



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Epoxi erretxina/Poli
(ϵ -kaprolaktona) itsasgarri
itzulkorra**

*Oihane Llorente, Alba Gonzalez eta
Lourdes Irusta*

53-59 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.08>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



Epoxi erretxina/Poli (ϵ -kaprolaktona) itsasgarri itzulkorra

Oihane Llorente, Alba González, Lourdes Irusta

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Kimika Fakultatea, Manuel de Lardizabal paseabidea 3, 20018, Donostia
oihane.llorente@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan, propietate itsasgarri itzulkorrak dituen material polimeriko adimendu baten sintesia, karakterizazioa eta aplikazioa gauzatzeko hainbat teknologia ikertu eta garatzea proposatzen da. Horretarako, bi osagaien nahaste fisikoan oinarritutako proportzio ezberdinetako formulazioak sintetizatuko dira. Osagaiak, propietate itsasgarriak dituen material termoplastiko erdikristalino eta itsasgarriari propietate mekaniko eta estrukturalak emango dizkion erretxina termogonkor bat izango dira.

Hitz gakoak: Polimero adimendua, itsasgarria, itzulgarria, fusio-tenperatura

Abstract

In the present work, smart polymers were used in order to develop different technologies for the synthesis, characterization and application of reversible adhesives using the characteristic transitions that take place in polymers. For this, different formulations were synthesized based on the physical mixture of two components. The adhesive consists on a semi crystalline thermoplastic that has adhesive properties and a epoxy resin, whose function is to give to the adhesive mechanical and structural properties. Consequently, the material is both a rigid and a reversible adhesive.

Keywords: Smart polymer, adhesive, reversible, melting point

1. Sarrera eta motibazioa

Polimeroen arloan gehien suspertzen ari den gaietako bat kanpo-estimuluei erantzuteko gai diren material polimeriko sintetikoena da. Polimero hauei polimero adimendun (smart polymers) deritze, eta nahiz eta aspalditik ezagutzen diren, batez ere azken urteetan propietate kontrolagarriak dituzten polimeroen sintesi eta diseinuaren ikerkuntzak garapen eta hobekuntza ugari jasan ditu (Liu eta Urban, 2010).

Gure lanaren motibazioa kontzeptu hau itsasgarri itzulkorren garapenean erabiltzea izan da. Azken urteetan itsasgarrien teknologiak jasan duen gorakadari esker, orain arte erabiltzen ziren aingura mekanikoak itsasgarriekin ordezkatu dira. Nahiz eta itsasgarrien alorrean hobekuntza ugari egin diren, erronka garrantzitsua da eskariaren arabera itsasgarri baten sorrera, hau da, erabiltzailearen nahiaren arabera egoera itsasgarri batetik ez-itsasgarri batera pasatzearena. Horregatik, garatutako itsasgarriak aplikazio industrial zuzena eduki dezake (Kamperman eta Synytska, 2012).

Lan honetan, tenperaturarekiko sentikorrak diren propietate itsaskor itzulgarriak dituzten material polimeriko adimenduen sintesi eta karakterizaziorako metodologia desberdinen ikasketa eta garapena proposatzen da, sistema polimerikoetan gertatzen diren fase trantsizioak direla medio.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Polimero adimendunak kanpo-estimuluei edo inguruneko aldaketei erantzuteko gai diren polimeroak dira. Material hauek tenperatura, pH edo erradiazio elektromagnetikoa bezalako kanpo-estimulu edo inguruneko baldintzak aldatzen direnean morfologiaz aldatzeko berezitasuna daukate, hau da, "estimulu-erantzun" portaera daukate. Erantzunak fisikoak edo kimikoak izan daitezke eta estimulu askok erantzun bakarra sor dezakete edo estimulu bakarrak erantzun asko. Orain arte garatutako lanek, polimero disoluzioen, gelen, gainazalen, interfaseen

eta solido polimerikoen portaera ikertu dute eta honi esker “estimulu-erantzun” portaerak bioteknologia edo biomedikuntza bezalako arloetan aplikazio berrien garapena sustatu du.

Zentzu honetan, azkenaldian asko dira itsasgarri itzulgarriak sintetizatzeke helburuarekin egin diren ikerketak, ingurune aldaketa edo kanpo-estimuluekin aktibatu eta desaktibatzeke gaitasuna dutenak.

Argiarekin aktibatzen diren sistemen barruan, presioarekiko sentikorrak diren itsasgarri kommutagarriak (PSA edo pressure-sensitive adhesive) azpimarratzen dira (Chivers, 2001; Webster, 1999). Argiarekin kontaktuan saretu egiten dira eta kimikoki modifikatu egin dira desitsaspena errazteko. Nabarmentzekoak dira fase akuosoan dauden itsasgarriak, ingurune pH-a aldatuz aktibatu eta desaktibatu daitezkenak. Beste itsasgarri batzuk fluido magnetorreologikoak erabiltzen dituzte eta kanpo-eremu magnetiko baten pean itsasteko ahalmena dute. Hala ere, beste itsasgarri batzuekin konparatuz sistema hauen fabrikazio prozesua konplexua izateak eskala handietan aplikazioa murrizten du.

Itsasgarri itzulkorrek lortzeko beste metodo erraz bat polimero termoplastiko erdikristalinoak termoeogonkorrekin nahastea da (Chen eta Chang, 2001; Luo et al., 2010; Remiro et al., 2002; Vanden Poel et al., 2005). Polimero termoeogonkorrearen saretzeak fase-banaketa eragiten du, non polimero termoplastikoa fase jarraia eta termoeogonkorra fase dispartsoa izango diren. Material bifasikoa polimero termoplastikoaren fusio-puntua baino altuagoa den tenperatura batera berotzerakoan, materialak gainazalera migratuko du eta horri esker hozterakoan materialak kontaktuan dituen gainazalak itsatsiko ditu. Lan honetan estrategia hau erabiliko da itsasgarri itzulgarriak sintetizatu eta eskala handian prozesu erraz, ekonomiko eta lehiakor izateke helburuarekin.

Helburua, ohiko itsasgarriek ez bezala, egoera urtuan zurruntasun handia mantenduko duen eta eskakizunpean aska daitekeen itsasgarri baten lorpena da. Garrantzitsuak dira itsasgarriak itsaspen gainazalean aztarnarik ez uztea eta ziklo kopuru anitzetan berrerabiltzeko gaitasuna. Ezaugarri hauek lehengai eta baliabideen erabileraren efikazian eragin nabarmena izan dezakete. Helburua lortzeko, ondorengo helburu espezifikoak planteatu ditzakegu:

- 1) Itsasgarriaren lorpena
- 2) Lortutako itsasgarrien karakterizazio kimiko eta fisikoa
- 3) Lortutako materialen propietate itsasgarrien neurketa

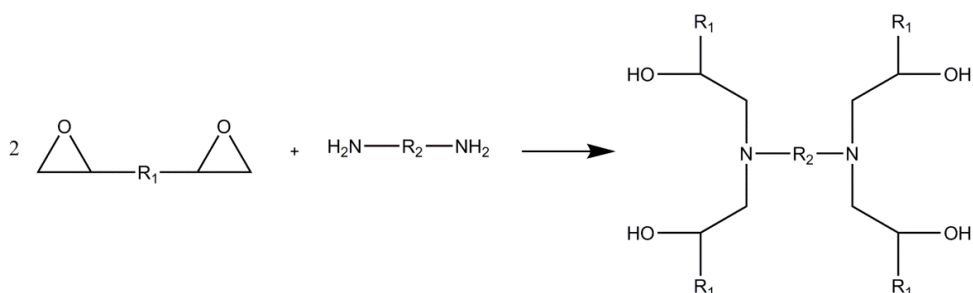
3. Ikerketaren muina

3.1 Alde esperimentalak

Materialak. Poli (ϵ -kaprolaktona) (PCL) (Perstorp), Bisfenol A Diglizidil eterra (DGEBA) (Sigma Aldrich) eta 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS) (Sigma Aldrich) erabili dira.

Erreakzioa. DGEBA/PCL arteko proportzio desberdineko nahasteak sintetizatu eta karakterizatu dira. Sintesia burutzeko erreaktorean Bisfenol A diglizidil eterra (DGEBA) eta poli (ϵ -kaprolaktona) (PCL) 120 °C-tan eta irabiatze-abiadura konstantepean (200 rpm) nahastu dira. Ondoren, tenperatura 140 °C-tara igotzen da, saretze-agentearen disolbagaritasuna handitzeko asmoz, eta proportzio egokia 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS) gehitzen da. Nahaste homogeneoa lortutakoan, 120 °C-tan desgasifikatu egiten da irabiatzeak sortu ditzakeen aire-burbuilak ezabatzeko eta bukatzeko tefloizko moldeetan 180 °C-tan labean sartzen da saretze-erreakzioa gerta dadin. Saretzean OH taldeak sortzen dira DGEBA-ren eraztun epoxidikoen irekieraren ondorioz. 1.irudian DGEBA eta DDS-ren arteko erreakzioaren eskema ikus daiteke:

1. irudia. DGEBA eta DDS-ren arteko saretze-erreakzioa



Teknikak. Saretze-prozesuaren jarraipena espektroskopia infragorriarekin (FTIR) egin da, erabateko erreflektantzia indargabetua (ATR) erabiliz Nicolet 6700 FTIR aparatu batean.

Propietate termikoak ekorketa kalorimetria diferentzialaren (DSC, TA Instruments Q2000) eta termogravimetriaren (TGA, TA Instruments Q500) analisiaren bidez aztertu dira. DSC bidez trantsizio termikoetan formulazioak eta saretzeak PCL-ren fusio (T_m) eta kristalizazio tenperaturaren (T_c) duen eragina aztertu dira, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -ko berotze-abiadura eta nitrogenozko atmosferan -20 eta $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ artean bi ekorketa eginez. TGA-rekin laginen egonkortasun termikoa aztertu da laginaren masa galera tenperaturaren aurrean irudikatuz. Kasu guztietan laginak giro-tenperaturatik $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara berotu dira $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -ko berotze-abiadura batekin nitrogeno atmosferapean.

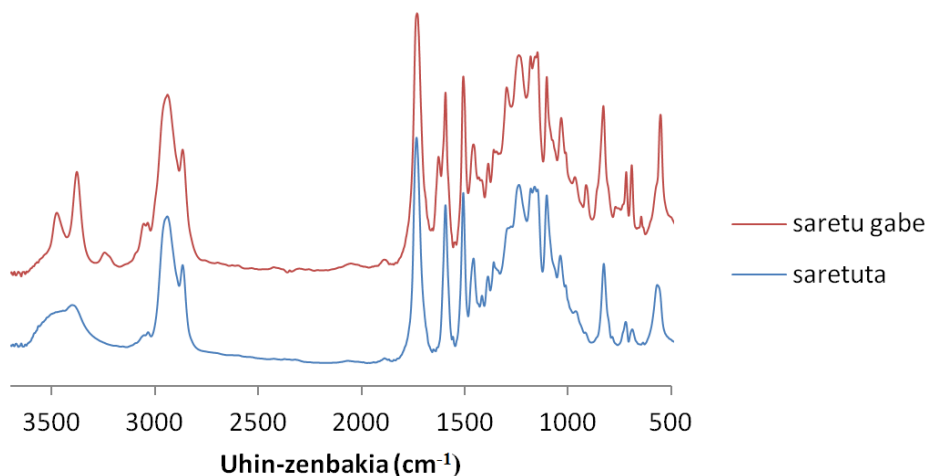
Morfologiaren analisia ekorketako mikroskopia elektroniko (SEM) bidez Hitachi S-2700 ekipoa egin da. Gainazala aztertzeko laginak kriogenikoki hautsi dira eta nahasteen proportzioak eta saretzeak morfologian duen eragina aztertu dira.

Itsaskortasuna PosiTest AT-A aparatuarekin neurtu da. Saretutako laginak altzairuzko xafla baten gainean eta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan ordu batez itsatsi ondoren neurketak giro-tenperatura egin dira.

3.2 Emaitzak eta eztabaida

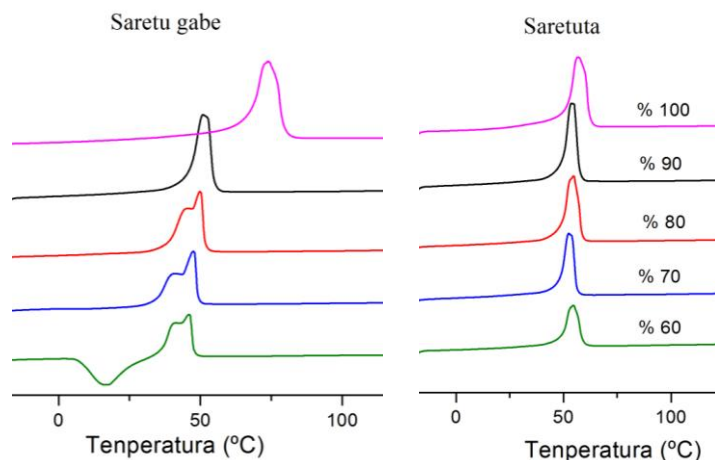
Espektroskopia infragorria (FTIR). 2.irudian ikus daitezkeen espektroak saretu gabeko eta saretutako laginei dagozkienak dira. Erreakzioaren ondorioz NH taldeari ($3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, 1631 cm^{-1}) eta oxirano taldeari dagozkion bandak desagertu (915 cm^{-1}) edo txikitu (831 cm^{-1}) egiten dira eta $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ uhin-zenbakian OH taldeari dagokion banda zabala agertzen da.

2. irudia. Saretzearen jarraipena infragorritz

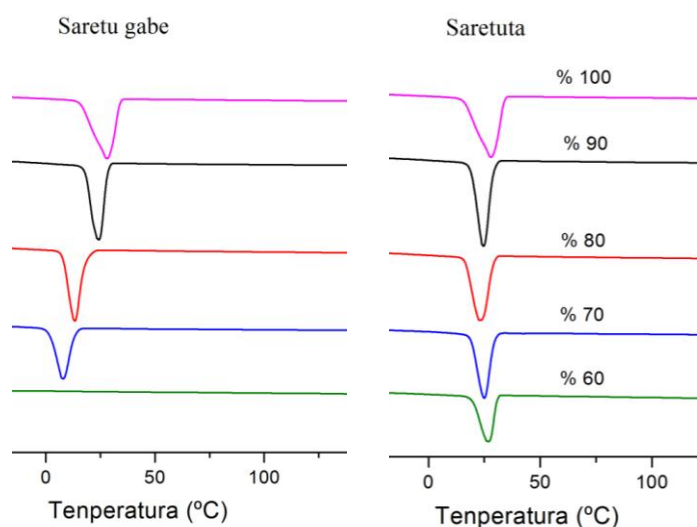


Ekorketa kalorimetria diferentziala (DSC). 3 eta 4. irudietan saretu gabeko eta saretutako nahasteen termogramak ageri dira (lagina berotu eta hozterakoan).

3. irudia. PCL proportzio desberdineko laginen urtzea



4. irudia. PCL proportzio desberdineko laginen kristaltzea



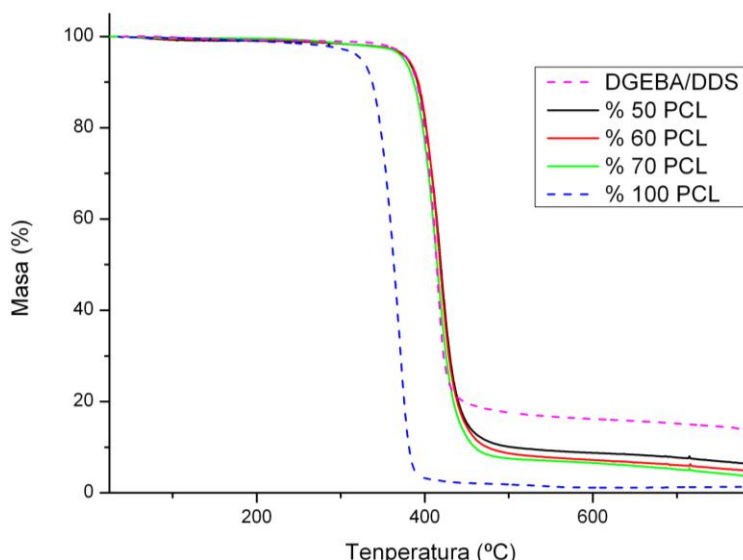
Nahasteak berotzerakoan PCL-ren kristaltasunari dagokion endoterma bat azaltzen da eta hozterakoan ordea, kristaltasunari dagokion exoterma bat.

Trantsizio hauen tenperaturari dagokionez, saretu gabeko laginetan fusio-tenperatura (T_m) handitu egiten da nahastearen PCL kantitatea handitu ahala; saretutako laginetan T_m -ren balioak ez du aldaketarik jasaten, konstante mantentzen da. Honek, saretutako laginetan fase banaketa gertatzen dela adierazten du. Saretu gabeko laginetan argi ikusten da DGEBA-k PCL-ren kristalizazioa eragozten duela geroz eta tenperatura baxuagoetan agertzen baita fusioa.

Kristalizazioa lagina hozterakoan gertatzen da piko exotermikoa agertzen baita, % 60 PCL duen laginean izan ezik (piko exotermikoa berotzean). Saretu gabeko laginetan, kristalizazio-tenperatura PCL kantitatearekin handitzen dela ikus daiteke, DGEBA-ren eragozpena txikiagoa delako. Saretutako laginen kasuan, kristalizazioa PCL puruaren tenperatura berdinean agertzen da, desberdintasun bakarra piko exotermikoaren azalera dago, PCL kantitatearekin handitu egiten dela. Datu hauek saretze-erreakzioak fase banaketa eragiten duela baieztatzen dute, nahasteen DGEBA/PCL kantitateak saretu gabeko laginetan bakarrik eragiten baitu.

Termograbitmetria (TGA). 5.irudian nahasteen eta osagai puruen termogramak ageri dira. PCL puruaren egonkortasun termikoa nahasteen eta saretutako epoxiaren egonkortasuna baino txikiagoa dela ikus daiteke.

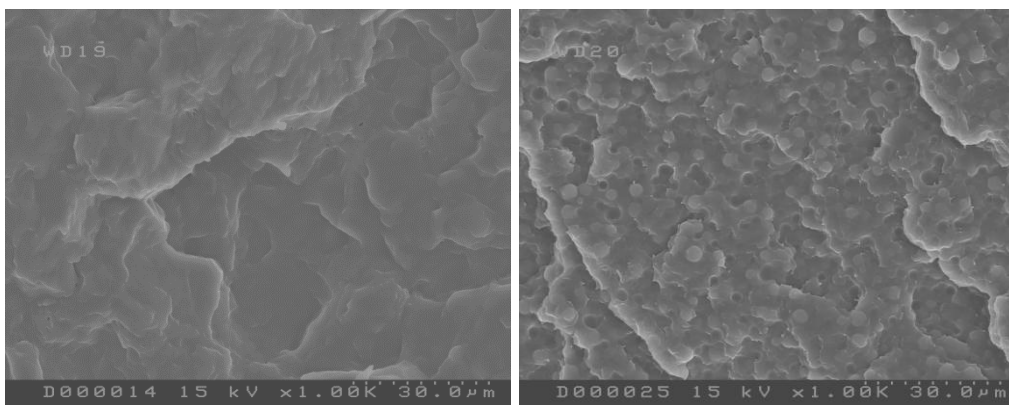
5. irudia. Osagai puruen eta nahasteen termogramak



800 °C-tan dauden hondakinen portzentaia PCL kantitatearekin txikitu egiten da, hondakin hau saretuta dagoen epoxiari dagokiolako.

Ekorketako mikroskopia elektronikoa (SEM). 6.irudian saretu gabeko eta saretutako % 60 PCL duen laginaren irudiak ageri dira.

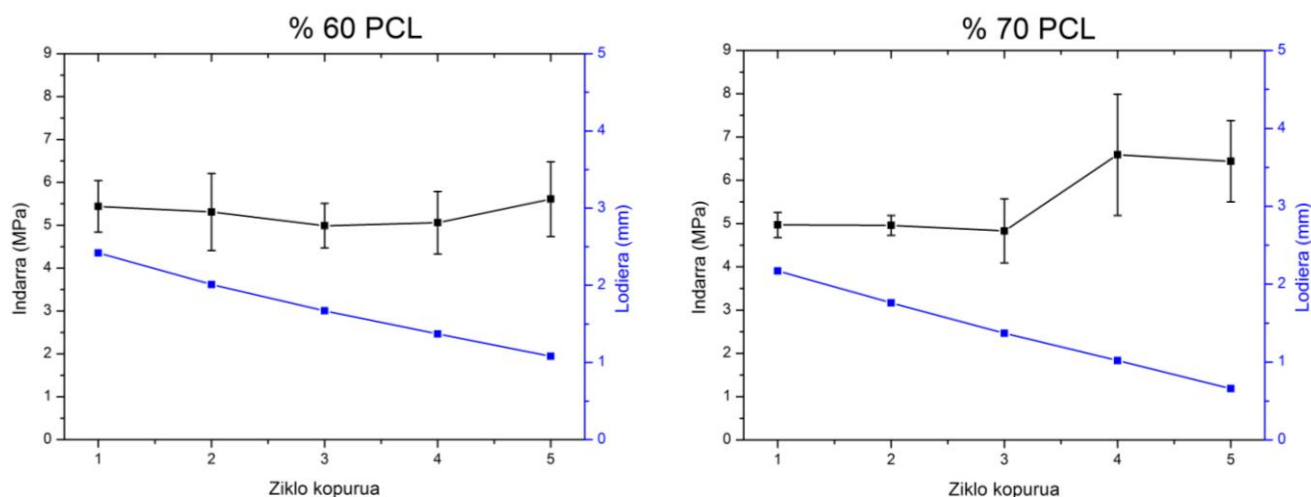
6. irudia. Saretu gabeko (ezkerrekoa) eta saretutako (eskuinekoa) laginen SEM irudiak



Saretu gabeko irudian, nahaste nahaskor bati dagokionez, ezin dira PCL eta DGEBA faseak bereizi. Saretze-erreakzioak fase banaketa eragiten duenez faseak identifika daitezke: matrizea PCL-z osatuta dago eta esferak DGEBA dira.

Itsaskortasuna. % 60 eta 70 PCL duten formulazioen itsaskortasuna neurtu da. Neurketa egiteko laginak altzairuzko xafla baten gainean labean 120 °C-tan 60 minutuz eduki dira. Itsasgarriak ziklo desberdinak jasateko duen ahalmena eta ziklo bakoitzean duen lodiera neurtu dira, emaitzak 7.irudian laburbiltzen dira:

7. irudia. Ziklo desberdinetan % 60 eta 70 PCL duten laginen itsaskortasun-indarra



% 60 PCL laginean ziklo batetik bestera itsaskortasun-ahalmena oso gutxi aldatzen dela ikus daiteke, laginaren lodiera ordea, ziklo kopuruekin txikitzen da. Ondorioz, itsasteko gaitasuna ez dago laginaren lodieraren menpe.

% 70 PCL daukan laginaren kasuan aldiz, lehenengo 3 zikloetan aurreko portaera berdina ikus daiteke, baina ziklo kopurua handitu ahala, desbiazio estandarra asko handitzen da, lodiera asko txikitzen baita eta datua ez-fidagarri bilakatzen da.

4. Ondorioak

Espektroskopia infragorriarekin eraztun epoxidikoaren irekiera eta NH taldeen desagerpenaren jarraipena egin da. Polimerizazio-erreakzioak DGEBA eta PCL-aren arteko fase banaketa eragiten du, hasieran nahaskorrak ziren nahaste batetik abiatuz bi fase nahastezin lortu baitira. Fase banaketa hau DSC eta SEM bidez baieztatu da. Lehenengo kasuan, proportzio desberdineko nahasteen T_m eta T_c -ren datuei esker egin da eta bigarreanean gainazaleko morfologia aztertuz. TGA bidez ikusi da saretutako epoxiaren presentziak nahastearen egonkortasun termikoa handitzen duela. Itsaskortasunarekin neurketekin egiaztatu da PCL-ak itsasteko gaitasuna duela, PCL %60 eta 70 duten laginek itsaste-indar antzekoa eta laginaren lodiera kritikoa denean bakarrik garrantzia duela ikusi da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Itsasgarriaren aplikazio industrialaren garapena egiteko, itsaskortasun neurriak gainazal desberdinetara, itsasgarrien itzulgarritasun mailaren zehaztapena eta lortutako materialen industri-erabilerako gaitasunaren azterketa egitea planteatzen da etorkizunerako lan bezala.

6. Erreferentziak

- Chen, J. L. eta Chang, F.C. (2001), Temperature-dependent phase behavior in poly (ϵ -caprolactone)-epoxy blends, *Polymer*, 42, 2193-2199.
- Chivers, R. A. (2001), Easy removal of pressure sensitive adhesives for skin applications, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 21, 381-388.
- Kamperman, M. eta Synytska, A. (2012), Switchable adhesion by chemical functionality and topography, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 19390-19401.
- Liu, F. eta Urban, M. W. (2010), Recent Advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science*, 35, 3-23.

- Luo, X. et al. (2010), A thermally responsive, rigid and reversible adhesive, *Polymer*, 51, 1169-1175.
- Remiro, P. M. et al. (2002), The effect of crosslinking and miscibility on the thermal degradation of an uncured and an amine-cured epoxy resin blended with poly (ϵ -caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*, 78, 83-93.
- Vanden Poel, G. et al. (2005), Reaction induced phase separation in semycrystalline thermoplastic/epoxy resin blends, *Polymer*, 46, 10758-10771.
- Webster, I. (1999), The development of a pressure-sensitive adhesive for trauma-free removal, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 19, 29-34.

7. Eskerrak eta oharrak

Egileek Eusko Jaurlaritza (IT618-13) eta Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU (UFI 11/56) eskertu nahi dituzte lan hau aurrera eramateko jasotako diru-laguntzagatik.