



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

**Polimero biobateragarrien
garapena biomedikuntzan
erabiltzeko**

*Julia Sánchez, Antonio Veloso,
Leire Ruiz, Leyre Perez,
Jose Manuel Laza, Isabel Moreno
eta José Luis Vilas*

73-77 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.09>



Polimero biobateragarrien garapena biomedikuntzan erabiltzeko

Sánchez-Bodón, J.¹, Veloso, A.¹, Ruiz-Rubio, L.^{1,2}, Pérez-Álvarez, L.^{1,2}, Laza, J.M.¹,
Moreno-Benítez, I.³ eta Vilas-Vilela, J.L.^{1,2}

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

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

³Kimika Makromolekularreko Laborategia, Kimika Organikoa eta Inorganikoa Saila,
ZTF/FCT (UPV/EHU)

antonio.veloso@ehu.eus

Laburpena

Plastiko biobateragarrien garapenak erronka zientifikoa izaten jarraitzen du biomedikuntzan material hauek erabili ahal izateko. Polimeroen artean, poliuretanoak (PUak) oso erabiliak dira eta gainera azken urteetan forma-memoria duten PUak asko garatu dira. Hauek estimulu baten aurrean forma aldatzeko gaitasuna dute eta horrela, beste polimero batzuekin lor ezin daitezkeen aplikazioetan erabilgarriak izan daitezke. Izan ere, gaur egun ingurumena kaltetzen ez duten materialen sintesian oraindik garapen asko falta da. Lan honetan, biobateragarriak diren forma-memoria PUetan sakonduko da.

Hitz gakoak: poliuretanoak, forma-memoria polimeroak, biobateragarritasuna, toxizitatea.

Abstract

The development of biocompatible plastics remains a scientific challenge for the use of these materials in biomedicine. Among them, polyurethanes (PUs) are widely used and, in recent years, PUs with shape memory have developed a lot. These have the ability to change the shape before a stimulus and can be useful in applications that cannot be achieved with other polymers. In fact, much development is still lacking in the synthesis of materials that currently do not harm the environment. This work will delve into the biocompatible shape memory PUs.

Keywords: polyurethanes, shape memory polymers, biocompatibility, toxicity.

1. Sarrera eta motibazioa

Plastikoen inguruan dagoen eztabaida handia izan arren, gaur egun ezinezkoa da eguneroko bizitza plastikorik gabe garatzea. Plastikoa zenbait arlotan erabiltzen diren materialak dira eta haren erabilpena biomedikuntzan gero eta gehiago zabaltzen ari da. Esaterako, hasiera batean protesiak egiteko metalak erabiltzen ziren, baina orain merkatuan dauden inplante kirurgiko gehienak polimerikoak dira, merkeagoak eta askoz errazago prozesatzen direlako. Hala ere, gure gorputzean plastiko bat sartzeko biobateragarria eta toxikoa ez izatea beharrezkoa da. Beraz, biobateragarriak eta ez toxikoak diren material polimerikoen ikerketa bermatzea ezinbesteko erronka da. Bestalde, forma-memoria duten polimeroak, hots, kanpoko estimulu baten ondorioz forma aldatzeko gaitasuna azaltzen duten materialek, oso erakargarriak bilakatu dira azken urteetan. Izan ere, ezaugarri honek aplikazio askotarako erabilgarriak izatea eragiten du.

Poliuretanoak (PUak) gaur egun asko erabiltzen diren konposatuak dira eta ingurumena errespetatzeko eta ez kaltetzeko aukera daukate (Garside, M. 2020). Bestalde, forma-memoria poliuretanoek (SMPUak) forma-memoria ezaugarri hobe ezinaz azaltzen dituzte. Beraz, lan honetan forma-memoria duten PU biobateragarrietan sakonduko da.

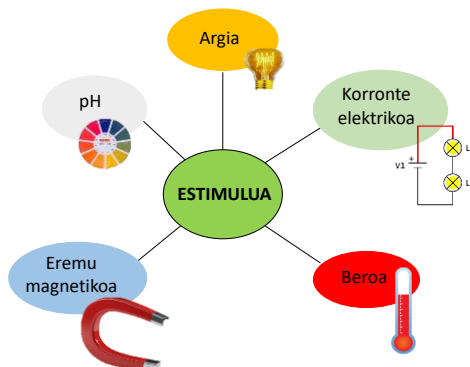
2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honen helburua PUak nola sintetizatzen diren azaltzea da. Horretarako, PU hainbat sintesi erakutsiko dira. Ondoren, forma-memoria efektua zer den eta modu sinplean aztertuko eta ebaluatzeko analisi termomekanikoa (TMA) eskainiko da. Azkenik, biobateragarritasuna zer den azalduko da eta zitotoxizitatea analizatzeko modu bat aurkeztuko da.

3.2. Forma-memoria efektua eta azterketa termo-mekanikoa

Material batek forma-memoria duela esaten da deformatzean, deformazio hori denbora jakin batean mantentzen badu eta estimulu bat aplikatuz hasierako forma berreskuratzen badu. 2. irudian ikusten den modura, forma aldaketa hau estimulu ezberdinen bidez eragin daiteke, hala nola, beroa, argia, hezetasuna, elektrizitatea, magnetismoa, presioa, tentsioa edo pH (Huang et al., 2011).

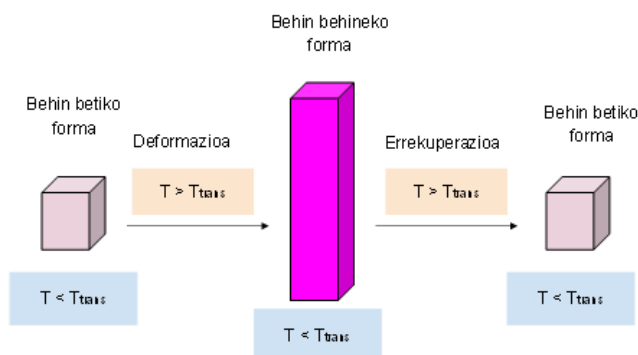
2. irudia. Forma-memoria efektua lortzeko erabiltzen diren estimuluak



Sintetizaturiko poliuretanoen forma-memoria behatzeko azterketa termo-mekanikoa (Thermomechanical Analysis, TMA) teknika erabiltzen da. Izenak adierazten duen moduan, temperatura jakin batean eta indar bat aplikatuz (edo indarririk gabe), materialak azaltzen duen tamaina edota propietate mekanikoaren aldaketa aztertzean datza. Horretarako, DMA-1 Mettler Toledo ekipoa erabili da trakzio moduan. Orokorrean, forma-memoria efektua aztertzeko erabiltzen den kanpo estimulu ohikoena beroa da (Cuevas, 2011), modu honetan materialak temperatura batean egitura aldaketa jasaten du. Temperatura honi trantsizio-temperatura deritzogu (T_{trans}). Polimero kristalinitatearen arabera temperatura hori fusio temperatura izan ahal da (T_m), edo beirazko trantsizio-temperatura (T_g), beraz materialaren forma aldaketak temperatura horren gainetik edo azpitik gertatuko dira. Forma-memoria efektua agertzen da materialaren egituran bi fase aurkitzen direlako. Fase batek polimero sare egonkorra osatzen du eta hasierako forma ezartzen du materialean. Bigarren fasea, fase itzulgarria da eta trantsizio-temperaturaren azpitik materiala denbora tarte batean forma bat mantentzeaz arduratzen da. Teknika honek laginak jasandako deformazioa, finkapena eta berreskurapena ehunekoetan kalkulatzeko ahalbidetuko du.

Erabiltzen den metodoari dagokionez, lehenengo eta behin, laukizuzen formako lagin bat ($1,5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ bolumena) 1 minututan zehar berotu egiten da, trantsizio temperaturaren gainetik eta inongo indarririk aplikatu gabe. Ondoren, temperatura konstantepean 2 N-eko indarra ezartzen da 5 minututan zehar, laginaren luzaketa eraginez. Momentu horretan, luzapen maximoa neurtzen da. Gero, indarra konstante mantenduz, lagina azkar hoztu egiten da ($20^\circ\text{C}/\text{min}$ -tan), T_g baino balio baxuago batera eramanez eta horrela behin behineko forma finkatuz. Lagina hoztu denean, indarra kendu egiten da eta baldintza hauek 5 minututan zehar mantentzen dira. Azkenik, lagina berriro T_g balioaren gainetik berotzen da, forma-memoria ezaugarria aktibatuz eta laginak hasierako forma berreskuratzen dezan. 3. irudian, forma-memoria termikoaren eskema erakusten da.

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



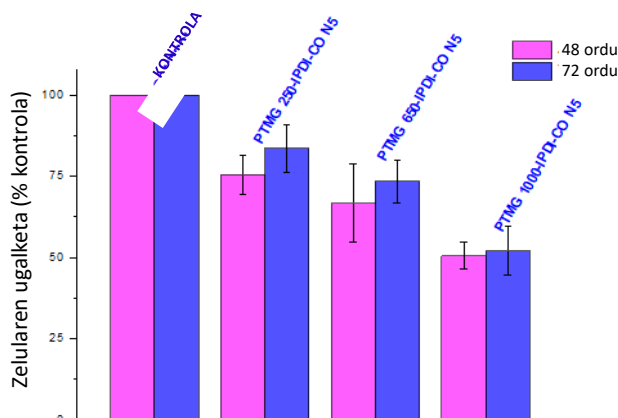
Sintetizatutako PU guztietan, deformazioa % 7-15 artekoa izan zen, finkapena % 90 baino altuagoa eta berreskurapena % 95 gorakoa. Beraz, esan dezakegu gure lagin guztiak forma-memoria efektua dutela.

3.3. Biobateragarritasuna

Biobateragarritasuna “bio”, grekozko bizitza edo izaki bizia, eta “bateragarritasun”, honekin egoteko gaitasun hitzeetatik dator. Nahiz eta kasu batzuetan biodegradagarritasun terminoarekin nahasi, biobateragarritasuna material batek ingurune biologiko batean (gizaki edo beste izaki bizidun batean) jarduteko eta erantzun egokia emateko duen gaitasuna bezala definitzen da. Biodegradagarritasuna, ostera, material batek degradatzeko duen ahalmena da. Prozesu natural honetan material bat eragin biologiko baten bidez aldatu egiten da, eta aldaketa hauen ondorioz normalean bere jatorrizko propietateak galtzen ditu. Kimika mailan, polimeroa osatzen duten molekulak forma sinple eta egonkorretara eraldatzen dira. Horrela karbonoz osatutako materialak egoera oxidatuenera (CO_2), egoera erreduzituenera (CH_4) edo bien nahasketara eraldatzen da. Eragile biologiko desberdinak ezagutzen dira, hala nola, landare, animalia, mikroorganismo edota onddoak, hauek edozein material organiko degrada dezakete ingurune egoeratan. Agente biologiko horiek materiala substratu moduan erabiliko dute, karbono edo beste elikagaien iturri bezala.

Polimeroei dagokionez, hauek sustantzia organikoak dira, lehengai sintetiko edo naturalen arteko erreakzio kimikoen ondorioz lortzen direnak. Itxura askotan moldatuak eta prozesatuak izan daitezke, presioa eta tenperaturaren eraginez. Biopolimeroak, bere izena esaten duen moduan, oinarri biologikoa duten polimeroak dira. Material hauen segmentu bat, gutxienez, biomasatik eratorria izan behar da, hots, landare, animalia, onddo edo bakterioetatik sortua izan behar da. Lan honetan, landare baten jatorria duen errizino olio esentziala erabili da, (Furtwengler et al., 2018) eta lortutako polimeroen biobateragarritasuna aztertu da.

4. irudia. Zitotoxizitatearen emaitzak



Sintetizatutako materialen zitotoxizitatea aztertzean, lehendabizi kate hedatzailearen efektua behatu da. Butanodiolarekin lortutako materialak, errizino olioarekin lortutakoak baino toxikoagoak dira. Beraz, CO daukaten PUak analizatzen jarraitu da, hauek interes handiena erakusten duten materialak baitira. Bestaldetik, IDPI eta HDI diisozianatoen kasuan, zitotoxizitatea antzekoa dela ikusi da. Azkenik, erabili diren pisu molekular desberdineko PTMG guztietan ez direla zitotoxikoak ikusi da, hau da, guztietan zelularen ugalketa %50 baino handiagoa da kontrol zelulekin alderatuta (4. irudia). Hala ere, hoberenak PTMG250 direla behatu da, non zelularen ugalketa %75 baino handiagoa da 48 ordu pasa ondoren.

4. Ondorioak

Sintetizatutako PU guztiek forma-memoria egokia erakusten dute eta T_g desberdinak lortu dira. PTMG balioa aldatzean PUak ez direla zitotoxikoak ikusi da. Honek materialaren segmentu bigunaren pisu molekularra aldatzea ahalbidetzen du eta materialak malguagoak edo zurrunagoak sortzeko aukera ematen du. Hala ere, PTMG txikiena duten PUak zelulen ugalketa hobia bermatzen dute. Bestalde, erabili diren diisozianatoak ere zitotoxizitate ona erakutsi dute.

Kate-hedatzailearen kasuan ez da gauza bera gertatu eta jatorri naturala duen CO erabiltzea komenigarriagoa dela behatu da. Beraz, material hauen sintesirako errizino olioak egokiagoa dela ondorioztatzen da. Modu honetan, esan daiteke forma-memoria duten PU biobateragarriak lortu direla. Sintetizaturiko laginen artean, forma-memoria eta toxizitatearen ikuspuntutik egokiena PTMG250-IPDI-CO lagina dela determinatu da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honetan PUen forma-memoria eta zitotoxizitatea aztertu da emaitza ezin hobekak lortuz. Hala ere, biodegradagarritasuna beste aldagai garrantzitsua da eta oraindik lan handia egin behar da PUak sortzeko jatorri naturala duten errektibo ez toxikoak erabiltzean. Beste aldetik, polimero hauen beirazko trantsizio-tenperatura kontrolatzea beste erronka bat izango da. Forma-memoria, biobateragarritasuna, biodegradagarritasuna eta beirazko trantsizio-tenperatura guztiz kontrolatuz, material hauen etorkizuna eta aplikazioak esponentzialki barreiatuko dira.

6. Erreferentziak

Cuevas, J. (2011): *Desarrollo y caracterización de la capacidad de memoria de forma en polímeros semicristalinos*, Doktoretza tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa.

Furtwengler, P., Avérous, L. (2018), Renewable Polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources, *Polymer Chemistry*, 9, 4258-4287.

Garside, M. (2020): *Polyurethane demand worldwide from 2012 to 2024 (in million tons)*, [<https://www.statista.com/statistics/747004/polyurethane-demand-worldwide/>]

Huang, W., Yang, B., Yong, Q. (2011): *Polyurethane Shape Memory Polymers*. CRC Press. Boca Raton, Florida, Estatu Batuak.

7. Eskerrak eta oharrak

Egileek erakundeek (UPV/EHU eta GV/EJ) emandako laguntza (ELKARTEK programa, IDEA, AVANSITE, µ4Indust) gizatiarra eskertzen dute.