



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

III. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2019ko maiatzaren 27, 28 eta 29
Baiona, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

Forma-memoria materialak
ezagutzen

*Antonio Veloso, José Manuel Laza
eta José Luis Vilas*

52-56 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iii.05.07>



Forma-memoria materialak ezagutzen

Veloso, Antonio¹; Laza, José Manuel¹ eta Vilas, José Luis^{1,2}

¹*Kimika Makromolekularreko Laborategia, Kimika Fisika Saila, ZTF/FCT (UPV/EHU)*

²*Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures (BCMaterials), Bizkaiko Zientzia eta Teknologia Parkea*

antonio.veloso@ehu.eus

Laburpena

Elastomeroak malgutasun handiko materialak bezala deskribatzen dira, honek esan nahi du karga edo indar baten ondorioz deformatzen direla, eta indar hori desagertzerakoan ia guztiz errekuperatzen direla. Izan ere, hauen egituran beirazko trantsizio-tenperatura baxuko kate molekular malguak eta uretano segmentu zurrinak txandakatuta aurkitzen dira. Poliuretanoen (PU) artean, forma-memoria PUak (SMPU) interes handikoak dira, propietate oso bereziak dituztelako, errekuperazio tenperatura tarte zabala, esate baterako. Gainera, prozesatze ona, malgutasun, elastikotasun eta urradurarekiko erresistentzia ezin hobea daukate eta biobateragarriak dira. Lan honetan polimero hauen artearen egoera erakutsiko da, hau da, erabiltzen diren osagaiak (poliola, diisozianatoa eta kate hedatzailea) eta sintesia. Azkenik, nola karakterizatzen edo ebaluatzen den forma-memoria kapazitatea edo gaitasuna azalduko da analisi termomekanikoa (TMA) erabiliz.

Hitz gakoak: materialak, polimeroak, poliuretanoak, forma-memoria polimeroak.

Abstract

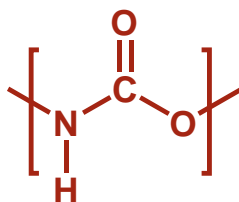
Elastomers are generally described as highly elastic materials, what it means that have the ability to be deformed under a load, and recover almost completely when the load stops. This elasticity, in case of polyurethanes (PUs), is the result of a particular molecular structure consisting of flexible molecular chains with low glass transition temperatures alternating with hard urethane segments. Among polyurethanes, shape memory PUs (SMPUs) generate great attention because of their unique properties, such as wide range of recovery temperatures. Moreover, these materials show good processability, flexibility, elasticity, good abrasion resistance and excellent biocompatibility. In this work, state of the art of this polymers is going to be shown, this is, the mixing components (polyol, diisocyanate and chain extender) and synthesis. Finally, the characterization or evaluation of shape memory capacity is explained by thermo-mechanical analysis (TMA).

Keywords: materials, polymers, polyurethanes, memory shape polymers.

1. Sarrera eta motibazioa

Poliuretanoak (PU) polimero talde handia osatzen dute, non propietate eta konposizio desberdinak bereizten diren. Hala ere, PU guztiek uretano taldea dute bere estrukturan (1. irudia). 1937an I.G. Farben konpainiak (Alemania) lehen poliuretanoaren sintesia garatu zuen, Heinrich Rinke ikertzaileak 1,6-hexametileno diisozianatoa (HDI) sintetizatu eta Otto Bayerrek kate-polimerizazioaren bidez konposatua lortu zuen. Polimerizazio mota honek, polimero linealak, adarkatuak edota sareztatuak sintetizatzeko aukera ematen du (Prisacariu, 2011; Adam et al., 2012). 1950. hamarkadan Bayer-Farbenfabriken (Alemania) eta B.F. Goodrich (Estatu Batuak) konpainiak poliuretanoak merkaturatzen hasi ziren, baina 1970. hamarkadaraino polimero hauen komertzializazioa ez zen garatu. Momentu honetatik, polimero hauen garapenak eta salmentak handitzen joan dira.

1. irudia. Poliuretano taldearen estruktura molekularra.



Gaur egun, poliuretanoek erabilera anitz dute beraien propietateak direla eta, hala nola urradurarekiko eta ultramore izpiko erresistentzia altua, gogortasun altua eta apurtzeko zailtasuna. Erabilerak arlo desberdinetan barreiatzen dira, adibidez eraikin industrian, kotxegintza, medikuntzan, elektroniketan, ehungintzan. Gainera forma desberdinetan aurki dezakegu polimero hauek: aparrak edo bitsak, itsasgarriak, pinturak, zuntzak, eta abar. Azkenaldian, interes handia sortu da forma-memoria deituriko PUetan, zeinek nahiz eta indar batek eraginda formaz aldatzen duten, beste edozein polimeroak bezala, aukera dago beraien jatorrizko forma berreskuratzeko. Forma-memoria PUen erabileren artean ehun inteligenteak, bururdi bereziak, edota sutura autotenkagarriak daude, beraz izan behar duten trantsizio-tenperatura giza gorputzaren antzekoa izan behar da.

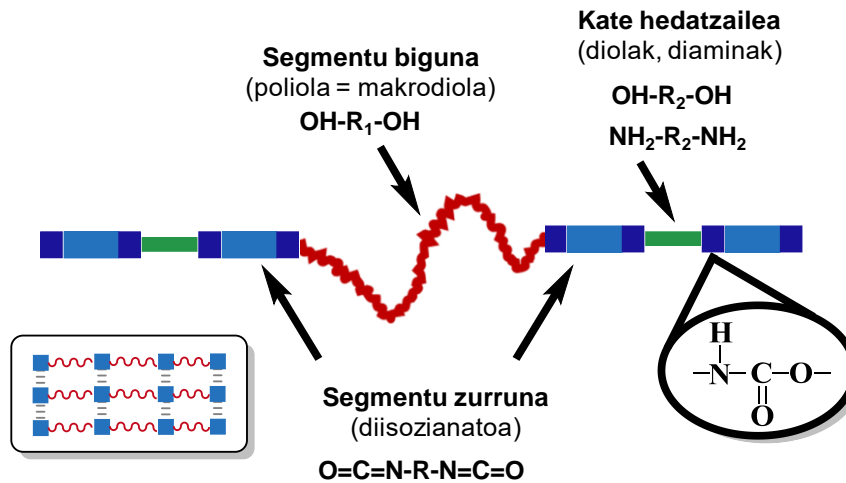
2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honen helburua PUak nola sintetizatzen diren azaltzea da, forma-memoria duten PUak nabarmenduz. Horretarako, PU elastomeroen osagaiak eta estruktura azaldu eta gero sintesia erakutsiko da. Azkenik, forma-memoria efektua modu sinplean aztertzeke eta ebaluatzeke analisi termomekanikoa (TMA) erakutsiko da.

2.1. PU elastomeroen osagaiak eta estruktura

PU taldea osatzen da hiru erreaktibo desberdinak erreazionaraziz: polioli bat (-OH talde erreaktiboak daukana), diisozianato bat (zianato talde erreaktiboak izanda, -N=C=O), eta kate hedatzailea (baita hidroxilo talde erreaktiboak ere daukana, -OH). Osagai guzti hauek elkartzen dira polimero bat sortzeko, non bi segmentu desberdinak bereizten diren: segmentu zurrun bat diisozianatoz eta kate hedatzailez osatuta, eta segmentu biguna, poliiolez osatuta. Segmentu hauek txandaka ordenatzen dira. Erreaktiboaren proportzioak aldatuz, polimeroaren propietate desberdinak lortzen dira, hau da, zurruntasun eta malgutasun desberdineko materialak lortzen dira.

2. irudia. Poliuretano elastomero baten egitura orokorra.



a) Poliolak

Erabiltzen diren poliolak (kate luzeko diolak) edo makrodiolak, polieter edo poliester modukoak dira, 500-5000 g/mol tarteko masa dituztenak (Hepburn, 1992). Polieter moduko poliolen artean, politetrahidrofuranoa (PTHF) (Hu, 2007; Sáenz et al., 2016), polietilenglikola (PEG) (Gu eta Mather, 2012) eta polipropilenglikola (Waletzko et al., 2009) ohikoenak dira. Askotan konposatu hauen nahasteak erabiltzen dira. Poliester moduko poliolen artean etileno poliadipatoa (PEA) (Prisacariu et al., 2003), polibutilenadipatoa (PBA) (Frensdorff, 1971) eta polikaprolaktona diola (PCL edo PCD) (Ratna eta Karger-Kocsis, 2008) erabiltzen dira. Normalean poliesterak erabiltzen direnean PU askoz zurrunagoak eta tenperatura altuagotan erresistenteagoak lortzen dira, aldiz, polieterak erabilia hidrolisirako erresistenteagoak dira.

b) Diisozianatoak

Diisozianatoak PUen ezinbesteko osagaiak dira isozianato taldea (-NCO) baitute. Talde honek hidroxilo taldeekin (-OH) erreakzionarazten du PUak sortzeko. Bi motatakoak izaten dira: aromatikoak eta alifatikoak. Aromatikoen artean, gehien erabiltzen direnak edo aipagarrienak: tolueno 2,4-diisozianatoa (TDI) eta 4,4'-metilen bis(fenilisoizianatoa) (MDI); eta alifatikoen artean, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisozianatoa (TMDI) eta hexametilenoren 1,6-diisozianatoa (HDI) (Chattopadhyay eta Raju, 2007). Mota bateko edo besteko diisozianatoak erabiltzeak (alifatikoak edo aromatikoak) PU-en propietateetan ere eragina du. Aromatikoak erabiltzen direnean lortzen diren PUek trakzioarekiko erresistenteagoak dira eta egonkortasun termiko handiagoa izaten dute, baina askoz errazago degradatzen dira UM erradiazioaz (Gogolewski, 1989; Javni et al., 2003; Yeh et al., 2003). Bestalde, alifatikoak erabiltzerakoan UM erradiazioarekiko eta hidrolisirako erresistenteagoak dira eta segmentu zurrun malguagoak dituzte.

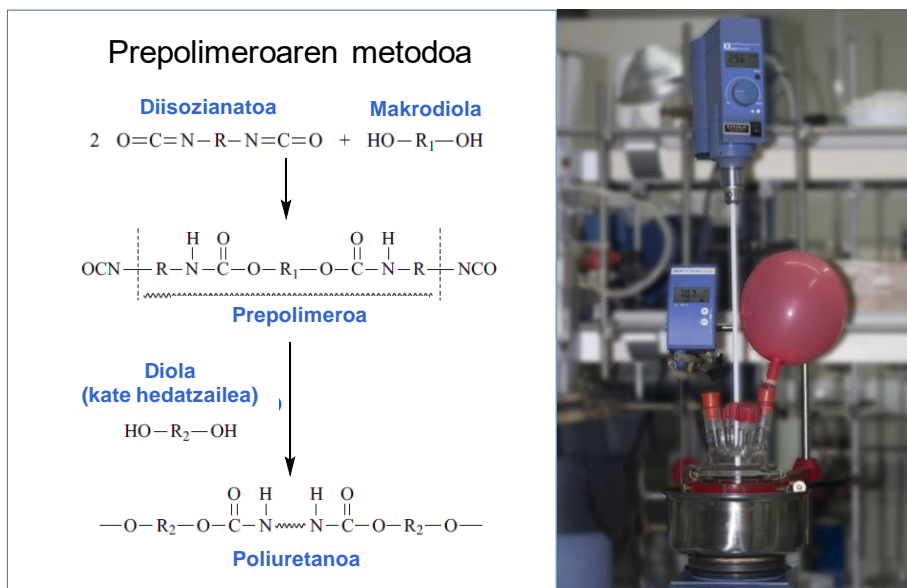
c) Kate hedatzaileak

Normalean pisu baxuko diolak erabiltzen dira (< 400 g/mol) kate hedatzaile moduan, baina askotan pisu baxuko diaminak ere erabiltzen dira. Konposatu hauek diisozianatorekin erreakzionatzen dute segmentu zurruna sortzeko. Diol modukoak adibide gisa etilenglikola (EG), 1,4-butanodiola (BD), dietilenglikola (DEG) eta A bisfenola (BA) erabiltzen dira. Diamina taldeak dituztenen artean 2,6-diaminopiridina (DAPy) eta 4,4'-diaminodibenzilola (DAB) erabilienak izaten dira (Prisacariu et al., 2005).

2.2. PU sintesia

PU sintetizatzeko bi metodo erabiltzen dira: prepolimeroaren metodoa eta “one shot” metodoa. Bi metodo hauek prozesuaren etapetan bereizten dira. “One shot” metodoan, prozesua etapa bakar batean ematen da erreaktibo guztiak aldi berean nahastuz. Prepolimeroaren metodoan, lehendabizi diisozianatoa eta makrodiola erreakzionarazten dira nahaste likatsua lortuz eta gero kate hedatzailea gehitzen da poliuretanoa lortzeko (3. irudia).

3. irudia. Ezkerraldean prepolimero metodoaren eskema. Eskuinaldean poliuretanoak sintetizatzeko muntaia.



3. Ikerketaren muina

Atal honetan, forma-memoriak polimeroak zer diren eta propietate berezi hau aztertzeko edota karakterizatzeko erabiltzen den teknika garrantzitsuena azalduko da.

3.1. Forma-memoria polimeroak

1932. urtean forma-memoria efektua lehen aldiz urre-kadmio aleazio batean behatu zen (Srinivasan eta Mcfarland, 2001). Material batek forma-memoria duela esaten da deformatzen bada eta deformazio hori denbora jakin batean mantentzen badu eta estimulu bat aplikatuz hasierako forma berreskuratzen badu. Estimulu hori beroa, argia, hezetasuna, elektrizitatea, magnetismoa, presioa, tentsioa edo pH aldatzean datza (Huang et al., 2011). Forma-memoria materialak aleazio, zeramika edo polimeroetan sailkatzen dira. Hauen artean, polimeroak dira fabrikatzeko merkeenak, gehien deformatzen direnak eta toxikotasun baxukoenak. Gainera, forma-memoria polimeroak (SMP) biodegradagarriak, biobateragarriak eta birziklagarriak izan daitezke.

1984an CdF Chime konpainiak (Frantzia) lehen SMP sintetizatu zuen, polinorbornenoa. Egun, SMP material desberdinak daude: butadieno-estireno kopolimeroak, poliestireno retikulatuak, poliziklooktenoak, poliisoprenoak, poliuretanoak, eta abar (Wang eta Zhang, 1999; Axpe et al., 2015).

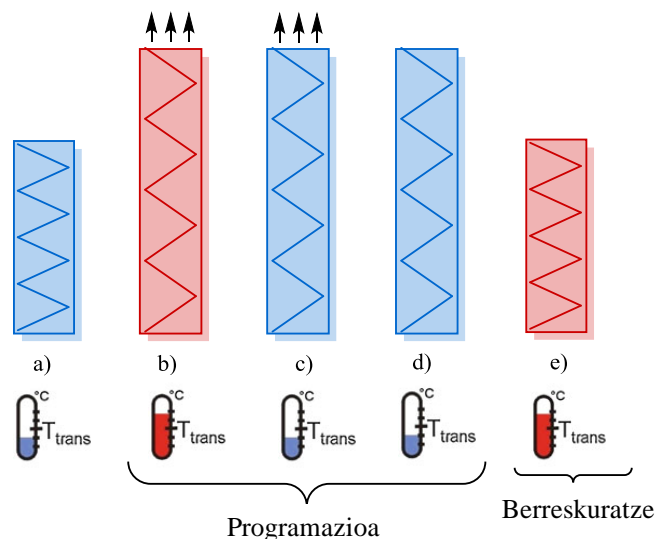
Normalean forma-memoria efektua eragiteko beroa erabiltzen da (Cuevas, 2011), modu honetan materialak tenperatura batean aldatuta estruktural bat jasaten du. Tenperatura honi trantsizio-tenperatura deritzogu (T_{trans}). Polimero kristalinitatearen arabera tenperatura hori fusio tenperatura izan ahal da (T_m), edo beirazko trantsizio-tenperatura (T_g), beraz materialaren forma aldatetak tenperatura horren gainera edo azpitik gertatuko dira. Forma-memoria efektua agertzen da materialaren estrukturan bi fase aurkitzen direlako. Fase batek polimero sare

egonkorra osatzen du eta hasierako forma ezartzen du materialean. Bigarren fasea, fase itzulgarria da eta trantsizio-tenperatura azpitik materiala denbora tarte batean forma bat mantentzeaz arduratzen da.

Polimero hauen forma-memoria ahalmena ebaluatzeko analisi termomekanikoa (TMA) erabiltzen da. Horrela, deformazioaren ehunekoak, aldi baterako forma finkapen ahalmena eta errekuaratzeko gaitasuna neurtzen da. Horretarako, aztertu nahi den materialaren dimentsio ezaguneko forma prestatzen da, honi probeta esaten zaio. Indar bat eraginda probeta honen dimentsio aldaketak neurtzen dira tenperaturarekiko.

Material baten forma-memoria ebaluatzeko termomekaniko zikloak erabiltzen dira (4. irudia). Ziklo bakoitzak bi etapetako prozesuan datza: programazioa (deformazioa eta finkapena), eta berreskurapena. Tenperatura baxuetan (T_{trans} azpitik) materiala zurrunda da (4a. irudia). Polimeroa berotzen denean, T_{trans} gainetik polimeroa biguntzen da eta indar bat aplikatzean deformatzen da (4b. irudia). Indar hau mantentzen bada, nahiz eta T_{trans} azpitik egon, polimeroaren forma mantentzen da (4c. irudia). Momentu honetan nahiz eta indarrak ez egin polimeroaren forma mantentzen da (4d. irudia). Azkenik, materiala T_{trans} gainetik berotuz, hasierako forma berreskuratzen badu, orduan forma-memoria materiala dela esan daiteke (4e. irudia).

4. irudia. Termoeragindako forma-memoria efektuaren irudikapen eskematikoa.



4. Ondorioak

Forma-memoria polimeroak interes handiko materialak dira zenbait aplikaziotan erabiltzeko aukera ematen dutelako. Hauen artean poliuretanoek propietate ezin hobekak erakutsi dute. Gainera, sintetizatzeke erabiltzen diren materialak ez dira aleazio bezain toxikoak eta lortutako produktuak biodegradagarriak, biobateragarriak eta birziklagarriak izan daitezke. Bestalde, sintetizatzeke erabili behar diren metodoak oso erosoak eta sinpleak dira, beraz aukera anitz dago industrian ezartzeko. Bestalde, tenperaturak duen eragina forma-memoria efektuan modu sinplean aztertzeke eta ebaluatzeko analisi termomekanikoa (TMA) erakutsi da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honetatik abiatuta ikerkuntzan zenbait erronka planteatzen dira. Alde batetik, biodegradagarriak diren PUak sortzea eta errektibo ez toxikoak erabiltzea (disolbatzaileak, batez ere). Beste aldetik, ehungintzan erabiltzeko, erabilpenaren arabera lortu behar diren polimero hauen beirazko trantsizio-tenperatura desberdinak izango dira. Gizakien arropetan erabiltzeko, adibidez, tenperatura hori gizakien gorputzaren ohiko tenperatura izan behar da, hots, 37°C ingurukoa izan behar dira, baina onetakoak egiteko inguruko tenperaturaren arabera

aukeratuko dira trantsizio-tenperaturak, ez baitira temperatura berdinak herrialde tropikaletan edo poloetan. Amaitzeko, polimero hauek haritzeko oraindik teknikak garatu behar dira, ehungintzan aplikagarriak izateko eta gure eguneroko bizitzan erabiltzen hasteko.

6. Erreferentziak

- Adams, N., Adam, N., G Avar, G., Blankenheim, H., (2012). *Polyurethanes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Axpe, E., García-Huete, N., Cuevas, J., Ribeiro, C., Mérida, D., Laza, J., García, J., Vilas, J., Lanceros-Méndez, S., Plazaola, F., León, L. (2015). Connecting free volume with chape memory properties in noncytotoxic gamma-irradiated polycyclooctene. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 53, 1080-1088.
- Chattopadhyay, D., Raju, K. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science.*, 32(3), 352-418.
- Cuevas, J. (2011). Desarrollo y caracterización de la capacidad de memoria de forma en polímeros semicristalinos. Doktoretza tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa.
- Frensdorff, H. (1971). Block-frequency distribution of copolymers. *Macromolecules* 4(4), 369-375.
- Gogolewski, S. (1989). Selected topics in biomedical polyurethanes. A review. *Colloid & Polymer Science*, 267, 757-785.
- Gu, X., Mather, P. (2012). Entanglement-based shape memory polyurethanes: synthesis and characterization. *Polymer*, 53, 5924-5934.
- Hepburn, C. (1992). *Polyurethane Elastomers*. Elsevier Applied Science, Londres.
- Hu, J. (2007). *Shape Memory Polymers and Textiles*. Woodhead publishing limited, Cambridge.
- Huang, W., Yang, B., Yong, Q. (2011). *Polyurethane Shape Memory Polymers*. CRC Press. Boca Ratón, Florida, Estatu Batuak.
- Javni, I., Zhang, W., Petrovic, Z. (2003). Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(13), 2912-2916.
- Prisacariu, C. (2011). *Polyurethane Elastomers*. Springer, New York, Estatu Batuak
- Prisacariu, C., Buckley, C., Caraculacu, A. (2005). Mechanical response of dibenzyl-based polyurethanes with diol chain extension. *Polymer*, 46(11), 3884-3894.
- Prisacariu, C., Olley, R., Caraculacu, A., Bassett, D., Martin, C. (2003). The effect of hard segment ordering in copolyurethane elastomers obtained by using simultaneously two types of diisocyanates. *Polymer* 44(18), 5407-5421.
- Ratna, D., Karger-Kocsis, J. (2008). Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. *J. Mater. Sci.*, 43, 254-269.
- Sáenz, M., Lizundia, E., Laza, J., García, J., Vilas, J., León, L. (2016). Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior. *RSC Advances*. 6, 69094-69102.
- Srinivasan, A., Mcfarland, D. (2001). *Smart Structures: Analysis and Design*. Cambridge University Press, U.K.
- Waletzko, R., Korley, L., Pate, B., Thomas, E., Hammond, P. (2009). Role of Increased Crystallinity in Deformation-Induced Structure of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO Soft Segments and HDI Hard Segments. *Macromolecules* 42(6), 2041-2053.
- Wang, M., Zhang, L. (1999). Recovery as a measure of oriented crystalline structure in poly(ether ester)s based on poly(ethylene oxide) and poly(ethylene terephthalate) used as shape memory polymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 37, 101-112.
- Yeh, F., Hsiao, B., Sauer, B., Michel, S., Siesler, H. (2003). In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer. *Macromolecules*, 36(6), 1940-1954.

7. Eskerrak eta oharrak

Egileek erakundeek (UPV/EHU eta GV/EJ) emandako laguntza (ELKARTEK programa, ACTIMAT) gizatiarra eskertzen dute.