



**Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País  
Vasco**  
**Kimika Fakultatea/Facultad de Química**

***Kimikako Gradua***

GRADU AMAIERAKO LANA

Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio  
dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak

**Egilea:** Olaia Garagarza Goienetxea

**Zuzendaria:** Haritz Sardón Muguruza

Donostia, 2023ko uztaila

**GIPUZKOAKO CAMPUSA**  
CAMPUS DE GUIPUZCOA  
Pº, Manuel de Lardizabal, 3  
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN  
GIPUZKOA



## **AURKIBIDEA**

<b>LABURPENA .....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>5</b>
<b>1.-SARRERA .....</b>	<b>6</b>
1.1.- POLIURETANOAK.....	6
1.1.1.- <i>Poliuretanoen kimika eta egitura-propietate arteko erlazioa.....</i>	<i>7</i>
1.1.2.- <i>Poliuretanoen ekoizpena.....</i>	<i>8</i>
1.1.3.- <i>Poliuretanoen katalisia.....</i>	<i>11</i>
1.1.4.- <i>Etapas- eta kate-polimerizazioaren arteko desberdintasuna.....</i>	<i>14</i>
1.2.- POLIURETANOEN EKOIZPENA BESTE ESTRATEGIA BAT ERABILIZ .....	15
1.2.1.- <i>Poliuretanoen sorrera urea-loturaren bidezko polimerizazio dinamikoaren bidez (DUBMP, ingelesez).....</i>	<i>16</i>
1.3.- POLIURETANOZKO ELASTOMEROEN EKOIZPENA ARGI BIDEZ .....	20
1.4.- HELBURUAK.....	24
<b>2.-ATAL ESPERIMENTALA .....</b>	<b>25</b>
2.1.- KARAKTERIZAZIO METODOAK.....	25
2.1.1.- <i>Fourier-eraldaketa Infragorri Espektroskopia (FTIR) .....</i>	<i>25</i>
2.1.2.- <i>Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN).....</i>	<i>25</i>
2.1.3.- <i>Analisi termograbitmetrikoa (TGA) .....</i>	<i>26</i>
2.1.4.- <i>Ekorketako Kalorimetria Diferentziala (DSC) .....</i>	<i>26</i>
2.1.5.- <i>Termomekaniko Dinamikoaren Analisia (DMTA).....</i>	<i>27</i>
2.1.6.- <i>Trakzio-saiakuntza.....</i>	<i>27</i>
2.1.7.- <i>Gel-iragazkortasunezko kromatografia (GPC).....</i>	<i>28</i>
2.1.8.- <i>Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoa (TEM).....</i>	<i>28</i>
2.1.9.- <i>Erreometria dinamikoa (oszilatorioa).....</i>	<i>29</i>
2.2.- MATERIALAK ETA METODOAK.....	29
2.2.1.- <i>Hasierako materiala.....</i>	<i>29</i>
2.2.2.- <i>Sintesiak.....</i>	<i>30</i>
<b>3.-EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....</b>	<b>36</b>
3.1.-ESTRATEGIA EZBERDINAK ERABILIZ LORTUTAKO POLIURETANO SEGMENTU GOGORRAK.....	36
3.1.1.- <i>Zenbaki-batezbesteko pisu molekularra lortzeko kalkuluak .....</i>	<i>36</i>
3.1.2.- <i>K-BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa .....</i>	<i>38</i>

3.1.3. - <i>BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa</i> .....	49
3.1.4. - <i>K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAren gel-iragazkortasunezko kromatografia eta propietate termikoak</i> .....	53
3.2.- <i>K-BD-diIPDI-diDEA ETA BD-diIPDI-diDEATIK ERATORRITAKO ELASTOMERO KONTROLATUA ETA KONBENTZIONALA</i> .....	56
3.2.1. - <i>Sintesia eta karakterizazio kimikoa</i> .....	56
3.2.2. - <i>Propietate termikoak</i> .....	58
3.2.3. - <i>Propietate mekanikoak</i> .....	61
3.2.4. - <i>Morfologia</i> .....	63
3.3. - <i>ARGI BIDEZ LORTUTAKO ELASTOMEROA</i> .....	65
3.3.1. - <i>Prepolimeroak</i> .....	65
3.3.2. - <i>Elastomeroa</i> .....	71
<b>4.-ONDORIOAK</b> .....	<b>80</b>
<b>5.-CONCLUSIONS</b> .....	<b>81</b>
<b>6.-APENDIZEA</b> .....	<b>82</b>
<b>7.-BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>83</b>



## **LABURPENA**

Poliuretanoak polimero komertzial garrantzitsuenetako bat bilakatu dira, kostu baxuaren, aldakortasunaren eta material horretatik lor daitezkeen propietate sorta zabalaren ondorioz. Polimero horien sintesia nahiz eta gaur egun oso erabilia den, konbentzionalki garatutako poliadizioak ezin du kate hazkuntza erregularra bermatu. Ondorioz, lan honetan poliuretanoak sintetizatzeko beste estrategia bat erabili da, material mota horiek modu kontrolatuago batean sortzeko eta polidispersitate-indize baxuagoko poliuretanoak ekoizteko.

Horretarako, poliuretano polimeroak bi eratara sintetizatu dira: gaur egun ezagutzen den poliadizio konbentzionalaren bidez eta oztopatutako urea-taldean disoziazio-asoziatio orekan (ingelesez, DUBMP) oinarritzen den estrategia jarraituz. Horren ostean, polimero horiek elastomeroak egiteko erabili dira. Beraz, bi polimero horien karakterizazio fisiko-kimikoak eta termikoak, eta polimero horietatik eratorritako bi elastomeroen karakterizazio fisiko-kimikoak eta termo-mekanikoak egin dira, beraien arteko desberdintasunak ezagutzeko.

Bestalde, era kontrolatuan lortutako poliuretanoa kimikoki eraldatu da, argi ultramore bidez hasitako tiol-eno erreakzioaren eta 2D inprimaketaren bidez elastomeroa lortzeko. Hortaz, kimikoki transformatutako polimeroaren karakterizazio kimikoa eta ondoren argi bidez ekoiztutako elastomeroaren karakterizazio fisiko-kimikoa, termo-mekanikoa eta erreologikoa egin da, estrategia kontrolatutik datozen poliuretanoen erabilera aurreratua frogatzeko.

## ABSTRACT

Polyurethanes have become very important commercial polymers due to their low cost, versatility, and the wide range of properties that their materials can offer. Although, the synthesis of these polymers is widely used at present, the conventionally developed polyaddition cannot guarantee regular chain growth. For this reason, in this work another strategy has been used to prepare polyurethanes, with the aim of synthesizing the materials in a more controlled way and producing polyurethanes with a lower polydispersity index.

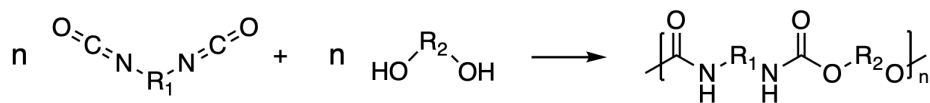
For this, polyurethane polymers have been synthesized in two ways: by means of the conventional polyaddition known today and following a strategy based on the dissociation-association balance of hindered urea groups. Subsequently, these polymers have been used to make elastomers. Therefore, the physicochemical and thermal characterizations of these two polymers have been carried out, together with the physicochemical and thermomechanical characterizations of the two elastomers derived from them, in order to know the differences they present.

On the other hand, the polyurethane obtained in a controlled way has been chemically modified to obtain the elastomer through the thiol-ene reaction to be able to print it in 2D using ultraviolet light. Subsequently, the chemical characterization of this polymer has been carried out and then the physicochemical, thermomechanical and rheological characterization of the light production elastomer to demonstrate the advanced use of polyurethanes from the controlled strategy.

## 1.-SARRERA

### 1.1.- Poliuretanoak

Poliuretanoak (PU), kate nagusian karbamato unitateak (-NHCOO-) dituzten makromolekulak dira. Polimero komertzial hori, etapa bidezko poliadizio-erreakzio bidez sintetizatzen da, hain zuzen ere, diisozianato eta bi- edo multifuntzionala den poliola erreakzionaraziz (1.irudia).<sup>1</sup>



1.irudia. PU sintesiaren eskema orokorra.

Otto Bayer eta lankideek 1937an poliuretanoak aurkitu zituztenetik, polimero komertzial garrantzitsuenetako bat bilakatu da, kostu baxuaren, aldakortasunaren eta material horretatik lor daitezkeen propietate sorta zabalaren ondorioz.<sup>2</sup> Halaber, poliuretanoak gehien bat apar moduan sintetizatzen dira (%66), baina, bestalde, estaldura, itsagarri eta elastomero bezala formulatu daitezke. Betidanik erabili izan diren materialak dira, baina gaur egungo aplikazio aurreratuetan erabiltzeko oso baliogarriak dira, adibidez biomedikuntzan.<sup>1,3</sup>Horrez gain, poliuretanoa material termoegonkorren merkatuan gehien saltzen den polimero familia da.<sup>3</sup>

Aplikazio sorta zabala da, abiapuntuko materialak aldatuz propietateak aldatzeko aukera dagoelako. Hortaz, hasierako materialak behar bezala aukeratuz, neurrira egindako materialak nahi diren propietateekin lortzeko aukera dago.<sup>4,5</sup>

### 1.1.1.- Poliuretanoen kimika eta egitura-propietate arteko erlazioa.

Industrialki eskuragarri dauden poliuretanoz egindako materialak egitura segmentatua duten bloke-kopolimeroak dira. Izan ere, bi segmentu mota dituzte: segmentu gogorra eta segmentu malgua (2.irudia).

Segmentu malgua 0,5 eta 10 KDa bitarteko pisu molekularra duen polietera edo poliesterra da, non beira-trantsizio tenperatura ( $T_g$ ) giro tenperaturaren azpitik duen. Aldiz, segmentu gogorra isoizianatoaren eta kate-luzatzailearen bitartez eratuta dago, eta segmentu horren  $T_g$ -a giro tenperaturaren gainetik aurkitzen da.<sup>6</sup>

Halaber, bi segmentu horiek elkarren artean bateraezinak dira eta mikro-fase banaketak sortzen dituzte. Izan ere, segmentu gogorra talde molekular zurrunez osatuta dago, esaterako uretanoa eta urea. Hortaz, talde horiei esker hidrogenozko lotura kimikoak sortzen dituzte, eta, beraz, gurutzaketa fisiko gisa jokatzeko dute, polimeroari gogortasuna, disolbatzailearekiko erresistentzia eta tenperatura altuekiko erresistentzia emanez.<sup>6</sup> Aitzitik, esan bezala, segmentu bigunak polieter edo poliester polioli malguez osatuta daude. Ondorioz, Van der Waals lotura ahulak sortzen dituzte, eta horrek polimeroari elastikotasuna, malgutasuna eta tenperatura baxuekiko erresistentzia ematen die.<sup>6</sup>

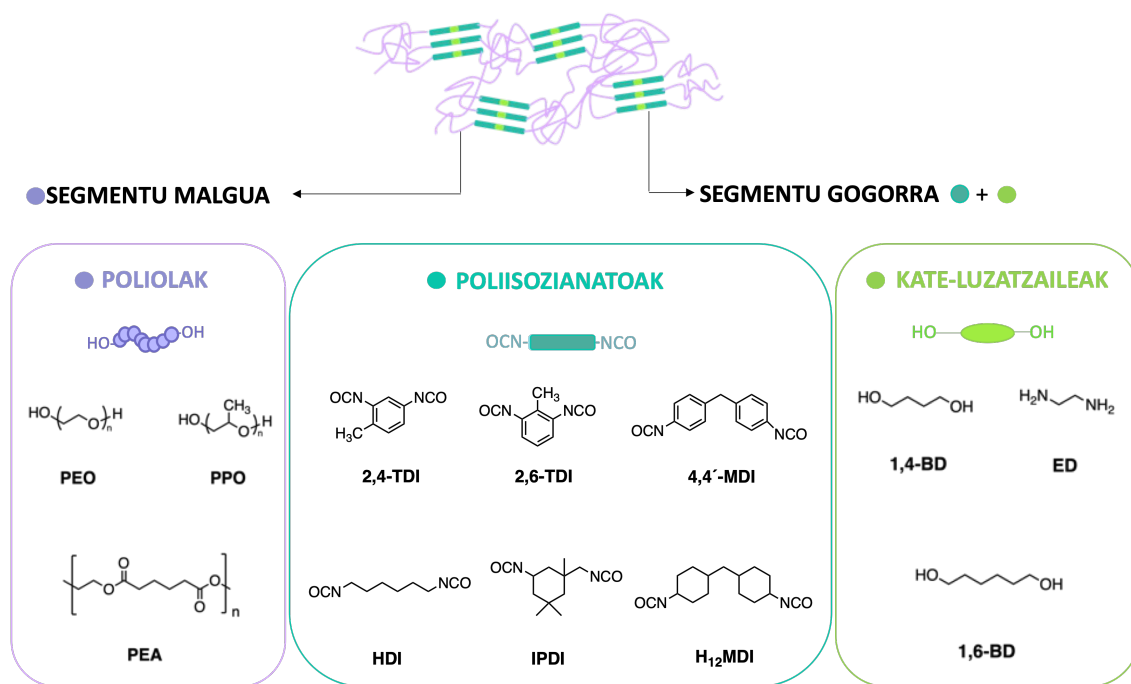
Horrenbestez, PUaren propietateak, izaera eta aplikazioak aipatutako bi segmentuek baldintzatzen dituzte. Beraz, hasierako erreaktiboaren natura eta proportzioak ondo zehaztea beharrezkoa da aplikazioari begira.

#### *1.1.1.1.- Segmentu gogorreko eta segmentu malguko erreaktibo motak*

Segmentu gogorreko poliisoizianatoa aromatikoa, alifatiko ziklikoa edo alifatiko lineala izan daiteke. Isoizianato alifatiko ziklikoetatik ezagunenak diziklohexilmetano-4,4'-diisoizianato ( $H_{12}$ -MDI) eta isoforona diisoizianatoa dira (IPDI). Aldiz, isoizianato alifatiko linealetatik ezagunena hexametileno diisoizianatoa (HDI) da. Hala ere, industrialki isoizianato aromatikoa hobesten

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

dira, alifatiko analogoak baino errektiboagoak direlako. Beraz, industrian 4,4'-metilen difenil diisozianatoa (MDI) eta toluen diisozianato (TDI) dira gehien erabiltzen direnak.<sup>7</sup> Dena den, isozianato aromatikoek, eta haien degradazio produktuek, duten ingurugiroarekiko toxikotasun altua dela eta horien erabilera gutxitzen ari da.<sup>8</sup> Bestetik, kate-luzatzailea pisu molekular txikiko nukleofiloa da, hala nola, diola edo diamina. Diol bezala 1,4-butanodiola (1,4-BD) edo 1,6-butanodiola (1,6-BD) erabiltzen da eta diamina bezala etilen diamina (ED). Kate-luzatzaile horrek, izenak dioen bezala, segmentu gogorra luzatzea eragiten du eta normalean, funtzionalitate are handiagoa eta gurutzaketa-puntu gisa jokatzeko du.<sup>9</sup> Aldiz, segmentu malguko poliolak normalean propileno oxido eta etileno oxidoan oinarritutako polieterrak edo poliesterrak izan daitezke, esaterako polietilen oxidoa (POE), polipropilen oxidoa (PPO), eta polietilen adipatoa (PEA) (2.irudia).<sup>10,11</sup>

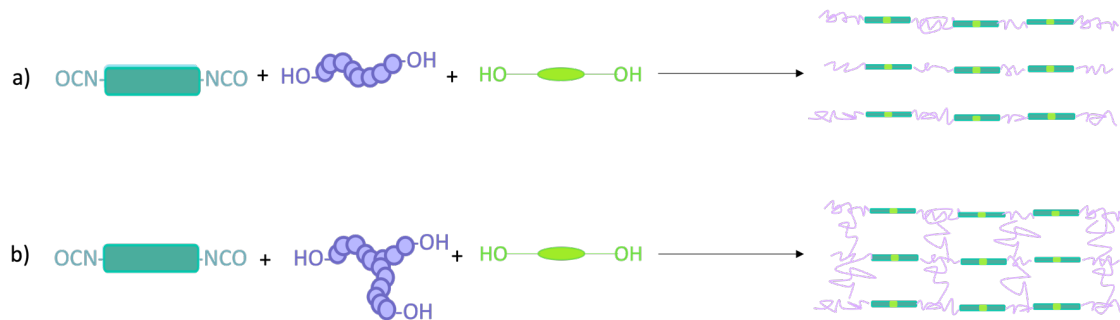


2.irudia. Poliuretanoaren segmentuak eta errektibo motak.

### 1.1.2.- Poliuretanoen ekoizpena

Poliuretanoak izan daitezke termoplastikoak edo termoegonkorak, eta hori hasierako materialen funtzionalitateak baldintzatzen du. Izan ere, isozianatoa eta alkohola bifuntzionalak baldin badira, lortutako polimero lineal kateen

arteko gurutzapen fisikoa ematen da, poliuretano termoplastiko bat lortuz. Aldiz, erreaktibo baten funtzionalitatea bi baino gehiago baldin bada, kateen arteko lotura kimikoak ematen dira eta lortutako polimeroak termoegonkorrak izango dira, hain zuzen ere, elkargurutzatuak edo sare-polimeroak (3.irudia).



**3.irudia.** a) Poliuretano linealen sintesia (erreaktiboek albo taldeak baldin badituzte poliuretano adarkatuak). b) Poliuretano elkargurutzatu edo saretuen erreakzio bidea. Saretze-maila erreaktiboen proportzioen arabera kontrolatzen da. Kasu honetan trifuntzionalitatea poliolean zehaztu da, baina beste osagaietan egon daiteke.

Polimero gurutzatuen barruan, elastomeroak aurkitzen dira, non beraien gurutzaketa-maila ez den oso altua, eta  $T_g$ -a giro tenperaturaren azpitik aurkitzen den. Poliuretanozko elastomeroen sintesi-teknikak bi talde nagusitan bana daitezke: horietako bat erreakzio-ingurunea da (disoluzioan edo masan), eta bestea erreaktibo gehikuntzaren ordena (urrats batekoa edo bikoia).<sup>1,3</sup>

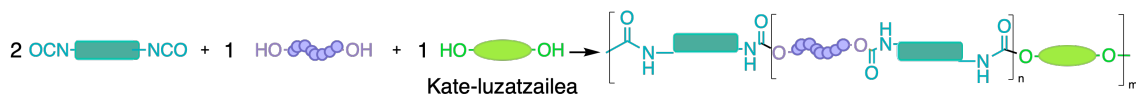
PU elastomeroak prestatzeko erabilgarriak diren metodologia desberdinak proposatu dira, eta honako hauek dira: bi urratsetako prozesua eta urrats batekoa (4.irudia). Bi urratsetako prozesuari dagokionez, poliuretanoak ekoizteko metodarik ohikoena da. Kasu horretan, lehen urratsean, segmentu malgua osatzen duen poliolarekin gehiegizko diisozianatoa nahasten da, isozianatotan bukatutako prepolimeroa lortuz. Prepolimero horren propietateak erreaktibo erlazio-estekiometrikoak eta poliolaren pisu molekularrak baldintzatzen ditu. Bigarren urratsean kate-luzatzailea gehitzen da, lehen pausuan lortutako prepolimeroak elkartzeko asmoz. Metodo horrek polimeroaren egiturarengan kontrol hobea eskaintzen du, materialaren propietate mekanikoak determinatzen dituen egitura erregularragoa lortuz.<sup>5</sup>

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

Bestalde, urrats bakarreko polimerizazioari dagokionez, poliola, diisozianatoa, kate-luzatzailea eta katalizatzailea aldi berean nahasten dira errektorean. Bi metodo horien funtsezko faktorea, pisu molekular handiko konposatuak lortzeko eta nahasketa eraginkorra izateko, estekiometriaren kontrol zehatza izatea da.

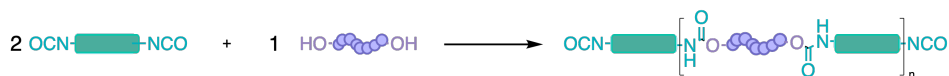
Halaber, 4.irudian, azaldu ditugun metodologia desberdinak laburbilduta azaltzen dira. Irudi horretan agertzen ez den arren, errektiboetako baten funtzionalitatea bi baino gehiago izan behar da elkargurutzapena emateko, eta, beraz, elastomero bat lortzeko.

### URRATS BAKARREKO PAUSUA

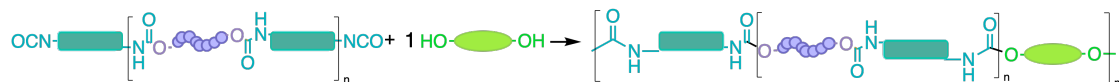


### BI URRATSETAKO PAUSUA

1.urratsa



2.urratsa

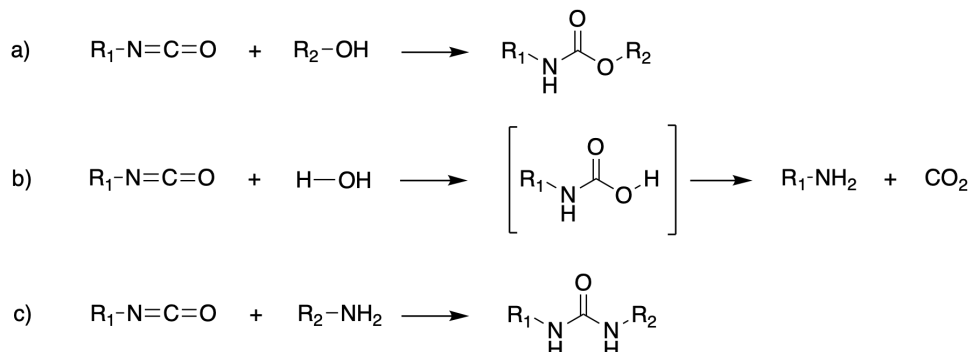


**4.irudia.** Poliuretano elastomeroak prestatzeko bi metodoak.

### 1.1.2.1.- Poliuretanoen sintesian eman daitezkeen erreakzio posibleak.

Isozianato-taldeak oso errektiboak dira hidrogeno aktiboak dituzten talde funtzionalekiko. Izan ere, isozianatoak duen erresonantzia egituraren ondorioz, elektroi dentsitatea handiagoa da bai oxigeno atomoan, bai nitrogeno atomoan. Hori dela eta, isozianatoko karbono atomoaren elektrozaletasuna nabarmen igotzen da. Hala ere, elektroihartzaileak diren talde funtzionalek isozianatoen errektibitatea are gehiago igotzen dute. Horregatik, isozianato aromatikoak alifatikoak baino errektiboagoak dira.<sup>3</sup>

Poliuretanoen sintesian ematen diren erreakzio nagusiak honako hauek dira orokorrean: a) alkohol eta isoziatoaren artekoa; b) isoziatoaren eta uraren artekoa; c) isoziatoaren eta aminaren artekoa (5.irudia).



**5.irudia.** Poliuretanoaren sintesian parte hartzen duten erreakzio primarioak.

Poliuretanoaren sintesian parte hartzen duen erreakzio nagusia isoziatorata bideratutako alkohol baten adizio nukleofilikoa da, uretano taldea sortuz. Hala ere, isoziato taldearen erreaktibotasun handia dela eta, horrek urarekin (nahita edo ezpurutasun gisa gehituta abiapuntuko erreaktiboetan) erreakzionatu dezake eta azido karboniko ez-egonkorra sortzen da, non azkar deskonposatzen den amina eta CO<sub>2</sub> sortuz. Aipatutako erreakzio hori oso erabilia da poliuretano-aparren ekoizpenean, urak puzte-agente kimiko gisa jokatzen baitu.<sup>3</sup> Hortaz, isoziatoak urarekin erreakzionatzea nahi ez baldin bada, erreakzio ingurunea geldoa izan behar da.

Horrez gain, isoziatoek azkar erreakzionatzen dute aminekin, aminek alkoholek baino nukleozaletasun handiagoa dutelako, eta, beraz, urea-taldea sortzen da. Halaber, aipatzekoa da uraren baliokide batek isoziatoaren bi baliokideekin erreakzionatzen duela, eta hori funtsezkoa da jakitea estekiometria behar bezala kalkulatzeko.

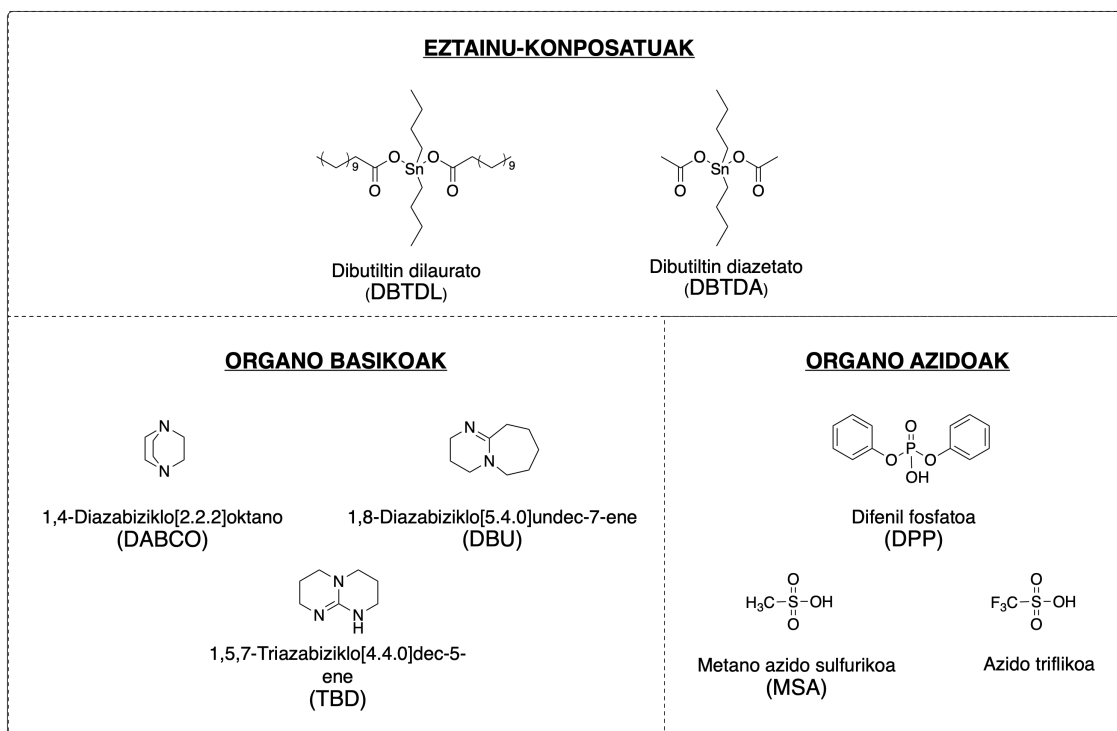
### 1.1.3.- Poliuretanoen katalisia

Poliuretanoen sintesi-erreakzioa katalizatzailerik gabe gertatzen bada ere, katalisirako oso sentikorra dela aurkitu da. Gainera, katalizatu gabeko sintesiak erreakzio-denbora luzea eta konbertsio (p) baxua izatea eragiten du.<sup>12</sup>



## **Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

Hortaz, eskuragarri dauden poliuretano komertzialak erreakzio katalizatuen bidez ekoizten dira. Industrian gehien erabiltzen diren katalizatzaileak eztaian oinarritutako organo metalikoak (Lewis azidoak) dira.<sup>13</sup> Hala ere, beste katalizatzaile batzuk erabiltzeko aukera ere badago, hala nola: organo basikoak (Lewis edo Bronsted baseak) eta organo azidoak (Bronsted azidoak) (6.irudia).<sup>14</sup>



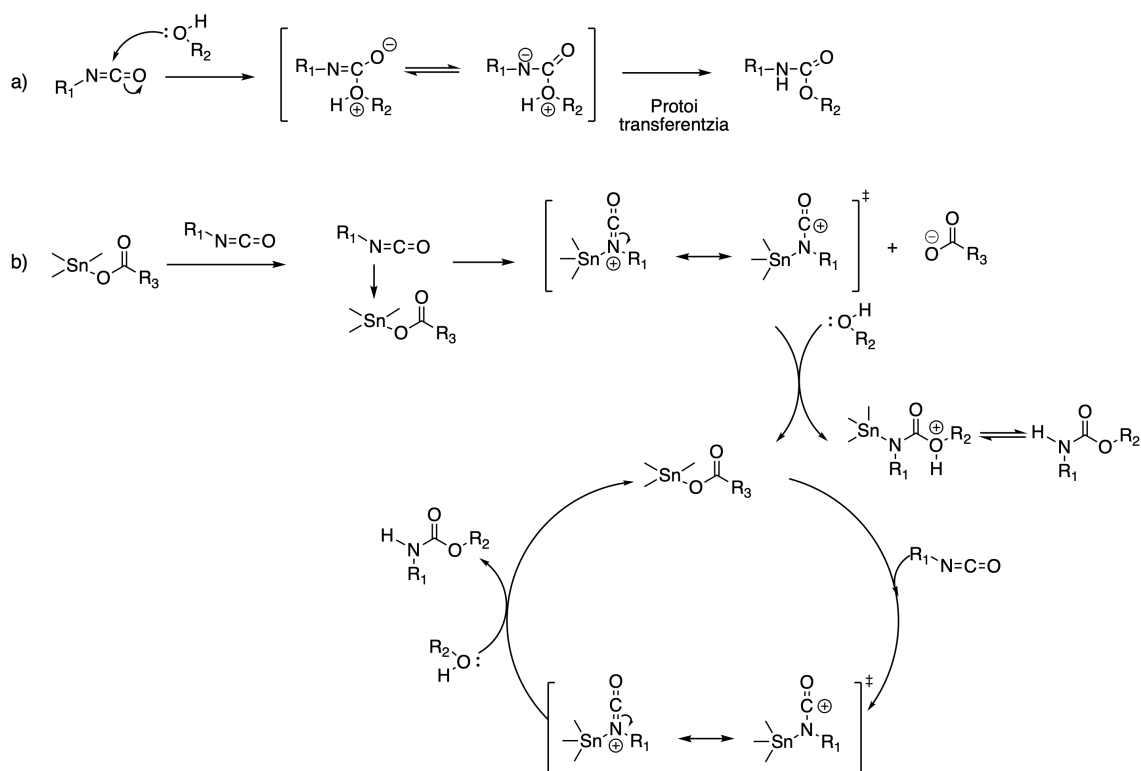
**6.irudia.** Poliuretanoaren sintesian erabil daitezkeen katalizatzaile motak.

Erreakzio-mekanismoan oinarritutako ikerketek erakutsi dute katalizatzaileak gabeko baldintzetan, alkoholaren zentro nukleofilikoa isozianato taldeko karbono elektrofilikoari gehitzen zaiola, eta, ondoren, hidrogenoa uretano lotura osatzen duen nitrogenora doala (7.irudia). Hala ere, katalizatzaileak bi modutan joko dezake: alkohola aktibatuz (aktibazio nukleofilikoa) edo isozianatoa aktibatuz (aktibazio elektrofilikoa).<sup>14</sup>

Eztainuan oinarritutako katalizatzaile organo metalikoak (7.irudia) eta katalizatzaile organo azidoak isozianatoa aktibatzen dute, eta, aldiz, katalizatzaile organo basikoak alkohola.<sup>15</sup> Horrez gain, katalizatzailearen aktibitatea handiagoa da hidroxiloko oxigenoarekiko ur molekularako oxigenoarekiko baino, azken horren nukleozetasun baxuagoatik, eta

horrek, katalizatzailearen eraginkortasuna hobetzen du poliuretanoaren sintesian.<sup>16</sup>

Dibutiltin dilauratoa (DBTDL) deritzon eztañu-katalizatzailea, poliuretanoa ekoizteko ezagutzen den katalizatzailearik aktiboena da, eta beraz, industrian gehien erabiltzen dena.<sup>16</sup> Hala ere, katalizatzaile organometalikoek ingurumenarengan kaltea sortzen dutenez eta sintetizatutako azken materialetatik kentzeko zailtasun handiak daudenez, metaletan oinarritutako erreakzioa modu eraginkorren ordezkatu dezaketen organokatalizatzaileak bilatzeko ikerketak bultzatu dira azken hamarkadetan. Zentzu horretan, poliuretanoen sintesian, amina tertziarioak [adibidez diazabiziklo [2.2.2] oktanoa (DABCO)] katalizatzaile eraginkorrak direla ezagutzen da.<sup>14</sup>



**7.irudia.** a) Katalizatzailearik gabeko sintesi-mekanismoa eta b) eztañu (IV) konposatuaren (adibidez, DBTDL) bidezko sintesi-mekanismoa.

#### **1.1.4.- Etapa- eta kate-polimerizazioaren arteko desberdintasuna**

Kate hazkuntzaren mekanismoari erreparatuz, bi motatako polimerizazio-erreakzio daude: kate-polimerizazioa eta etapa-polimerizazioa. Normalean, etapa-polimerizazioa polikondentsazio bidez ematen da, molekula txiki bat sortuz, kondentsatua deritzona. Aldiz, kate-polimerizazioa, normalean, poliadizio bidez ematen da. Hortaz, poliuretanoen sintesia kasu berezi bat da, poliadizioz ematen den etapa-polimerizazioa delako.

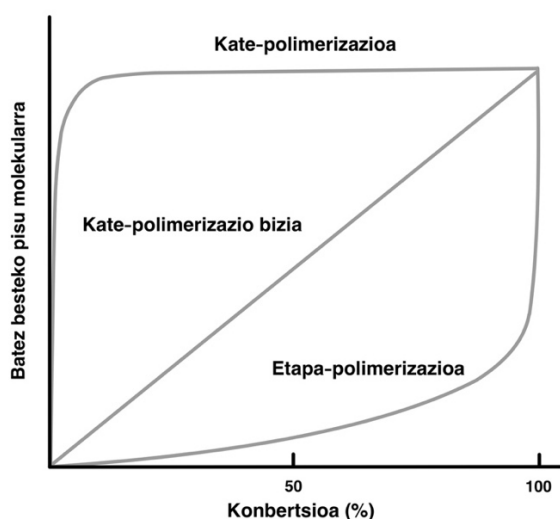
Horrez gain, polimerizazioa polikondentsazio bidez ematen baldin bada, sistema irekian egiten da lan. Sistema irekian lan egiten baldin bada, erreakzio-sistemak masa aldatzen du ingurunearekin, eta, horrela, sortutako molekula txikia erreakzio-sistematik irtetzen da. Modu horretan, erreakzioa konbertsio eta pisu molekular handiak lortzeko aldera lerratzen da. Aldiz, polimerizazioa poliadizioz ematen baldin bada, sistema itxian (erreakzio-sistemak ez du masarik aldatzen ingurunearekin) edo irekian egin daiteke lan, ez delako molekularik sortzen.

Etapa bidezko polimerizazioan, dimerokoak, trimerokoak eta pisu molekular baxuko oligomeroak sortzen dira, eta monomeroek edo edozein luzerako oligomeroek beste monomeroekin edo oligomeroekin erreakzionatzen dute, pisu molekular handiagoko espezieak sortzeko. Kate-polimerizazioa, berriz, molekulak elkarren atzetik erreakzionatzen dutenean gertatzen da, hau da, hastarazle batek molekula bat aktibatzen du eta molekula horrek beste batekin erreakzionatzen du hurrengo hori aktibatuz, eta horrela katea sortzen joaten da. Ezberdintasun nagusia hori da, baina horrez gain, beste zenbait ezberdintasun ere badaude, esaterako, etapa bidezko prozesuan ez da hastarazlerik erabiltzen polimerizazioari hasiera emateko, baina kate-polimerizazioan, berriz, bai.<sup>17</sup>

Etapa-polimerizazioan pisu molekularra esponentzialki handitzen da konbertsio oso altuetan (8.irudia), eta, gainera, osagaien arteko estekiometria ekimolar zehatza behar da pisu molekular handiko materialak lortzeko. Hori dela eta, ezpurutasun txikiek edo nahi ez diren funtzionalitateak pisu molekularra nabarmen jaitsi dezakete % 100 eko konbertsioa izan arren. Izan

ere, Carothersek garatutako kalkuluek erakusten dute konbertsioak edo/eta estekiometriak duten eragina pisu molekularrean.<sup>18</sup>

Aldiz, kate-hazkundearen polimerizazioa kontrolatzen ez baldin bada,  $\overline{M}_n$  areagotu egiten da monomeroen konbertsio bereziki baxuetan ere. Aldiz, kate-hazkunde kontrolatua edo bizia den polimerizazioa gertatzen da polimeroak hazten direnean monomeroa kontsumitzen den bitartean, menpekotasun lineala emanez batez besteko pisu molekularren eta monomeroaren konbertsioaren artean.<sup>19</sup>



**8.irudia.** Etapa-polimerizazioa eta kate-polimerizazioaren arteko desberdintasuna;  $\overline{M}_n$  vs konbertsioa.

## 1.2.- Poliuretanoen ekoizpena beste estrategia bat erabiliz

Polisakabanatze-indizea ( $\mathcal{D}$ ) polimero baten pisu molekularren banaketaren zabalera neurtzeko erabiltzen da, eta 1.ekuazioaren bidez neurtzen da; non  $\overline{M}_w$  pisu-batezbesteko pisu molekularra den eta  $\overline{M}_n$  zenbaki-batezbesteko pisu molekularra den. Polimeroak pisu molekular baxuko konposatuekin alderatuz, ez dira pisu molekular bakar bat izango balute bezala irudikatzen, baizik eta batezbesteko pisu molekularra erabiliz errepresentatzen dira. Hala ere, batezbesteko pisu molekularrak pisu ezberdinak har ditzake kontutan.

$$\mathcal{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad 1.\text{ekuazioa}$$

Polimero bat sintetizatzeko erabilitako erreakzio bidearen arabera, polidispersitate-indize bat edo beste bat lortuko da. Esaterako, kontrolatutako polimerizazio-erradikalarioaren bidez lortutako polimero sintetikoen polisakabanatze-indizea 1,02 eta 1,1 artean aurkitzen da. Aldiz, etapa-polimerizazio bidez lortutako polimeroek  $\mathcal{D} \approx 2$  izaten dute normalean, eta gainontzeko kate-polimerizazio bidez lortutako polimeroen polisakabanatze-indizea 1,5 eta 20 bitartean aurkitzen da.<sup>20</sup> Hortaz,  $\mathcal{D} < 1,5$  baldin bada, pisu molekularren banaketa estua dela esaten da, eta, aldiz,  $\mathcal{D} > 2$  baldin bada, pisu molekularren banaketa zabala dela esaten da.<sup>20</sup> Halaber,  $\mathcal{D}=1$  duten polimeroak monodispersoak dira (adibidez proteinak), hau da, luzera bereko polimero-kateak dituzte; eta  $\mathcal{D} > 1$  dituztenak polidispersoak dira, polimero kateen tamaina desberdina delako.

Aipatzekoa da ere, polimeroaren pisu molekularrak eragin handia duela bere propietate fisiko eta mekanikoetan, ondorioz, material polimeriko horrek izango dituen propietateak ulertzeko beharrezkoa da polisakabanatze-indizea jakitea. Normalean, zenbat eta  $\mathcal{D}$  txikiagoa izan, orduan eta propietate hobeak izaten ditu polimeroak, egitura erregularragoa izaten duelako materialak.<sup>20</sup>

### **1.2.1.- Poliuretanoen sorrera urea-loturaren bidezko polimerizazio dinamikoaren bidez (DUBMP, ingelesez)**

Esan bezala, gaur egun ezagutzen diren poliuretano industrialak etapa bidezko polimerizazio-erreakzio bidez ekoizten dira, hain zuzen poliadizio bitartez. Ondorioz, dialkoholen eta diisozianatoen arteko erreaktibitate altua dela eta, aipatutako polimeroak oso azkar lortzen dira, eta, beraz, lortutako masa molarra eta  $\mathcal{D}$  nahiko altuak ( $\mathcal{D} \approx 2$ ) dira, konbertsioa ( $p$ ) 1 denean. Gainera, polimerizazio erreakzioko zinetika azkarrak, masa molarraren eta  $\mathcal{D}$ -ren kontrola oztopatzen du. Hori dela eta, aurrez definitutako masa molarra eta  $\mathcal{D}$  baxua duten PUak lortzea erronka handia izatea suposatzen du. Ondorioz, lan

honetan poliuretanoak sintetizatzeko beste estrategia bat erabiliko da, hain zuzen, urea-lotura dinamikoaren bidezko polimerizazioa (ingelesez, DUBMP). Taktika horrekin asmoa da polidispersitate-indize baxua ( $\text{Đ} < 1,3$ ) eta masa molarrengan kontrola izatea.<sup>21</sup>

DUBMP poliuretanoak sintetizatzeko estrategia berri bat da. Izan ere, teknika hori oztopatutako urea-taldean disoziazio-asoziatio orekan baliatuz poliuretanoen sorrera kontrolatzean oinarritzen da.<sup>22</sup> Horretarako, dialkohola eta diisozianatoaz gain, hirugarren erreaktibo bat behar da: erreakzioa moteltzen eta eragozpen esteriko ertain-handia duen amina sekundario bat.

Amina molekula erreakzio ingurunean dagoenean, isozianatoa gehitzen da eta ondoren alkohola. Beraz, aminak isozianatoarekin erreakzionatzen du, amina horrek duen erreaktibitatea isozianatoarekin alkoholarekin baino askoz handiagoa delako. Ondorioz, oztopatutako urea-lotura sortzen da. Erreakzio hori era dinamikoan ematen da. Horrenbestez, disoziazio-asoziatio oreka bat ematen da, horrela, tenperatura igotzean urea-lotura disoziatu egiten da, abiapuntuko isozianatoa eta amina berreskuratuz. Beraz, nahiz eta isozianato eta aminaren arteko erreaktibitatea altuagoa izan, momentu bat egongo da non isozianato askeak alkoholarekin erreakzionatzeko aukera izango duen. Horrela, era kontrolatu batean, itzulgarriak ez diren uretano-loturak joango dira sortzen, bukaeran poliuretano bat sortuz (hobeto ulertzeko ikusi 21.irudia).<sup>23,24</sup>

Esan bezala, DUBMP metodoaren bitartez poliuretanoak ekoiztu daitezke diisozianatoaren eta urearen arteko disoziazio-asoziatio orekan baliatuz. Oreka hori emango den ala ez erabilitako amina motak baldintzatuko du, hurrengo atalean azaltzen den moduan.

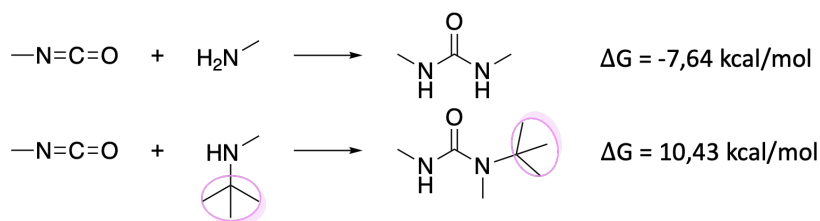
### ***1.2.1.1.- Amina mota desberdinek duten eragina***

DUBMP metodologian erabiltzen diren aminak sekundarioak dira eta konposatu horiek dauzkaten ordezkatzailen eragina garrantzitsua da. Izan

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

ere, amina horien eragozpen esterikoak baldintzatu egiten du isozianatoarekiko daukaten errektibotasuna eta disoziatzeko gaitasuna.

Beraz, erabilitako aminaren arabera, isozianatoaren eta aminaren arteko erreakzioko Gibbs energia-askeak balore bat edo beste bat hartzen du; eta, horren arabera, erreakzio-oreka disoziazio edo asoziazio aldera lerratuko da. Ondorioz, 9.irudiari erreparatuz, amina primario bat erabiliz gero, urea loturaren eraketa exergonikoa da ( $\Delta G = -7,64$  kcal/mol), hots, asoziazio-erreakzioa gertatzen da, urea sortuz. Aldiz, eragotzitako amina sekundario bat erabiliz gero, erreakzioa endergonikoa da ( $\Delta G = 10,43$  kcal/mol), hau da, oztopatutako urea-loturak disoziatzeko joera dauka. Beraz, Gibbs energia askeak adierazten du, oztopatutako urea-loturak nahiago duela alderantzizko erreakzioa jasan.<sup>24</sup>



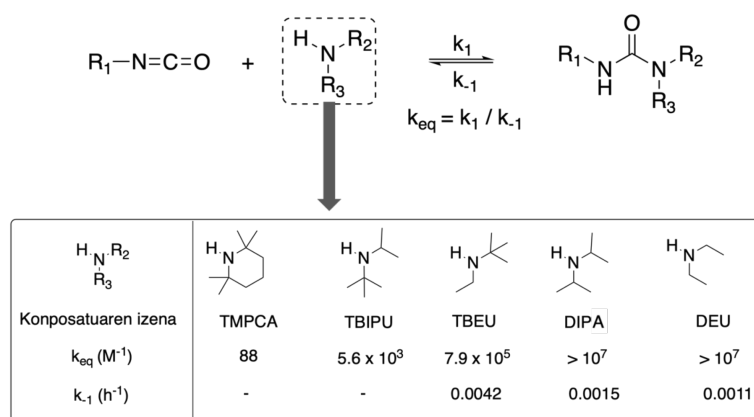
**9.irudia.** Gibbs energia askearen ( $\Delta G$ ) kalkulua urea orokorraren eta oztopatutako urearen formakuntzan. Irudi hori garatzeko 24.erreferentziko lana erabili da.

Horrez gain, aminaren eta isozianatoaren erreakzio dinamikoa,  $K_{eq}$  lotura konstantearen menpe dago, eta beraz, aminak dituen ordezkatzailen menpe. Konstante hori 2.ekuazioaren bidez kalkulatzen da, non,  $k_1$  asoziazio konstantea den eta  $k_{-1}$  disoziazio konstantea.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{2.ekuazioa}$$

Aminak dituen ordezkatzailak eragindako eragozpen esterikoa zenbat eta handiagoa izan,  $k_{-1}$  orduan eta handiagoa izango da, beraz,  $K_{eq}$  txikiagoa. Hori dela eta, disoziazio-asoziazio oreka, batez ere, disoziazioaren alderantz lerratuko da, eta ondorioz, erabili beharreko erreakzio baldintzak ez dira hain bortitzak (T ez hain altuak eta katalizatzaile gabe). Aldiz, amina ez baldin badago eragotzita,  $k_{-1}$  txikiagoa izango da  $k_1$  baino, beraz,  $K_{eq}$  handiagoa izango

da. Ondorioz, disoziazio-asoziazio oreka asoziazioaren alderantz lerratuko da (10.irudia), eta erreakzio baldintzak bortitzak (T altuak eta katalizatzaillearen presentzia) izan behar dira, baldin eta disoziazio-asoziazio oreka ematea nahi baldin bada. Aipatzekoa da, aminaren eragozpen esterikoa oso handia baldin bada, ez dela asoziazio-erreakziorik emango; eta aminaren ordezkatzailleak oso txikiak baldin badira, hots, ez baldin badute inolako eragozpenik sortzen, erreakzioa itzulezina izango da eta soilik urea-lotura sortuko da.



**10.irudia.** Oztopatutako urea loturen  $k_{eq}$  eta  $k_{-1}$ . TMPCA, 2,2,6,6

tetrametilpiperidinilkarboxiamida; TBIPU, 1-(tertbutyl)-1-isopropilurea; TBEU, 1-(tert-butyl)-1-etilurea; DIPA, diisopropilamina; DEU, 1,1-dietilurea. Irudi hori garatzeko 24.erreferentziko lana erabili da.

Beraz, aminak dituen ordezkatzailleek eragina dute erreakzioaren orekan, eta baita polimerizazio prozesuan; hots, oso  $K_{eq}$  baxua duten erreakzioetan oinarrituz, joera dute urea-taldeek segituan disoziatzeko. Beraz, uretanoak are eta azkarrago lortuko dira, uretano-taldearen sorrera ez-kontrolatua izanik eta horrek masa molarrarengan kontrolik ez izatea eragingo du, eta aldi berean polisakabanatze-indizea handia izatea.<sup>24,25</sup>

Beraz, modurik egokiena DUBMP bidez poliuretanoak ekoizteko, eragozpen esteriko ertain-handia duen amina sekundario bat erabiltzea da, esaterako, diisopropilamina (DIPA) deritzon amina molekula. Horren zergatia beranduago azaltzen den 3.1.2.1 atalean azalduko da.



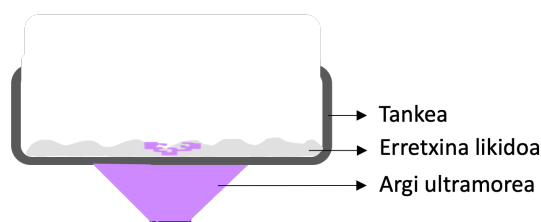
### **1.3.- Poliuretanozko elastomeroen ekoizpena argi bidez**

Poliuretanozko elastomeroak sortzeko prozesurik ohikoena, isozianato eta alkohol taldeen arteko erreakzioa da, aurretik azaldu den moduan. Nahiz eta prozesu horrek abantaila asko dituen, prozesuaren sinpletasuna dela eta, taldeen erreaktibotasun altuaren ondorioz kontrolatzea zaila da. Gainera, nahiz eta erreaktibo horien arteko erreaktibotasuna altua izan, denbora dezente behar da elastomeroa modu tradizionalen ekoizteko.<sup>1,3</sup> Zentzu horretan, prozesuarekiko kontrola handitzeko eta denbora aurrezteko asmoz, argi ultramorearen bitartez eta prozesu merke eta eskuragarriak erabiliz ekoizteko ere garatu dira.<sup>26</sup>

Gainera, elastomeroak argi bidez ekoizteko gaitasunak, gero 3D inprimaketa bidez ere objektu konplexuak sortzeko aukera erakutsi dezake, non prozesu tradizionalak ez duten balio. Zentzu horretan, 3D inprimaketa teknologiek eta bereziki tanke-fotopolimerizazioak (ikusitako behean) egitura makroskopiko konplexuak sortzeko aukera eskaintzen du.<sup>27</sup> Nahiz eta aurrerago azalduko den moduan, propietate ezberdineko materialak 3Dtan inprimatzea lortu den, ez dira ikerketa lan asko inprimitutako objektu horien morfologia mikro-eta nanometrikoa kontrolatzea lortu dutenak. Zentzu horretan, inprimaketaz sortutako elastomeroen egitura uniforme eta kontrolatua eta segmentuen arteko bereizketa antzematen baldin bada, segmentuen interfasea doitzeko gaitasuna egon daiteke, eta horrek bide berriak irekitzen ditu material aurreratuen fabrikaziorako, zeinetan domeinu funtzionalak zuzenean integra daitezkeen. Horrek, aurrerapen nabarmenak ekar ditzake medikuntza arloari begira.<sup>26</sup>

Poliuretano sarea prestatzeko teknika hori, poliuretano kateetan erradikalei sentikorrek diren taldeak lotzean datza, gero fotohastarazlea argiz irradiatzean sareatu daitezkeenak. Modu horrek, kontrol espazio-denborala eskaintzen du, hots, nahi den formako materiala lor daiteke nahi den momentuan. Horrek, metodo ohikoenarekin alderatuta, abantaila batzuk ematen ditu, hala nola, formulazioen erabilera denbora zabalagoak edo materiala bi dimentsiotan edo hiru dimentsiotan sareatzea erresoluzio handiarekin.

Tanke-fotopolimerizazioa (VAT Photopolymerization, VP) fabrikazio gehigarrien barruan dagoen teknika bat da, non argi ultramorearekiko sentikorra den eta egoera likido-likatsuan dagoen prepolimeroa selektiboki sareatzen den, argi bidez aktibatutako erreakzio baten bitartez.<sup>27</sup> Inprimaketa-prozesu horretan, tanke bat erretxina likido fotosentikor batekin betetzen da eta geruza osoaren forma proiektatzen duen argi ultramorezko proiektore digital baten bidez erretxina sareatu egiten da, proiektatutako geometria zehatza duen 2Dko materiala lortuz (11.irudia). Prozesu hori, geruzaz geruza errepikatzen baldin bada, 3D objektu bat sortzen da. Aipatzekoa da, teknika horrek bereizmen handiko objektuak lortzea ahalbidetzen duela.<sup>27</sup>



11.irudia. Tanke-fotopolimerizazioa 2D teknika erabiliz.

### 1.3.1.- Tanke-fotopolimerizaziorako materialak

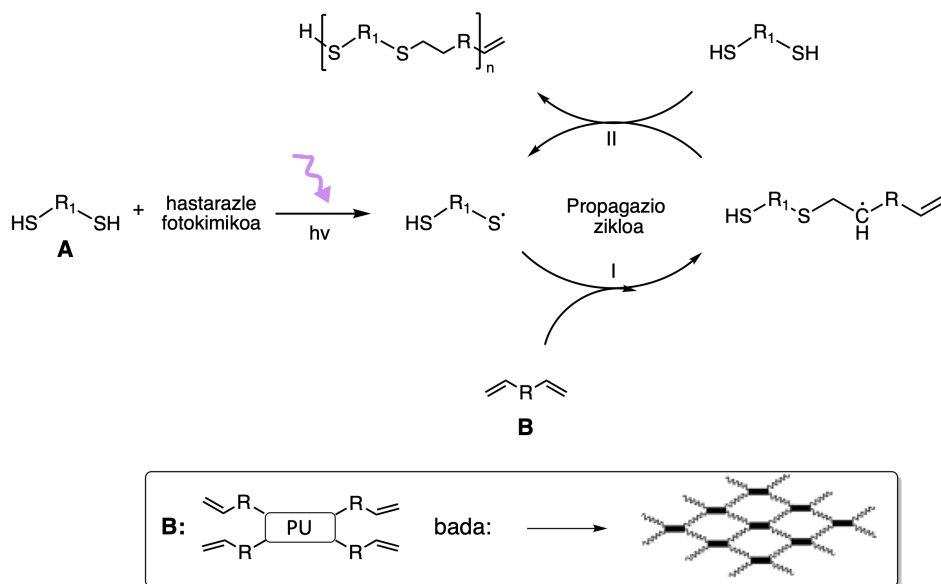
Merkatuan eskuragarri dauden eta VPrako erabilgarriak diren erretxinen kantitatea ez da oso zabala, batez ere horien propietateen inguruan; ondorioz, material berrien ikerketak interes handia pizten du. Beraz, VPrako baliagarriak diren erretxinek hurrengoko propietateak izan behar dituzte; a) likatasun baxua, b) argiarekin irradiatzerakoan solidotze azkarra. Propietate horiek (meta)akrilatoak betetzen ditu, eta, horregatik, VPa egiteko erretxinen formulazioan oso erabilia da.<sup>28</sup>

Esan bezala, prozesu horretan, erreakzio-abiadura handia izatea lortu behar da, produktibitate altua izateko. Horretarako, erreaktibotasun altuko monomeroak erabiltzen dira, hala nola, (meta)akrilatoak.<sup>28</sup> Nahiz eta gaur egun gehien erabiltzen diren monomeroak izan, tiol-eno erreakzioa ere erabili izan da VPrako. Erreakzio mota hori, "click" motako erreakzio erradikalariora dela kontsideratzen da, non etekin altuko erreakzioa, katalizatzaile gutxi behar duena eta ingurugiroarekiko oxigeno eta urarekiko sentikorra ez den.<sup>29</sup> Bertan, etapa-polimerizazio bitartez garatzen da kate hazkundera. Akrilatoen kasuan

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

ez bezala, ez da sentikorra oxigenoarekiko eta monomeroen propietateen aukera zabalagoa eskaintzen du.<sup>29</sup> Bestalde, akrilatotan oinarritutako erretxinekin alderatuta, egitura homogeenagoak dituzten materialak lortzen dira, etapa bidezko polimerizazioa izaten jarraitzen duen heinean.

Tiol-eno erreakzioa, tiol ( $R-SH$ ) baten eta alkeno ( $CH_2=CH-R'$ ) baten arteko erreakzioa da, eta tioeter bat sortzen da ( $R-S-R'$ ) (12.irudia). Polimerizazio mekanismoa ftohastarazlea argi ultramore bidez irradiatzean hasten da. Ftohastarazlean erradikal bat sortzen da, eta erradikal horrek tiola desprotonatzea eragiten du eta tiola aktibatu egiten da, tiol erradikala sortuz. Horrek, alkenoa erasotzen du propagazioa emanez (I. pausua). Sortutako karbonoan zentratutako erradikalak, kate trasferentzia bitartez, tioetik hidrogeno erradikal bat hartu egiten du (II. pausua). Horrela, erreakzio produktua hasierako tiol eta alkenoen arteko konbinazioa da, etapa-bidezko polimerizazioa emanez. Ondorioz, tiol-eno erreakzio bitartez eratutako sareek diakrilatoen polimerizazio erradikal aske estandarraren bidez sortutakoak baino egitura erregularragoak izaten dituzte.<sup>30</sup>



12.irudia. Tiol-eno erreakzioaren mekanismoa.

Hortaz, lan honetan elastomeroak VP bidez sortuko dira, hain zuzen ere alkeno-taldeetan bukatutako poliuretano prepolimeroa eta tiol-taldeetan bukatutako polimeroa erreakzionaraziz.

Horretarako, DUBMP estrategia bidez lortutako poliuretanoak kimikoki eraldatu dira, alkeno-taldeetan bukatutako polimeroak lortuz. Aipatutako sare hori eratzeko, alkeno taldeetan bukatutako polimeroa tiol-taldeekin erreakzionarazten dira, erradikalen bidezko tiol-eno erreakzioa emanez. Beraz, bi polimero horiekin lortutako elastomeroa VP bidez eta 2D teknika erabiliz inprimatu daiteke.

#### **1.4.-Helburuak**

Lan honen helburua poliadizio konbentzionala erabiliz eta esterikoki eragotzita dagoen urea dinamikoaren bitartez (DUBMP) prestatutako poliuretanoen arteko konparaketa garatzea da, estrategia horrek erakusten dituen abantailak ikertzeko.

Helburu orokor hori betetzeko, bi sintesi metodo horien bidez lortutako poliuretano segmentu gogorren eta horietatik eratorritako elastomeroen egiturak aztertuko dira, egitura-propietate desberdintasunak aztertu eta ulertzeko asmoz. Horren bestez, material polimeriko horien karakterizazio fisiko-kimiko osoa garatzea espero da.

Bestalde, poliuretanozko elastomeroak prestatzeko aukerak zabaldu nahian, era kontrolatuan lortutako poliuretanoa kimikoki eraldatuko da, argi ultramore bidez hasitako tiol-eno erreakzioaren bidez elastomeroak sortzeko. Horren harira eta amaiera puntu bezala, 3D inprimaketa bidez sintesi estrategia kontrolatutik eratorritako elastomeroak sortzeko aukerak ikertuko dira.

Azkenik eta aurretik aipatutako helburuez gain, kimikako laborategi batean lan egiteko ohitura, polimeroen zientzian erabiltzen diren karakterizazio tekniketari eta ikerketa arloan esperientzia eta ezagutzak irabaztea ere izan da lan honen helburuetako bat.

## 2.-ATAL ESPERIMENTALA

### 2.1.- Karakterizazio metodoak

#### 2.1.1.- Fourier-eraldaketa Infragorri Espektroskopia (FTIR)

Fourier-eraldaketa infragorri espektroskopia konposatu baten talde funtzionalak identifikatzeko erabiltzen den teknika analitikoa da. Teknika hori, lotura mota bakoitzak irradiazio infragorriaren aurrean erakusten duen bibrazio ezaugarrietan oinarritzen da, lagin batek uhin-luzera bakoitzean zenbat irradiazio infragorri absorbatzen duen neurtuz.

Ikerketa honetan, FTIR espektroak islapen total atenuatuaren infragorrien espektrometria (ATR-FTIR ingelesez) erabiliz lortu dira. Horretarako *Thermo scientific Nicolet 6700* espektrometroa erabili da,  $4\text{ cm}^{-1}$ -eko bereizmenarekin, 10 eskan erabiliz eta  $4000\text{-}525\text{ cm}^{-1}$  tartean.

#### 2.1.2.- Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN)

Erresonantzia magnetiko nuklearra, batez ere, egitura molekularrak eta konposatuen purutasuna zehazteko, eta baita ere kopolimeroen analisi kuantitatiboa egiteko erabiltzen den teknika espektroskopiko bat da, atomoaren nukleoaren inguruko eremu magnetikoak aztertzen dituen. Horretarako, materiala (disolbatuta dagoena) kanpo-eremu magnetiko homogeneo baten mende jartzen da eta espin nuklearraren elkarrekintza neurtzen da, molekula baten egitura elektronikoaren eta talde funtzionalaren informazioa emanez. Nukleo bakoitzak hautematen duen eremuaren balioa ingurune kimikoaren eta duen apantailamenduaren arabera da, eta, horri esker, mota bereko nukleoak bereiz daitezke.

Lan honetan,  $^1\text{H}$ -EMN eta  $^{13}\text{C}$ -EMN-ko dimentsio bakarreko eta bi dimentsioetako datuak 300 MHz-tan bildu dira, *Bruker Advance DPX 300 AT* espektrometro batean  $20\text{ }^\circ\text{C}$ -tan. Horrez gain, laginak disoluzioan aztertu dira,

hain zuzen ere, kloroformo deuteratuan ( $\text{CDCl}_3$ ) eta dimetil sulfoxidoan (DMSO), disolbatzaileen pikoei erreferentzia eginez, eta desplazamenduak ppm-tan adieraziz.

### **2.1.3.- Analisi termograbitmetrikoa (TGA)**

Analisi termograbitmetrikoa materialaren degradazio-tenperatura zehazteko erabiltzen den teknika da. Izan ere, lagin baten pisua nola aldatzen den aztertuko da tenperatura handitzen doan heinean. Polimeroaren degradazioa gertatu dela antzematen da konposatu hegazkorren pisu-masa galera ikusten denean.

Analisi termograbitmetrikoa, *TGA-Q500 V20* ekipoaren bidez egin da eta sistema  $40\text{ }^\circ\text{C}$ -tik  $800\text{ }^\circ\text{C}$ -raino berotzen da  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko berotze-abiaduran eta nitrogeno ingurunean. Hala ere,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ -tara heltzean, airea sartzen da ingurunean.

### **2.1.4.- Ekorketako Kalorimetria Diferentziala (DSC)**

Ekorketako Kalorimetria Diferentziala tenperatura aldatuz materialen aldaketa fisikoak zehazteko erabiltzen den teknika termo-analitikoa da. Teknika horretan, aztertu beharreko lagina eta erreferentzia gisa jarduten duen kapsula huts bat aldi berean berotzen eta hozten dira, abiadura konstante batean. Izan ere, aztertu beharreko laginak trantsizio exotermiko edo endotermiko bat jasaten baldin badu, erreferentzia-lagina hoztu edo berotu egiten da, aztertu beharreko laginak jasaten duen bero-ahalmenaren aldaketa konpentsatzeko, eta, horrela, bi laginak tenperatura berean mantentzen dira.

Hortaz, aztertu beharreko laginak berotzean edo hoztean, xurgatzen edo askatzen duen energia neurtzen da, hau da, bero-ahalmena; prozesu endotermikoak eta exotermikoak adieraziz. Teknika hori material polimerikoekin erabiltzen da, horien trantsizio termikoak jakitea ahalbidetzen duelako, hala nola: beira-trantsiziozko tenperatura ( $T_g$ ) (bigarren ordenako trantsizioari dagokio, beraz, etena ikusiko da), urtze tenperatura ( $T_m$ ) (lehen

ordenako trantsizioa da eta maximo bat ikusiko litzateke, *exo up* den kasuetan) eta kristalizazio-tenperatura ( $T_c$ ) (lehen ordenako trantsizioa da eta minimo bat ikusiko litzateke *exo up* den kasuetan). Horrez gain, 3 ekorketa egiten dira: lehenengo bero-ekorketa, laginaren historia termikoa ezabatzeko, ondoren hozte-ekorketa bat egiten da, eta bukatzeko bigarren bero-ekorketa bat. Ekorketa horien tenperaturaren nondik norakoa aukeratzeko TGA analisia egiten da aurretik, materialaren degradazioa gertatuko ez den tenperatura-tartea lortzeko.

Ikerketa honetan, materialaren propietate termikoak TA tresnetako *DSC Q2000* batean aztertu dira. Analisia zigilatutako aluminiozko kapsuletan egin da, nitrogenozko atmosfera lehorrean  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko berotze abiadura erabiliz,  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik eta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ra.

#### **2.1.5.- Termomekaniko Dinamikoaren Analisia (DMTA)**

Termomekaniko Dinamikoaren Analisi bitartez, materialaren portaera dinamikoa aztertzen da tenperatura tarte zabal batean, maiztasuna ( $1\text{ Hz}$ ) konstantea delarik. Gainera, probetari deformazio sinusoidala aplikatzen zaio eta pilatze moduluaren ( $E'$ ), galera moduluaren ( $E''$ ) eta galera tangentearen ( $\tan\delta = E''/E'$ ) buruzko informazioa lortzen da. Horretarako, aplikatutako tentsioaren eta materialean sortutako deformazioaren arteko aldea zehazten da.

Lan honetan, DMTA erabili da elastomeroen  $T_g$ -a zehazteko. Horretarako, *Triton Tritec 2000 DMA* ekipoa erabili da, eta tentsio bidez deformatu da  $5 \times 7.37 \times 0.32\text{ mm}^3$  dimentsiotako lagin laukizuzena,  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ -ko berotze abiaduran -  $140\text{ }^\circ\text{C}$ -tik  $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ra.

#### **2.1.6.- Trakzio-saiakuntza**

Trakzio-saiakuntzen bidez materialen propietate mekanikoak zehazten dira. Saiakuntza horren bidez, tentsio-deformazio kurbak lortzen dira, eta kurba horietatik garrantzi handiko parametroak kalkulatu dira, hala nola: modulu



elastikoa edo Young modulua, isurpenarekiko erresistentzia, trakzioarekiko erresistentzia, harikortasuna eta zailtasuna.

Horretarako, txakur-hezur formako laginak erabili dira eta 0,42 mm/s-ko tentsio-abiadura aplikatu zaie, zama-zelula 100 g-koa delarik. Saiakuntza hori egiteko ekipoa *TA.HDPlus Texture Analyzer (Texture Technologies, Hamilton, MA, USA)* da.

### **2.1.7.- Gel-iragazkortasunezko kromatografia (GPC)**

Gel-iragazkortasunezko kromatografia, kromatografia likidoa da eta teknika horren bitartez polimeroaren batezbesteko pisu molekularra eta polidispersitate-indizea jakingo dira. Polimero kateen tamaina erlatiboa neurtzen du, kateak disoluzioan daudenean. Hortaz, polimeroaren pisu molekularra jakiteko lehendabizi kalibratu egin behar da, eta, horretarako, pisu molekular jakineko lagin monosakabanatuak diren poliestireno patrioiak erabiltzen dira. 2 mg/mL-ko laginak THF disolbatzailean disolbatu eta 0,4 mL/min-ko fluxuan injektatu dira. HR5E eta HR2 Waters lineal Styragel zutabeak (7,8 mm x 300 mm, 103-104 Å poro tamainarekin) erabili dira, erretikulatutako poliestirenoarekin eta aurrekolumna batekin babestuta. Datuak *Water equipment* ekipoa erabiliz analizatu dira.

### **2.1.8.- Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoa (TEM)**

Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoa teknika bat da non, materialen egitura eta konposizioa ezagutzea ahalbidetzen duen, maila nanometrikoan. Horretarako, elektroik sorta bat laginetik pasazten da eta elektroik horiek laginarekin duten interakzioei esker, irudia sortzen da. Aipatu beharra dago, TEMek argi mikroskopioek baino bereizmen handiagoa dutela, elektroiek uhin luzera laburragoa eskaintzen baitute.

Saiakuntza hori 200 kV-ko eta LaB6 harizpiz hornitutako *TECNAI G2 20 TWIN* batean egin da. Halaber, 80 nm inguruko lodiera duten filmak -90 °C-tan lortu

dira, diamantezko aitzo batez hornituta; eta sekzio ultrameheak 300 sareko kobrezko sareetan jarri dira.

### **2.1.9.- Erreometria dinamikoa (oszilatorioa)**

Erreometria oszilatorioaren bidez materialen propietate biskoelastikoak zehazten dira, modulu elastikoaren ( $G'$ ) eta modulo likatsuaren ( $G''$ ) aldaketak agertzen direlarik denborarekin eta tenperaturarekin. Lan honetan, argiaren bidez ondu daitezkeen erretxinak tratatzen direnez, interes handia du denboraren ekorketak. Horrela, ondu gabeko eta ondutako erretxinen propietate biskoelastikoak determinatzeaz gain, propietate horien aldaketa erregistratu daiteke ontze denborarekin.

Neurketa horiek egiteko TA tresnetako AR-G2 erreometroa erabili da, 365 nm-ko argi ultramorea igortzen duen osagarri batez hornitua, intentsitate aldakorrekoa. Horrez gain, 20 mm-ko diametroko plater paraleloen geometria erabili da eta beheko platera gardena izan behar denez irradiazioa igarotzeko, akriliko bat erabili da, hain zuzen, poli metil metaakrilato (PMMA). Erabilitako gap tartearen balioa 400  $\mu\text{m}$  da eta neurketak giro tenperaturan eta biskoelastikotasun linealeko eskualdean egin dira, materialaren degradazio mekanikoa ekiditeko. Neurketak egiteko erabili den argiaren intentsitatea 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ -koa da.

## **2.2.- Materialak eta metodoak**

### **2.2.1.- Hasierako materiala**

Isoforona diisozianatoa (IPDI) eta dibutiltin dilauratoa (DBTDL) TCI bidez erosi dira. Aldiz, 1,4-Butanodiol (BD), diisopropilamina (DIPA), dietanolamina (DEA), tolueno 2,4-diisozianatoan bukatua (PPG-TDI) ( $M_n$ : 2300 g/mol), poli (propilenglikol) diakrilato (PPG-DA) (800 g/mol), etilen glikol bismerkaptoazetato (EGBMA), bromo alilikoa, sodio hidruroa eta 2,2-Dimetoxi-2-

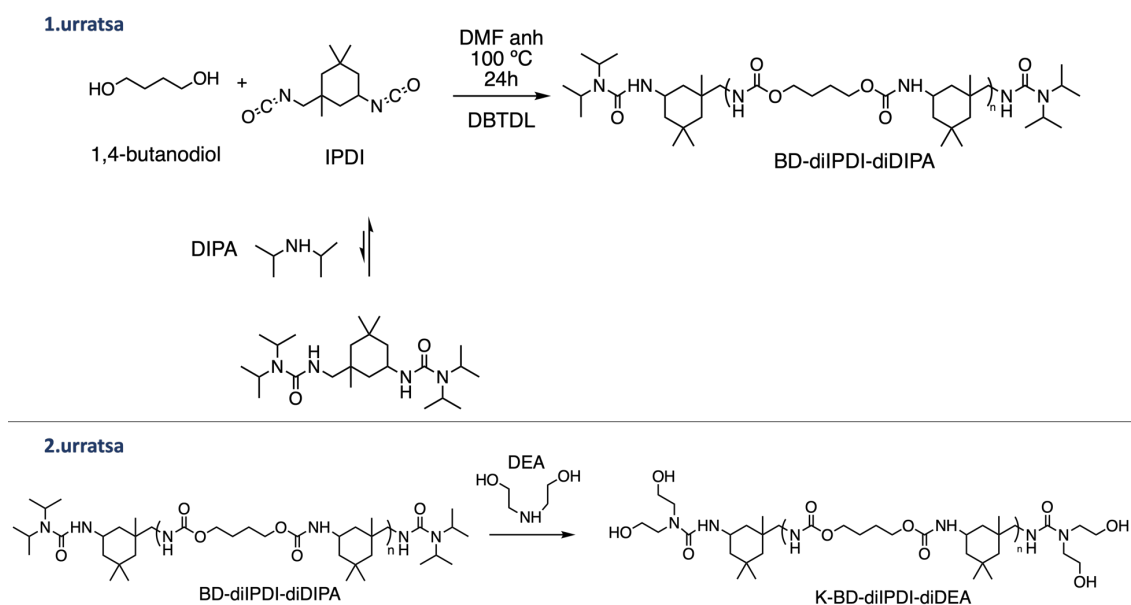
## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

fenilazetofenona (DMPA) Sigma-Aldrich bidez erosi dira. Trietilamina (TEA) Acros bidez erosi da. Aipatu beharra dago BD erabili baino lehen lehertu egin dela, hutsuneko distilazio bidez eta lehertutako BDan, PPG-TDIan eta DEAn 400 °C -tan berotutako iragazki molekularrak jarri dira.

### 2.2.2.- Sintesiak

#### 2.2.2.1.- Era kontrolatuan lortutako poliuretanoa (*K*-BD-diIPDI-diDEA)(DUBMP)

##### K-BD-diIPDI-diDEA



**13.irudia.** BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroaren eta *K*-BD-diIPDI-diDEA polimeroaren sintesia.

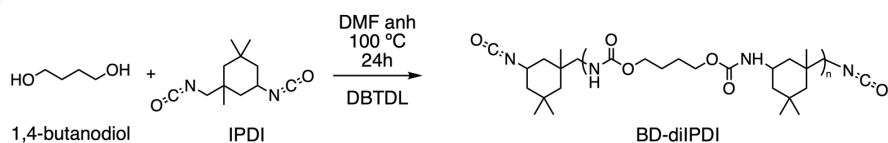
13.irudian azaltzen den sintesia burutzeko, 250 mL-ko hondo biribileko matrazea argonarekin purgatu da eta 60 mL DMF anhidro (% 87 m/V) 22,45 g DIPA (4 bal., 0,22 mol), 24,66 g IPDI (2 bal., 0,11 mol), lehertutako 5 g BD (1 bal., 0,05 mol) eta 0,35 g DBTDL (hidroxido molekiko % 0,50) gehitu dira. Behin errektiboak gehituta, sistema itxian eta 100 °C-tan, 24 orduz utzi da erreakzionatzen (A soluzioa). Horren ostean, erreakzioa  $^{13}\text{C}$ -EMN bidez

monitorizatu da BD guztiak erreazionatu duela ikusi den arte. Ondoren, 13.irudian azaltzen den bigarren pausoa garatu da. Horretarako, 100 mL-ko hondo biribileko matrazea argonarekin purgatu eta 20 mL DMF anhidro eta 11,60 g DEA (BD-diIPDI-diDIPArekiko 2 bal., 0,11 mol) gehitu dira, soluzioa giro tenperaturan irabiatuz sistema itxian eta DEA ondo disolbatu arte (B soluzioa). Ondoren, A soluzioa tantaka gehitu da B soluziora, dena ondo nahastuz 100 °C-tan. Horren ostean, nahaste hori tantaka gehitu da 1 L ur distilatura, eta prezipitatutako polimeroa tetrahidrofuranoan (THF) berdisolbatu da (prozesua bi aldiz errepikatzen da). Horren ostean, lortutako K-BD-diIPDI-diDEA polimeroa hutsunea eginez iragazi eta lehortu egin da hutsunea eginez. Ondoren, EMN, FTIR, GPC eta TGA bidez analizatu da. Lortutako polimeroa zuria da, etekina % 75 (35,25 g) delarik.

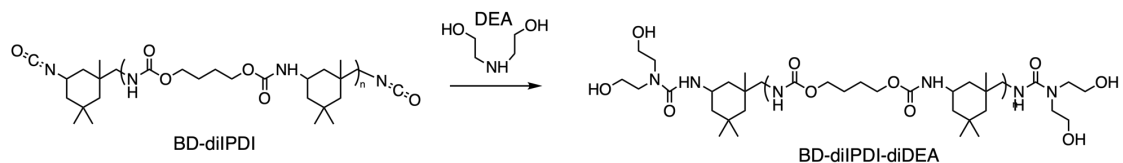
### 2.2.2.2.-Era konbentzionalan lortutako poliuretanoa (BD-diIPDI-diDEA)

#### BD-diIPDI-DEA

##### 1.urratsa



##### 2.urratsa



**14.irudia.** BD-diIPDI prepolimeroaren eta K-BD-diIPDI-diDEA polimeroaren sintesia.

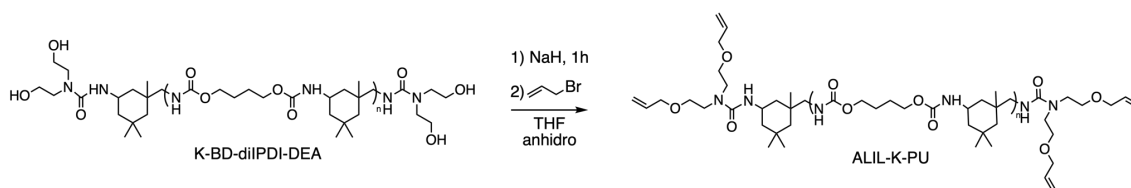
14.irudian azaltzen den sintesia burutzeko, 250 mL-ko hondo biribileko matrazea argonarekin purgatu da. Behin erreazio ingurunea geldoa delarik, 34 mL (% 87) DMF anhidro, 24,66 g IPDI (2 bal., 0,11 mol) , lehortutako 5 g BD ( 1 bal., 0,05 mol) eta 0,35 g DBTDL (hidroxido molekiko % 0,50) gehitu dira. Behin erreaktiboak gehituta, 100 °C-tan, 24 orduz eta sistema itxia den argonezko ingurune inertean utzi da erreazionatzen. Horren ostean, erreazioa FTIR eta

## **Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

<sup>1</sup>H-EMN bidez monitorizatu da isozianoatuen presentzia %50 murriztu den arte; eta ikusteko BDak osorik erreakzionatu duela. Behin ikusita lehen erreakzioa bukatu dela, errotabaporean jarri da soluzioa 70 °C-tan 3 orduz, eta gero 17 ordutan zehar egin zaio hutsunea. Ondoren, 20 mL THF anhidroan berdisolbatu da (A soluzioa). Horren ostean, 14.irudiko bigarren erreakzioa burutu da. Horretarako, 50 mL-ko hondo biribileko matrazea argonarekin purgatu eta 20 mL THF anhidro eta 11,60 DEA (BD-diIPDIarekiko 2 bal., 0,11 mol) gehitu dira, soluzioa giro tenperaturan irabiatuz, DEA ondo disolbatu arte (B soluzioa). Ondoren, A soluzioa tantaka gehitu da B soluziora. Lortutako nahastea errotabaporean lehortzen da, 60 °C-tan. Lortutako BD-diIPDI-diDEA polimeroa EMN, FTIR, GPC eta TGA bidez analizatu da. Lortutako polimeroa zuria eta solidoa da, etekina % 82 (40,51 g) delarik.

### ***2.2.2.3.-Argi bidezko elastomeroa sintetizatzeako polimeroak***

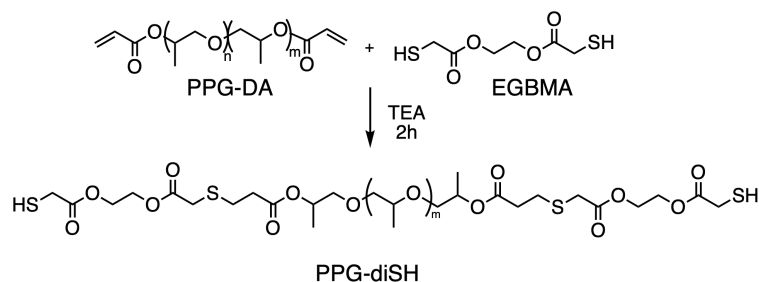
#### **ALIL-K-PU**



**15.irudia.** ALIL-K-PU polimeroaren sintesia.

15.irudiko erreakzioa burutzeko 50 mL-ko matrazea argonarekin purgatu da. Ondoren, THF anhidrotara (30 mL) 3 g K-BD-diIPDI-diDEA purua (1 bal., 3,3 mmol) eta NaH 0,34 g (4,4 bal., 14,3 mmol) isuri dira, une oro argonarekin purgatuz sistema irekian. Ordu bete itxaron eta nahastea izotzetan hoztu da. Behin nahastea hotza dagoelarik, 1,89 g bromo alilkoa gehitu da (4,8 bal., 15,6 mmol) eta 17 orduz utzi da erreakzionatzen. Horren ostean, ur distilatura gehitu da (60 mL) tantaka eta zentrifugatu egin da. Gainera ura kendu eta etil azetatoarekin (20 mL) erauzi da (x 3). Ondoren, ALIL-K-PU polimeroa EMN, FTIR eta GPC bidez karakterizatu da. Lortutako ALIL-K-PU polimeroa solidoa eta zuria da, etekina % 34 (1,21 g) delarik.

## PPG-diSH

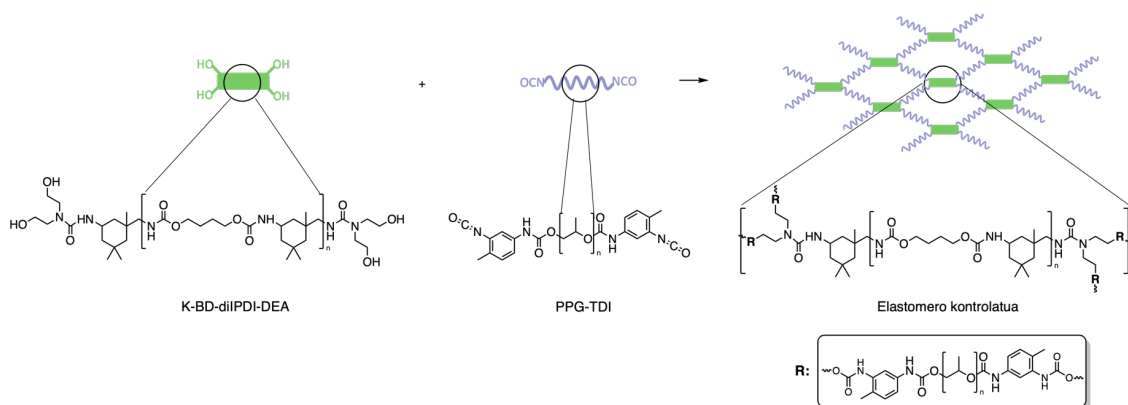


16.irudia. PPG-diSH polimeroaren sintesia.

16.irudian azaltzen den erreakzioa burutzeko, 50 mL-ko matrazera 1,57 g etilenglikol bis-merkaptiozetato (EGBMA) (2 bal., 7,5 mmol), 3 g polipropilen glikol diakrilato (PPG-DA) (1 bal., 3,75 mmol) eta 10  $\mu$ L trietilamina katalizatzaile (TEA) (0,02 bal., %1 mol) gehitu eta 2 orduz giro tenperaturan nahasi da. Ondoren, 3 aldiz hexanoarekin (6 mL) garbitu eta diklorometanotan (6 mL) disolbatu da. Bukatzeko, errotabaporean lehortu da. Lortutako polimeroa EMN eta FTIR bidez karakterizatu da. Lortutako PPG-diSH polimeroa gardena eta likatsua da, etekina % 87 (3,97 g) delarik.

### 2.2.2.4.- Elastomeroen sintesiak

#### Elastomero kontrolatua



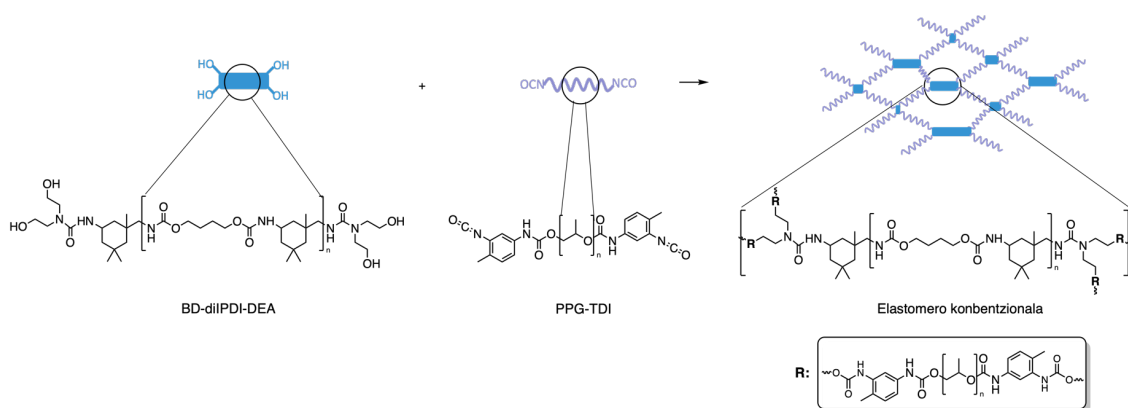
17.irudia. K-BD-diIPDI-diDEA poliuretanoetik eratorritako elastomero kontrolatuaren sintesia.

17.irudiko erreakzioa burutzeko, 26 mL-ko beirazko biala argonarekin purgatu eta 5 mL THF anhidro eta 0,50 g K-BD-diIPDI-diDEA (1 bal., 0,54 mmol) jarri dira, K-BD-diIPDI-diDEA ondo disolbatu arte. Beste 26 mL-ko beirazko bial batean

## **Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

beste 5 mL THF anhidro eta 2,49 g PPG-TDI (2 bal., 1,08 mmol) jarri dira, PPG-TDI guztiz disolbatu arte eta beti ere erreakzio ingurunea geldoa delarik. Horren ostean, bi nahasteak ondo nahastu dira giro tenperaturan eta 5 cm-ko tefloizko moldean jarri dira. Behin nahastea moldean jarrita, 17 orduz lehorgailuan utzi da, ingurunea geldoa delarik.

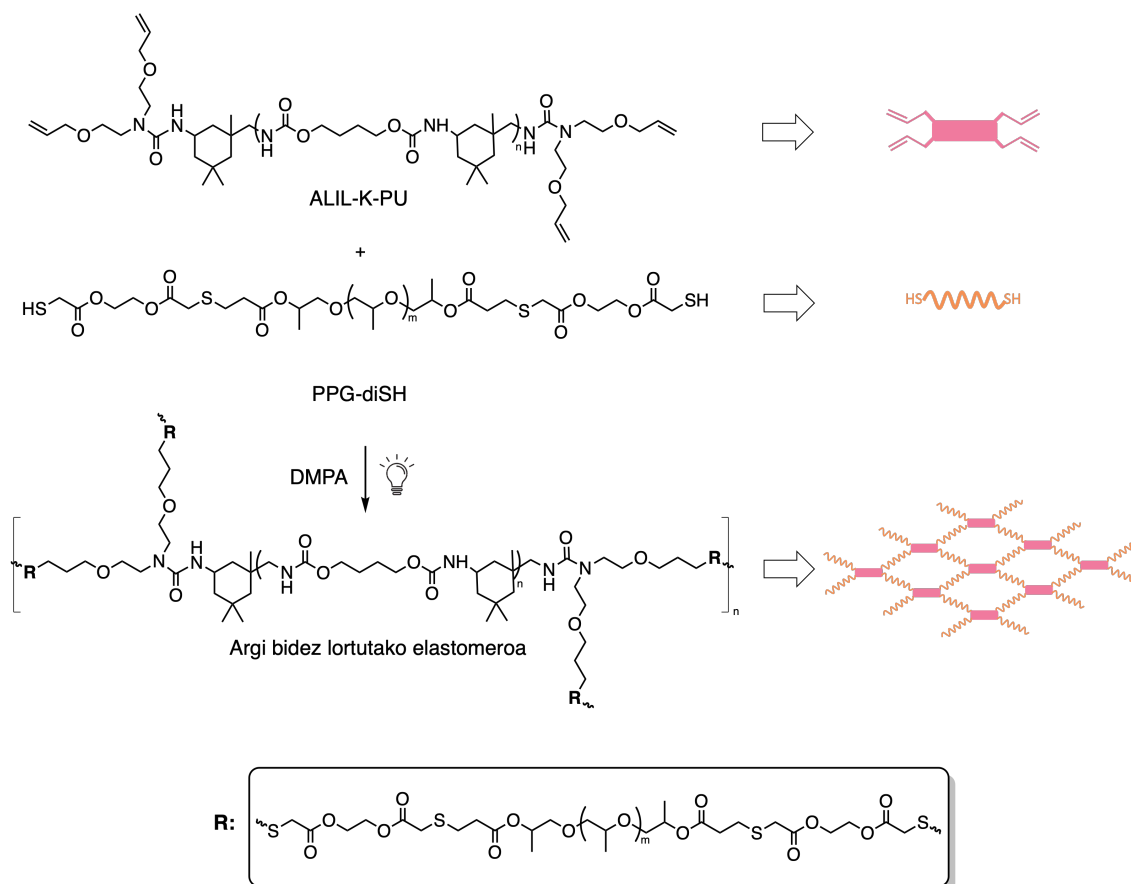
### Elastomero konbentzionala



**18.irudia.** BD-diIPDI-diDEA poliuretanoetik eratorritako elastomero konbentzionalaren sintesia.

18.irudiko erreakzioa burutzeko, 26 mL-ko beirazko biala argonarekin purgatu eta 7 mL THF anhidro eta 0,57 g BD-diIPDI-diDEA (1 bal. 0,58 mmol) jarri dira, BD-diIPDI-diDEA ondo disolbatu arte. Beste 26 mL-ko beirazko bial batean beste 3 mL THF anhidro eta 2,67 g PPG-TDI (2 bal. 1,16 mmol) jarri dira, PPG-TDI ondo disolbatu arte eta beti ere erreakzio ingurunea geldoa delarik. Horren ostean, bi nahasteak ondo nahastu giro tenperaturan eta 5 cm-ko tefloizko moldean jarri dira. Behin nahastea moldean jarrita, 17 orduz lehorgailuan utzi da, ingurunea geldoa delarik.

Argi bidez prestatutako elastomeroa



**19.irudia.** Argi bidez lortutako poliuretanotik eratorritako elastomeroaren sintesia.

1,01 g ALIL-K-PU (1 bal., 0,94 mmol) 1,5 mL (% 66 m/V) etanoletan disolbatu da, 26 mL-ko beirazko bial batean eta disoluzio horretan 2,29 g PPG-diSH (2 bal., 1,87 mmol) gehitu dira (19.irudia). Disoluzio homogeneoa lortzerakoan, ftohastarazlea den DMPA 0,033 g (% 1 pisuan) gehitu da. Nahastea txakur hezurak dituen silikonazko moldean jarri da eta 365 nm eta 20 mW/cm<sup>2</sup> intentsitateko argi ultramorearekin irradiatu da, 5 minutuz. Ondoren moldetik kendu eta txakur-hezur formako probetak lehortu dira giro tenperaturan.



### **3.-EMAITZAK ETA EZTABAIDA**

#### **3.1.-Estrategia ezberdinak erabiliz lortutako poliuretano segmentu gogorrak**

Bai era kontrolatuan (DUBMP) lortutako poliuretanoa (K-BD-diIPDI-diDEA), bai era konbentzionalean lortutakoa (BD-diIPDI-diDEA) erreakzio-bide bera erabiliz sintetizatu dira, desberdintasun bakarra estrategia kontrolatuan hirugarren erreaktibo baten erabilera delarik. Aurrerago ikusten den moduan, bi poliuretano horiek erabiliko dira elastomeroen sintesian, horien segmentu gogorra bilakatuz.

Segmentu gogorra osatzen duen diisozianato bezala, konposatu asimetrikoa den IPDI erabili da. Izan ere, isozianato alifatiko simetrikoa erabiliko balitz, polimeroaren kristaltasuna eta fusio-puntua are eta handiagoak izango lirateke.<sup>31</sup> Beraz, zenbat eta polimeroaren kristaltasun-maila txikiagoa izan, orduan eta errazagoa izango da polimeroa disolbatzea. Horrez gain, kate-luzatzaile bezala 1,4-butanodiola erabili da. Gainera, bi polimerizazio erreakzio horiek sistema itxian, disoluzioan eta atmosfera geldoan egin dira. Horren bestez, disolbatzaile anhidroak eta erreaktibo lehorrak erabili dira, urak ez eragiteko erreakzio ingurunean, eta urearen sorrera saihesteko.

#### **3.1.1.- Zenbaki-batezbesteko pisu molekularra lortzeko kalkuluak**

##### ***3.1.1.1.- Pisu molekular teorikoa***

Aipatutako bi poliuretanoak ekoizteko 1 baliokide 1,4-butanodiol (BD) erabili da. Halaber, diol guztiak erreakzionatzea nahi denez, eta, aldi berean isozianatotan bukatutako prepolimeroa nahi denez, 2 baliokide isoforona diisozianato (IPDI) erabili dira. Horrela, Carothers-en ekuazioari (3.ekuazioa) jarraituz, polimero horren polimerizazio-maila ( $X_n=2,94$ ) zein den jakin da.

$$X_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2 \times r \times p} \quad 3.\text{ekuazioa}$$

Non,  $r$  (0,5) bi monomeroen arteko erlazio estekiometrikoa den eta  $p$  (0,99) hidroxiloei dagozkien konbertsioa.

Behin polimerizazio-maila jakinda, K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEA poliuretanoen pisu molekular teorikoa ( $\overline{Mn}=1351,1$  g/mol) 4.ekuazioaren bidez kalkulatu da.

$$\overline{Mn} = (X_n \times PM_{unit.er}) + PM_{kanpo} \quad 4.\text{ekuazioa}$$

Non,  $X_n$  polimerizazio-maila,  $PM_{unit.er}$  unitate errepikakorraren pisu molekularra eta  $PM_{kanpo}$  unitate errepikakorretik kanpo geratzen den zatiaren pisu molekularra diren.

### **3.1.1.2.- Pisu molekular esperimental**

K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAren pisu molekular esperimental  $^1\text{H-EMN}$  bidez neurtu da, muturreko taldeen metodoa erabiliz. Horretarako, lehendabizi polimerizazio-maila zein den kalkulatu da.

Polimerizazio-maila zein den jakiteko, hurrengokoa egin da: monomero bateko protoi mota bati dagokion azalera, dagokion protoi kopuruarekin zatitu da. Horrela, monomero horretako protoien kontribuzioa jakin da (5.ekuazioa). Behin, erdiko monomeroaren eta muturreko monomeroetako protoien kontribuzioa jakinda, elkar zatitu eta polimerizazio-maila jakin da.

$$Cp_H = \frac{A}{N_H} \quad 5.\text{ekuazioa}$$

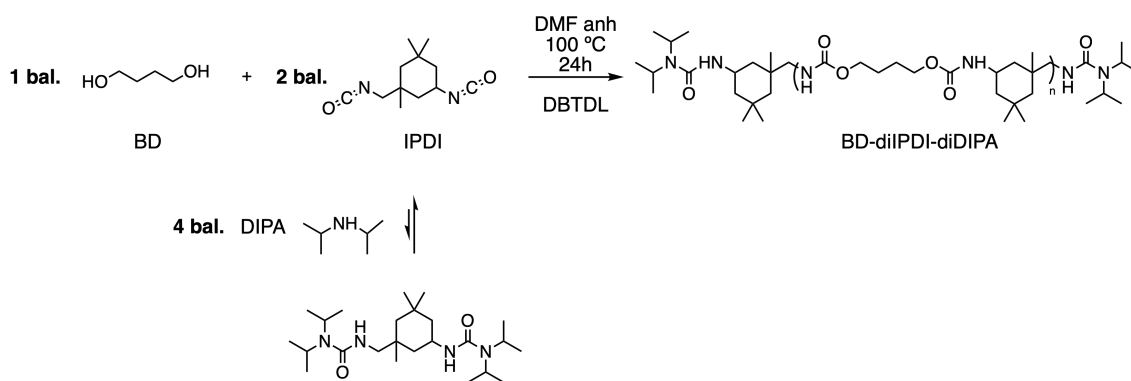
Non,  $A$  monomero bateko protoi mota bati dagokion azalera,  $N_H$  protoi mota horretako protoi kopurua eta  $Cp_H$  monomero horretako protoien kontribuzioa diren. Hobeto ulertzeko, 3.1.2.1 atalean azaldu da K-BD-diIPDI-diDEAren kasuan nola lortu den.

Behin polimerizazio-maila jakinda, 4.ekuazioaren bidez lortu da pisu molekular esperimentalak.

### 3.1.2.- K-BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa

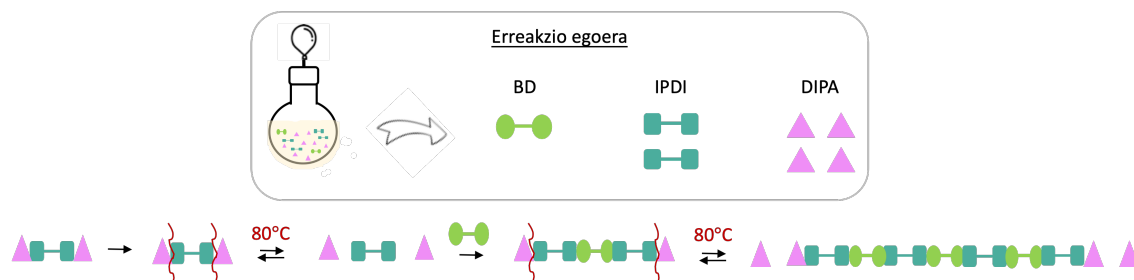
#### 3.1.2.1.- Sintesia eta karakterizazio kimikoa

K-BD-diIPDI-diDEA lortzeko IPDI eta 1,4-butanodiol monomeroez gain, erreakzioa moteltzen edo inhibitzen duen diisopropilamina (DIPA) erreaktiboa gehitu da. Hortaz, isozianatotan bukatutako prepolimero bifuntzionala DIPAn bukatzeko (BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroa lortzeko), kantitate ekimolarrak erabili dira, hain zuzen, 4 baliokide (20.irudia). Garrantzitsua da jakitea lehendabizi erreakzio ingurunera DIPA gehitu behar dela; ondoren IPDI eta bukatzeko 1,4-butanodiola.



Erreakzio ingurunean eragozpen ertain-altuko amina sekundarioa den DIPA, IPDI eta BD daudenean, hurrengokoa gertatzen da (21.irudia): IPDIak berehala DIPAn eraso nukleofilikoa jasaten du eta oztopatutako urea-lotura sortzen da. Izan ere, sortutako urearen amida-lotura laua da eta egonkortasun nabarmena du nitrogeno atomoko elektroik bikote bakartiaren eta karbonilo taldeko p-orbitaleko  $\pi$ -elektroien arteko konjugazio efektuaren ondorioz. Beraz, amida loturako nitrogenoak ordezkatzaile handiak izateak amida loturaren planaritatea ahultzen du, eta horrek, aldi berean, oztopatutako urea-loturen egonkortasuna murrizten du.<sup>24</sup> Ondorioz, erreakzioaren tenperatura 80

°C-tik gora dagoenean urea disoziatu egiten da abiapuntuko isozianatoa eta amina berreskuratuz. Beraz, nahiz eta aminaren nukleozetasuna alkoholarena baino handiagoa izan, momentu batean alkoholak isozianatoarekin erreakzionatuko du, poliuretano lotura eratuz. Behin poliuretano-loturak sortuta daudela, ezin daitezke disoziatu, lortutako karbamato taldea oso egonkorra delako. Ondorioz, gutxinaka-gutxinaka poliuretanoa sortzen joango da.



21.irudia. DUBMP bidezko BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroaren sorrera.

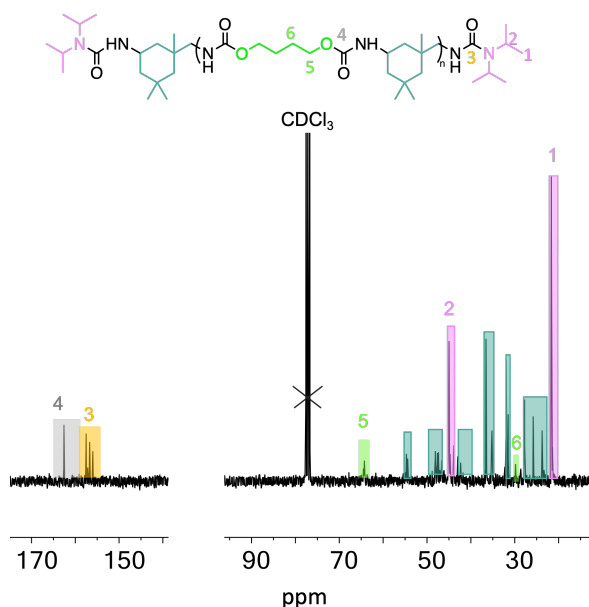
IPDIak duen ziklo alifatikoaren ondorioz, zenbait konformazio desberdin (aulki forma, txalupa,...) erakusten ditu, eta, gainera, esan bezala, monomero asimetriko bat da. Horren ondorioz, soilik <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatzea oso zaila da, elkarren artean gainezartzen diren seinale asko daudelako eta multiplizitatea ez delako ondo ikusten.

Beraz, zehazteko BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroa bere osotasunean eratu dela, <sup>13</sup>C-EMN (22.irudia) bidez karakterizatu da. Espektro horretan zera ikustea espero da: 1,4-butanodiol askearen karbonoaren seinaleak lerratzea eta urea-uretano-talde funtzionalei dagozkien karboniloko karbonoak ikustea.

Erreakzionatu ez duen 1,4-butanoleko oxigenoari lotutako karbonoaren seinalea 62,3 ppm-tan azaltzen da, eta karbono horren ondoko karbonoa 30 ppm-tan (literaturan oinarrituta).<sup>32</sup> Espektroari erreparatuz esan daiteke 62,3 ppm-ko seinalea desagertu egin dela eta 65 ppm-tara lerratu dela (5.C), eta, beraz, horrek esan nahi du ez dagoela 1,4-butanodiol askerik, guztiak erreakzionatu baitu. Halaber, 150-170 ppm artean, urea eta uretano taldeen karboniloko karbonoen (3.C eta 4.C) seinaleak agertzen dira. Izan ere, seinale bat baino gehiago azaltzen dira, lehen aipatu den bezala, IPDIak erakusten

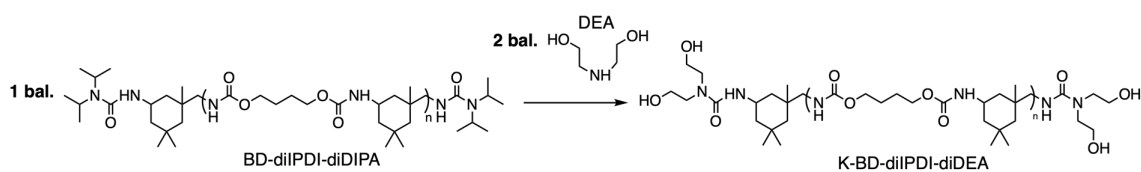
## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

duen konformazio desberdinengatik eta horrek duen egitura asimetrikoarengatik.



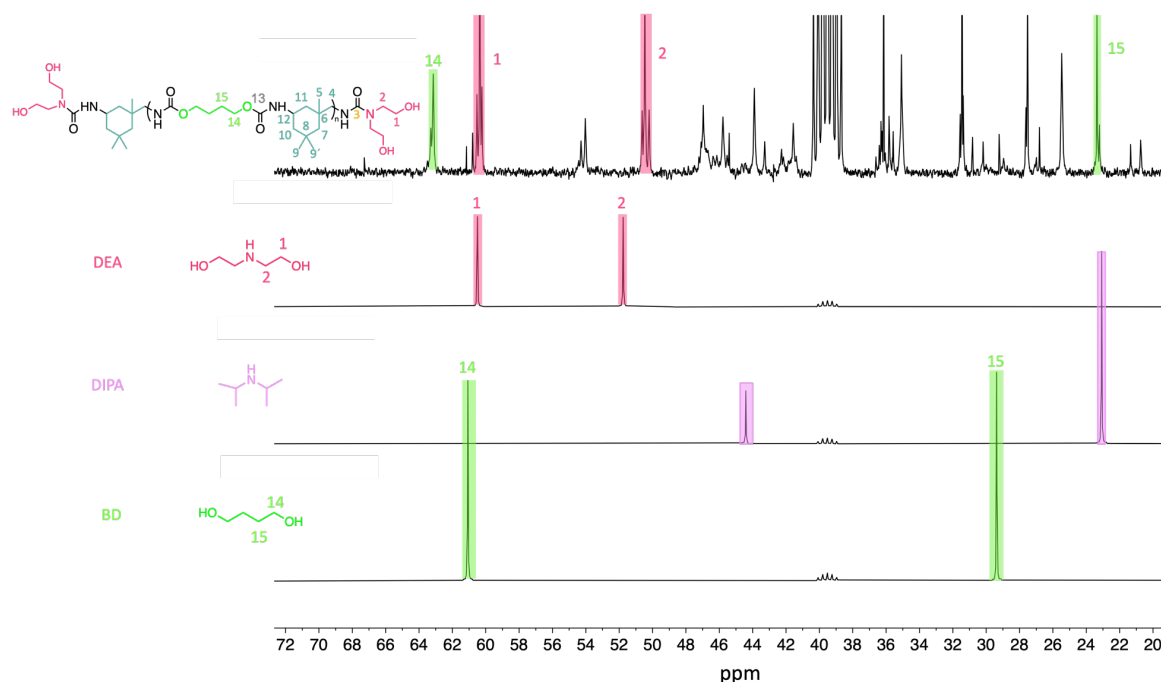
**22.irudia.** BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroaren <sup>13</sup>C-EMN espektroa (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K).

Elastomeroa ekoizteko, polimeroetako batek bi baino funtzionalitate handiagoa izan behar du. Beraz, behin jakinda BD-diIPDI-diDIPA bere osotasunean lortu dela, dietanolamina (DEA) gehitu da, kantitate ekimolarretan. Horrela, tetrafuntzionala den eta alkoioletan bukatutako K-BD-diIPDI-diDEA polimeroa lortzen da (23.irudia). K-BD-diIPDI-diDEAren karakterizazio kimikoa, HSQC, HMBC, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-EMN, FTIR eta GPC bidez egin da.



**23.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEA poliuretanoaren sintesia.

Lehendabizi, HSQC eta HMBC egiteko komeni da hasierako errektiboen eta bukaerako K-BD-diIPDI-diDEA polimeroaren <sup>13</sup>C-EMN egitea. Horrela, errazagoa izango da polimeroeko konposatuak identifikatzea. Hortaz, 24.irudian ikus daiteke hasierako errektiboen (DEA, DIPA eta BD) eta bukaerako K-BD-diIPDI-diDEA konposatuaren espektroa.



**24.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEA, DEA, DIPA eta BDren  $^{13}\text{C}$ -EMN espektoak (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, 298K)

DEA (kolore arrosa) eta K-BD-diIPDI-diDEAren espektoari erreparatur, esan daiteke DEAk amina talde funtzionaletik erreakzionatzen duela tetraalkohola sortzeko (24.irudia). Izan ere, 60 ppm-an agertzen den seinalea (1.C) ez da lerratzen. Aldiz, 52 ppm-tan agertzen den seinalea (2.C), 50,4 ppm-tara lerratzen da, amidak 2.karbono horren ingurunean elektroihodei gehiago egotea ahalbidetzen duelako aminak baino.

DIPA (kolore morea) eta K-BD-diIPDI-diDEAren espektoari erreparatur, esan daiteke ez dagoela DIPAririk ingurunean, DIPAREN seinaleak desagertu egiten direlako.

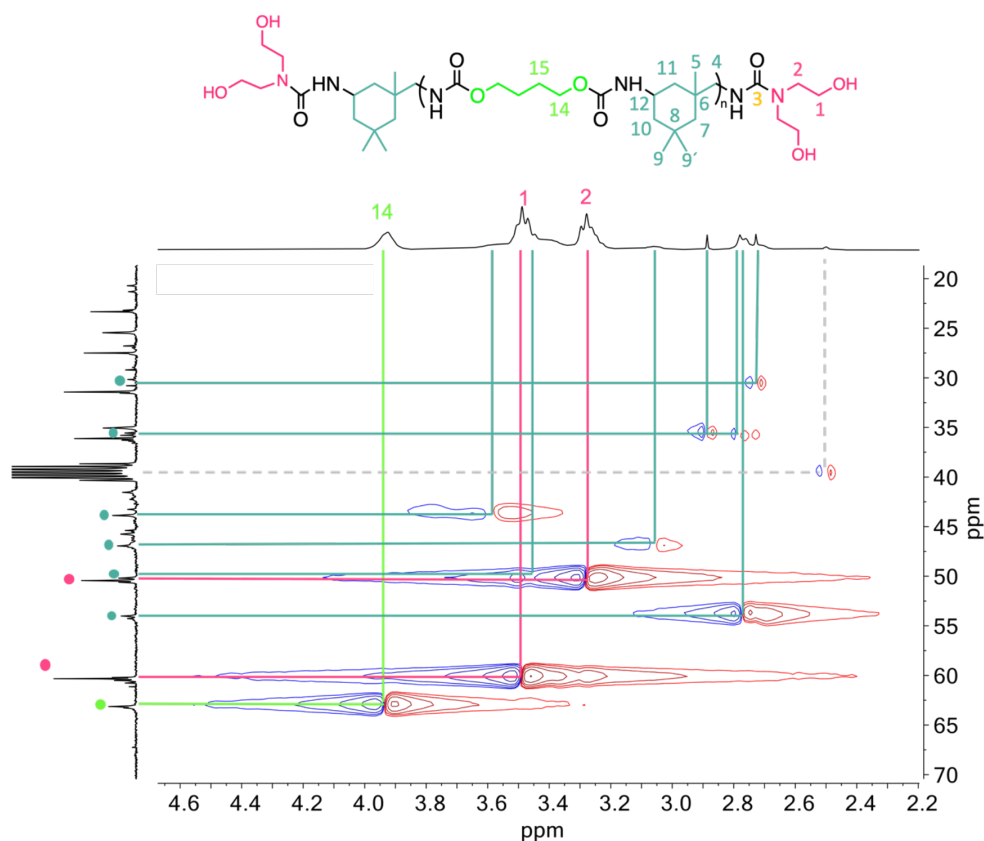
BD (kolore berdea) eta K-BD-diIPDI-diDEAren espektoari erreparatur, esan daiteke 1,4-butanodiol askerik ez dagoela. Izan ere, 61,6 ppm-tan azaltzen den seinalea (14.C) 63,8 ppm-tara lerratzen da eta 29,38 ppm-tan azaltzen dena (15.C) 22 ppm-tara. Hala ere,  $^{13}\text{C}$ -EMN soilik erabiliz ezin daiteke ziurtatu.

Hortaz, asignatutako seinaleak ondo daudela ziurtatzeko, eta falta direnak zehazteko, jarraian azaltzen den HSQC eta HMBC bidez analizatu da K-BD-diIPDI-diDEA polimeroa.

“Heteronuclear Single Quantum Coherence” karakterizazioa (HSQC)

Bi dimentsiotako espektroskopia horrek, lotura bakarreko C-H akoplamendua nabarmentzen du, baliagarria izanik karbono bakoitzari lotutako hidrogenoa zein den adierazteko. Beraz, 25.irudian eta 26.irudian  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  heterokorrelazioa ikusten da, abzisa ardatzean K-BD-diIPDI-diDEAren  $^1\text{H}$ -ri dagokion espektroa ikusiz eta ordenatuen ardatzean K-BD-diIPDI-diDEAren  $^{13}\text{C}$ -ri dagokiona. Aipatu beharra dago, lortutako espektro hori hobeto ikusteko, bi iruditan banatu dela. Batetik, heteroatomoei lotutako talde alifatikoei dagozkiena, eta, bestetik, gainontzeko talde alifatikoei dagozkiena.

Heteroatomoei lotutako talde alifatikoen espektroari dagokionez (25.irudia), lehendabizi BD (berde kolorea) eta DEAr (arrosa kolorea) dagozkion seinaleak asignatu dira: BDari dagokion oxigenoaren ondoko karbonoaren eta protoiaren seinaleak nahiko desapantailatuta agertu behar dira, oxigenoa atomo elektronegatiboa delako, eta, beraz, bi nukleoen elektroi-hodeia nabarmen murrizten duelako. Beraz, 3,93 ppm-tan azaltzen den seinalea BDko oxigenoaren ondoko metilenoaren protoiei (14.H) dagozkie, eta 63,8 ppm-tan azaltzen den seinalea metileno horretako karbonoari (14.C). Horrez gain, nitrogenoa ere atomo elektronegatiboa da, baina ez oxigenoaren bezain beste. Beraz, aurretik aipatutako arrazoi berarengatik, nitrogenoaren ondoko karbonoa eta protoiak nahiko desapantailatuta azaldu behar dira. Hortaz, 3,29 ppm-tan agertzen den seinalea DEAr dagokion nitrogenoaren ondoko metilenoaren protoiei (2.H) dagozkie eta 50 ppm-tan metileno horri dagokion karbonoari (2.C). 3,5 ppm-tan DEAr dagokion oxigenoaren ondoko metilenoari dagokion protoien (1.H) seinalea ikusten da, eta 60 ppm-tan metileno horri dagokion seinalea. Eremu horretako gainontzeko seinaleak (urdin kolorea) uretano eta urearen ondoko IPDIko talde alifatikoei dagozkie.

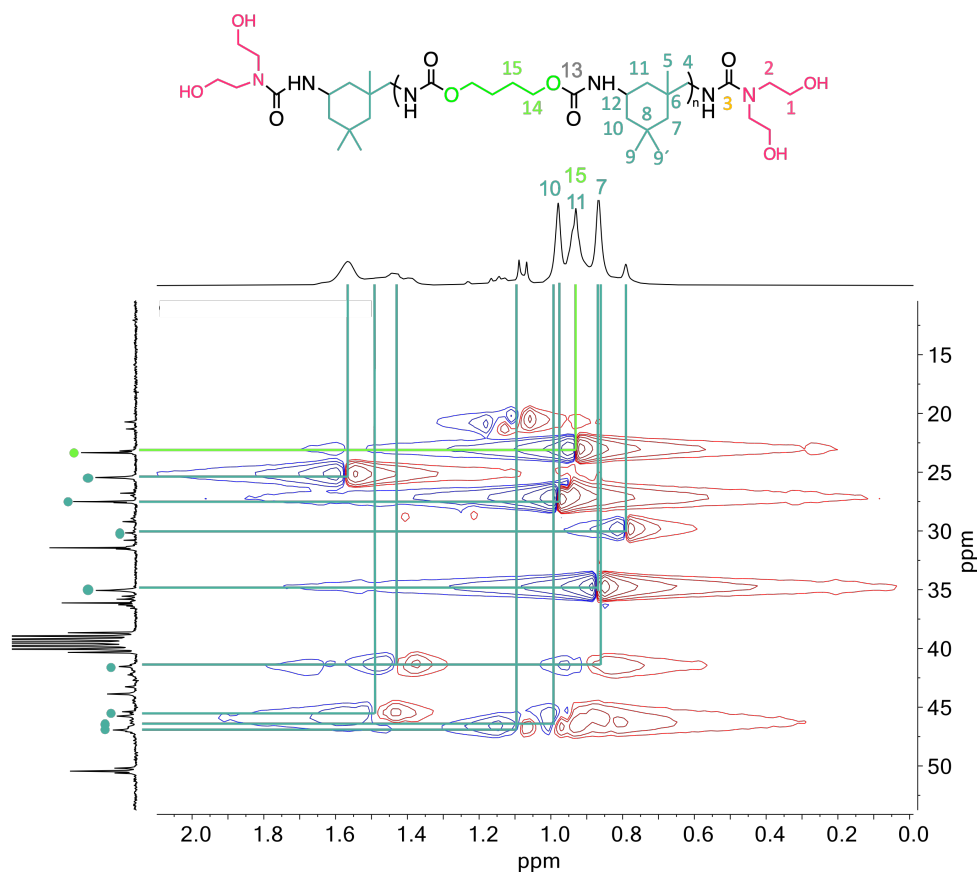


**25.irudia.** . K-BD-diIPDI-diDEAren HSQC espektroa (DMSO- $d_6$  300 MHz, 298K). Heteroatomoei lotutako talde alifatikoak.

Gainontzeko talde alifatikoei dagozkien espektroari erreparatuz (26.irudia), esan daiteke 0,9 ppm-tan azaltzen den seinalea BD-ren erdiko metilenoen protoiei (15.H) dagozkiela eta 22 ppm-tan agertzen den seinalea metileno horren karbonoari (15.C) dagokiola. Hala ere, seinale horiek horrela direla konfirmatzeko, hurrengo atalean azaltzen den HMBC bidez zehaztu dira. Gainontzeko seinaleak IPDIaren talde alifatikoei dagozkie.



## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

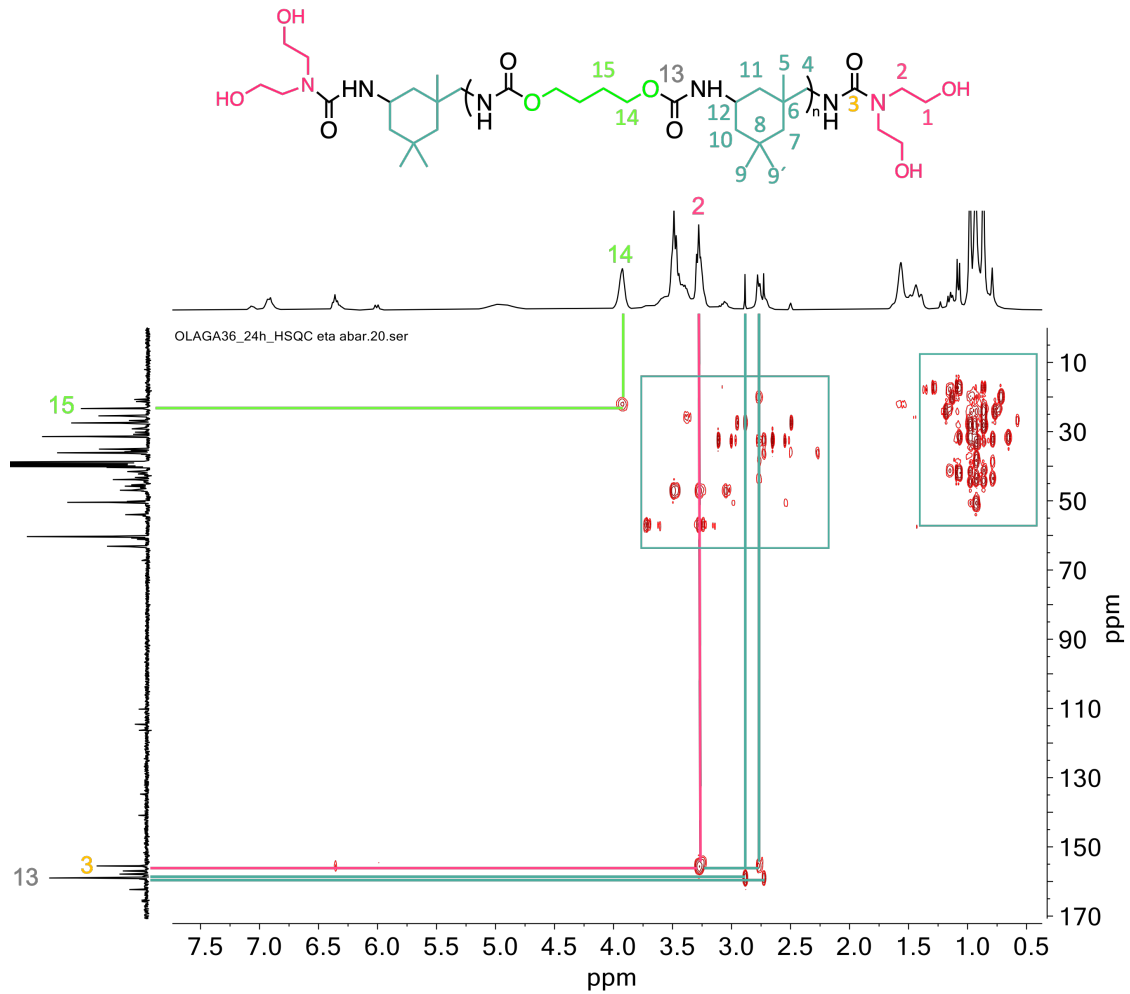


**26.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEAren HSQC espektroa (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, 298K). Gainontzeko talde alifatikoak.

### “Heteronuclear Multiple Bond Correlation” karakterizazioa (HMBC)

Lotura bakarreko C-H akoplamendua erakutsi beharrez, bi, hiru, lau edo bost loturako C-H akoplamendua ikusten da. Beraz, 27.irudiko espektroari erreparatuz, esan daiteke 3,93 ppm-tan azaltzen den BDeko (kolore berdea) oxigeno ondoko metilenoaren protoiak (14.H) eta BDko erdiko metilenoko karbonoak (15.C) elkar akoplatzen direla. Beraz, 22 ppm-tan azaltzen den seinalea 15.C-ri dagokio. Urea taldearen karboniloko karbonoa (kolore horia) (3.C) DEAri (kolore arrosa) dagokion nitrogeno ondoko metilenoaren protoiekin (2.H) akoplatzen dela ikus daiteke. Hortaz, 3,35 ppm-tan 2.H-en seinalea ikusten da eta 160 ppm-tan 3.C-ari dagokiona. Horrez gain, uretanoko karboniloaren karbonoa (kolore grisa) (13.C) eta uretano ondoko IPDIaren (kolore urdina) talde alifatikoak akoplatzen direla ikus daiteke. Beraz, 13.Cren eta IPDIko protoien seinalea 3,0-2,5 ppm eta 150-170 ppm tartean ikus daitezke. Aipatzekoa da, uretano eta ureari dagozkien karbonoen seinale bat baino gehiago ikusten direla. Horrek zehazten du mota desberdinetako uretano- eta urea-taldeak

daudela, eta, hori, IPDIaren konformazio desberdinengatik eta isozianato taldeen erreaktibilitate desberdinarengatik ematen da.



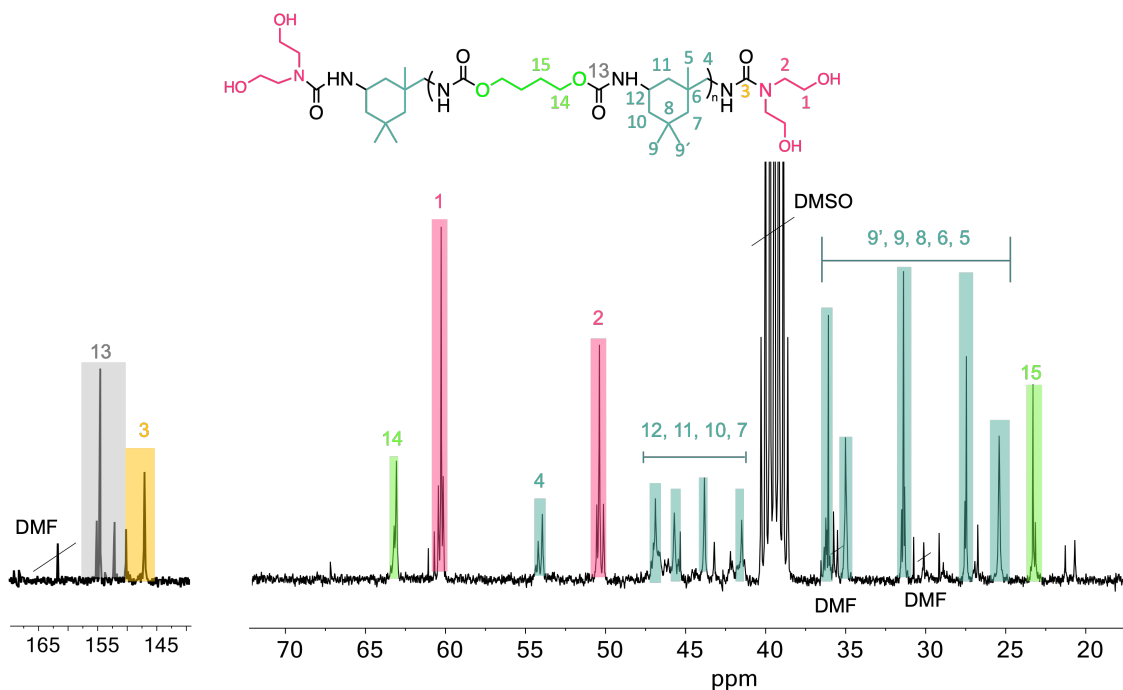
27.irudia. K-BD-diIPDI-diDEAren HMBC espektroa (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, 298K).

## Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN)

### <sup>13</sup>C-EMN

Aurretik aipatutako gauza guztiak kontutan hartuz, 28.irudian ikus daiteke lortutako <sup>13</sup>C-EMN espektroa eta seinale bakoitzari dagozkion asignazioak.

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

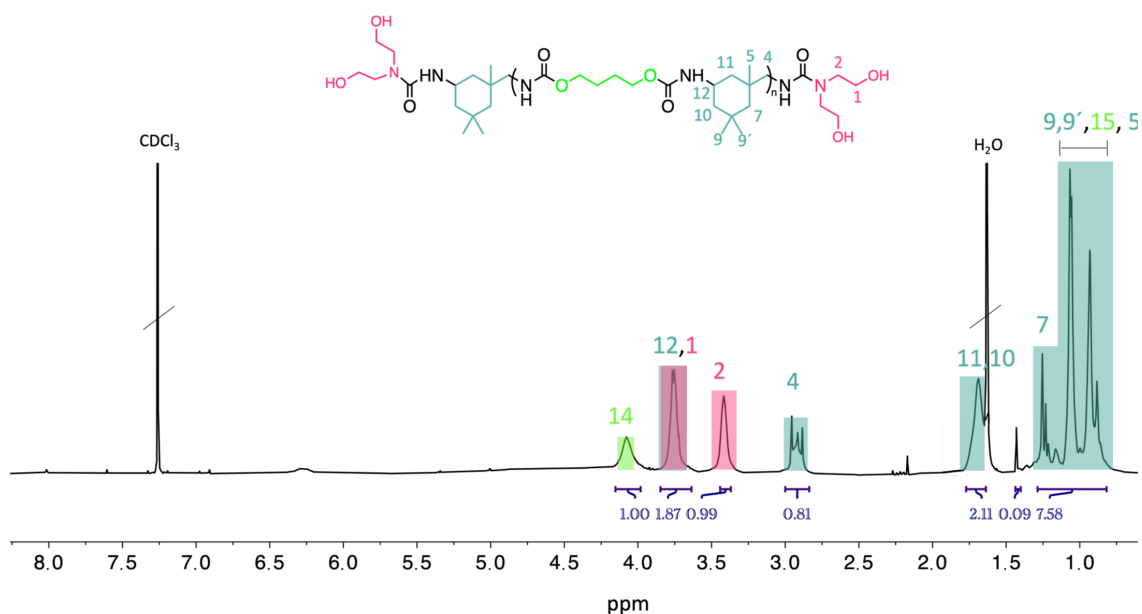


**28.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEAren <sup>13</sup>C-EMN espektroa (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, 298K).

### <sup>1</sup>H-EMN

Aurreko guztia kontutan hartuz, 29.irudian ikus daiteke K-BD-diIPDI-diDEAren kasuan lortutako <sup>1</sup>H-EMN espektroa.

Espektro horretan agertzen diren seinaleak hurrengokoak dira: uretano eta urea taldeen NH protoiak 6,5-8,0 ppm tartean azaltzen dira. BDtik eratorritako (kolore berdea) oxigeno ondoko metileno protoiak (14.H) 4,1 ppm-tan azaltzen dira. 3,7 ppm-tan hidroxilo ondoko metilenoaren protoiak (1.H) eta uretanoari lotutako metilenoaren protoia (12.H). 3,4 ppm-tan DEAtik eratorritako (kolore arrosa) nitrogeno ondoko metilenoaren protoiak (2.H) azaltzen dira. 2,9 ppm-tan IPDIari dagokion (kolore urdina) eta urearen ondoan dagoen metilenoaren protoien (4.H) seinalea agertzen da. 1,68 ppm-tan uretano ondoko eta IPDIari dagokion bi metilenoen protoien (10.H eta 11.H) seinalea ikusten da. IPDIko beste metilenoen protoien (7.H) seinalea 1,22 ppm-tan ikusten da, eta metiloari dagozkien protoien (9.H, 9'.H eta 5.H) eta BDko erdiko metilenoaren protoiak (15.H) 0,8-1,1 ppm tartean azaltzen dira.



**29.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEAren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298K).

K-BD-diIPDI-diDEAren zenbaki-batezbesteko pisu molekularra  $^1\text{H}$ -EMN bidez kalkulatu da, 3.1.1.2 atalean azaldu den bezala. Hortaz, kasu honetan, 14.H-en azalera 1,00 da eta azalera hori lau protoiei dagozkie. Beraz, BDko protoien kontribuzioa 0,25 da. Aldiz, 2.H-en azalera 0,99 da eta zortzi protoiei dagozkie. Hortaz, DEAko protoien kontribuzioa 0,12 da. Ondorioz, 0,25/0,12 eginez, 2,08 balioa duen polimerizazio-maila lortzen da. Beraz, poliuretano horren pisu molekularra  $\overline{M}_n=1082$  g/mol da.

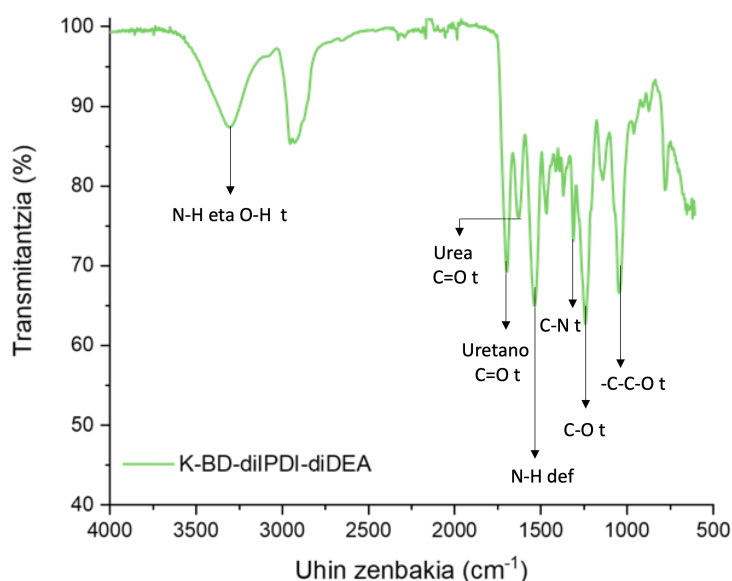
Beraz, pisu molekular esperimentalak, teorikoaren nahiko antzekoa da. Lortutako pisu molekularra nahiko baxua denez, esan daiteke espero genituen oligomeroak lortu direla. Jakin beharra dago, posible dela erreakzioaren konbertsioa  $^1\text{H}$ -EMN bidez kalkulatzeko, polimeroaren pisu molekularra baxua delako. Polimeroaren pisu molekularra oso altua izango balitz, ezin izango litzateke teknika horren bidez kalkulatu, muturretako taldeen kontribuzioa oso txikia izango litzatekeelako.

#### Fourier-erlaldaketa Infragorri Espektroskopia (FTIR)

FTIR espektroskopia bidez, argi ikus daiteke 30.irudian K-BD-diIPDI-diDEA polimeroan uretano, urea eta alkohol talde-funtzionalen presentzia dagoela.

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

Beraz, uretanoari eta ureari dagozkien bandak hurrengokoak dira: N-H tentsioa  $3300\text{ cm}^{-1}$ -tan, N-H deformazioa  $1530\text{ cm}^{-1}$ -tan (Amida II), uretano C=O tentsioa (Amida I)  $1691\text{ cm}^{-1}$ -tan, urea C=O tentsioa  $1624\text{ cm}^{-1}$ -tan, C-N tentsioa  $1305\text{ cm}^{-1}$ -tan (Amida III) eta C-O tentsioa  $1236\text{ cm}^{-1}$ -tan. Aldiz, alkoholari dagozkion bandak hurrengokoak dira: O-H tentsioa  $3300\text{ cm}^{-1}$ -tan eta -C-C-O tentsioa ( $1^\circ\text{OH}$ )  $1039\text{ cm}^{-1}$ -tan. Horrez gain, metilo, metileno eta metinoaren bandak ere ikusten dira:  $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$  tartean metilo, metileno eta metinoen tentsio antisimetrikoak eta simetrikoak ikusten dira:  $1462\text{ cm}^{-1}$ -tan metileno eta metiloen deformazio asimetriko (guraizea) eta simetrikoa ikusten dira, non gainezarrita dauden.  $1375\text{ cm}^{-1}$ -tan metiloaren deformazio simetrikoa ikusten da (aterkia) eta  $720\text{ cm}^{-1}$ -tan metilenoen deformazio simetrikoa (kulunka) ikusten da. Beraz, lortutako banda horiek eta isoianato bandaren presentziaren faltak esperotako K-BD-diIPDI-diDEA polimeroa lortu dela erakusten dute.

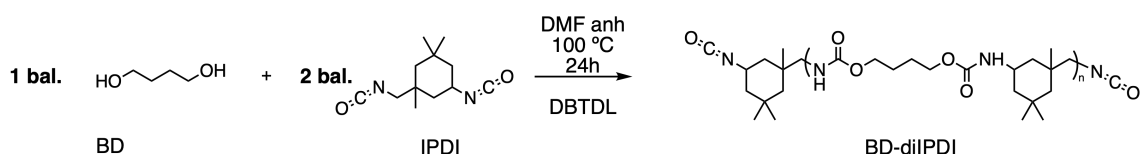


**30.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEAren FTIR espektroa.

### 3.1.3.- BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa

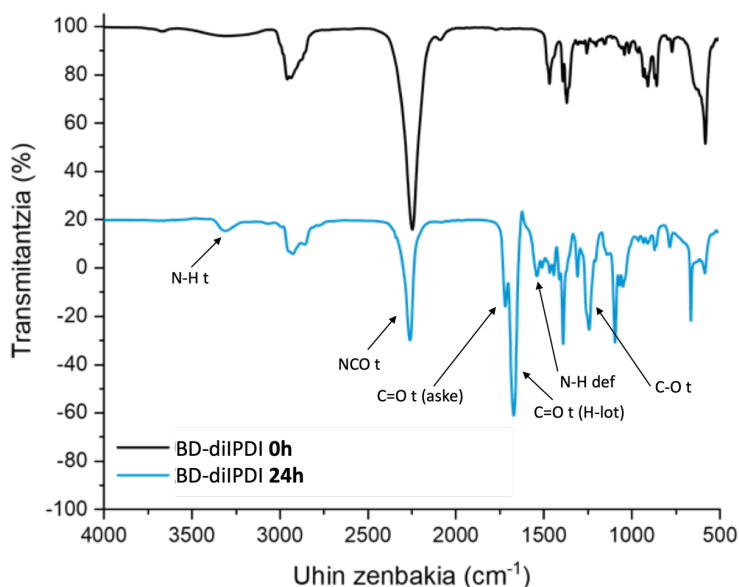
#### 3.1.3.1.- Sintesia eta karakterizazio kimikoa

Era konbentzionalen lortutako BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa ekoizteko, poliuretano kontrolatua sortzeko erabili den erreakzio-bide eta erreakzio-baldintza berak erabili dira, baina esan den bezala, oraingoan ez da DIPARIK gehitu (31.irudia). Horrela, bi poliuretanoak aldagarriak izango dira.



**31.irudia.** BD-diIPDI prepolimeroaren sintesia.

BD-diIPDI-diDEA poliuretanoa ekoiztu baino lehen, BD-diIPDI prepolimeroaren konbertsioa FTIR (32.irudia) bidez monitorizatu da, ikusteko IPDIko isozianatoen % 50a kontsumitu dela eta isozianatotan bukatutako prepolimeroa lortu dela. Beraz, monomeroak gehitu bezain pronto espektro bat egin da (0h), eta erreakzioa bukatu dela ikusteko beste bat (24h) egin da. Hortaz, konbertsioa kalkulatzeko, denbora desberdinetako isozianatoen banda alderatu da denboran zehar aldatu ez den banda batekin, zehazki, metileno bandarekin ( $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ).



**32.irudia.** BD-diIPDI prepolimeroaren konbertsioa ziurtatzeko FTIR espektroa.

BD-diIPDI prepolimeroaren konbertsioa kalkulatzeko beste modu bat  $^1\text{H-EMN}$  bidez egitea da (A1 irudia). Horretarako, BDko hidroxilo ondoko metileno protoien desagerpena (3,6-4,1 ppm) eta uretano ondoan dauden metileno-taldean agerpenaren (3,5-4,0 ppm) jarraipena egin da. Matematikoki 6.ekuazioa.

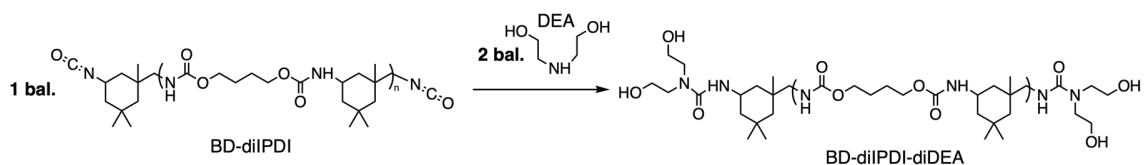
$$p(\text{OH}) = \frac{A_{\text{CH}_2-t=0} - A_{\text{CH}_2-t=x}}{A_{\text{CH}_2-t=0}} = 1 - \frac{A_{\text{CH}_2-t=x}}{A_{\text{CH}_2-t=0}} \quad \text{6.ekuazioa}$$

Non,  $A_{\text{CH}_2-t=0}$  BDko hidroxilo ondoko metileno protoien azalerari dagokion eta  $A_{\text{CH}_2-t=x}$  uretano ondoko metileno protoien azalerari dagokion.

Beraz,  $^1\text{H-EMN}$  bidez lortutako alkoholaren konbertsioa  $p(\text{OH})= 0,99$  izan da. Aldiz, FTIR bidez lortutako isoizianatoen konbertsioa %45,3 izan da. Beraz, 1,4-butanodiol guztiak erreakzionatu duela edo isoizianato erdiek erreakzionatu dutela esan daiteke. Hortaz, erreakzioa bere osotasunean eman da.

Behin jakinda BD-diIPDI prepolimeroa lortu dela, DEA kantitate ekimolarretan gehitzen da, alkoholetan bukatutako tetrafuntzionala den BD-diIPDI-diDEA

polimeroa lortuz (33.irudia). Polimero horren karakterizazio kimikoa, jarraian azaltzen diren  $^1\text{H-EMN}$  eta FTIR espektroen bidez egin da.



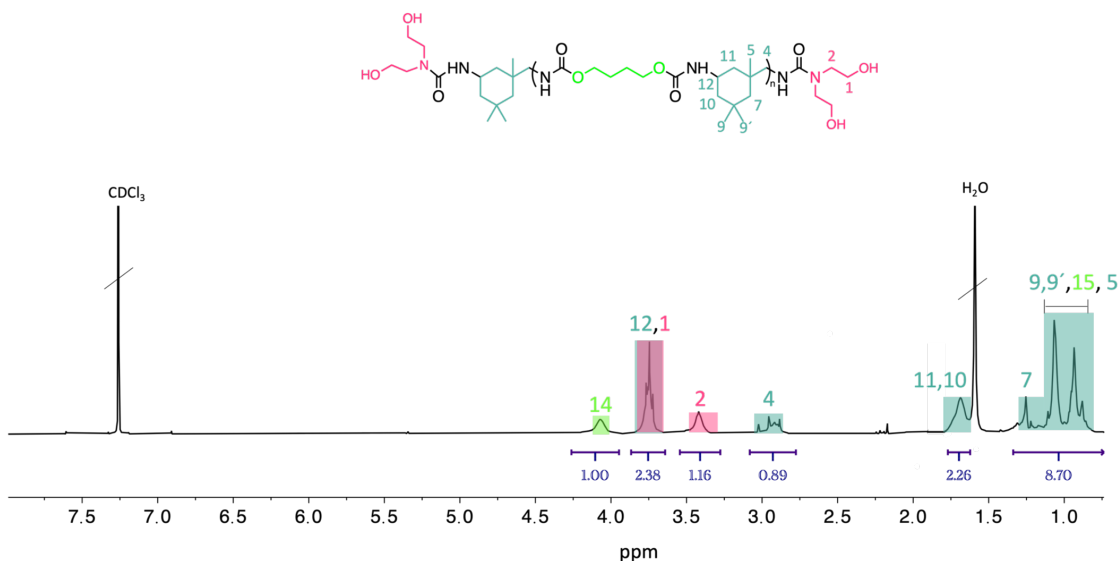
**33.irudia.** BD-diIPDI-diDEA poliuretanoaren sintesia.

### $^1\text{H-EMN}$

BD-diIPDI-diDEAren  $^1\text{H-EMN}$  espektroa 34.irudian ikus daiteke, eta poliuretano horri dagozkion seinaleak hurrengokoak dira: uretano eta urea taldeen NH protoiak 6,5-8,0 ppm tartean azaltzen dira. BDtik eratorritako oxigeno ondoko metileno protoiak (14.H) 4,06 ppm-tan azaltzen dira. 3,7 ppm-tan hidroxilo ondoko metilenoaren protoiak (1.H) eta uretanoari lotutako metilenoaren protoia (12.H) azaltzen dira. 3,4 ppm-tan DEAtik eratorritako nitrogeno ondoko metilenoaren protoiak (2.H) azaltzen dira. 2,9 ppm-tan IPDIari dagokion eta urearen ondoan dagoen metilenoaren protoien (4.H) seinalea agertzen da. 1,68 ppm-tan uretano ondoko eta IPDIari dagokion bi metilenoen protoien (10.H eta 11.H) seinalea ikusten da. IPDIko beste metilenoen protoien (7.H) seinalea 1,27 ppm-tan, eta metiloiari dagozkien protoien (9.H, 9'.H, eta 5.H) eta BDko erdiko metilenoaren protoiak (15.H) 1,29-0,7 ppm tartean azaltzen dira. Horrez gain, lortutako poliuretano horren pisu molekular esperimentalak  $\overline{M}_n=971 \text{ g/mol}$  da, non teorikotik gertu geratzen den. Kasu honetan ere, lortutako poliuretanoa oligomero bat da.



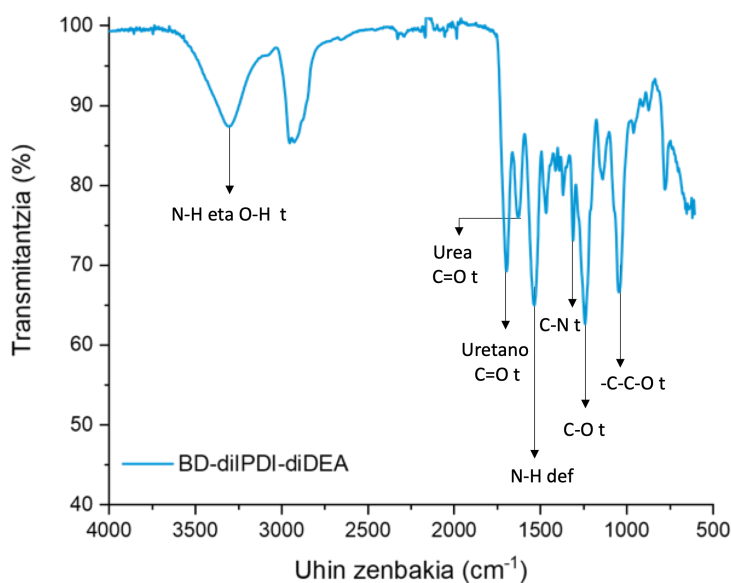
## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.



**34.irudia.** BD-diIPDI-diDEAren <sup>1</sup>H-EMN espektroa (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K).

### FTIR

FTIR espektroskopia bitartez lortutako 35.irudiari erreparatuz, kasu honetan ere, argi ikus daiteke BD-diIPDI-diDEA polimeroan uretano, urea eta alkohol talde-funtzionalen presentzia dagoela, eta isozianatoari dagokion banda desagertu egin dela. Beraz, uretanoari eta ureari dagozkien bandak hurrengokoak dira: N-H tentsioa 3300 cm<sup>-1</sup>-tan (ez da ikusten alkoholaren O-H tentsioaren bandarekin gainezarrita dagoelako), N-H deformazioa 1532 cm<sup>-1</sup>-tan (Amida II), uretano C=O tentsioa (Amida I) 1693 cm<sup>-1</sup>-tan, urea C=O tentsioa 1629 cm<sup>-1</sup>-tan, C-N tentsioa 1304 cm<sup>-1</sup>-tan (Amida III) eta C-O tentsioa 1236 cm<sup>-1</sup>-tan. Aldiz, alkoholari dagozkion bandak hurrengokoak dira: O-H tentsioa 3300 cm<sup>-1</sup>-tan (zabala da egiten dituen hidrogeno-loturengatik) eta -C-C-O tentsioa (1°OH) 1044 cm<sup>-1</sup>-tan. Horrez gain, metilo, metileno eta metinoaren bandak ere ikusten dira: 2850-2970 cm<sup>-1</sup> tartean metilo, metileno eta metinoen tentsio antisimetrikoak eta simetrikoak ikusten dira: 1462 cm<sup>-1</sup>-tan metileno eta metiloen deformazio asimetriko (guraizea) eta simetrikoa ikusten dira, non gainezarrita dauden. 1375 cm<sup>-1</sup>-tan metiloaren deformazio simetrikoa ikusten da (aterkia) eta 720 cm<sup>-1</sup>-tan metilenoen deformazio simetrikoa (kulunka) ikusten da.



35.irudia. BD-diIPDI-diDEAren FTIR espektra.

### 3.1.4.- K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAren gel-iragazkortasunezko kromatografia eta propietate termikoak

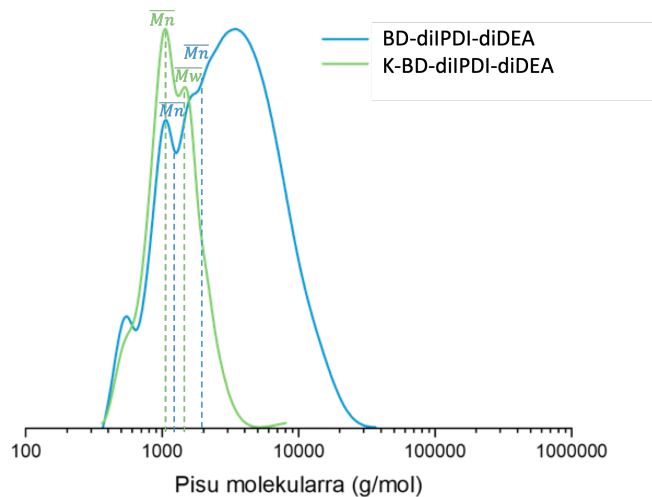
#### Gel-iragazkortasunezko kromatografia (GPC)

Gel-iragazkortasunezko kromatografia bitartez, 36.irudian ikus daitezkeen mota ezberdinetako batezbesteko pisu molekularrak lortu dira. Alde batetik, K-BD-diIPDI-diDEAri dagokion eta  $\overline{Mn}=1092$  g/mol balioa duen zenbaki-batezbesteko pisu molekularra lortu da, eta bestetik,  $\overline{Mw}=1301$  g/mol balioa duen pisu-batezbesteko pisu molekularra. Bestalde, BD-diIPDI-diDEAri dagokion  $\overline{Mn}=1995$  g/mol eta  $\overline{Mw}=4072$  lortu dira.

Ondorioz, 1.ekuazioaren bidez lortutako polidispersitate-indizea, modu kontrolatuan prestatutako K-BD-diIPDI-diDEAren kasuan  $\mathcal{D}=1,19$  da eta modu konbentzionaleko BD-diIPDI-diDEAren kasuan,  $\mathcal{D}=2,04$ . Hortaz, esan daiteke esperotako emaitzak lortu direla. Hori dela eta, K-BD-diIPDI-diDEAren kasuan lortutako pisu molekularren banaketaren zabalera nahiko estua da, eta, beraz, esan daiteke polimero kateek tamaina antzekoa dutela. Gainera, kasu honetan ere ziurtatu daiteke pisu molekular baxuko oligomeroak lortu direla. Bestalde, BD-diIPDI-diDEAren kasuan polidispersitate-indizea handiagoa

denez, pisu molekularren banaketaren zabalera handiagoa da. Horren bestez, polimero kateek tamaina nahiko desberdina dutela esan daiteke, polimerizazio mota honetan ikusi ohi den bezala.

Izan ere, aurretik aipatu den bezala, BD-diIPDI-diDIPA prepolimeroaren urea-lotura dinamikoa poliki disoziatzen da tenperatura igotzen denean eta DEA konposatuaren amina taldearekin soilik erreazionatzen du DEA konposatuaren alkohol taldea baino erreaktiboagoa delako. Ondorioz, horrek eragiten du alkoholetan bukatzen diren polimeroak era uniformeagoan ekoiztea, hau da, funtzionalitatea eta masa molarra antzekoa mantentzea. Bestalde, modu konbentzionaletan prestatutako BD-diIPDI prepolimeroak urea dinamikoari esker eratorritako dinamismoak ez duenez, DEArekin aminarekin erreazionatzen du modu ez kontrolatuan, eta, hortaz, sortutako polimeroen egitura eta tamaina ez da uniformeak, hots, tamaina ezberdinetako polimero trifuntzionalak, tetrafuntzionalak eta abar lor daitezke. Horren bestez, beranduago azalduko den bezala, segmentu gogor horien polidispersitate-indizeak eragina izango du elastomeroaren morfologian eta propietateetan.



**36.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAren GPC kromatogramak.

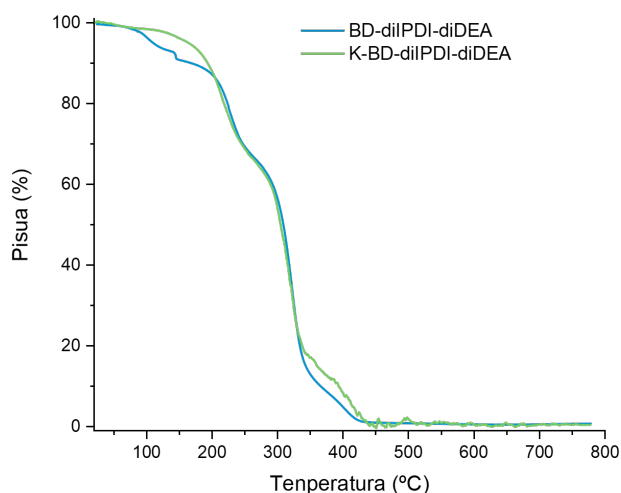
#### ***3.1.4.1.- Propietate termikoak***

##### Analisi termograbitmetrikoa (TGA)

Analisi termograbitrikoaren bidez bi poliuretanoen propietate termikoak ezagutu dira. Beraz, tenperatura igotzen doan heinean, bi poliuretanoen pisu-masa galera ikusten da. Hori, konposatu hegazkorak deskonposatzean gertatzen da.

Halaber, erreferentzia ahalmena definitzen duen parametro bat lortzen da:  $T_{5\%}$ . Parametro horrek, polimeroaren pisuaren % 5ren galera ematen den tenperatura zein den adierazten du. Beraz, zenbat eta tenperatura hori handiagoa izan, polimeroa termikoki egonkorragoa dela adierazten du. Beraz, 37.irudian azaltzen den grafikari erreparatuz, esan daiteke K-BD-diIPDI-diDEAren pisuaren % 5ren galera ematen den tenperatura  $T_{5\%} = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$  dela. Horrez gain, ikus daiteke 3 etapatan deskonposatu dela polimeroa, 3 jaitsiera ikusten direlako. Bestalde, BD-diIPDI-diDEAren pisuaren % 5ren galera ematen den tenperatura  $T_{5\%} = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$  da. Ondorioz, esan daiteke K-BD-diIPDI-diDEA termikoki zertxobait egonkorragoa dela BD-diIPDI-diDEA baino, eta bi poliuretanoak era berean deskonposatzen direla, pisu-masa galera oso antzekoa erakusten dutelako.

Hala ere, BD-diIPDI-diDEAren kasuan antzematen da 0-200  $^{\circ}\text{C}$  tartean konposatu hegazkor baten pisu-galera ematen dela, K-BD-diIPDI-diDEAan gertatzen ez den bezala. Portaera hori, izan daiteke, era konbentzionalean lortutako poliuretanoa ez dagoelako guztiz lehortuta, hots, disolbatzaile apur bat duelako. Ondorioz, poliuretano hori ondo lehortu eta TGA berriz errepikatu beharko litzateke.



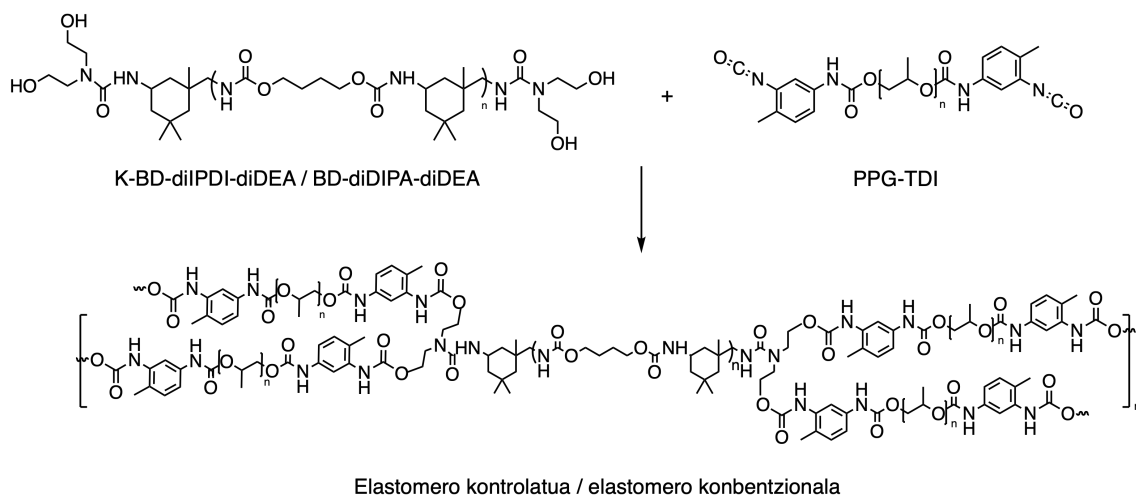
**37.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAren TGA grafikoa.

### 3.2.-K-BD-diIPDI-diDEA eta BD-diIPDI-diDEAtik eratorritako elastomero kontrolatua eta konbentzionala

#### 3.2.1.- Sintesia eta karakterizazio kimikoa

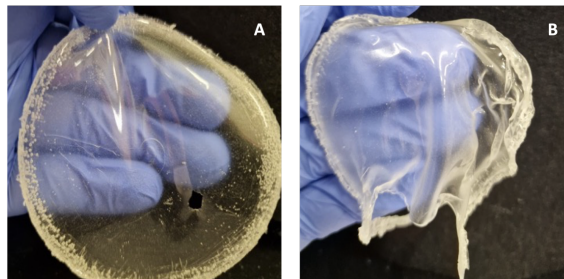
Elastomeroak lortzeko, segmentu gogorra osatzen duen (K-BD-diIPDI-diDEA edo BD-diIPDI-diDEA) poliuretano tetrafuntzionala eta segmentu malgua osatzen duen tolueno 2,4-diisozianatoan bukatutako poli(propilen glikol) (PPG-TDI) prepolimero komertziala kantitate ekimolarretan (OH:NCO, 1:1) nahastu dira, sare bat ekoizteko asmoz (38.irudia). Halaber, erreakzio horiek 17 orduz giro tenperaturan eta ingurune geldoan egin dira, bestela, PPG-TDIko isozianatoak urarekin erreakzionatu dezake, urea eta karbono dioxidoa sortuz. Jakin beharra dago PPG-TDIaren pisu molekularra  $M_n=2300$  g/mol dela eta polidispersitate-indizea  $D=1,1$ .

Nahasketa hori egiteko, ez da katalizatzailerik erabili. Izan ere, PPG-TDIak eraztun aromatikoa du eta horrek aurkezten duen konjugazio sistemaren ondorioz, isozianato taldeko karbono atomoa elektrozaleagoa izatea eragiten du. Hortaz, segmentu gogorra eta segmentu malgua osatzen duten polimeroek nahiko azkar erreakzionatzen dute.



38.irudia. Elastomero kontrolatuaren eta konbentzionalaren sintesia.

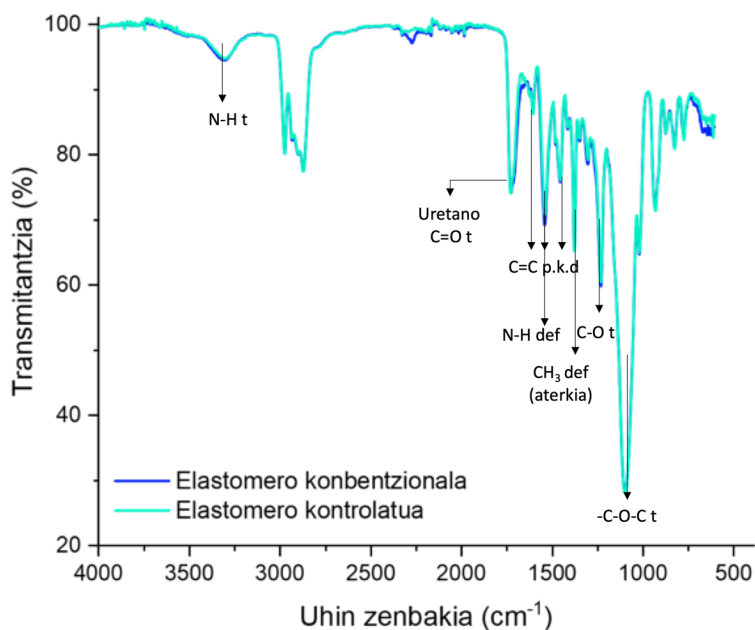
Era kontrolatuan lortutako elastomeroa eta era konbentzionalan lortutakoa 39.irudian agertzen dira. Ikus daitekenez, bi elastomeroak gardenak dira. Hortaz, lortutako materiala amorfo da.



**39.irudia.** A) K-BD-diIPDI-diDEAtik eratorritako elastomero kontrolatua. B) BD-diIPDI-diDEAtik eratorritako elastomero konbentzionala.

### FTIR

Elastomero kontrolatuaren eta elastomero konbentzionalaren karakterizazio kimikoa FTIR espektroskopia (40.irudia) bitartez egin da. Lehenik eta behin, espektroan ez da isozianato taldeen presentziarik antzematen  $2250\text{ cm}^{-1}$  inguruan. Hortaz, monomero konbertsio altua dagoela esan daiteke. Bestalde, lortutako talde-funtzionalen bibrazioen bandetan oinarrituz, esan daiteke lortutako sarean aromatikoaren, uretanoaren eta PPGaren presentzia antzematen dela. Hurrengokoak dira espektroan ikusten diren seinaleak: aromatikoari dagozkien C-H tentsioa  $3000\text{ cm}^{-1}$ -tik gora, C=C tentsioa  $1600$ ,  $1500$  eta  $1450\text{ cm}^{-1}$ -tan eta planoz kanpoko deformazioa  $925\text{ cm}^{-1}$ -tan (hiru ordezkatzaila). PPGari dagozkionez,  $1375\text{ cm}^{-1}$ -tan metilo taldearen deformazio simetrikoa (aterkia) ikusten da eta  $1090\text{ cm}^{-1}$ -tan -C-O-C- tentsioa. Halaber, uretanoari dagozkionez,  $3300\text{ cm}^{-1}$ -tan N-H tentsioa ikusten da,  $1530\text{ cm}^{-1}$ -tan N-H deformazioa,  $1720\text{ cm}^{-1}$ -tan C=O tentsioa,  $1343\text{ cm}^{-1}$ -tan C-N tentsioa eta  $1226\text{ cm}^{-1}$ -tan C-O tentsioa. Hortaz, lortutako bi elastomeroek egitura kimiko bera dute.



**40.irudia.** Elastomero kontrolatuaren eta elastomero konbentzionalaren FTIR espektroa.

### 3.2.2.- Propietate termikoak

#### Analisi termograbitmetrikoa (TGA)

Analisi termograbitmetrikoan oinarrituz, bi elastomeroek pisu-masa galera antzekoa dutela ikus daiteke (A2.irudia). Gainera, bi elastomeroen kasuan pisuaren % 5ren galera 250 °C-tan ematen da. Ondorioz, bi elastomeroek egonkortasun termiko oso antzekoa dute.

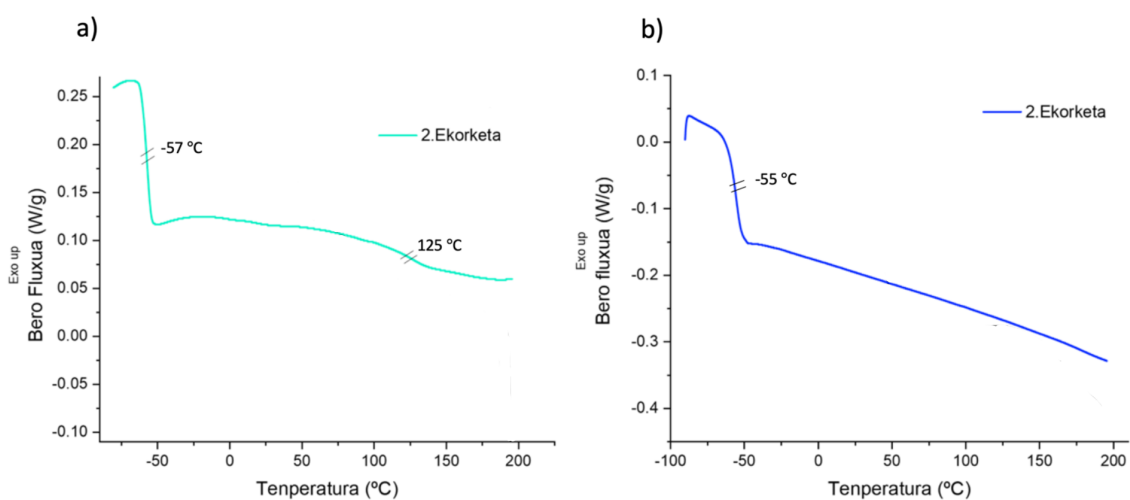
#### Ekorketako Kalorimetria Diferentziala (DSC)

Bi elastomeroen kasuan DSC bidez lortutako tenperatura ekorketa kurbei erreparatuz (41.irudia), esan daiteke elastomero kontrolatuaren kasuan 2 eten ikusten direla, eta ondorioz, 2 beira-trantsiziozko tenperatura ( $T_g$ ).

Beraz,  $T_g$ -a kateen mugimendu koordinatua hasten den tenperatura da. Kate-mugimendu horiek hasteko energia gehiago eman behar izateak,  $T_g$ -ren igoera suposatzen du. Ondorioz, -57 °C-tan azaltzen den  $T_g$  segmentu amorfo malguari dagokio. Izan ere, kateen mugimendu gehiago ematen da, bolumen askea

handiagoa delako, eta, horrek,  $T_g$  jaitea eragiten du. Aldiz, 125 °C-tan azaltzen den  $T_g$  segmentu gogorrari dagokio, hidrogeno-lotura asko eratzten duelako eta horrek zurruntasuna ematen dio segmentuari (energia gehiago eman behar kateak mugiarazteko). Ondorioz, bolumen askea txikiagoa da eta  $T_g$  igotzea eragiten du.

Horretaz aparte, esan daiteke segmentu gogorra eta malgua nahastezinak direla, bi  $T_g$  agertzen direlako. Izan ere, nahaskorrak izango balira,  $T_g$  bakarra agertuko litzateke; eta hori gertatzen da elastomero konbentzionalaren kasuan. Elastomero konbentzionalaren kasuan,  $T_g$  bakarra ikusten da -55 °C-tan. Ondorioz, pentsa genezake elastomeroa osatzen duten segmentu gogorra eta malgua nahaskorrak direla. Hala ere, aipatutako azken hori beranduago azalduko den Transmisiozko Mikroskopia Elektronikoaren (TEM) bidez ikusiko da.



**41.irudia.** Elastomero kontrolatuaren (a) eta elastomero konbentzionalaren (b) DSCko tenperatura ekorketak.

### Termomekaniko Dinamikoaren Analisia (DMTA)

Termomekaniko Dinamikoaren Analisi horren bitartez lortutako elastomeroei dagozkien bi kurba mota ikusten dira 42.irudian: modulu dinamikoari dagokiona ( $E'$ ) eta galera mekanikoari dagokiona ( $\tan\delta = E''/E'$ ). Hortaz, kurba horiei esker elastomeroen  $T_g$  identifika daiteke.



**Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

---

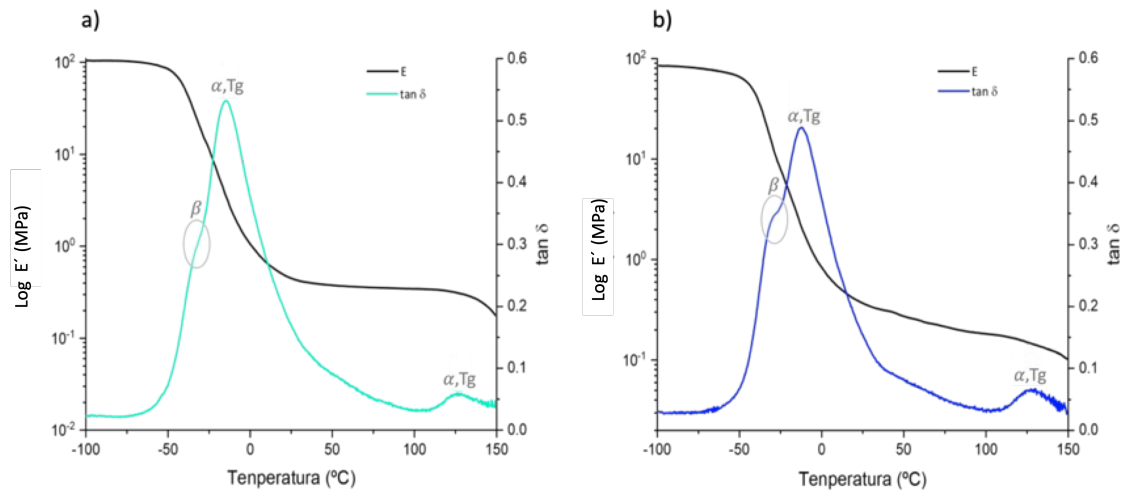
Elastomero kontrolatuari dagokion pilotze moduluaren ( $E'$ ) kurbari erreparatuz, ikus daiteke tenperatura baxuetan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tan)  $E'$ -ren balioa  $1 \times 10^2$  MPa dela. Horrek esan nahi du elastomeroa beira egoeran dagoela, hots, zurruna dela. Aldiz, tenperatura igotzen doan heinean, sareko kateen mugimendua handitzen doa eta, hortaz,  $E'$  jaisten doa, 1,09 MPa-ra iritsi arte.

Aitzitik, elastomero konbentzionalari dagokion  $E'$  pilotze moduluaren kurbari erreparatuz, esan daiteke tenperatura baxuetan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tan)  $E'$  zertxobait baxuagoa (91 MPa) dela beste elastomeroarena baino. Horrek esan nahi du, elastomero kontrolatua elastomero konbentzionala baino zurrunagoa dela. Desberdintasun hori, ondorengo atalean azalduko den tentsio-deformazio kurban ere ikusiko da. Elastomero konbentzionalari dagokion  $E'$  kurba horretan ere, argi ikusten da tenperatura igotzen doan heinean  $E'$  jaisten doala  $10^{-1}$  MPa-tara iritsi arte.

Halaber, mota horretako kurbetan trantsizio nagusia (alfa trantsizioa edo  $T_g$ ) erorketa ematen den lekuan ematen da, baina  $\tan\delta$  kurban errazago ikusten da. Izan ere,  $\tan\delta$ -ak materialaren izaera elastiko eta likatsuaren arteko erlazioa erakusten du, non horren maximoa materialaren elastikotasunaren jaitsierarekin erlazionatu daitekeen, eta, hortaz, teknika horren bidez kalkulaturako  $T_g$ -arekin dago erlazionatuta.

Elastomero kontrolatuari dagokion  $\tan\delta$  galera tangentearen kurbari erreparatuz, bi maximo ikusten dira. Maximo horiek, trantsizio nagusiari dagozkie eta, ondorioz, esan daiteke elastomeroak bi  $T_g$  aurkezten dituela:  $-13\text{ }^\circ\text{C}$  eta  $128\text{ }^\circ\text{C}$ -tan. Elastomero konbentzionalaren kasuan ere, bi  $T_g$  agertzen dira:  $-12\text{ }^\circ\text{C}$  eta  $125\text{ }^\circ\text{C}$ -tan, nahiz eta DSCan bakarra ikusi. Aurreko atalean azaldutako arrazoi berarengatik,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  azpitik azaltzen den  $T_g$  segmentu malguari dagokio eta  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -tik gora azaltzen den  $T_g$  segmentu gogorrari. Teknika horren bitartez lortutako  $T_g$  eta DSC bidez lortutakoak desberdinak dira, DSCaren bitartez aldaketa entalpikoa neurtzen delako eta horrek eragiten du DSC bidez lortutako  $T_g$ -ak  $5\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$  jaitea.<sup>33</sup>

Aipatzekoa da, bi elastomeroen kasuan, alfa trantsizioak 2.mailako beta trantsizioari dagokion sorbalda erakusten duela (ikusi 42.irudia). Hori, segmentua osatzen duten talde funtzional txikien mugimenduari dagokio.



**42.irudia.** Elastomero kontrolatuaren (a) eta elastomero konbentzionalaren (b) DMTA temperatura ekorketak.

### 3.2.3.- Propietate mekanikoak

#### Tentsio-deformazio kurbak ( $\sigma - \epsilon$ )

Elastomero kontrolatuaren eta konbentzionalaren propietate mekanikoak jakiteko, trakzio-saiakuntzak burutu dira, eta 43.irudian azaltzen diren tentsio-deformazio ( $\sigma - \epsilon$ ) kurbak lortu dira. Kurba horretatik, hurrengoko parametro mekanikoak lortzen dira (ikusi 1.taula): young modulua edo modulu elastikoa (E), isurpenarekiko erresistentzia ( $\sigma_y$ ), trakzioarekiko erresistentzia (TE), harikortasuna (haustura-deformazio gisa adierazita;  $\epsilon_y$ ) eta zailtasuna.

Young modulua bitartez, elastomeroaren zurruntasuna neurtzen da, hots, zeinen erraza edo zaila den materiala elastikoki deformatzea. Hortaz, elastomero kontrolatuaren modulua altuagoa (0,012 MPa) denez elastomero konbentzionalarena baino (0,008 MPa), elastomero kontrolatua elastikoki deformatzea zailagoa izango da, eta, beraz, zurrunagoa da.

**Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

---

Isurpenarekiko erresistentziari dagokionez, deformazio plastikoa ematen hasten deneko tentsioari dagokio eta altuagoa du elastomero kontrolatuak (0,32 MPa) elastomero konbentzionalak baino (0,17 MPa).

Trakzioarekiko erresistentzia, materialak apurtu gabe jasan dezakeen tentsio maximoa da. Alegia, kurba esperimentalaren puntu maximoari dagokio. Beraz, esan daiteke bi elastomeroetatik erresistenteena kontrolatua (0,61 MPa kontrolatuaren kasuan eta 0,50 konbentzionalaren kasuan) dela.

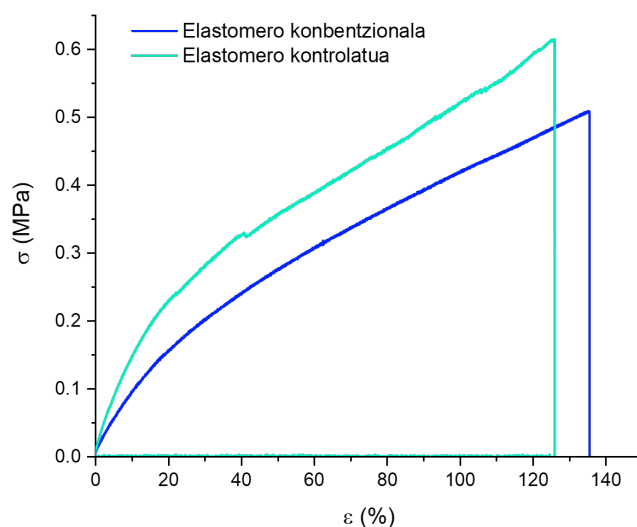
Harikortasuna, non haustura-deformazio gisa adierazi den, materiala hautsi baino lehen jasan dezakeen deformazio maximoa da. Elastomero kontrolatuaren kasuan lortutako balioa  $\varepsilon_y$  (%) = 126 da eta konbentzionalaren kasuan  $\varepsilon_y$  (%) = 135. Ondorioz, esan daiteke elastomero konbentzionala harikorragoa dela kontrolatua baino.

**1.taula.** Elastomero kontrolatuaren eta elastomero konbentzionalaren parametro mekanikoak.

Parametro mekanikoak	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	TE (MPa)	$\varepsilon_y$ (%)
Elastomero kontrolatua	0,012	0,32	0,61	126
Elastomerko konbentzionala	0,008	0,17	0,50	135

Zailtasunari dagokionez, materiala plastikoki eta elastikoki deformatzeko behar den energia da, bolumen unitateko. Beraz, kurba osoaren azalerari dagokio eta esan daiteke bi elastomeroetatik zailena kontrolatua dela.

Aipatzekoa da, kurba horiek lortu ahal izateko arazo esperimentalak izan ditugula, txakur-hezurraren erdialdean burbuilak lortzen genituelako une oro. Hortaz, horrek errore esperimentalak sortarazten ditu. Hala ere, emaitza horien erreproduzibilitatea handitzeko saiakera gehiago burutu behar dira.



**43.irudia.** Elastomero kontrolatuaren eta elastomero konbentzionalaren  $\sigma - \varepsilon$  kurbak.

### 3.2.4.- Morfologia

#### Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoa (TEM)

Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoaren (TEM) bitartez, maila nanometrikoan elastomero kontrolatuaren eta konbentzionalaren egitura jakitea ahalbidetzen da. Horren arabera, lortutako propietateen zergatia ulertuko da. Beraz, esperotako bi elastomeroen egitura 44.irudian ikus daiteke.

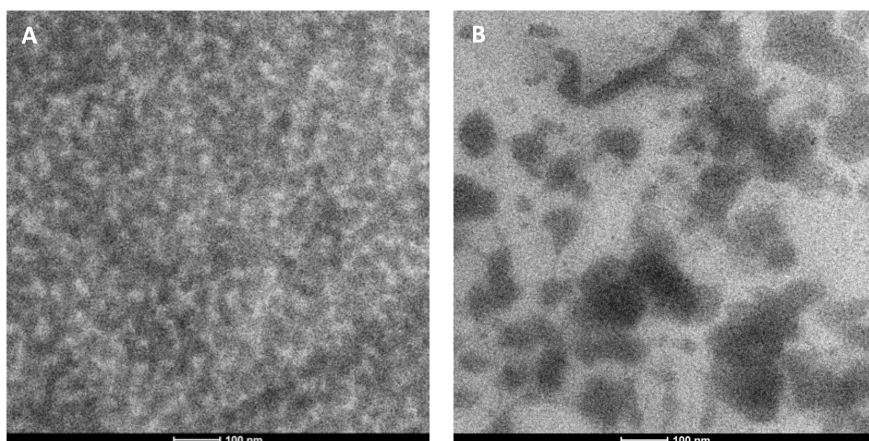
Segmentu gogorra eta segmentu malgua begi-bistaz hobeto bereizteko,  $\text{OsO}_4$  eta  $\text{RuO}_4$  erabili dira koloratzaile selektibo gisa. Horrez gain, segmentu gogorra fase ilun bezala agertzen da, elektro-dentsitatea nabarmen handiagoa delako, segmentu malguarekin alderatuz.<sup>6</sup>

Elastomero kontrolatuaren kasuan, ikus daiteke bai K-BD-diIPDI-diDEAri dagokion segmentu gogorra (beltzez), bai PPG-TDIri dagokion segmentu malgua (zuriz) nahastezinak direla, bi segmentuen arteko bereizketa ona delako. Aipatutako azken hori, aurretik azaldutako DSC eta DMTA tekniketan lortutako bi  $T_g$ -k ere indartzen dute. Bestalde, argi ikusten da segmentu gogorrari dagokion polidispersitate-indizea baxua izateak eragina duela segmentu horren tamainan. Izan ere, segmentu gogorreko poliuretanoek

tamaina bera dute; eta, baita segmentu malguko polimeroek. Horren ondorioz, egitura morfologiko uniforme edota erregularra duen elastomeroa lortu da.

Elastomero konbentzionalaren kasuan, BD-diIPDI-diDEAri dagokion segmentu gogorra (beltzez) eta PPG-TDIri dagokion segmentu malgua (zuriz) ikusten da. Hala ere, bi segmentu horien fase bereizketa ez da hain ona, definitu gabekoa da, era ez-kontrolatua lortu baita segmentu gogorra. Beraz, ikus daiteke bi segmentu horiek zertxobait nahastezinak direla. Horretaz aparte, segmentu gogorrak erakusten duen polidispersitate-indize altua dela eta, segmentu hori osatzen duten poliuretanoen tamaina oso desberdina da. Ondorioz, era konbentzionalan lortutako elastomeroaren egitura nahiko irregularra da, eta horrek propietate mekaniko kaxkarragoak izatea eragiten du. Izan ere, segmentu-tamaina eta -tartea handitzeak segmentu gogorraren eta malguaren arteko interfaze-eremua murriztea eragiten du. Ondorioz, segmentu gogorretik bigunera doan tentsio lokalizatuaren eraginkortasuna murriztu egiten da, eta, horrek, materialaren propietate mekanikoetan dauka efektua, horren deformatzeko indarra gutxituz.<sup>26</sup>

Beraz, argi dago materialen propietate bai mekanikoak, bai termikoak horren morfologiaren menpe daudela. Horrez gain, argi dago ere, elastomeroa ekoizteko erabili diren tekniken arabera, eta hortaz, poliuretanoen polidispersitatearen arabera, segmentuen bereizketarengan eta elastomeroen egiturarengan kontrola izatea lortu dela; non modu kontrolatua ekoiztutako poliuretanoaren segmentuen arteko fase banaketa uniformeagoa erakusten duen.



**44.irudia.** TEM bidez lortutako irudiak 100nm-tako eskalan. Elastomero kontrolatua (A) eta elastomero konbentzionala (B).

### 3.3.- Argi bidez lortutako elastomeroa

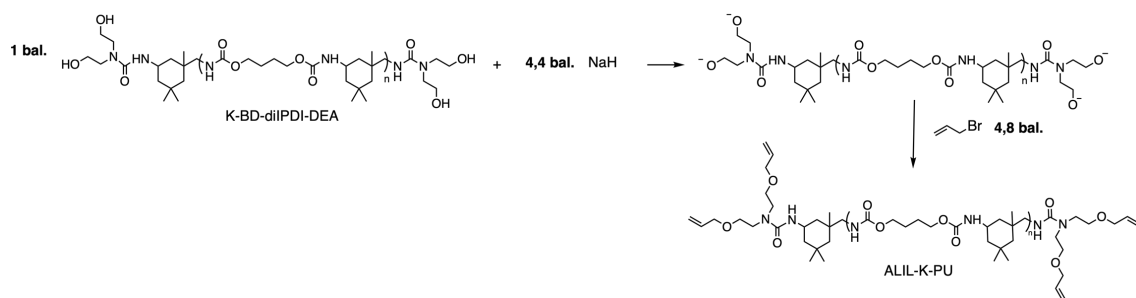
#### 3.3.1.- Prepolimeroak

Poliuretano sareatuak argi bidez ekoizteko prozedura baten bila, bi monomeroen sintesia egin da. Alde batetik, ALIL-K-PUrena ta bestetik PPG-diSHrena (hurrengo atalean azaltzen da nola lortzen diren). Polimero horiek, talde funtzionalen kantitate ekimolarretan nahastu dira eta tiol-eno moduko erreakzio erradikalarioaren bitartez poliuretano saretua lortu da.

##### *3.3.1.1.- ALIL-K-PUren sintesia eta karakterizazio kimikoa*

ALIL-K-PUren sintesia egiteko, 1 baliokide K-BD-diIPDI-diDEA desprotonatu egin da 4,4 baliokide (% 10 gehiago jartzen da, ziurtatzeko osorik desprotonatzen dela) NaH basearekin. Horrela, polimero hori 4,8 baliokide bromo alilikoarekin erreakzionarazi eta alkeno taldeekin bukatzen den polimero tetrafuntzionala lortzen da (45.irudia). Halaber, sistema irekian egin da lan erreakzioan sortzen den hidrogeno gasa erreakzio sistematik ateratzeko. Gainera, H<sub>2</sub> erreakzio ingurunetik kentzen baldin bada, erreakzioa produktuaren alderantz lerratuko da.

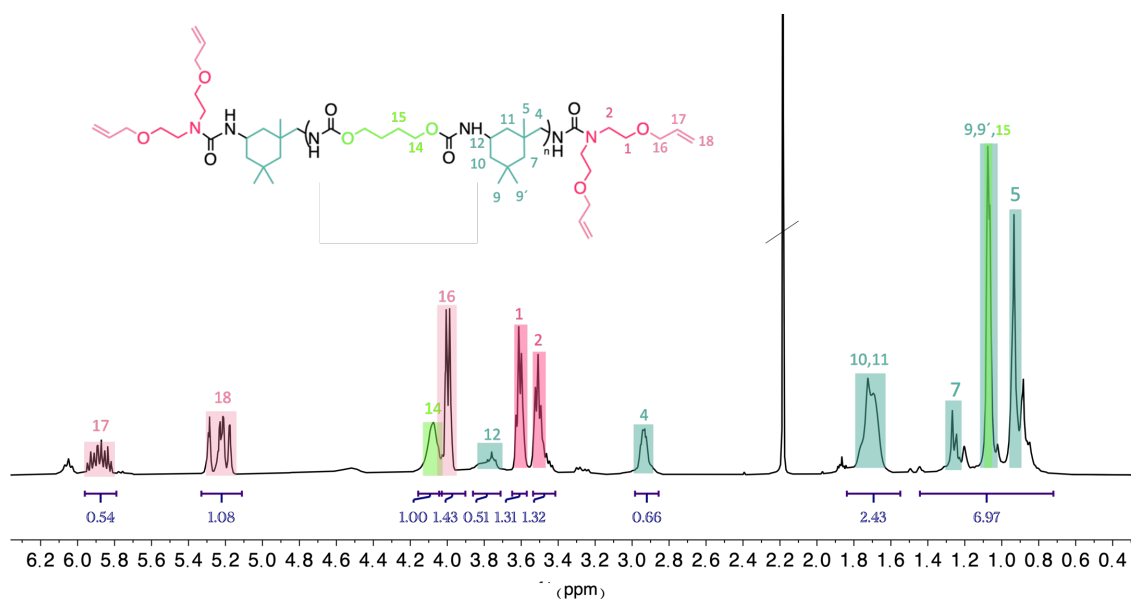
## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.



45.irudia. ALIL-K-PUren sintesia.

### <sup>1</sup>H-EMN

Lortutako ALIL-K-PU polimeroaren <sup>1</sup>H-EMN espektroa 46.irudian azaltzen da. Ikus daitekeenez, K-BD-diIPDI-diDEAren seinale berak agertzeaz gain, alkeno taldeen seinaleak agertzen dira. Hortaz, 5,9 ppm-tan bromo aliletik eratorritako (arrosa kolore argia) lotura bikoitzeko metinoaren protoiaren (17.H) multipletea azaltzen da. 5,2 ppm-tan lotura bikoitzaren metilenoaren protoiak (18.H) azaltzen dira. 4,1 ppm-tan 1,4-butanodioletik (kolore berdea) eratorritako oxigenoari lotutako metilenoaren protoiak (14.H) azaltzen dira. 4,0 ppm-tan lotura bikoitzaren ondoan dagoen metileno protoien (16.H) dobletea azaltzen da. 3,8 ppm-tan IPDIko metinoko protoiaren (12.H) seinalea agertzen da. 3,6 ppm-tan DEAtik (kolore arrosa ilunagoa) eratorritako oxigenoaren ondo metilenoko protoien (1.H) tripletea azaltzen da, eta 3,4 ppm-tan, aldiz, DEAtik eratorritako nitrogeno ondoko metilenoaren protoien (2.H) tripletea. Gainontzeko seinaleak IPDIari (kolore urdina) dagokion talde alifatikoen protoiei dagokie.

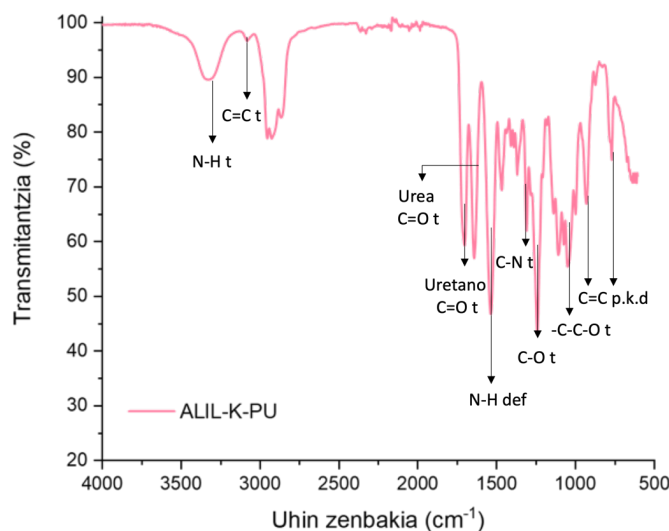


**46.irudia.** ALIL-R-PUren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298K).

### FTIR

FTIR espektroskopia bidez lortutako 47. irudiari erreparatuz, kasu honetan ere, argi ikus daiteke K-BD-diIPDI-diDEA polimeroaren bezalako bandez gain, lotura bikoitzari dagokion bandak azaltzen direla. Hortaz, hurrengokoak dira agertzen diren seinaleak: N-H tentsioa  $3300\text{ cm}^{-1}$ -tan, N-H deformazioa  $1532\text{ cm}^{-1}$ -tan (Amida II), uretano C=O tentsioa (Amida I)  $1693\text{ cm}^{-1}$ -tan, urea C=O tentsioa  $1629\text{ cm}^{-1}$ -tan, C-N tentsioa  $1304\text{ cm}^{-1}$ -tan (Amida III) eta C-O tentsioa  $1236\text{ cm}^{-1}$ -tan. Horrez gain, lotura bikoitzari dagozkion =C-H tentsioa  $3329\text{ cm}^{-1}$ -tan, C=Cren planoz kanpoko deformazioa  $992$  eta  $920\text{ cm}^{-1}$ -tan (mono ordezkaturia). Metilo, metileno eta metinoaren bandak ere ikusten dira:  $2850$ - $2970\text{ cm}^{-1}$  tartean metilo, metileno eta metinoen tentsio antisimetrikoak eta simetrikoak ikusten dira:  $1462\text{ cm}^{-1}$ -tan metileno eta metiloen deformazio asimetriko (guraizea) eta simetrikoa ikusten dira, non gainezarrita dauden.  $1375\text{ cm}^{-1}$ -tan metiloaren deformazio simetrikoa ikusten da (aterkia) eta  $720\text{ cm}^{-1}$ -tan metilenoen deformazio simetrikoa (kulunka) ikusten da. Hortaz, esan daiteke ALIL-R-PU bere osotasunean eratu dela.





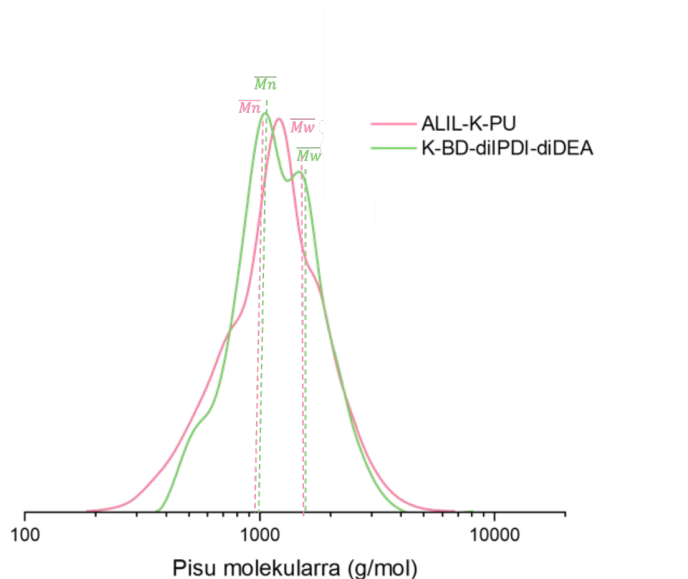
**47.irudia.** ALIL-K-PUren FTIR espektroa.

### GPC

ALIL-K-PU polimeroa bere osotasunean eratu dela ziurtatu ondoren, horren polidispersitate-indizea ezagutu da GPC bidez. Lortutako emaitzak, 48.irudian azaltzen den bezala, K-BD-diIPDI-diDEArekin alderatu dira.

Ikus daitekeen bezala, ALIL-K-PUren kasuan lortutako zenbaki-batezbesteko pisu molekularra  $\overline{Mn}=1009$  g/mol da, eta pisu-batezbesteko pisu molekularra  $\overline{Mw}=1301$  g/mol. Hortaz, K-BD-diIPDI-diDEArekin alderatuz, nahiko antzeko balioak lortu dira. Horrez gain, lortutako polidispersitate-indizearen balioa,  $\overline{D}=1,29$  da. Ondorioz, kasu honetan ere segmentu gogorreko kateen tamaina oso antzekoa dela esan daiteke.

Beraz, aipatzekoa da era kontrolatuan lortutako poliuretanoa nahiz eta kimikoki eraldatu, lortutako ALIL-K-PUaren polidispersitate-indizea  $\overline{D}<1,5$  izaten jarraitzen duela. Ondorioz, hori horrela izateak garrantzia handia sortarazi dezake ALIL-K-PU polimerotik eratorrirako elastomeroari begira; propietateak eta egitura uniforme mantentzea espero da.



**48.irudia.** K-BD-diIPDI-diDEA eta ALIL-K-PUren GPC kromatogramak.

### ***3.3.1.2.- PPG-diSHren sintesia eta karakterizazio kimikoa***

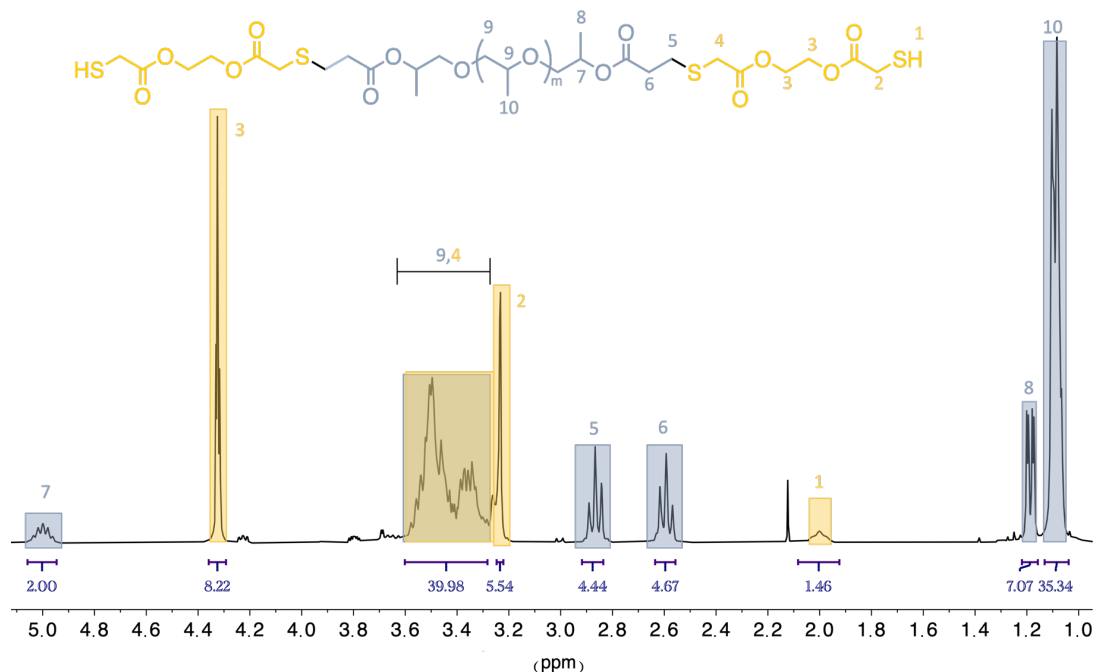
PPG-diSH polimeroa sintetizatzeko, 1 baliokide polipropilen glikol diakrilato (PPG-DA) erabili da, eta polimeroa tiol taldeetan bukatzeko 2 baliokide etilen glikol bis merkaptoazetato (EGBMA) erabili dira.

#### <sup>1</sup>H-EMN

PPG-diSH sintetizatu dela ziurtatzeko 49.irudian ikusten den <sup>1</sup>H-EMN espektroskopia bidez karakterizatu da. Hurrengokoak dira lortu diren seinaleak: 5,0 ppm-tan poli (propilenglikol) diakrilatotik (PPG-DA) (gris kolorekoa) eratorritako PPGaren metinoetako baten protoiaren (7.H) multiplete seinalea azaltzen da. 4,35 ppm-tan etilen glikol bis-merkaptoazetatori (EGBMA) (kolore horia) dagokion oxigenoari lotutako metileno protoien (3.H) seinalea agertzen da. 3,6-3,3 ppm tartean, PPG-DAtik eratorritako beste metinoaren protoiari (9.H) dagokion eta EGBMATik eratorritako sufreaken ondoko metilenoaren protoiei (4.H) dagokion seinaleak agertzen dira. 3,2 ppm-tan azaltzen den seinalea EGBMATik eratorritako tiol taldearen ondoko metilenoaren protoiei (2.H) dagozkie. 2,9 ppm-tan azaltzen den tripletea PPG-DAREN sufreaken ondoko metilenoaren protoiei dagokie (5.H), eta, aldiz, 2,6 ppm-tan agertzen den seinalea metileno horren ondoko metilenoaren

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

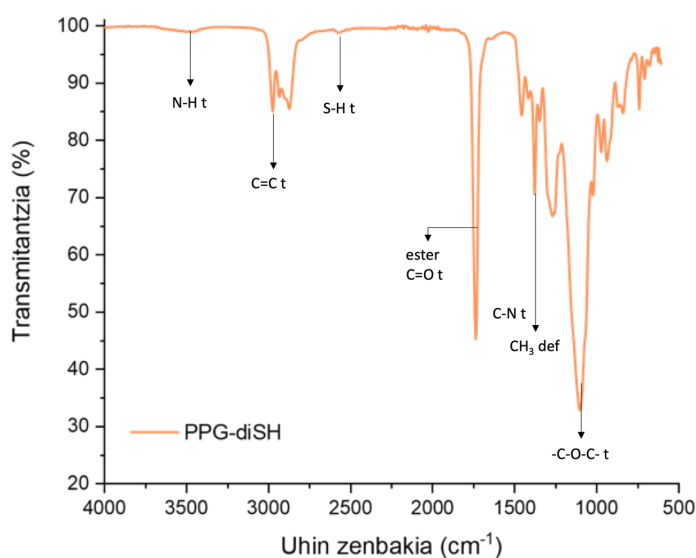
protoiei (6.H). 2,0 ppm-tan tiolari dagokio protoiaren seinalea azaltzen da (1.H). Bukatzeko, 1,2-1,0 ppm tartean metiloaren protoien seinaleak azaltzen dira (8.H eta 10.H).



49.irudia. PPG-diSHren <sup>1</sup>H-EMN espektroa (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K).

### FTIR

PPG-diSHren karakterizazioa bere osotasunean egiteko, 50.irudiko FTIR bidez ere karakterizatu da. Beraz, hurrengokoak dira lortutako seinaleak: 1731 cm<sup>-1</sup>-tan ester talde-funtzionalaren C=O tentsioa, 1095,66 cm<sup>-1</sup>-tan PPGri dagokion eterraren -C-O-C- tentsio asimetrikoa, 1374 cm<sup>-1</sup>-tan PPGren metilo taldearen tentsio simetrikoa (aterkia). 2600 cm<sup>-1</sup>-tan S-H t ikusten da. Horrez gain, metileno eta metinoaren bandak ere ikusten dira: 2850-2970 cm<sup>-1</sup> tartean metilo, metileno eta metinoen tentsio antisimetrikoak eta simetrikoak ikusten dira: 1462 cm<sup>-1</sup>-tan metileno eta metiloen deformazio asimetriko (guraizea) eta simetrikoa ikusten dira, non gainezarrita dauden. eta 720 cm<sup>-1</sup>-tan metilenoen deformazio simetrikoa (kulunka) ikusten da.



50.irudia. PPG-diSHren FTIR espektroa.

### 3.3.2.- Elastomeroa

#### 3.3.2.1.- Foto erreologia

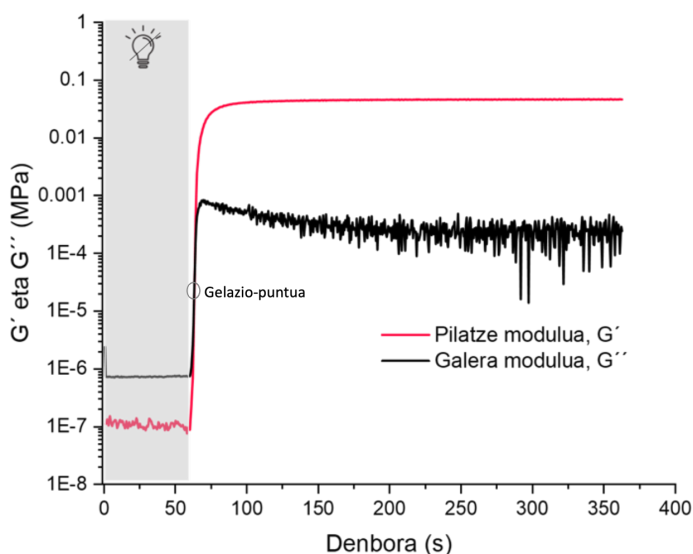
Materiala inprimatu aurretik, azterketa foto erreologikoa egin zaio, material horren portaera zein den jakiteko argi ultramore bidez irradiatzen denean. Neurketa hori, 20 Pa-ko tentsioa eta 1 Hz-ko maiztasuna aplikatuz burutu da. Horrez gain, lehenik eta behin, lagina 60 segunduz ilunpetan mantendu da, eta, ondoren, laginaren irradiazioarekin jarraitu da denboran zehar, 20 mW/cm<sup>2</sup>-tan eta 365 nm-tan zentratutako argi ultramore iturri batekin.

Bestalde, irradiazio bidez egindako denbora-ekorketazko neurketa hori, tetrafuntzionala den ALIL-K-PU eta difuntzionala den PPG-diSH kantitate ekimolarretan nahastuta eta etanoletan disolbatuta burutu da. Halaber, aipatutako bi polimero horiek argi bidez sareatzeko, beharrezkoa den 2,2-dimetoxi-2-fenilazetofenona (DMPA) (%1 pisuan) foto-hastarazlea gehitu da.

Hortaz, 51.irudian ikusten den bezala, bi kurba lortzen dira: pilatze moduluari dagokiona ( $G'$ ) eta galera moduluari dagokiona ( $G''$ ).  $G'$  materialaren zati elastikoari dagokio eta  $G''$  zati likatsuari. Beraz, lagina ilunpetan dagoenean ikus daiteke  $G'$  moduluaren balioa  $1 \times 10^{-7}$  MPa dela eta  $G''$  moduluarena, aldiz, 1

## **Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

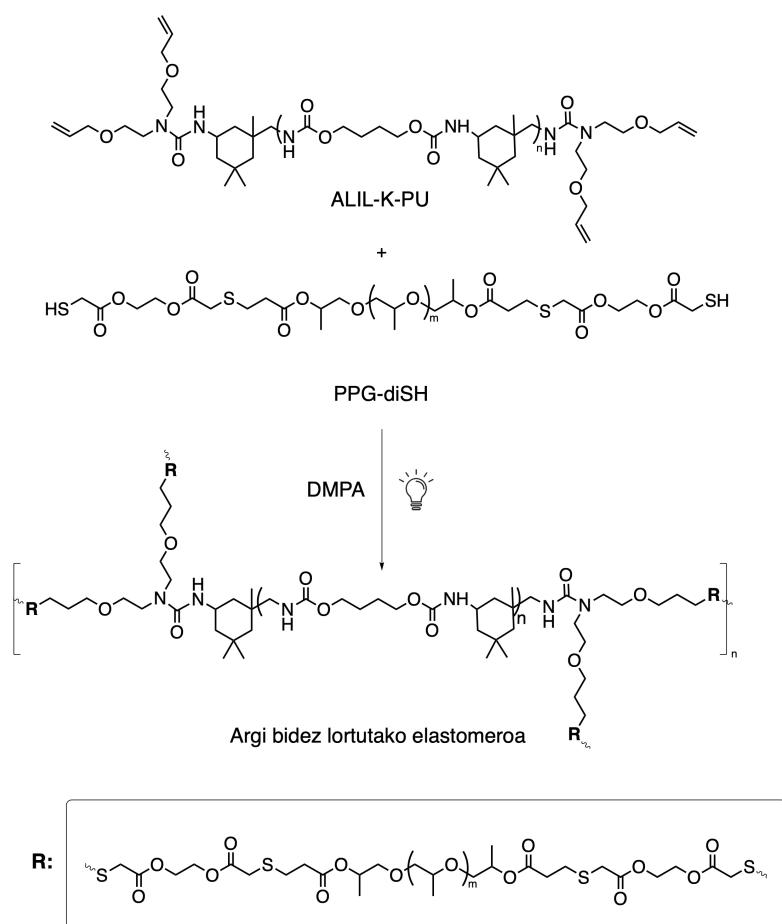
$\times 10^{-6}$  MPa. Ondorioz, horrek adierazten du materiala ilunpetan dagoenean egoera likidoan aurkitzen dela. Aldiz, lagina irradiatzen hasi eta 4 segundutara, gelazio puntua agertzen da, hau da, puntu horretan materiala sareatu egiten da. Hortaz, esan daiteke materialak azkar sareatzen duela, eta hori garrantzitsua da 2D edo 3D inprimaketara begira, non produkzio motza denbora garrantzitsua den. Puntu hori pasa eta gero,  $G'$ -aren balioa  $5 \times 10^{-2}$  MPa da, eta, aldiz,  $G''$ -rena  $1 \times 10^{-3}$ . Horren bestez,  $G' > G''$  denez, esan daiteke materiala egoera solidoan aurkitzen dela.



**51.irudia.** Argi bidez lortutako elastomeroaren azterketa fotoerreologikoa.

### ***3.3.2.2.- Sintesia eta karakterizazio kimikoa***

365 nm-tako argi ultramore bidez, kantitate ekimolarretan nahastutako PPG-diSH eta ALIL-K-PU nahastea irradiatu da 5 minutuan zehar, ziurtatzeko guztiz sareatzen dutela bi polimeroek. Esan bezala, foto hastarazle bezala DMPA erabili da eta lortutako elastomeroaren egitura 52.irudian ikus daiteke.



52.irudia. Argi bidez lortutako elastomeroaren sintesia.

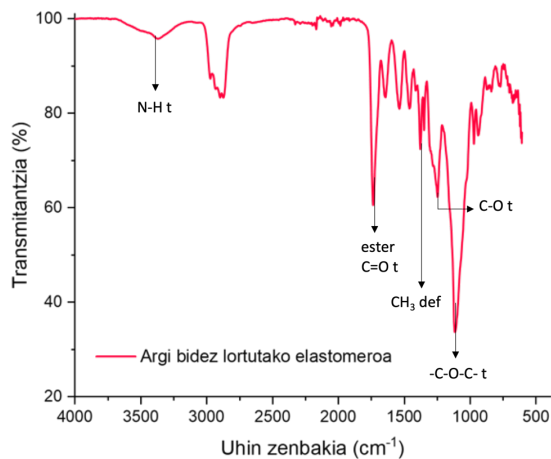
## FTIR

Argi ultramore bidez lortutako elastomeroaren egitura kimikoa zein den jakiteko, FTIR bidez karakterizatu da. Kasu horretan lotura bikoitzari dagokion bandak eta tiolari dagozkionak desagertu egin beharko lirateke irradiazioaren ostean.

Hortaz, 53.irudian azaltzen diren seinaleak ALIL-K-PU eta PPG-diSHri dagozkie, polimero horietatik sortu baita elastomero hori. Hortaz, N-H tentsioa  $3300\text{ cm}^{-1}$ -tan ikusten da, N-H deformazioa  $1535\text{ cm}^{-1}$ -tan (Amida II), uretano C=O tentsioa (Amida I)  $1693\text{ cm}^{-1}$ -tan,  $1731\text{ cm}^{-1}$ -tan ester talde-funtzionalaren C=O tentsioa, eta C-O tentsioa  $1236\text{ cm}^{-1}$ -tan. Horrez gain,  $1095,66\text{ cm}^{-1}$ -tan -C-O-C- tentsio asimetrikoa ikusten da eta  $1374\text{ cm}^{-1}$ -tan PPGren metilo taldearen tentsio simetrikoa (aterkia). Horrez gain, metileno eta metinoaren bandak ere ikusten dira:  $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$  tartean tentsio antisimetrikoak eta simetrikoak.  $1455\text{ cm}^{-1}$ -tan metileno eta metiloen deformazio asimetriko (guraizea) eta

## Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.

simetrikoa ikusten dira, non gainezarrita dauden. Hortaz, alkenoaren eta tiolaren banden desagertzea emanenez, elastomeroa bere osotasunean lortu da.

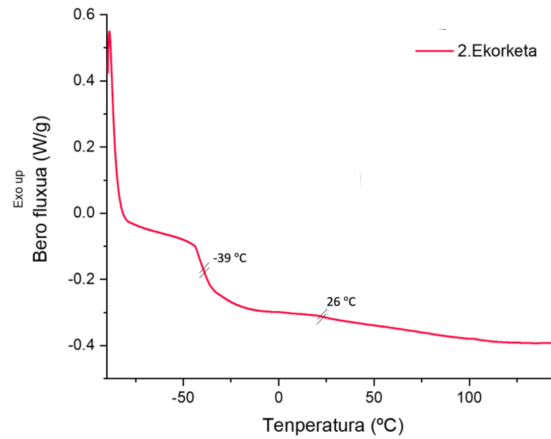


53.irudia. Argi bidez lortutako elastomeroaren FTIR espektroa.

### 3.3.2.3.-Propietate termikoak

#### DSC

Argi bidez lortutako elastomeroaren propietate termikoak DSC bidez neurtu dira. Hortaz, 54.irudian oinarrituz, esan daiteke elastomero horren kasuan, 2 eten ikusten direla, eta ondorioz, 2  $T_g$ . Beraz, aurretik aipatutako DSCan azaltzen diren  $T_g$ -aren azalpenetan oinarrituz,  $-39\text{ }^\circ\text{C}$ -tan agertzen den  $T_g$  segmentu amorfo malguari dagokio, hots, PPG-diSHri. Aldiz,  $26\text{ }^\circ\text{C}$ -tan azaltzen den  $T_g$  segmentu gogorrari dagokio, hain zuzen ere, ALIL-K-PUri. Hortaz, kasu honetan ere bi  $T_g$  agertzen direnez, segmentu gogorra eta malgua ia nahastezinak direla esan daiteke.



**54.irudia.** Argi bidez lortutako elastomeroaren DSCko temperatura ekorketa.

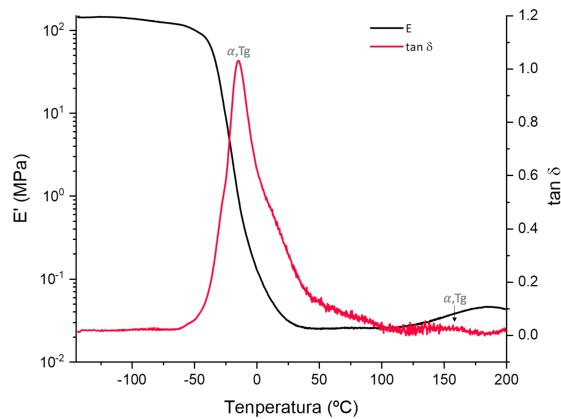
### DMTA

Termomekaniko Dinamikoen Analisi horren bitartez, argi ultramore bidez lortutako elastomeroari dagozkion bi kurba mota ikusten dira 55.irudian: E´-ri dagokiona eta  $\tan\delta$ -ri dagokiona.

E´ pilatze moduluaren kurbari erreparatuz, ikus daiteke -150 °C-tan E´ 140 MPa dela. Horrek esan nahi du elastomeroa beira egoeran dagoela, hots, zurruna dela. Aldiz, temperatura igotzen doan heinean, sareko kateen mugimendua handitzen doa eta, hortaz, E´ jaisten doa  $2 \times 10^{-2}$  MPa-ra iritsi arte. Aipatzekoa da, 125 °C-tik aurrera, E´ moduluak berriz gora egiten duela  $4 \times 10^{-2}$  MPa-ra iritsi arte. Horrek esan nahi du birsareaketa bat gertatu dela, materialaren ezaugarri elastikoak handitu egiten direlako temperatura handitzean.

Aldiz,  $\tan\delta$  galera tangentearen kurbari erreparatuz, bi maximo ikusten direnez, esan daiteke bi  $T_g$  aurkezten dituela elastomeroak: -14 °C eta 150 °C-tan. 0 °C azpitik azaltzen den  $T_g$  segmentu malguari dagokio eta 100 °C-tik gora azaltzen den  $T_g$  segmentu gogorrari. Kasu honetan ere, teknika horren bitartez lortutako  $T_g$  eta DSC bidez lortutakoak nahiko desberdinak dira; beste elastomeroekin gertatu den bezala.





**55.irudia.** Argi bidez lortutako elastomeroaren DMTA bidez lortutako temperatura ekorketa.

### ***3.3.2.4.- Propietate mekanikoak***

#### Tentsio-deformazio kurba

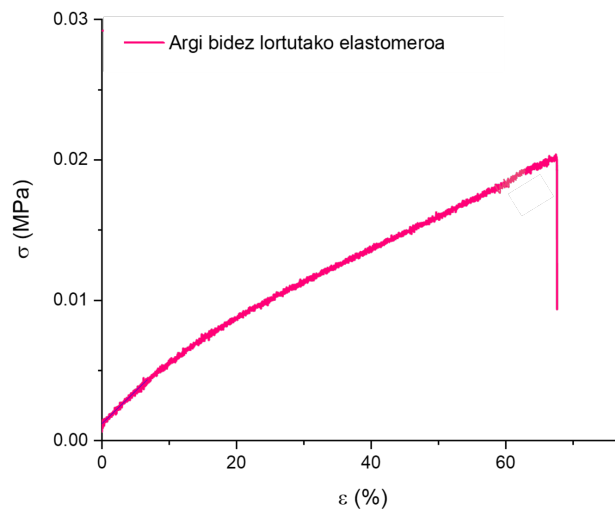
Argi ultramore bitartez lortutako elastomeroaren propietate mekanikoak ezagutzeko, trakzio-saiakuntza burutu da eta beste elastomeroekin lotu diren bezalako parametro mekanikoak lotu dira. Horretaz aparte, jakin beharrekoa da trakzio-saiakuntza burutzeko txakur-hezurrezko laginak erabili direla (56.irudia).



**56.irudia.** Argi bidez lortutako elastomeroaren txakur-hezurrezko lagina.

Beraz, argi bidez lortutako elastomeroari dagokion young modulua  $4,64 \times 10^{-4}$  MPa  $\pm 4 \times 10^{-6}$  MPa da. Hortaz, elastomero konbentzionala ( $8 \times 10^{-3}$  MPa) eta kontrolatua ( $1,2 \times 10^{-2}$  MPa) askoz zurrunagoak dira argi bidez lortutako elastomeroarekin alderatuz. Halaber, isurpenarekiko erresistentziaren balorea  $1 \times 10^{-3}$  MPa da, trakzioarekiko erresistentziarena  $2 \times 10^{-2}$  MPa eta harikortasunarena  $\varepsilon_y$  (%)=78 (57.irudia). Beraz, beste bi elastomeroekin alderatuz, argi bidez lortutako elastomeroaren propietate mekanikoak

baxuagoak dira. Beharbada, izan daiteke DMTAn ikusi den bezala, ez delako guztiz sareatu materiala. Hortaz, denbora gehiago utzi beharko litzateke argipean sareatzen edo lehenengo sareatzearen ondoren, tratamendu termikoa egin beharko litzateke guztiz ontzeko. Gainera, DMTAri erreparatuz eta beste elastomeroekin alderatuz, modulua altuagoa da argi bidez lortutako elastomeroaren kasuan. Kasu horretan kontrakoa izan beharko litzateke, sareatzea baxuagoa delako, eta, hortaz, modulua baxuagoa izan beharko litzateke. Beraz, saiakuntza horretan lortutako parametro mekanikoak ez direnez guztiz fidagarriak, emaitza esanguratsuak erakusteko errepikatu egin beharko litzateke.



57.irudia. Argi bidez lortutako elastomeroaren  $\sigma - \varepsilon$  kurba.

### 3.3.2.5.- Morfologia

#### TEM

Transmiziozko Mikroskopia Elektronikoaren bitartez, maila nanometrikoan argi bidez lortutako elastomeroaren egitura zein den jakin da.

Hortaz, segmentu gogorra den ALIL-K-PU (beltzez) eta segmentu malgua den PPG-diSH (zuriz) nahastezinak direla ikus daiteke 58.irudian, bi segmentuen arteko bereizketa ona delako. Bestalde, kasu honetan ere bi polimeroen polidispersitate-maila baxua izateak elastomeroaren egituraren eragina duela

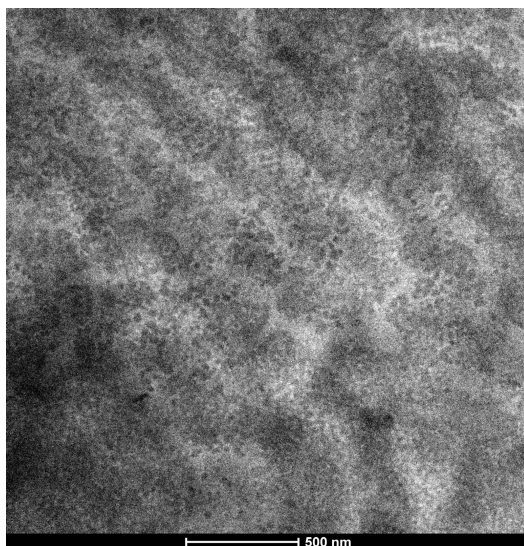
## **Poliuretanoen sintesi kontrolatua urea-oztopatutako polimerizazio dinamikoaren bidez: konparaketa, karakterizazioa eta aukerak.**

---

ikusten da. Izan ere, kateen tamaina antzekoa izateak elastomeroaren egitura erregularra eta uniforme izatea eragiten du.

Modu kontrolatuan lortutako elastomeroa eta argi bidez lortutako elastomeroak alderatuz, esan daiteke bi kasuetan eman dela bi segmentuen arteko bereizketa egokia. Hortaz, esan daiteke bai teknika tradizionala, bai argi bidezkoa baliagarriak direla egitura erregularreko eta fase banaketa homogeneoko materialak ekoizteko. Bestalde, bi elastomero horien arteko desberdintasuna propietate mekanikoetan antzematen da. Izan ere, esan den bezala, argi bidez lortutako elastomeroaren propietate mekanikoak materiala guztiz sareatu gabe neurtu dira, eta hor egon daiteke bien arteko desberdintasuna. Hala ere, antzeko propietate mekanikoak izan beharko lukete, antzeko egitura morfologikoa erakusten dutelako.

Dena den, erakusten den teknika erabiliz, fase banaketa nahiko homogeneoko elastomeroa prestatu ahal izan da argia erabiliz. Horrela, 3D inprimaketa erabiliz, egitura nanometriko definituak dituzten 3D objektuak ekoizteko aukera erakutsi dezake hemen aurkezten duen materialak.



**58.irudia.** TEM bidez lortutako irudia, 500 nm-ko eskalarekin. Argi bidez lortutako elastomeroa.

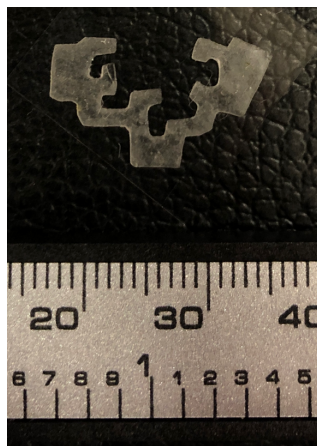
### ***3.3.2.6.- 2Dko fotopolimerizazioa***

Argiaren bidez elastomeroa lortzearen abantaila, kontrol espazio-denborala da. Hori sustatzeko saiakera bat egin da 3D inprimagailu batean, 2Dko teknika

bat erabiliz. Horretarako, formulazioa forma espezifiko batekin (UPV-EHUko logoa) irradiatu da denbora batez.

Aukeratutako formulazioa 1 baliokide ALIL-K-PU eta 1 baliokide PPG-diSH izan da (C=C:SH, 1:1), %1 pisuan dagoen DMPArekin batera. Formulazioa etanolarekin (% 66 m/V) diluitu da biskositatea txikitzeko. Hortaz, nahaste horren UPV-EHUko logoa  $20 \text{ mW/cm}^2$ -ko intentsitatearekin irradiatu da, 5 minututan zehar. Beraz, teknika horren bidez lortutako elastomeroa 59. irudian ikus daiteke.

Aipatutakoa kontutan hartuz, esan daiteke sistema horrek indar handia duela 3D inprimaketara begira. Alde batetik, 2D-tan lortutako irudiak erresoluzio ona erakusten du, eta, bestalde, sareatzea azkar gertatzen da. Hortaz, 3D objektuak lortzeko aukera eskaintzen du denbora motzean. Dena den sistema hori ikertzen jarraitu behar da erakusten dituen aukerak ustiatzeko. Beraz, estrategia hori erabiltzearen abantailak iritsi daitezke beste materialetara non forma makroskopikoaz gain, egitura nanometrikoa ere kontrolatu daitekeen, baina horretarako sistema sakonago ikertu beharko litzateke.



**59.irudia.** 2D teknika erabiliz lortutako UPV-EHUko logoa..

## **4.-ONDORIOAK**

Lan honetan erabilitako karakterizazio teknikei esker, modu konbentzionalen eta modu kontrolatuan lortutako poliuretanoen ezaugarri fisiko-kimikoak, termikoak, mekanikoak eta erreologikoak ezagutu eta alderatu egin ahal izan dira.

Halaber, bi estrategia horien bitartez lortutako poliuretanozko segmentu gogorren desberdintasunak polidispersitate-indizeari begira antzeman daitezke, poliuretanoa DUBMP bidez sintetizatzeak polimerizazioan kontrol nabarmena eskaintzen baitu.

Sintetizatutako elastomeroen kasuan, modu kontrolatuan lortutako poliuretanoetik eratorritako materialaren morfologia erregularra eta uniforme izatea lortu da, hala nola, faseen arteko banaketa homogenoago baten ondorioz, elastomero konbentzionalaren kasuan ez bezala. Ondorioz, elastomero kontrolatuaren propietate mekanikoak elastomero konbentzionalarenak baino hobek izatea eragin du.

Estrategia kontrolatuaren bidez lortutako poliuretano muturretako taldeen kimika eraldatzean, tiol-eno polimerizazio-erreakzioaren bidez elastomeroak lortzeko, lortutako polimeroaren polidispersitate-indize baxua izaten jarraitu du eta, ondorioz, 2D inprimaketaren bidez lortutako elastomeroak egitura erregularra eta uniforme izatea lortu da. Beraz, egitura-propietate kontrol nabarmena eskaintzen duen DUBMP estrategiak, 3D inprimaketaren arlora zabaltzeko ondorioztatu da nahiz eta etorkizunean aukera horiek sakonago ikertu beharko diren.

## 5.-CONCLUSIONS

Thanks to the characterization techniques used in this work, it has been possible to know and compare the physical-chemical, thermal, mechanical and rheological characteristics of the polyurethanes obtained in a conventional and controlled way.

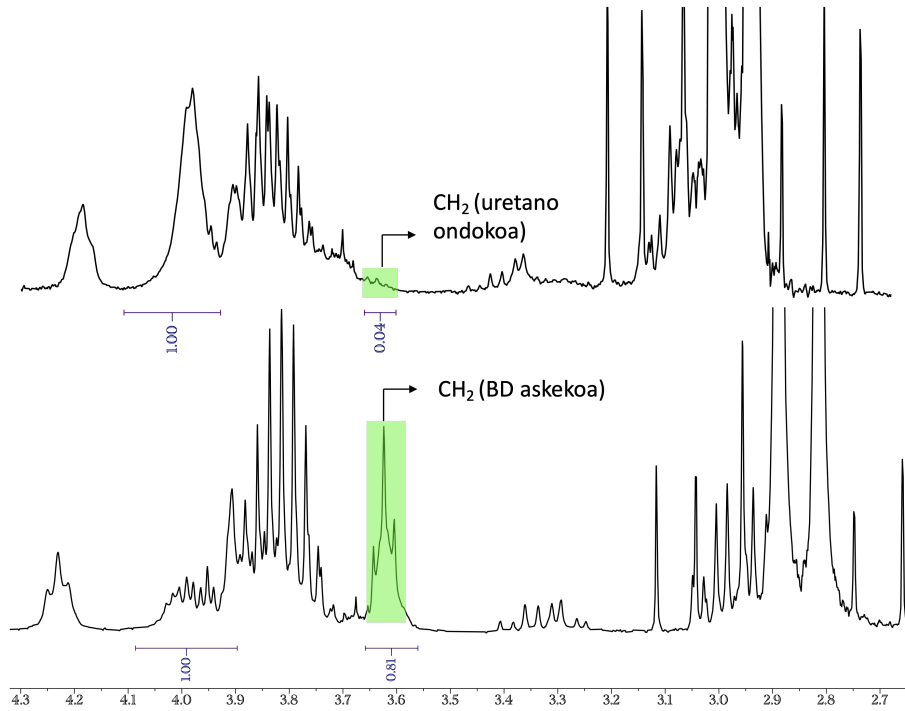
The differences in the polyurethane hard segments obtained through these two strategies can be seen clearly reflected in the polydispersity index, since synthesizing polyurethanes using DUBMP offers significant control over polymerization.

In the case of the synthesized elastomers, it has been achieved that the morphology of the polyurethane-derived material obtained is regular and uniform, as a result of a more homogeneous distribution between phases, unlike conventional elastomers. As a result, the mechanical properties of the controlled elastomer are better than those of the conventional elastomer.

By transforming the chemistry of the polyurethane end groups obtained through the controlled strategy through the thiol-ene polymerization reaction, the polydispersity index of the obtained polymer has remained low and, as a result, the elastomer obtained through 2D printing has shown a regular and uniform structure. Therefore, it has been concluded that the DUBMP strategy, which offers significant control of structural properties, can be extended to the field of 3D printing, although these possibilities will have to be further investigated in the future.

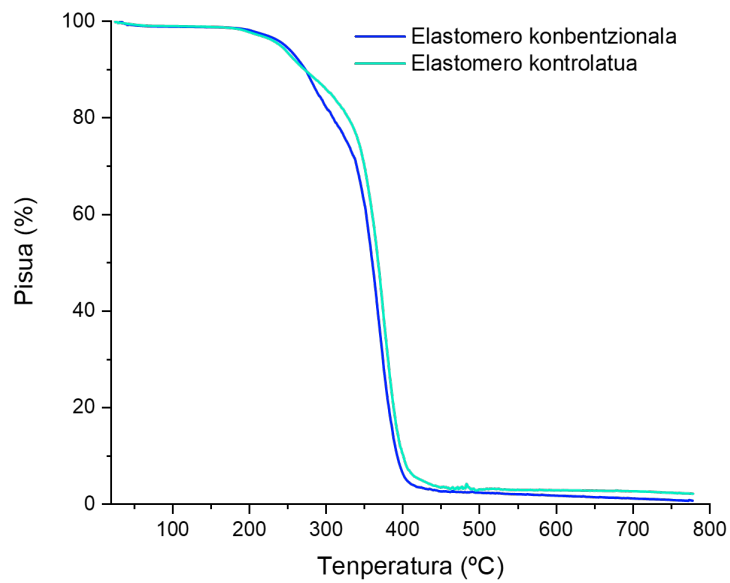
## 6.-APENDIZEA

### $^1\text{H}$ -EMN



**A1.irudia.** BD-diIPDI prepolimeroaren konbertsioa ziurtatzeko  $^1\text{H}$ -EMN espektroa ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298K)

### TGA



**A2.irudia.** Elastomero kontrolatuaren eta elastomero konbentzionalaren TGA grafikoak.

## 7.-BIBLIOGRAFIA

- [1] Król P. *Linear polyurethanes: Synthesis methods, chemical structures, properties and applications*. CRC Press; 2008.
- [2] Bayer O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angewandte Chemie*. 1947;59(9):257-272.
- [3] Ionescu M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing; 2005.
- [4] Jiang L, Ren Z, Zhao W, Liu W, Liu H, Zhu C. Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. *Royal Society open science*. 2018;5(7):180536.
- [5] Miller JA, Lin SB, Hwang KK, Wu KS, Gibson PE, Cooper SL. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: Effects of hard segment length distribution. *Macromolecules*. 1985;18(1):32-44.
- [6] Cheng B, Gao W, Ren X, et al. A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications. *Polym Test*. 2022:107489.
- [7] Iraizoz FAE. *Polyurethane materials: insights on dynamic properties and self-healing applications*. 2022.
- [8] Cooper SL, Guan J. *Advances in polyurethane biomaterials*. Woodhead Publishing; 2016.
- [9] Touchet TJ, Cosgriff-Hernandez EM. Hierarchical structure–property relationships of segmented polyurethanes. In: *Advances in polyurethane biomaterials*. Elsevier; 2016:3-22.
- [10] Arévalo-Alquichire S, Valero M. Castor oil polyurethanes as biomaterials. *Elastomers; Çankaya, N., Ed.; InTech: Rijeka, Yugoslavia*. 2017:137-157.



- [11] Engels H, Pirkl H, Albers R, et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013;52(36):9422-9441.
- [12] Sharmin E, Zafar F. Polyurethane: An introduction. *Polyurethane*. 2012;1:3-16.
- [13] Bengtson BH. Structure-property relationships in linear polyurethanes. . 1985.
- [14] Sardon H, Engler AC, Chan JM, et al. Organic acid-catalyzed polyurethane formation via a dual-activated mechanism: Unexpected preference of N-activation over O-activation of isocyanates. *J Am Chem Soc*. 2013;135(43):16235-16241.
- [15] Sardon H, Pascual A, Mecerreyes D, Taton D, Cramail H, Hedrick JL. Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective. *Macromolecules*. 2015;48(10):3153-3165.
- [16] Frisch KC, Klemperer D. *Advances in urethane: Science & technology*. Vol 14. CRC Press; 1998.
- [17] Young RJ, Lovell PA. *Introduction to polymers*. CRC press; 2011.
- [18] Carothers WH. Polymers and polyfunctionality. *Transactions of the Faraday Society*. 1936;32:39-49.
- [19] Grubbs RB, Grubbs RH. 50th anniversary perspective: Living polymerization emphasizing the molecule in macromolecules. *Macromolecules*. 2017;50(18):6979-6997.
- [20] Shrivastava A. *Introduction to plastics engineering*. William Andrew; 2018.
- [21] Rogošić M, Mencer HJ, Gomzi Z. Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers. *European polymer journal*. 1996;32(11):1337-1344.

- [22] Fonseca LP, Felisberti MI. Dynamic urea bond mediated polymerization as a synthetic route for telechelic low molar mass dispersity polyurethanes and its block copolymers. *European Polymer Journal*. 2019;118:213-221.
- [23] Polo Fonseca L. Dynamic urea Bond-Mediated polymerization for Solvent-Free Low- $\bar{M}$  linear polyurethanes of controlled molar mass: Hypothesis of diffusion control. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2022;223(19):2200129.
- [24] Zhang Q, Wang S, Rao B, et al. Hindered urea bonds for dynamic polymers: An overview. *React Funct Polym*. 2021;159:104807.
- [25] Ying H, Zhang Y, Cheng J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nature communications*. 2014;5(1):3218.
- [26] Bobrin VA, Yao Y, Shi X, et al. Nano-to macro-scale control of 3D printed materials via polymerization induced microphase separation. *Nature Communications*. 2022;13(1):3577.
- [27] Hornbeck LJ. Digital light processing update: Status and future applications. . 1999;3634:158-170.
- [28] Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mulhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chem Rev*. 2017;117(15):10212-10290.
- [29] Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-ene click chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;49(9):1540-1573.
- [30] Kade MJ, Burke DJ, Hawker CJ. The power of thiol-ene chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010;48(4):743-750.
- [31] Gaymans RJ. Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. *Progress in polymer science*. 2011;36(6):713-748.

- [32] Wang C, Tsai P, Kan L, Chen CW. Synthesis and characterization of copolymeric aliphatic–aromatic esters derived from terephthalic acid, 1, 4-butanediol, and  $\epsilon$ -caprolactone by physical, thermal, and mechanical properties and NMR measurements. *J Appl Polym Sci.* 2013;127(6):4385-4394.
- [33] Lukas K, LeMair PK. Differential scanning calorimetry: Fundamental overview. *Resonance: Journal of Science Education.* 2009;14(8).