



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Kimika dinamikoa 3D argi
ultramore bidezko
fotopolimerizazioan aplikatua**

*Jon Ayestaran Uriarte,
Robert Aguirresarobe Hernandez,
Itxaso Calafel Martinez
eta Haritz Sardon Muguruza*

73-80 or.

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

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Kimika dinamikoa 3D argi ultramore bidezko fotopolimerizazioan aplikatua

Jon Ayestarán¹, Robert Aguirresarobe¹, Itxaso Calafel¹, Haritz Sardon¹.

¹POLYMAT, Kimikako fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU,

Manuel Lardizabal pasealekua 3, 20018, Donostia, Espainia

jon.ayestaran@polymat.eu

Laburpena

Sare kobalente moldagarriak, material termoeonkor eta termoplastikoen abantailak batzen dituzten polimero familia berri bat kontsideratzen da. Funtsean, egitura erretikulatuak dira, baina kateetan zehar lotura dinamikoak dauzkatenez, material hauek birprozesatzeko eta auto erreparatzeko gaitasuna dute. Lan honetan, eragozpen esteriko handiko ureetan oinarritutako sare kobalente moldagarriak sintetizatu dira, argi ultramore bidezko fotopolimerizazio inprimagailua errektore gisa erabiliz.

Fabrikazio gehigarriaren kontzeptuaren barnean, garrantzitsuenetako bat argi ultramore bidezko fotopolimerizazioa da. 3D teknika honetan, piezak geruzaz geruza lortzen dira, erretxina likido bat argi ultramorearen bidez solido bilakatuz. Teknika honetan erabiltzen diren erretxinek, lotura bikoitzak eduki behar dituzte haien egituretan, beraz, material hauen sintesian, lotura dinamikoak gehitzeaz gain, lotura bikoitzak ere gehitu dira inprimatu ahal izateko. Inpresioaren ostean, lortutako materialen dinamismoa aztertu da, baita birprozesatzeko eta auto erreparatzeko gaitasuna ere.

Hitz gakoak: Fabrikazio gehigarria, Sare dinamikoak, Eragozpen esteriko handiko ureak, Fotopolimerizazioa.

Abstract

Covalent adaptable networks are considered as a new family of polymers that combine advantages of thermoplastic and thermoset materials. Basically, they are crosslinked structures, but as they have dynamic bonds within its structure, these materials are able to be reprocessed and self-heal. In this work, an adaptive covalent network, based on bulky urea bonding has been synthesized, using the Vat photopolymerization printer as a reactor.

Among the techniques included in the concept of Additive Manufacturing, one of the most important techniques is VAT photopolymerization. In this 3D printing technique, the objects are printed layer by layer, converting a liquid resin into a solid material by means of ultraviolet light. The resins that are used in this technique must contain double bonds within their structure, that is why, in the synthesis of these materials, apart of adding dynamic bonds, double bonds has also been added in order to 3D print them. After the printing of the materials their dynamism has been confirmed, as well as their capacity for self-healing and reprocessing.

Keywords: Additive Manufacturing, Dynamic Networks, Hindered Ureas, photopolymerization.

1. Sarrera eta motibazioa

Polimeroak, monomero izeneko unitate errepikakor baten edo gehiagoren lotura kobalentez sortutako makromolekulak dira. Iturri naturalekoak izan daitezke, baina baita sintetikoak ere. Gaur egun, gure gizarteko funtsezko atal bat dira eta hainbat esparrutan aurki daitezke, hala nola;

medikuntzan (Chiellini, 1983), eraikuntzan (Goncalves eta Margarido, 2015), elektronikan (Sadasivuni et al., 1986), autogintzan (Lyu eta Choi, 2015) eta beste hainbat sektoreetan, beraz ez dago inolako zalantzarik hauen garrantziaren inguruan. Polimeroak klasifikatzeko era arrunt bat, termoplastiko eta termoegonkor gisa bereiztea da.

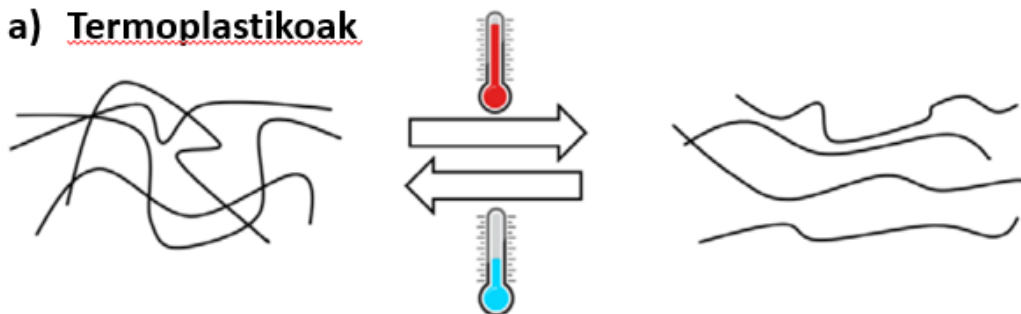
Polimero termoplastiko bat, luzera finitua duten kate polimerikoz osatuta dago. Material mota hauek malguak eta moldagarriak bihurtzen dira tenperatura zehatz baten gainetik berotzean eta solidotu egiten dira berriro hoztean 1a) Irudian ikusten den bezala Termoplastikoetan, kate polimerikoak indar intermolekularren bidez lotzen dira elkar, eta indar hauek ahuldu egiten dira tenperatura igoz gero, likido likatsu batean bilakatuz. Egoera honetan, termoplastikoek forma berriak har ditzakete eta beraz oso erabiliak dira injekzio, konpresio edo estrusio bidezko prozesaketa tekniketetan (Shenoy eta D.R. Saini, 1996).

Aipatutako urtzeko eta forma berria hartzeko gaitasunagatik, termoplastikoen ezaugarri garrantzitsuenetariko bat, gehienetan birprozesagarriak direla da. Termoplastiko arruntenen artean, polietilenoa, polikarbonatoa, polibinil kloruroa, polipropilenoa, poliestirenoa edota polietilen tereftalatoa daude, besteak beste.

Bestalde, termoegonkorak prepolimero likido bat gurutzatuz lortzen dira eta sare disolbaezin eta urtuezinak dira (Horie et al., 2004). Gurutzapen hau beroarekin edo erradiazio egokiarekin lortzen da, eta katalizatzaileak eta presio altuak lagungarriak izan daitezke. Aipatu bezala, gurutzapen handia lortzen da kate polimerikoen artean, sare disolbaezin eta urtuezina sortuz, 1b) Irudian ikusten den bezala.

1. Irudia: a) Termoplastiko baten tenperaturarekiko aldaketa estrukturalaren irudikapena. b) Termoegonkor baten egitura tenperaturarekiko duen erresistentziaren irudikapena.

a) Termoplastikoak



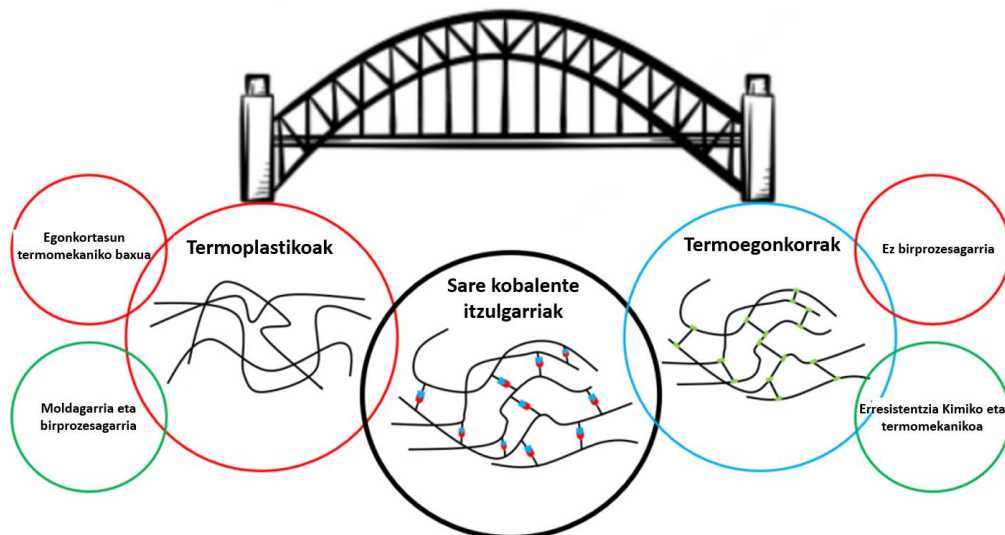
b) Termoegonkorak



Beraz, polimero termoegonkorak, hiru dimentsioko sare egitura dutela eta, ezin dira birziklatu birprozesaketa bitartez. Hala ere, egitura honek erresistentzia kimiko, estabilitate termiko eta sendotasun estruktural apartak ematen dizkio materialari, eta beraz, oso erabiliak dira sektore aeroespazialean, besteak beste. Termoegonkor arruntenen artean, epoxi erretxinak eta erretxina fenolikoak aurkitzen dira (Pascual eta Williams, 2012). Aipatutako guztiagatik, material termoegonkorak garrantzi handikoak dira, baina birziklatu ahal ez izana arazo larria da eta beraz gaur egun komunitate zientifikoa konponbideak bilatzen ari da, kimika jasangarri baten bila (Ayre, 2018; García et al., 2014; La Rosa et al., 2018). Bilaketa honetan, polimero familia berri

bat jaio da, termoeonkorrek dituzten propietate mekaniko eta erresistentzia kimiko onekin, baina birprozesaketaren atea irekita utziz. Material berri hauek sare kobalente moldagarri bezala ezagutzen dira, eta Bowman eta Kloxinek (Bowman eta Kloxin, 2012) definitu zuten moduan, material gurutzatuak dira baina sarean zehar nahikoa lotura kobalente itzulgarri dituzte aplikatutako estimulu bati, kimikoki erantzuteko. Beraz, sare kobalente itzulgarriak, termoplastiko eta termoeonkorren tarteko zerbait dira, 2.Irudian azaltzen den bezala.

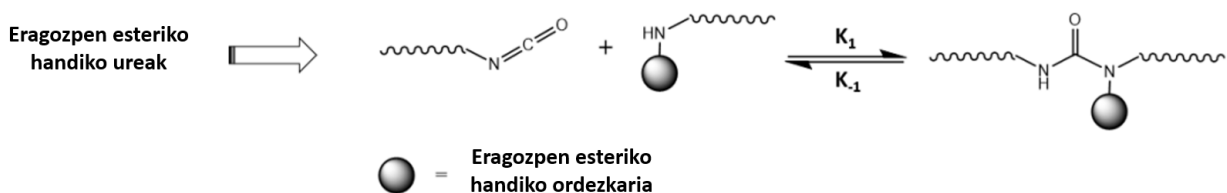
2.Irudia: Sare kobalente moldagarriak, termoplastiko eta termoeonkorren arteko zubi gisa.



Ikusten den bezala sare kobalente itzulgarriak, termoeonkor eta termoplastikoen arteko zubi gisa jokatzen dute. Ezaugarri berezi horiek, sarea osatzen duten lotura itzulgarriek ematen dituzte. Lotura itzulgarri edo dinamikoak hauek, “ireki” eta “itxi” daitezkeen loturak dira.

Kasu honetan, erabili den lotura dinamikoa eragozpen esteriko handiko uretan oinarritutakoa da 3.Irudian azaltzen den bezala.

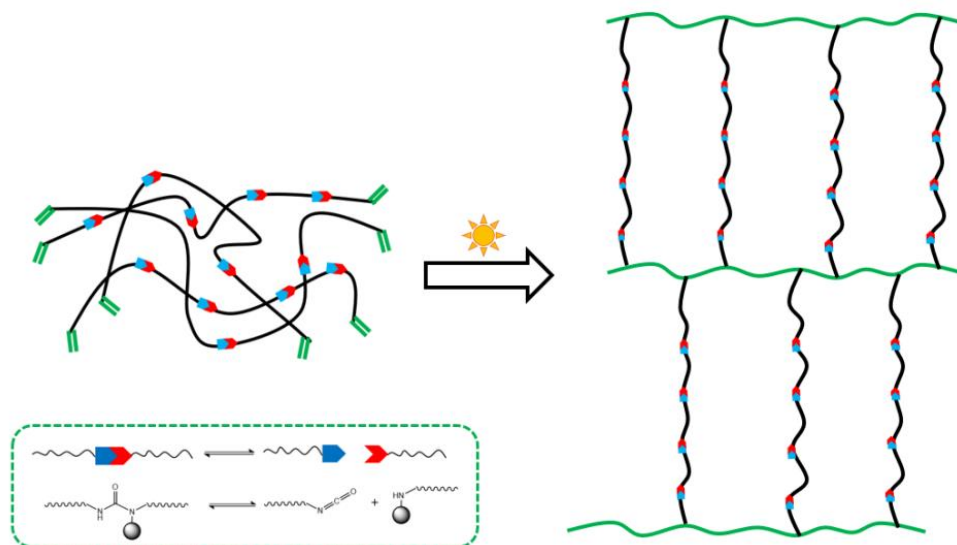
3.Irudia: Eragozpen esteriko handiko ureen lotura dinamikoaren irudikapena.



Erreakzio honetan, eragozpen esteriko handiko ordezkari bat duen amina bat erabiltzen ba da, sortzen den urearen amida lotura ahuldu egiten da eta ireki/itxi oreka bat lortzen da.

Beraz, lan honetan, lotura dinamiko hau kate polimerikoetan zehar sartu da, 3D inpresio bitartez sare kobalente itzulgarri bat lortzeko, 4.Irudian ikusten den bezala.

4. Irudia: 3D inpresioan ematen den gurutzapen erreakzioaren irudikapena.



2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

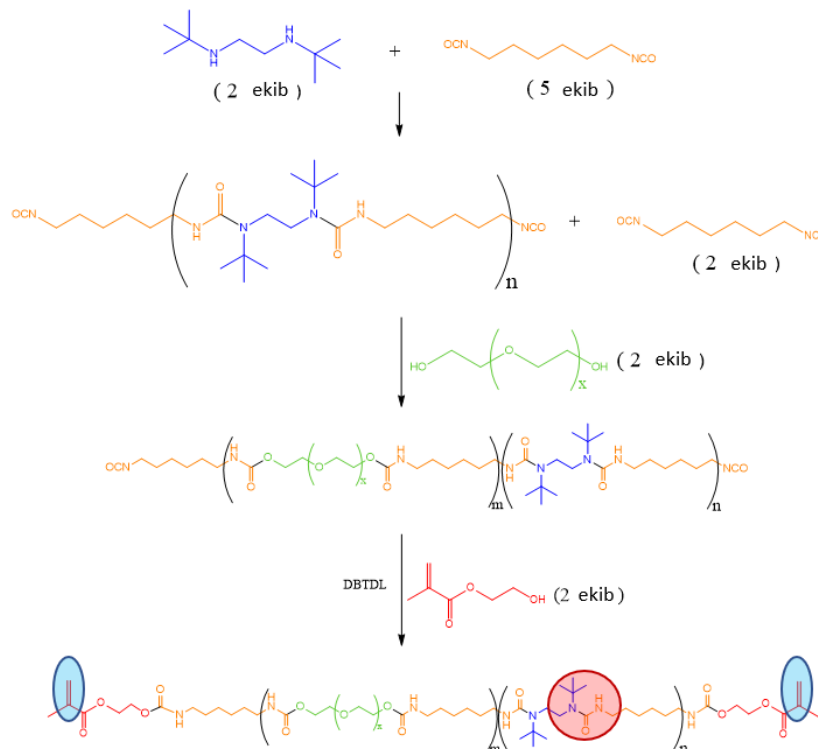
Lan honek, aipatutako sare kobalente itzulgarriak, gaur egun asko hazten ari den 3D inpresio munduarekin lotzea du helburu nagusi. Fabrikazio gehigarria eta kimika dinamikoa lotzeak oso interes handia du kimika jasangarri baterantz hurbiltzeko. Horretarako, eragozpen esteriko handiko uretan oinarritutako erretxina batzuk argi ultramore bidezko fotopolimerizazio inprimagailuan sartzen dira eta inpresioaren ondoren, bilatzen den sare dinamikoa lortzen da. Gero, sare honen birprozesatze gaitasuna eta auto erreparatzeko gaitasuna ikertzen da. Helburu nagusi hau lortzeko, beste hainbat azpi helburu zehaztu dira:

- Erretxina inprimagarriak sintetizatzea, bai lotura dinamikoekin, baita inpresiorako behar diren lotura bikoitzekin ere.
- Erretxina inprimatu aurretik sakontasunean karakterizatu, egitura kimikoa, propietate termikoak eta erreologikoak ezagutzeko.
- Inprimatzeko gaitasuna erreologia bidez aztertu, horretarako foto erreologia neurketak erabiliz.
- Inpresio ostean lortutako materialak karakterizatu, haien dinamismoa eta propietate termomekanikoak ondo ezagutzeko.

3. Ikerketaren muina

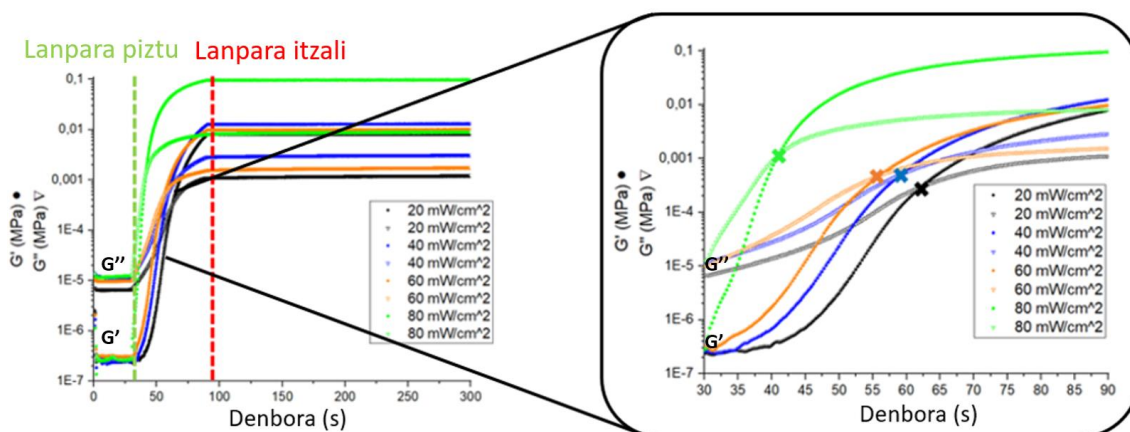
Lehenik eta behin erretxina sintetizatu da. Horretarako, 5. Irudian ikusten den bezala, lehen etapa batean hexametilen diisozianatoa eta N,N' -Di-tert-butiletildiamina nahastu dira. Gero, bigarren etapan polietilenglikola gehitu da katea luzatzeko eta azkenik, hidroxietil metakrilatoa eta DBTDL katalizatzailea gehitu dira, inpresiorako behar diren lotura bikoitzak gehitzeko.

5.Irudia: Eragozpen esteriko handiko ureak dituen erretxinaren sintesia.



Beraz ikusten den bezala, 3 etapa ostean, gure erretxina prest dago, lotura dinamikoarekin (gorriz borobildua) eta lotura bikoitzekin (urdinez borobildua). Behin hau edukita, hurrengo pausoa inprimatzea da, hala ere, lehenengo karakterizazio erreologiko bat egin behar zaio, inprimagarria den edo ez jakiteko. Horretarako, lehenengo neurketa foto erreologikoak egin ziren, 6.Irudian ikusten den bezala.

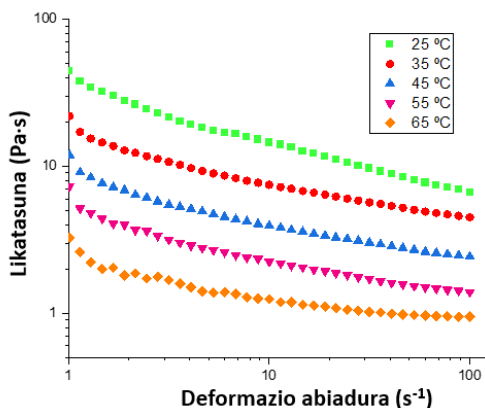
6.Irudia: Eragozpen esteriko handiko uretan oinarritutako erretxinaren neurketa foto erreologikoak.



Neurketa hauetan G' eta G'' moduluak aztertzen dira denborarekiko, eta ultramore argia piztean modulu hauen aldaketa ikus daiteke. $G' > G''$ izateak materiala solidoa dela esan nahi du eta kontrakoak, $G'' > G'$ materiala likidoa dela. Beraz hasieran materiala, erretxina, likidoa da, baina behin ultramore argia piztuta, moduluak elkar gurutzatzen dira, materiala solidoa dela, eta 3D sarea osatu dela adieraziz. Irudian ikusten da, intentsitatea igo heinean, materiala azkarrago solidotzen dela. Baina orokorrean solidotze zinetikak nahiko azkarrak dira material honetan. Beraz, inprimatzerako orduan, hau kontuan edukiko da, irradiazio denbora baxuak jarritz.

Bestalde, erretxinaren likatasuna ere neurtu da, 7.Irudian azaltzen den bezala:

7.Irudia: Eragozpen esteriko handiko ureetan oinarritutako erretxinaren likatasunaren neurketa temperatura ezberdinetan.



Ikusten den bezala, likatasuna egokia da inpresio prozesurako temperatura guztietan. Gutxi gora behera esan daiteke 30 Pa·s baino balio altuagoak ez dira oso aproposak inprimatzeko, eta 0,2 Pa·s baino balio baxuagoak ezta. Kasu honetan temperatura guztietan likatasuna aproposa denez, 25 gradutan inprimatzea erabaki da.

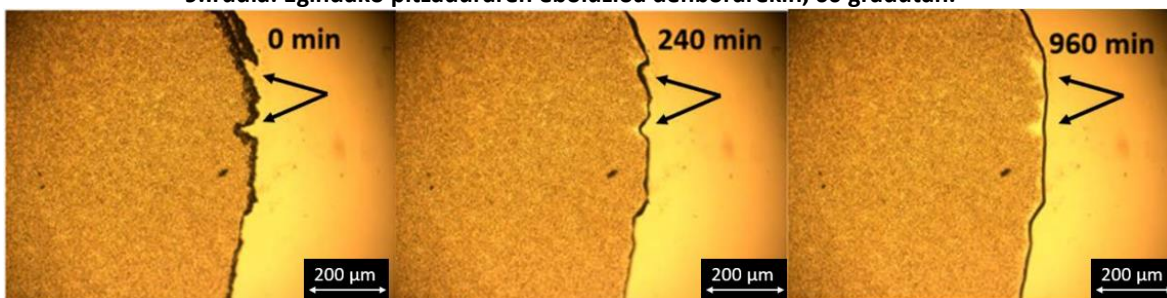
Guzti hau kontutan edukita, materiala inprimatu egin da, eta 8.Irudian lortutako emaitza bat erakusten da.

8.Irudia: Eragozpen esteriko handiko ureetan oinarritutako erretxina inprimatu ondoren lortutako diskoa.



Azkenik, inpresio ostean lortutako sareen dinamismoa aztertu da. Horretarako laginari pitzadura bat egin zaio eta mikroskopia optikoaren bidez, 60 gradutan materialak pitzadura hori konpontzeko gaitasuna aztertu da, 9.Irudian ikusten den bezala.

9.Irudia: Egindako pitzaduraren eboluzioa denborarekin, 60 gradutan.



Ikusten den bezala, denborarekin pitzadura guztiz ixten da, materiala konponduz, beraz, esan daiteke materialak auto konpontzeko gaitasuna duela lotura dinamikoei esker.

Horrez gain, materiala birprozesatzen ere saiatu gara prentsa beroaren bitartez. Horretarako saretutako film bat zati txikitan moztu da, eta gero prentsa beroan sartu da 160 °C-tan 15 minutuz, 10.Irudian erakusten den bezala.

10.Irudia: Eragozpen esteriko handiko ureen birprozesaketarako jarraitu den prozeduraren adierazpena.



Ikus daiteke, prentsatik pasa eta gero, berriz ere film bat lortzen dela, beraz material honek birprozesatzeko gaitasuna duela esan daiteke.

4. Ondorioak

Ondorio bezala, esan daiteke 3D fotopolimerizaio bidez inprimagarriak diren sare kobalente itzulgarriak lortu direla. Horretarako, sintesian lotura dinamikoak eta bikoitzak sartu behar izan zaizkio erretxinari, gero inprimatu ahal izateko. Behin materiala erreologikoki aztertu ondoren, inprimatu eta sare kobalente itzulgarriak lortu dira. Azkenik sare kobalente hauen dinamismoa aztertu da eta argi eta garbi ikusi da sare hauek birprozesagarriak eta auto erreparagarriak direla.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan hau hasiera besterik ez da, eta beraz ba dago etorkizunerako zer egin. Lehenik eta behin, material hauek baterietan elektrolito gisa erabiltzeko asmoa dago, erreparagarriak direla eta, bizitza luzeago bat emateko. Bestalde, material hauen birziklagarritasuna sakonago aztertzeke asmoa dago, baita hasierako materialarekin konparatzeko ideia ere. Azkenik, 3D inprimagailu bidez objektu konplexuagoak lortzea ere erronkatzat har genezake.

6. Erreferentziak

Ayre, D. (2018). Technology advancing polymers and polymer composites towards sustainability: A review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.06.018>

Bowman, C. N., eta Kloxin, C. J. (2012). Covalent adaptable networks: Reversible bond

structures incorporated in polymer networks. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(18), 4272–4274. <https://doi.org/10.1002/anie.201200708>

Chiellini, E. (1983). *Polymers in medicine*.

García, J. M., Jones, G. O., Virwani, K., McCloskey, B. D., Boday, D. J., Ter Huurne, G. M., Horn, H. W., Coady, D. J., Bintaleb, A. M., Alabdulrahman, A. M. S., Alsewailem, F., Almegren, H. A. A., eta Hedrick, J. L. (2014). Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines. *Science*, 344(6185), 732–735. <https://doi.org/10.1126/science.1251484>

Goncalves, M. C., eta Margarido, F. (2015). Materials for construction and civil engineering. In *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3_2

Horie, K., Fox, R. B., He, J., Hess, M., Kahovec, J., Kitayama, T., Kubisa, P., Mormann, W., Stepto, R. F. T., Tabak, D., Wilks, E. S., eta Work, W. J. (2004). *DEFINITIONS OF TERMS RELATING TO REACTIONS OF POLYMERS AND TO FUNCTIONAL POLYMERIC*. 76(4), 889–906.

La Rosa, A. D., Blanco, I., Banatao, D. R., Pastine, S. J., Björklund, A., eta Cicala, G. (2018). Innovative chemical process for recycling thermosets cured with recyclamines® by converting bio-epoxy composites in reusable thermoplastic-an LCA study. *Materials*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/ma11030353>

Lyu, M. Y., eta Choi, T. G. (2015). Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 16(1), 213–220. <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0029-x>

Pascual, J.-P., eta Williams, R. J. J. (2012). Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications. *Thermosets*, 3–27. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.1.3>

Sadasivuni, K. K., Hegazy, S. M., Aly, Aa. A. M. A., Waseem, S., eta Karthik, K. (1986). Polymers in Electronics. In *Advanced Materials and Processes* (Vol. 2, Issue 6). INC. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816808-0.00011-1>

Shenoy, A. V., eta D.R. Saini. (1996). *Thermoplastic melt rheology and processing*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482295535>

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak nire master amaireako lanaren zuzendariei, Robert Aguirresarobe eta Itxaso Calafel doktoreei. Baita Fermin Elizalde eta Elena Gabirondo doktoreei beraien laguntzagatik.