatuz edo eraginkorragoak izan daitezkeen beste batzuk bilatuz. Honetarako bilaketa bibliografiko sakon bat egin behar dugu, antzeko molekulak bilatuz eta aztertuz. Azkenik, hastarazle sistema osatzen duten konposatuen kantitate egokienak aurkitu behar ditugu, foto-polimerizazio denbora ahalik eta gehien murriztu ahal izateko, betiere noski polimeroaren propietateak enpresak nahi erakoak mantenduz.

Amaitzeko, guk sintetizatutako polimeroak enpresarentzako interesgarriak ez badira, beste hastarazle sistema batzuk bilatu beharko ditugu zeinek butil akrilatoaren foto-polimerizazioa

aurrera eraman dezakegun batetik, argi infragorria eta, bestetik, intentsitate baxuko argi ultramorea erabilita.

6. Erreferentziak

Bonardi A. H., Bonardi F., Noirbent G., Gimes D., Dietlin C. eta Lalevée J. (2019): “Free-Radical polymerization upon Near-Infrared Light Irradiation, Mergin Photochemical and Photothermal Initiating Methods”, *Journal of Polymer Science*, 58, 300-308.

Loh Q. L. eta Choong C. (2013): “Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size”, *TISSUE ENGINEERING: Part B*, 19, 485-502.

Bagheri A. eta Jianyong J. (2019): “Photopolymerization in 3D printing”, *ACS Applied Polymer Materials*, 1, 593-611.

Yang F., Zhong M., Zhao X., Li J., Sun F., Nie J. eta Zhu X. (2021): “High efficiency photoinitiators with extremely low concentration based on furans derivative”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 406.

Zhang, J. eta Xiao, P. (2018): “3D printing of photopolymers”, *Polymer Chemistry*, 9, 1530-1540.

7. Eskerrak eta oharrak

Batetik, POLYMAT enpresa eta bertan lanean ari naizen ikerkuntza taldeko burua, Haritz Sardon, eskertu nahiko nituzke, beraiekin lan egiteko aukera eman izanagatik. Bestetik, EHU eskertu nahiko nuke, doktoretza burutzeko finantzazioa eman baitidate. Honez gain, ORIBAY enpresa ere eskertu nahiko nuke, burutzen ari garen proiektua aurrera eramateko diru laguntza eman baitigute.

Amaitzeko, doktoretza hasiera honetan nire alboan egon diren guztiei eskertu nahi nieke, bai laborategiko lankideei, bai lagunei, baita familiako kide gertukoenei ere. Izan ere, beraiei guztiei esker nire doktoretzari hasiera polit eta zoriontsu bat ematea lortu dut, eta ziur nago gelditzen zaizkidan doktoregoko urteak antzekoak edota hobeak izango direla beraiek ondoan izanda.

Mila esker guztioi, benetan.