



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA  
FACULTAD DE QUÍMICA

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Química/Kimika Fakultatea**

***Kimikako Gradua***

GRADU AMAIERAKO LANA

Poliuretanoen lorpena isozianatoak erabili gabe transuretanzazio erreakzioa erabiliz

**Egilea:** Joanes Recalde Iraizoz

**Zuzendaria(k):** Dra. Mónica Cobos Zamarreño  
Dra. Lourdes Irusta Maritxalar

Donostia, 2022ko ekainak 29



## AURKIBIDEA

LABURPENA .....	1
ABSTRACT .....	2
1. SARRERA .....	3
1.1 Poliuretanoak .....	3
1.2 Poliuretanoen kimika .....	3
1.2.1 Diisozianatoak .....	4
1.2.2 Polialkoholak .....	4
1.2.3 Poliuretanoen mikroegitura .....	5
1.2.4 Aparren sintesia .....	5
1.3 Poliuretano motak .....	6
1.4 Poliuretanoen sintesi tradizionalaren arazoak .....	8
1.5 Isozianatorik gabeko poliuretanoak (NIPU-ak) .....	8
1.5.1 Polikondentsazioa .....	9
1.5.2 Eraztun-irekierazko polimerizazioa .....	10
1.5.3 Etapa-hazkuntzazko poliadizioa .....	10
2. PROIEKTUAREN PLANTEAMENTUA ETA HELBURUAK .....	12
3. ATAL ESPERIMENTALA .....	13
3.1 Erreaktiboak .....	13
3.2 Erabilitako nomenklatura .....	13
3.3 Sintesiko prozedura .....	14
3.3.1 Aurrepolimeroaren sintesiko erreakzioa eta garbiketa .....	14
3.3.2 Polimerizazio erreakzioa .....	16
3.4 Karakterizaziorako teknikak eta ekipoa .....	19
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA .....	24
4.1 Aurrepolimeroaren sintesia .....	24
4.1.1 Erreakzioen emaitzak .....	24
4.1.2 Aurrepolimeroaren analisi termikoak .....	37
4.2 Polimerizazioa .....	46
4.2.1 Polimerizazio erreakzioen jarraipena eta lorturiko pisu molekularrak .....	46
4.2.2 Lorturiko poliuretanoen analisi termikoak .....	64

4.3 Azterketa gehigarriak.....	67
4.3.1 1,6-hexametilendiaminaren arazoak airearekin kontaktuan .....	67
4.3.2 MDP aurrepolimeroaren higroskopiak sorturiko arazoak eta konponbide saiakerak.....	70
4.3.3 Pisu molekular altuagoko aurrepolimero baten sintesiaren saiakuntza.....	71
4.3.4 MDP eta poliolen jokaerak erreakzio tenperaturekin.....	73
4.3.5 Poliuretanoen Tg eta pisu molekularren korrelazioaren neurketa.....	80
5. ONDORIOAK.....	83
5. CONCLUSIONS .....	84
6. ERANSKINAK.....	85
6.1 Erreaktiboen karakterizazio kimikoa .....	85
6.2 GPC bidez lorturiko kromatogramak.....	91
6.3 Lorturiko poliuretanoen DSC termogramak.....	92
BIBLIOGRAFIA.....	94

## **LABURPENA**

Poliuretanoak gaur egun edonon aurki ditzazkegun materialak dira beraien erabilera ugariengatik. Lehenengoz aurkitu zirenetik isozianatoen eta alkoholen arteko erreakzioaren bidez sintetizatu dira isozianatoaren erreaktibitate altua dela eta. Gaur egun, isozianatoaren erabilera murrizteko ahaleginak egiten ari dira honen toxikotasuna dela eta. Isozianatorik gabe sintetizatzen diren poliuretano familia berri bat sortu da NIPU-ak deiturikoak (Non Isocyanate Polyurethanes).

NIPU-ak ekoizteko bideak ordea ez dira isozianatoarekin ekoiztutako poliuretanoak sortzeko bideak bezain sinpleak eta azkarrak. Isozianatoaren erreaktibitatearekin lehiatzen duten erreaktiboak aurkitzea oso zaila da. Hala ere, NIPU-en kimika geroz eta indartsuagoa den ikerkuntza eremua da. Proiektu honetan NIPU-ak ekoizteko sintesi bide berri bat proposatu da transuretanoizazio erreakzio baten bitartez. Dikarbonato eta diamina baten arteko erreakziotik bi karbamato talde dituen monomeroaren sintesia burutu da eta ondoren monomero hau polioliol ezberdinekin erreakzionaarazi da poliuretano segmentatuak lortzeko.

Lan honetan ikusiko da proposaturiko mekanismoa pisu molekular altuko NIPU-ak lortzeko metodo apropos bat izan daitekeela eta ikertzeko bide ezberdin askoren aukerak ireki direla.

## **ABSTRACT**

Polyurethanes can be found anywhere due to their versatility of properties. Since the first time they were discovered, they have been synthesized from isocyanate and alcohol groups because of the high reactivity of isocyanates. Nowadays, there is a trend to try to not to use isocyanate based materials as a result of their toxicity. There is a new type of polyurethanes that are called NIPU-s (Non Isocyanate Polyurethanes) which are synthesized without using isocyanates.

However, the mechanisms to produce NIPU-s aren't as simple and effective as using isocyanates. It is difficult to find a substance that is as reactive as isocyanate not being hazardous for environment. Nevertheless, the field of NIPU-s chemistry is being developed lately and it's getting stronger. In this project, a new transurethanization mechanism to produce NIPU-s has been proposed and carried out. The reaction between diphenyl carbonate and 1,6-hexamethylenediamine gives a dicarbamate product which is later reacted with different polyols obtaining segmented polyurethanes.

This project will show that the mechanism that has been proposed is an interesting way to obtain NIPU-s and it opens a lot of different ways to improve the reaction.

# 1. SARRERA

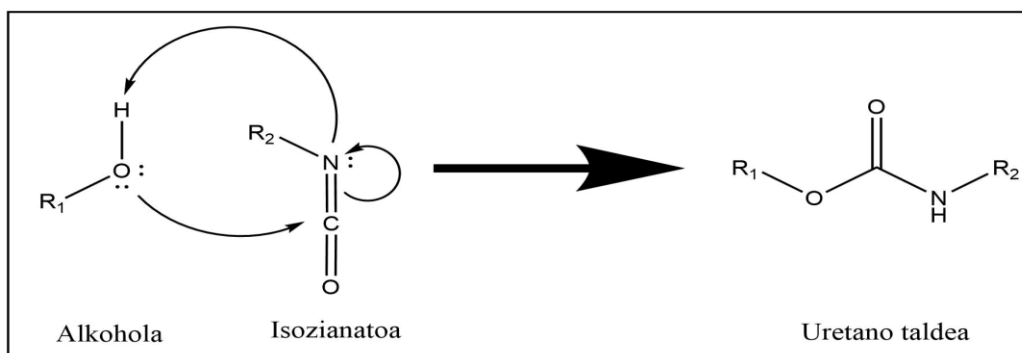
## 1.1 Poliuretanoak

Poliuretanoak 1930-1940ko hamarkadan aurreneko aldiz sintetizatu ziren polimeroak dira. Gaur egun erabilera oso ezberdinetarako materialen oinarri bihurtu dira. Poliuretanoak sortzeko bide ugarietarako esker propietate oso ezberdinak lortzeko aukera dago [1].

Poliuretanoen ezaugarri adierazgarrienak dira propietate mekaniko oso onak erakusten dituztela, isolatzaile onak direla eta itsasgarri apartak baita. Poliuretanoek izan ditzazketeen propietate eta erabilerak anitzak dira haien mikroegituraren arabera [2]. Erabilera nagusien artean itsasgarriak eta aparrak daude baina baita ere erabiltzen dira pieza zurrinak edo elastikoak egiteko.

## 1.2 Poliuretanoen kimika

Poliuretanoak uretano taldea duten unitate errepikakorrez osatutako polimeroak dira. Hasiera batean uretano taldea isoizianato eta oxigeno nukleozale (alkohol, ester...) baten arteko erreakziotik lortu zen (**1. irudia**). Isoizianato taldearen erreaktibitate altua dela eta, erreakzio hau izan da urteetan zehar nagusiki erabili izan den mekanismoa poliuretanoak lortzeko [3].

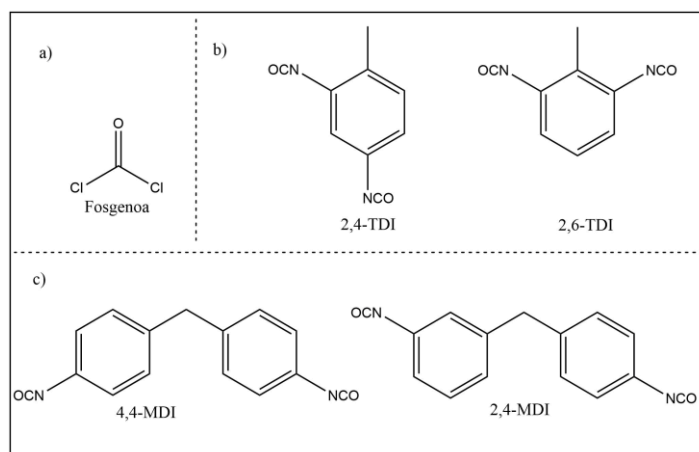


**1. irudia:** Uretano taldearen sintesia alkohol eta isoizianatoaren erreakziotik.

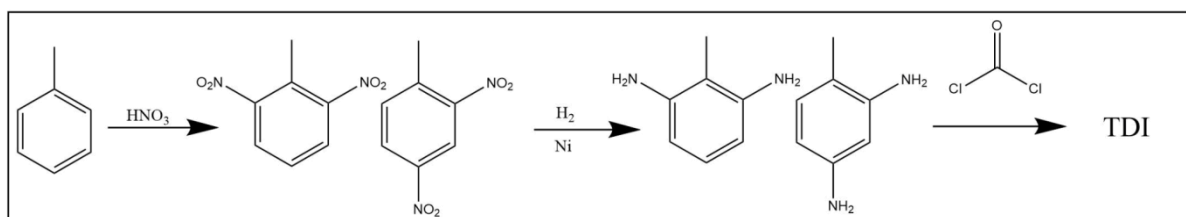
Poliuretanoen sintesia bi pausutan ematen da. Aurrenekoan aurrepolimero deituriko pisu molekular baxuko (15.000-20.000 g/mol) polimeroak sintetizatzen dira. Honetarako pisu molekular baxuko polioliol batek diisozianatoarekin erreakzionatzen du. Bigarren pausuan kate luzatzaile deituriko erreaktiboekin aurrepolimeroen arteko loturak eratzen dira pisu molekular altuagoko kateak eratuz. Orokorrean kate luzatzaileak diol edo diamina motzak izaten dira (etilen glikol edo hexametilendiamina adibidez) eta beraz, uretano edo urea loturen bidez luzatutako poliuretano kateak lortzen dira [4].

### 1.2.1 Diisozianatoak

Gehien erabiltzen diren diisozianatoak aromatikoak dira, hala nola TDI (2,4 eta 2,6-tolueno diisozianatoa) (**2.b. irudia**) edo MDI (2,4 eta 4,4-metil difenil diisozianatoa) (**2.c. irudia**). Hauek lortzeko bidea jatorrizko eraztun aromatikoan nitro-adizizioa egitea, erredukzioaz jarraituz (aminak lortzeko) eta ondoren fosgenoarekin (**2.a. irudia**) erreakzionatzea da **3. irudian** adierazten den moduan [1].



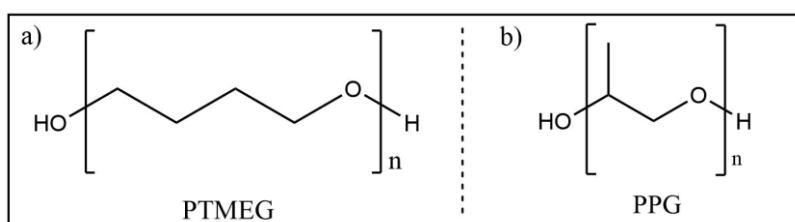
**2. irudia:** Diisozianatorik erabilienak eta hauen jatorrizko errektiboa. **a)** Fosgenoa; **b)** TDI; **c)** MDI.



**3. irudia:** TDI ekoizteko prozesu industrialia.

### 1.2.2 Polialkoholak

Bestalde, poliol ohikoenak pisu molekular baxuko (600-2000 g/mol) polieterak izaten dira muturretan alkohol taldeak dituztenak. Adibidez polipropilenglikola (PPG) edo politetrahidrofuranoa (PTMEG) (**4. irudia**).



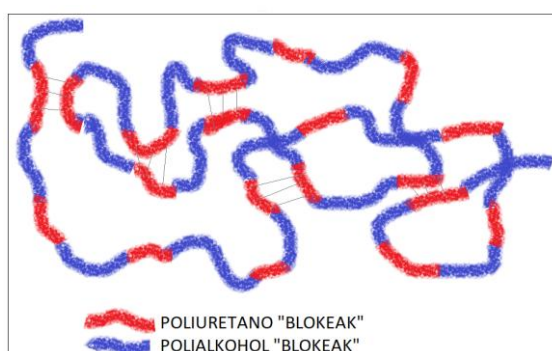
**4. irudia:** Poliuretanoak ekoizteko erabiltzen diren bi poliol tipiko. **a)** PTMEG; **b)** PPG.



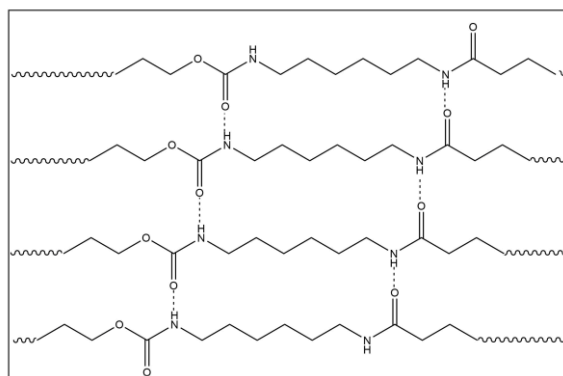
### 1.2.3 Poliuretanoen mikroegitura

Poliuretanoak orokorrean bloke kopolimerotzat har daitezke zeinetan uretano taldedun blokeak pisu molekular baxuko poliolekin tartekaturik egongo diren (**5. irudia**). Bukaerako poliuretanoaren propietateak, beraz, diisozianato eta polioliol moten araberakoa eta hauen kate luzeren araberakoa izango da. Uretano blokeak zurruntasuna ematen dio polimeroari eta polioliol-poliester blokeak malgutasuna. Zenbat eta polioliol luzeagoak erabili orduan eta polimero malguagoa eta alderantziz.

Gainera, uretano taldearen polartasuna dela eta, kateen artean hidrogeno loturak eratzen dira kateen antolaketa hobea emanez (**6. irudia**). Horrek ere zurruntasuna emango dio polimeroari [5].



**5. irudia:** Poliuretanoen mikroegituraren irudi bat.



**6. irudia:** Hidrogeno loturak poliuretano kateen artean.

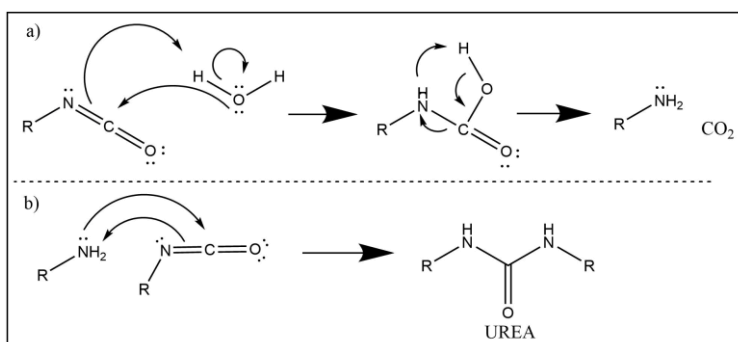
### 1.2.4 Aparren sintesia

Poliuretanoen beste aplikazio oso baliagarri bat aparrak dira (**7. irudia**). Isozianatoak urarekin berehala erreakzionatzen du produktu bezala amina bat eta CO<sub>2</sub> gasa emanez (**8.a. irudia**). Gas hau erabili daiteke zuzenean polimeroari izaera apartua emateko eta polimerizazioan bertan askatzen denez, ez da agente

espumatzailerik gehitu beharrik.  $\text{CO}_2$  gasak aparra eratzen duen bitartean hiru talde funtzionaleko monomeroekin saretze erreakzioa egiten da aparra osatu ondoren bere forma mantentzen dezan. Gainera sortzen den aminak nukleozale bezala jokatu eta isozianatoarekin erreakzionatzen du urea taldea emanez (**8.b. irudia**) [4].



**7. irudia:** Laborategian egindako poliuretano apar baten irudia.



**8. irudia:** a) Poliuretano aparrak ekoizteko isozianato eta uraren arteko erreakzioa. b) Amina eta isozianatoaren arteko erreakzioa urea taldea emateko.

### 1.3 Poliuretano motak

Esan bezala, parametro ezberdinen arabera poliuretanoek ezaugarri oso ezberdinak izan ditzakete. Hori dela eta, poliuretanoak zazpi talde ezberdinetan sailka daitezke haien egitura, eta ondorioz, erabileren arabera [4] [6].

-Poliuretano apar zurrinak: Apar zurrinak osatzeko polioli kate motzak erabiltzen dira uretano taldeen kontzentrazioa handiagoa izan dadin eta hidrogeno loturen bidez kristal egitura gehiago izateko (**6. irudia**). Zurruntasuna emateko beste modu bat ere izan daiteke saretze maila handiagoko poliuretanoak ekoiztea. Isolatzaile moduan erabiltzen dira gehienbat beraien propietate isolatzaile apartengatik. Beroa eta soinuaren isolatzaile paregabeak dira eta hauen merkatua asko hazten ari da azken urteotan.

-Poliuretano apar malguak: Mota hau lortzeko polialkohol kate luzeagoak erabiltzen dira. Hauen erabilera nagusiak koltxoiak egiteko, autoen eserlekuak, paketegintzan etab. dira besteak beste.

-Poliuretano termoplastikoak: Orokorrean malguak eta flexibleak izaten dira. Prozesatzeko egokiak dira estrusioz, konpresio moldeaketaz edo injekzio moldeaketaz. Inpaktuekiko, abrasioarekiko eta ingurugiroarekiko erresistentzia ona erakusten dute orokorrean eta beste termoplastiko askok baina iraunkortasun hobea dute. Hauen erabilera nagusiak automozioan, eraikuntzan, zapaten zoletan etab. dira.

-Poliuretano ionomeroak: kate nagusian talde ionikoak dituzten poliuretanoak dira. Talde kargatu hauek propietate oso interesgarriak ematen dizkiote poliuretanoari, hala nola, ur fasean dispertsatzeko erraztasuna (kargen eraginez), forma memoria edo biokonpatibilitatea (medikuntzan).

Forma memoria propietate oso interesgarria da. Polimeroak zati malguak eta zurrinak konbinatzen dituenean lor daiteke. Bere  $T_g$ -ren azpitik egonda polimeroa deformatzen da eta ondoren  $T_g$ -tik gora berotzean, aurretik zuen forma berreskuratzen du. Hau gertatzen da poliuretanoaren bloke malguk mugikortasuna berreskuratzen dutelako  $T_g$ -tik gora eta bloke zurrunek lehenagoko forma hartzea behartzen dutelako.

-Estaldurak, adesiboak eta elastomeroak: Esan bezala, poliuretanoek eskeintzen dituzten propietate ugari eta apartei esker estaldura babesle zein adhesibo bezala erabiltzen dira baita. Batzuetan ingurugiroarekiko erresistentzia hobetzeko ere nanopartikulak gehitzen zaizkie  $TiO_2$  adibidez. Elastomero bezala ere erabiltzen dira zapaten zoletan adibidez.

-Poliuretano aglutinatzaileak: Poliuretanoek ere material ezberdinak elkarrekin lotuta mantentzeko balio dute, hala nola konposatu organikoak, zuntzak, partikulak etab. elkarrekin lotuta mantentzeko. Propietate aglutinatzaile hobeak lortzeko, askotan komeni da kristalinitate maila baxua izatea eta pisu molekular ez oso altuak izatea.

-Uretan oinarritutako poliuretano dispertsioak: Azken urteetan, pintura eta estalduren disolbatzaile organikoek dakartzaten arazoak direla eta, joera handia dago uretan dispertsaturiko polimeroak erabiltzeko. Poliuretanoak ere uretan dispertsaturik erabil daitezke, eta abantaila bat da materialaren likatasuna ez dela polimeroaren pisu molekularren araberakoa.

#### **1.4 Poliuretanoen sintesi tradizionalaren arazoak**

Esan bezala, poliuretanoak diisozianatoaren erreakziotik datoz. Talde funtzional oso erreaktiboa izanik, erreakzio azkarrak ematen dira eta kate luzeak lortzen dira oso azkar. Hala ere, azken urteetan ikusten joan da isozianatoen erabilerak kalteak eragiten dituela gizakiongan eta baita ingurugiroan.

Alde batetik, lehenago aipatu bezala, diisozianato aromatikoak (erabilienak) fosgenoa erabiliz ekoizten dira. Fosgenoa gas oso toxiko eta hegazkorra da. Gizakiengan kalte handiak ikusi dira fosgenoarekin kontaktuan egoteagatik bai biriketean eta baita azalean eta begietan ere. Zer esanik ez bigarren mundu gerran arma kimiko bezala erabili zela eta heriotza askoren erantzule izan zela. Beraz, fosgenoa kimika organikoan ezinbesteko erreaktiboa den arren, kontu handiz maneiatu behar den materiala da (gasa da giro baldintzetan) eta gaur egun, ahal bada, beste erreaktibo batzuk erabiltzen saiatu behar dira honen paper berdina beteko dutenak [7].

Beste aldetik, isozianatoa ere erreaktibo kaltegarria da izaki bizidunentzat. Isozianatoarekin lan egin duten pertsonengan honek sortutako gaitzak aurkitu izan dira, hala nola, asma eta pneumonia. Isozianatoak azalarekin kontaktuan ere oso kaltegarriak dira, errekuntza bortitzak sortuz, eta begiekin kontaktuan ere oso arriskutsuak. Beraz, isozianatoaren erabilerak dakartzan arriskuak gizakiarentzako eta baita ingurugiroarentzako oso handiak izan daitezke (ez bakarrik erabilera arrunt baten kasuan baizik eta istripu baten kasuan ere) [8,9]. Isozianatoarekin gertatu den istripu oso larri baten adibidea izan daiteke Bhopal-en (India) gertatu zena 1984 urtean. Metil isozianato gasaren ihes masibo batek 3000 hildako inguru, 20.000 oso larri eta 500.000 zauritu baino gehiago eragin zituen [10].

Horregatik, isozianatoetan oinarriturik ez dauden poliuretanoen garapena martxan jarri zen eta hainbat bide ezberdin proposatu eta garatu dira. Noski, isozianatoaren erreaktibitatea oso ona den bitartean, oso zaila da beste konposatu batzuk aurkitzea polimerizazioa hain azkar eta eraginkor emango dutenak. Baina horretarako ari dira aurkikuntza lan berriak egiten [2] [4].

#### **1.5 Isozianatorik gabeko poliuretanoak (NIPU-ak)**

Isozianatorik erabili gabe ekoiztutako poliuretanoei NIPU izenaz deitzen zaie, Non Isocyanate Polyurethanes. Azkenaldian indar asko harzten ari den aurkikuntza eremua da. Ingurugiroarekiko errespetagarriagoak diren poliuretanoen sintesibide berriekin isozianatotik datozen poliuretanoak ordezkatzeko da NIPU-en helburu

nagusia. NIPU-ak ekoizteko hiru bide nagusi garatu dira: Polikondentsazioa, eraztun irekierazko polimerizazioa eta etapa hazkuntzako poliadizioa [2] [11].

### 1.5.1 Polikondentsazioa

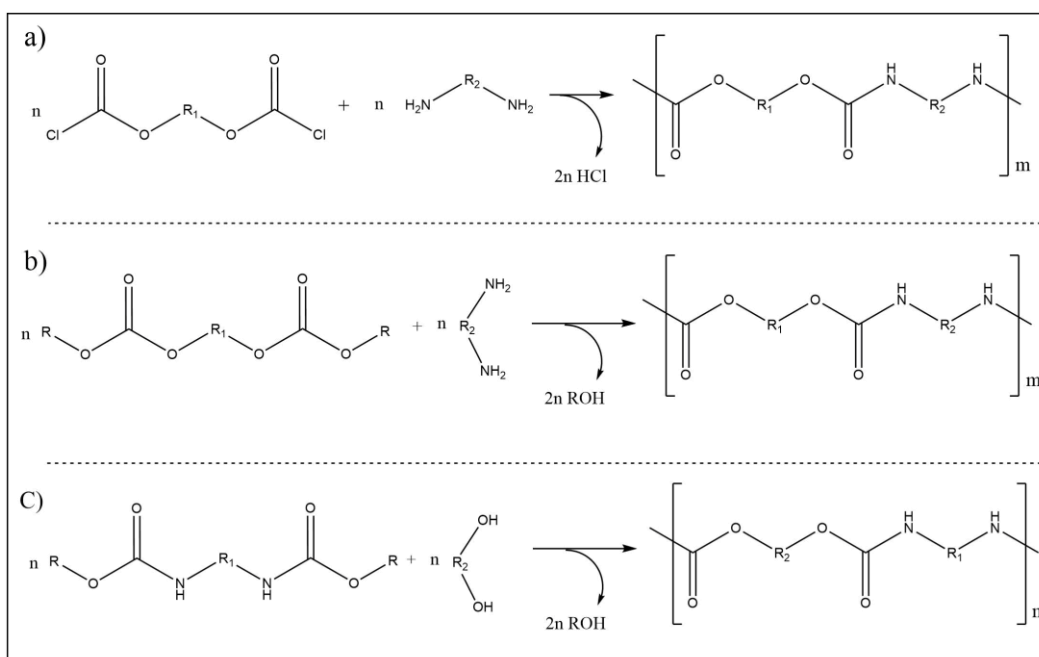
Polikondentsazioan bi edo funtzionaltasun altuagoko erreaktiboaren arteko kondentsazio erreakzioa ematen da. Erreakzioaren azpiproduktu bezala pisu molekular baxuko molekulak lortzen dira. Molekula hauek erreakzio inguruetik kentzea interesgarria da erreakzioa polimeroruntz lerratzen delako, pisu molekular handiagoak lortuz. Polikondentsazio hau bi modutan eman daiteke. Bietan bukaeran karbamato taldedun kateak lortzen dira baina erreaktibo ezberdinetatik abiatuz ordea [12].

#### 1.5.1.1 Dikarbonato/Diazido kloruro + diamina polikondentsazioak

Erreakzio honetan pisu molekular baxuko dikarbonato (**9.b. irudia**) edo diazido kloruroa (**9.a. irudia**) pisu molekular baxuko diamina batekin erreakzionarazten da, karbamato taldeen bidez lotuak geratuko direlarik. Erreakzioko azpiproduktu bezala alkohol taldeak edo azido klorhidrikoa askatzen dira. (**9.a. eta b. irudiak**).

#### 1.5.1.2 Dikarbamato + polialkohol polikondentsazioak

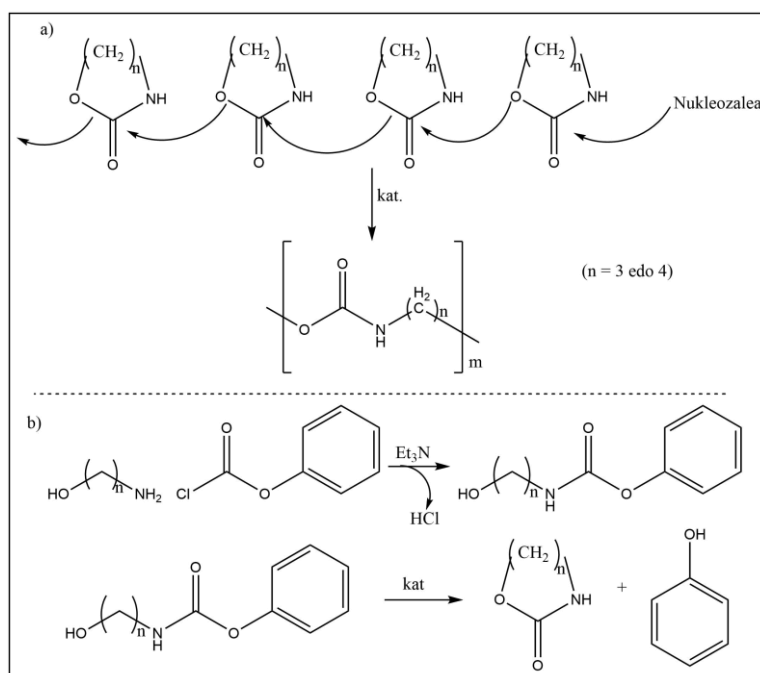
Erreakzio honetan karbamato taldea bere baitan duten aurrepolimeroetatik abiatzen da eta diolekin erreakzionarazten dira transesterifikazio erreakzioa emanez. Erreakzioaren azpiproduktu bezala alkohol taldeak askatzen dira (**9.c. irudia**).



**9. irudia:** Polikondentsazio bidez lorturiko NIPU-en mekanismo ezberdinak. **a)** Diazido kloruro + diamina; **b)** Dikarbonato + diamina; **c)** Dikarbamato + poliola.

### 1.5.2 Eratzun-irekierazko polimerizazioa

Lehenik eta behin, uretano taldea duen eratzun bat osatu behar da eta ondoren eratzun hauen arteko erreakzioa gertaarazi, eratzun bakoitzak hurrengoari eraso diezaion eta honek hurrengoari etab.(10.a. irudia). Uretano edo karbamato taldea duen zikloa eratzeko 10.b. irudian agertzen den erreakzioa gertatzen da besteak beste [2].



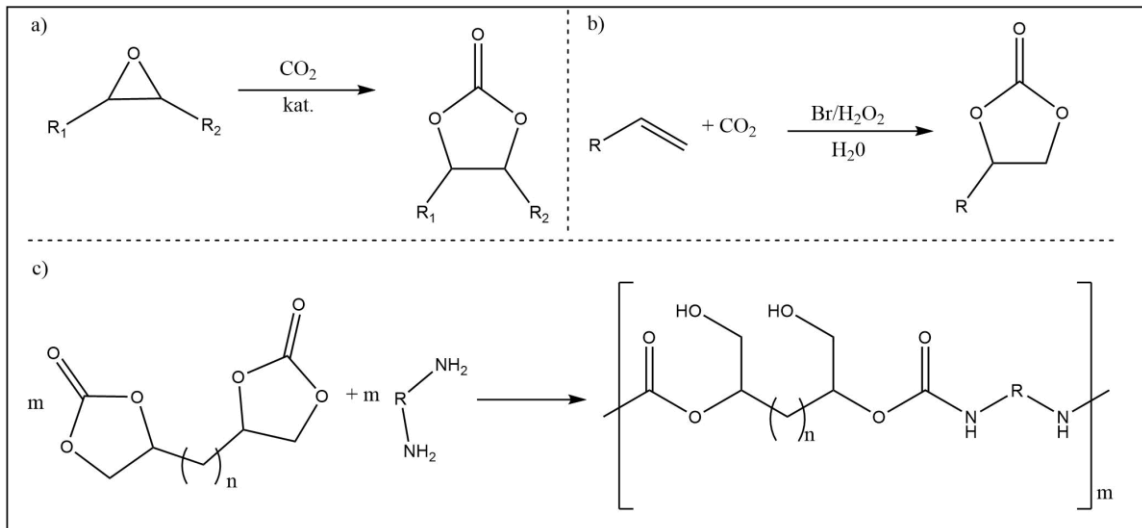
10. irudia: Eratzun irekiera bidez NIPU-ak lortzeko erreakzioaren mekanismoa. a) Eratzun irekiera bidezko erreakzio mekanismoa; b) Uretano taldea duen eratzunaren sintesia.

### 1.5.3 Etapa-hazkuntzazko poliadizioa

NIPU-ak ekoizteko metodorik erabiliena eta arrakastatsuena izan da orain arte. Bere mekanismoa bost eta sei unitateko ziklo karbonatodunen irekieran datza diaminak erabiliz. Mekanismorik sinpleena 11.c. irudian erakusten da. Dena den, mekanismo askoz konplexuagoak ere badaude unitate gehiagoko eratzunak, diamina ezberdinak erabilia, beste erreaktibo motekin etab [13–15].

NIPU hauen bereiztasuna da polimeroko kate nagusian adar motzak dituztela hidroxido taldeetan amaitzen direnak. Hau karbonato ziklikoen irekieraren ondorio da eta beraz, polimero hauek polihidroxiuretano bezala ere ezagutzen dira [16].

Karbonato ziklikoak jatorri berriztagarritik lortzea ere interesgarria da ingurugiroarekiko errespetagarria den material bat ekoizteko badira [2]. Adibidez, 11.a. eta b. irudietan ikus daitezke  $CO_2$  erabiliz ekoiztu daitezkeen zikloak eratzen direla [17,18].



**11. irudia:** Etapa-hazkuntzazko poliadizioaren mekanismoa. **a** eta **b)** CO<sub>2</sub>-tik abiatuz karbonato ziklikoak lortzeko mekanismoa; **c)** Karbonato ziklikoen eta diaminen arteko erreakzioa polihidroxiuretanoa emateko.

## 2. PROIEKTUAREN PLANTEAMENTUA ETA HELBURUAK

Lan honetan NIPU-ak sortzeko erreakzioen artetik kondentsazio erreakzio bat proposatu da. Kasu honetan bi erreaktibo organiko erabiliz (karbonato bat eta diamina bat) uretano taldea duen aurrepolimero bat prestatu behar izan da ondoren polialkohol ezberdinekin transuretanzazio erreakzio baten bidez poliuretano segmentatuak lortzeko helburuarekin.

Proiektu honetan beraz, poliuretanoen sintesi bide berri bat proposatu da eta helburu nagusia hasiera batean pisu molekular altuko poliuretanoak lortzea izan da. Horretaz gain, ematen diren erreakzioen denbora, kostu energetikoak, baliabideen kostuak etab. ahalik eta gehien murriztea ere izan da proiektu honen beste helburuetako bat, erreakzio hauek ahalik eta optimoenak eta ingurugiroarekiko ahalik eta errespetagarrienak izan daitezzen. Hau dena betetzeko oso garrantzitsuak izan dira hurrengo puntuak:

1. Erreaktibo eta produktu guztien karakterizazio fisiko eta kimikoa behar bezala egitea.
2. Erreakzioen mekanismoa ongi ulertzea eta alboerreakzioen arriskua aurreikustea.
3. Erreakzioan zehar gertatzen dena aztertzea erreaktoretik laginak ateraz eta karakterizatuz.
4. Eskala txikiko saiakuntzak egitea lana erraztuko luketen proposamenak proban jartzeko.
5. Lortzen diren emaitzen interpretazio egokia egitea eta praktikan egoki aplikatzea.



### 3. ATAL ESPERIMENTALA

#### 3.1 Erreaktiboak

Erabili diren erreaktibo guztiak **1. taulan** jasotzen dira. Erreakzioetarako erabilitako erreaktiboak (DPC, HMDA, THF, PPG1000 eta PTMEG) IR eta <sup>1</sup>H-EMN bidezko karakterizazioak **6. eranskinen atalean** ikus daitezke. Atal horretan baita erreaktiboak protoi bakoitzari bere izena ematen zaio (a, b, c...) ondoren eztabaidetan haiei erreferentzia errazago bat egiteko.

**1. taula:** Erabilitako erreaktiboak nomenklatura, purutasuna eta hornitzailearen izena.

ERREAKTIBOA	NOMENKLATURA	PURUTASUNA (%)	HORNITZAILEA
Difenil karbonatoa	DPC	99	Sigma Aldrich
1,6-hexametilendiamina	HMDA	98	Sigma Aldrich
Tetrahidrofuranoa	THF	100	Macron
Polipropilenglikol 1000	PPG1000	100	Sigma Aldrich
Politetrahidrofurano 650	PTMEG650	100	Sigma Aldrich
1,5,7-Triazabiziklo[4.4.0]dek-enoa	TBD	98	Sigma Aldrich
Dibutil eztainu dilauratoa	DBTDL	95	Sigma Aldrich
Sodio hidroxidoa	NaOH	97	Panreac
Ur desmineralizatua	Ura/H <sub>2</sub> O	100	Quimibacter S.L.
Kloroformo deuteratua	CDCl <sub>3</sub>	100	Sigma Aldrich

#### 3.2 Erabilitako nomenklatura

Lan osoan zehar irakurmena arintzeko maiz erabiliko diren termino askoren forma laburtuak jasotzen dira **2. taulan**.

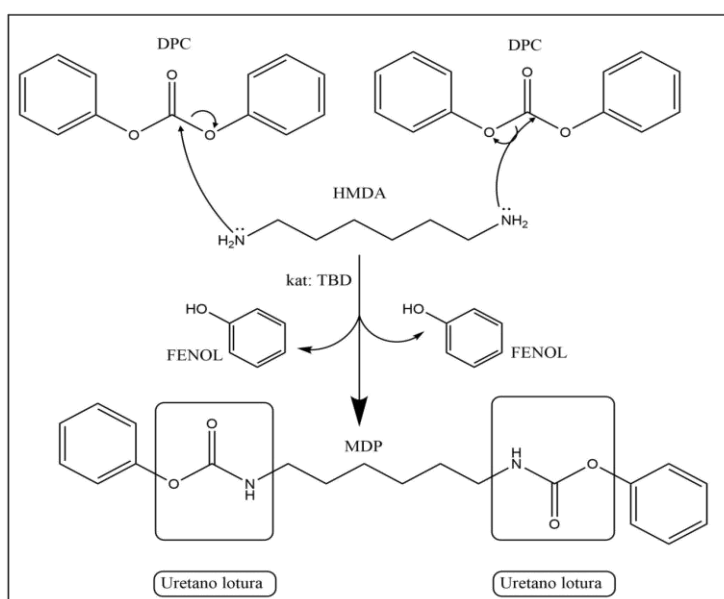
**2. taula:** Testu osoan zehar erabiliko den nomenklaturaren laburpena.

ERREAKZIOEN NOMENKLATURA		ERREAKTIBOEN NOMENKLATURA		PRODUKTUEN NOMENKLATURA	
1. aurrepolim. erreakzioa	RMDP_1	Difenil karbonatoa	DPC	Aurrepolimeroa 1	MDP_1
2. aurrepolim. erreakzioa	RMDP_2	1,6-hexametilendiamina	HMDA	Aurrepolimeroa 2	MDP_2
3. aurrepolim. erreakzioa	RMDP_3	tetrahidrofuranoa	THF	Aurrepolimeroa 3	MDP_3
...	...	polipropilenglikola	PPG	...	...
1. polimerizazio erreakzioa	RPU_1	politetrahidrofuranoa	PTMEG	Poliuretanoa 1	PU_1
2. polimerizazio erreakzioa	RPU_2	1,5,7-Triazabiziklo[4.4.0]dek-5-enoa	TBD	Poliuretanoa 2	PU_2
3. polimerizazio erreakzioa	RPU_3	Dibutil eztainu dilauratoa	DBTDL	Poliuretanoa 3	PU_3
...	...			...	...

### 3.3 Sintesiko prozedura

#### 3.3.1 Aurrepolimeroaren sintesiko erreakzioa eta garbiketa

Lehenik eta behin, aurrepolimero edo prepolimero bat sortu da bere baitan bi uretano talde dituen, bigarren parte batean polioli ezberdinekin erreakzionatzeko eta poliuretanoa osatzeko. Horretarako difeni karbonatoa (DPC) eta 1,6-hexametilendiaminaren (HMDA) arteko erreakzioa eman da tetrahidrofuranotan (THF) disolbatuta TBD katalizatzailearekin. **12. irudian** ikusi daitekeen bezala, HMDA-ko aminak eraso nukleozalea eragingo du karbonatoko karboniloan eta fenol taldea askatuko da azpiproduktu bezala [19]. Lortu den produktua Fenil N-{6-[(fenoikarbonilo)amino]hexilo}karbamatoa (MDP) monomeroa izan da.

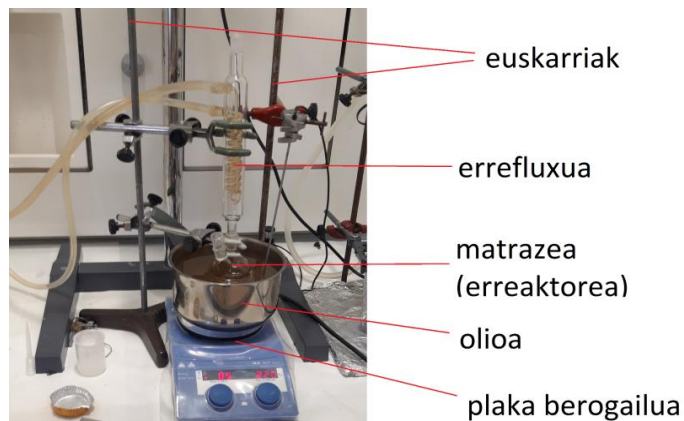


12. irudia: RMDP erreakzioaren mekanismoa.

Aurrepolimero honetan interesa duena izan da mutur bakoitzean beste fenol talde bana edukitzea, bigarren pausuan alkoholekin ordezkatzeko transesterifikazio bidez. Beraz, lehenengo erreakzio honetako estekiometria 2 DPC + 1 HMDA izan da. TBD kantitatea HMDA-rekiko %10 moletan izan da. THF kantitatea nahaste osoko %70 pisuan izan da.

Bi lepoko beirazko matraxe biribila erabili da tenperatura erregulatzeko olioan sartuta (olioa erresistentzia elektrikodun plaka baten bitartez berotua izan da) eta euskarri batekin helduta. Errefluxua jarri zaio lepoetako batean eboeratutako THF-a berreskuratzen. Beste lepoa tapoi batekin itxita egon da eta laginak ateratzeko erabili da erreakzio denboran zehar. Matraxeak bere barnean imana izan du nahastea

irabiatzeko, plaka berogailuak magnetikoki eragiten dion mugimendu zirkularrari esker. Erreakzioko muntaia **13. irudian** ikusi daiteke.



**13. irudia:** RMDP erreakzioa aurrera eramateko muntaia.

Erreakzioa gertatzeko prozesua aldatzen joan da erreakzio batetik bestera, baina orokorrean jarraitu diren pausuak hauek izan dira: DPC eta HMDA erreaktorean sartu solido egoeran imanarekin, THF guztia gehitu eta erreaktorea oliotan sartu ( $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Nahastea homogeenoa ikustean, TBD katalizatzailea gehitu eta erreakzio denbora hasi une horretan. Erreakzio bakoitzean egin diren pausu aldaketak eta haien arrazoiak **emaitzen eta eztabaiden atalean** zehaztuko dira. **3. taulan** laburbildurik agertzen dira erreakzio bakoitzean jarraitutako pausuak eta parametro ezberdinen balioak.

**3. taula:** RMDP erreakzioen laburpen-taula.

ERREAK-ZIOA	KAT.	T (°C)	t (min)	GARBIKETA	PAUSU ESANGURATSUAK
RMDP_1	TBD	67	360	NaOH	
RMDP_2	TBD	67	360	NaOH	t=0 ezarri THF erreaktorera gehitzean
RMDP_3	-	67	360	H <sub>2</sub> O	DPC eta HMDA bereizita disolbatu. Gero nahastu
RMDP_4	-	30	60	H <sub>2</sub> O	DPC eta HMDA bereizita disolbatu. Gero nahastu
RMDP_5	-	30	60	H <sub>2</sub> O	Ez da laginik atera erreakzioan zehar
RMDP_6	-	30	60	H <sub>2</sub> O	Ez da laginik atera erreakzioan zehar

Erreakzio denboran zehar laginak hartzen joan dira IR eta <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatzeko erreakzioaren bilakaera aztertzeko. Laginak ateratzeko erreaktoreko tapoia kendu eta pipeta batekin erreaktore barruko disoluzioaren 1 mL gutxi gora behera atera da. Lagin hauek aluminiozko moldeetan gorde dira THF guztia

lurrundu bitartean beroa ematen duen infragorri lanpara baten azpian. THF guztia lehortzerakoan laginen karakterizazioa burutu da IR eta  $^1\text{H-NMR}$  bidez.

Erreakzioaren bigarren zatian produktuaren garbiketa eta purifikazioa egin da. Lorturiko nahastea errotabaporetik pasa da  $60\text{ }^\circ\text{C}$  eta  $300\text{ mbar}$ -tan THF eliminatzeko [20]. Jarraian, fenola eliminatzeko, NaOH %10 ur-disoluzio batekin bi garbiketa egin dira enbutu batean iragaziz iragaz-papera erabiliz ( $2 \times 50\text{ mL}$  NaOH %10). Gero ingurune basikoa eliminatzeko ur distilatuarekin garbitu da inbutuan bertan pH neutroa eman arte. Azkenik labean lehortu da  $90\text{ }^\circ\text{C}$ -tan eta hutsunepean, egun bat edo biz ur guztia eliminatzeko [21]. Bukaerako produktu garbiak IR,  $^1\text{H-NMR}$ , TGA eta DSC metodoen bidez karakterizatu dira.

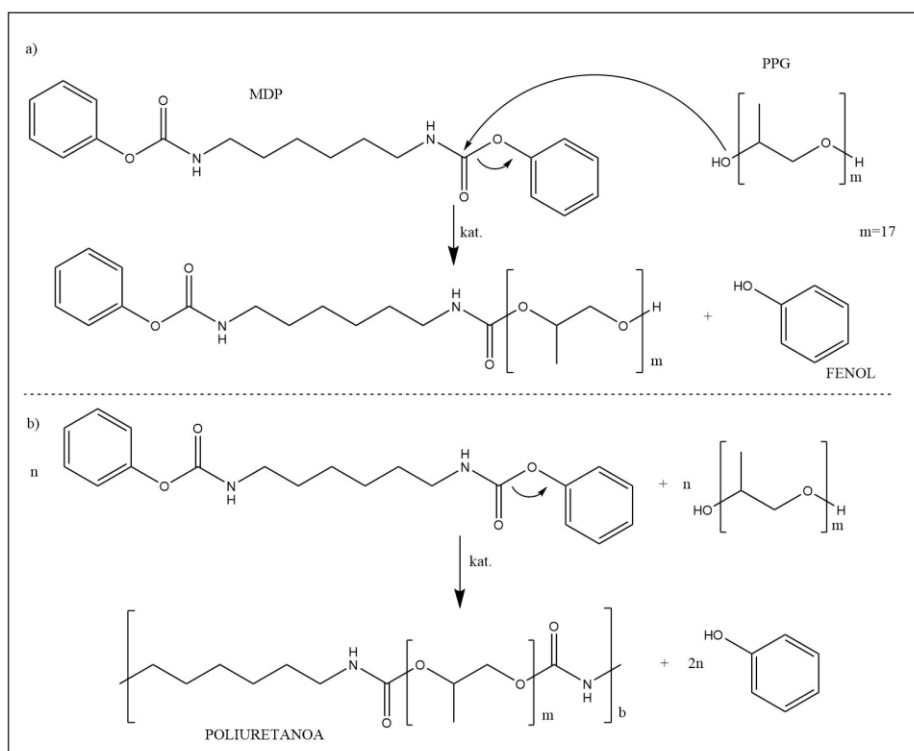
Bukaerako produktua hauts txuri moduko solidoa da, uretan disolbaezina, baina higroskopikoa. Higroskopikoa denez, lehorgailuetan gorde da berriz erabili arte, ahalik eta hezetasun gutxien izan dezan.

### 3.3.2 Polimerizazio erreakzioa

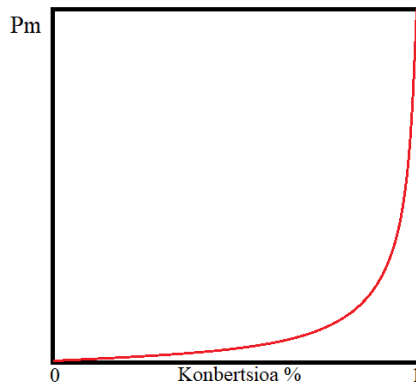
Behin aurrepolimeroa lorturik, bigarren pausu bat eginez polimerizazio erreakzioa eman da transuretanzazio bitartez beste polioliol batekin. Erabilitako polioliolak polieter linealak izan dira muturretan alkohol talde bana dutenak. Erabilitako bi polialkoholak izan dira: PPG1000 ( $M_n = 1000\text{ g/mol}$ ) (**4.b. irudia**), eta PTMEG650 ( $M_n = 650\text{ g/mol}$ ) (**4.a. irudia**).

Proposaturiko erreakzioaren mekanismoa hurrengoa da: Polialkoholetako muturretako alkoholek eraso nukleozalea egiten dute MDP monomeroko karboniloan, fenol molekula ordezkatuz eta fenola askatzen da ingurunera. Era horretan, **14. irudian** ikusten den bezala, monomeroa eta polialkohola loturik geratzen dira karbamato talde batengatik.

Beraz, oso garrantzitsua izan da 1:1 estekiometria zehatz-zehatz ajustatzea kateen pisu molekularra ahalik eta handiena izan dadin. Hau izan da polimeroaren pisu molekular altuak lortzeko zailtasun handiena aurrerago ikusiko den bezala. 1:1 estekiometria betetzen ez bada, bi erreaktiboetako baten konbertsioa ez da hain balio altuetara iristeko. Etapa polimerizazioan behar-beharrezkoa da bi monomeroen konbertsio altuak lortzea pisu molekular altuak eskuratzeko **15. irudian** erakusten den bezala [22].



14. irudia: RPU erreakzioaren mekanismoa. a) Alkoholaren eraso nukleozalea karboniloan fenola ordezkatzuz; b) MDP eta diol baten arteko erreakzioa poliuretanoa emateko.

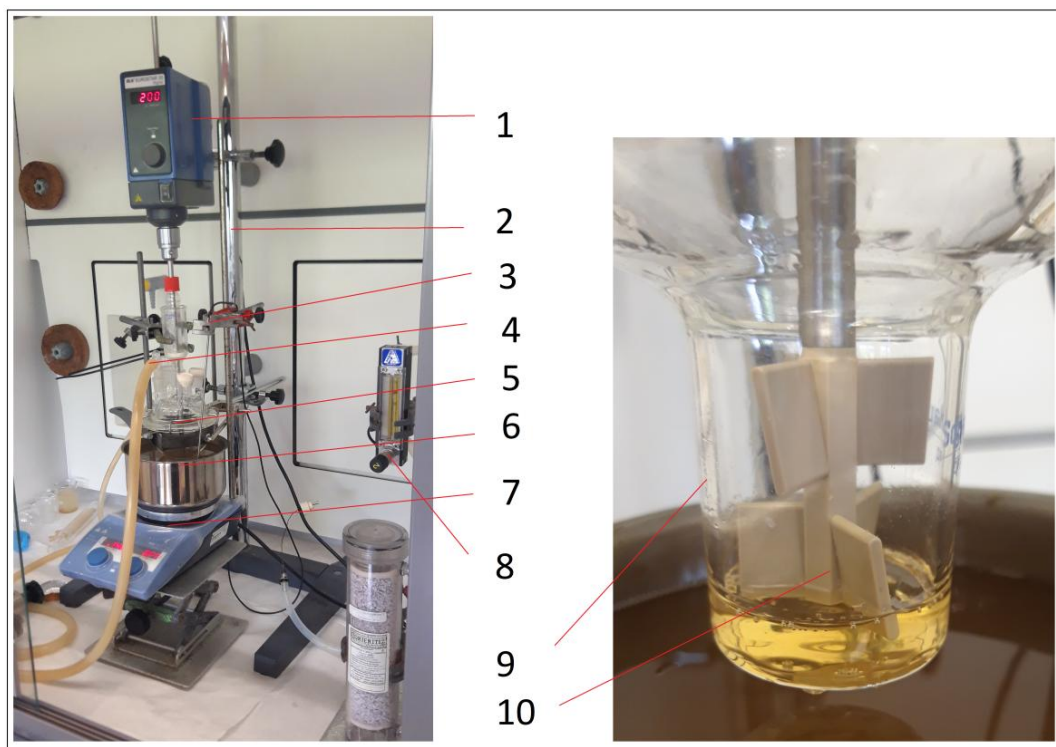


15. irudia: Pisu molekularren bilakaera monomeroen konbertsioarekin.

Polimerizazio erreakzioa burutzeko beirazko 50 mL-ko errektorea erabili da irabiagailu mekanikoarekin. Bai monomeroa eta bai poliola hasiera batetik errektorean sartu dira katalizatzailearekin batera (masa polimerizazioa). Katalizatzailearen mol kopurua %10-koa izan da MDP-rekiko. Ondoren errektorea itxi eta  $N_2$  korrontea ezarri zaio 150 psi-ko presioan, barruko airea purgatzeko eta atmosfera inerte lortzeko (ingurune  $O_2$  eta  $H_2O$  eliminatzeko).

Olioa aukeraturiko tenperaturan egotean, errektorea olioan sartu da eta irabiagailu mekanikoa martxan jarri 200 rpm-tan. Momentu horretan erreakzioaren  $t = 0$  unea finkatu da. Erreakzioa amaitutzat ematean,  $N_2$  korrontea kendu eta hutsune bonba bat konektatu zaio errektoreari. Hutsunea aplikatu da denbora batez fenola elimintzeko (*hutsunea aplikatutako denbora 4. taulan agertzen da "denbora" zutabeko bigarren zifra; ez bada agertzen ez zaio hutsunea aplikatu*). Fenola elimintuz, erreakzioeko oreka polimeroaldera lerratzea lortzen da (polimeroaren garbiketa egiteaz gain). Amaitzeko, errektorea oliotik atera eta polimeroa giro tenperaturan hozten utzi da jarraian gordetzeko eta karakterizatzeko.

Bigarren erreakzio hau burutzeko erabilitako muntaia **16. irudian** ikusi daiteke. Erreakzioan zehar laginak atera dira espatula batekin eta aluminiozko moldeetan gorde dira gero IR,  $^1H$ -EMN eta GPC bidez karakterizatzeko. Bukaerako produktua (PU) IR,  $^1H$ -EMN, GPC, TGA eta DSC bidez karakterizatu da.



**16. irudia:** Polimerizazio erreakzioeko muntaia: **1)** Irabiagailu mekanikoaren motorra. **2)** Euskarri nagusia. **3)** Olioaren tenperatura neurtzeko termoparea. **4)** Hutsune bonba konektatzeko hodia ( $N_2$  korrontea ere hemen konektatzen da behar denean). **5)** Errektorea. **6)** Olio. **7)** Plaka berogailua. **8)**  $N_2$  korrontea erregulazteko gailua. **9)** Errektorea (50 mL). **10)** Irabiagailuaren aspak.

Prepolimeroaren sintesian egin den bezala polimerizazio erreakzioetan prozedura esperimentalak aldatzen joan da denboran zehar. Dena den, guztiek jarraitzen dute aipaturiko eskema orokorra. **4. emaitzen eta eztabaiden atalean**

zehaztuko dira erreakzio bakoitzean jarraituriko pausuak. **4. taulan** laburbiltzen dira erreakzio bakoitzeko parametroak.

4. taula: RPU erreakzioen laburpen-taula.

ERREAKZIOA	POLIOL MOTA	MDP/POLIOL (mol/mol)	KATALIZATZAILEA	T (°C)	DENBORA(orduak)
RPU_1	PPG1000	1:1	TBD	100	16+3
RPU_2	PPG1000	1:1	TBD	140	16+3
RPU_3	PPG1000	1:1	TBD	120	16+3
RPU_4	PPG1000	1:1	TBD	100	16+2
RPU_5	PPG1000	1:1	TBD	140	7
RPU_6	PPG1000	1:1	DBTDL	140	7
RPU_7	PPG1000	1:1	DBTDL	140	16+3
RPU_8	PTMEG650	1:1	TBD	140	16+3
RPU_9	PPG1000	1:1	-	140	16+3
RMPM_1	PPG1000	2:1	TBD	140	1 hutsunepean

### 3.4 Karakterizaziorako teknikak eta ekipoa

#### 3.4.1 Infragorri espektrofotometroa (IR)

Molekula organikoetako atomoen arteko loturen bibrazio maila energetikoen arteko desberdintasunak infragorri uhin elektromagnetikoen energia berdinekoak dira. Hori dela eta, infragorri uhinek atomoen arteko lotura-bibrazioak eszitatzen dituzte eta bibrazio mailaz igo, hau da, energia gehiagorekin bibratzen dute loturako atomoek.

Atomo ezberdinen arteko loturek frekuentzia ezberdineko erradiazio elektromagnetikoa absorbatzen dute. Bibrazio mailen arteko desberdintasuna kuantizatuta dagoenez, lotura mota bakoitzak energia jakin bateko (frekuentzia jakin bateko) fotoiak absorbatzen ditu. Horretaz baliatuz, infragorri espektroskopiaok frekuentzia tarte batekin erradiatzen du lagina eta honek, bere molekulen arabera frekuentzia jakin batzuk absorbatzen ditu eta besteak igarotzen uzten ditu. Horrela, ekipoa absorbatutako frekuentziak detektatzen ditu (emititutako eta jasotako erradiazioaren arabera) eta hortik infragorriko espektroak lortzen dira **17.c. irudian** adierazitako moduan.

Espektro infragorrietan beraz, material bateko molekuletan dauden atomo arteko loturak ezagutu daitezke, molekulei buruzko informazio asko lortuz.

Erabilitako ekipoa Nicolet 6700 izan da (**17.a. eta b. irudiak**). Egindako IR espektro guztiak islapenean egin dira (Golden Gate osagarriarekin), hau da, laginari infragorri erradiazioz irradiatu zaio eta honetan islatutako erradiazioa detektatu da (**17.c. irudia**). Espektroak  $8\text{ cm}^{-1}$ -ko erresoluzioarekin egin dira eta espektro bakoitzeko 16 ekorketa egin dira. IR espektroak analizatzeko eta maneiatzeko OMNIC softwarea erabili da.

Islapenean IR espektroak egiteko lagin solido edo likidoaren zati txiki bat jarri da erradiazioa islatzen den konpartimentuan (Golden gate osagarria) eta presiopean lotu da bertara. Besterik gabe egin zaio espektroa.

Kasu berezi batzuetan transmisioz egin dira IR espektroak (berogailua erabiltzean). Kasu honetan infragorri erradiazioak lagina zeharkatu egiten du (**17.c. irudia**), beraz, lagin kopuru txiki bat jarri behar izan da (film edo kapa fin bat KBr-zko pastilla batean) erradiazioak lagina zeharka dezan. Infragorri espektroak transmisioan egin direnean zehaztuko da transmisioan egin direla, bestela islapenez egin direla jakintzat emango da.

### **3.4.2 Erresonantzia magnetiko nuklear bidezko espektrofotometria (EMN)**

Teknika honen bidez atomoen nukleoaren spinak orientatzen dira eremu magnetiko bat ezarrita eta irrati frekuentziazko uhinen bidez spin aldaketak eratu nukleoetan. Kasu honetan hidrogeno nukleoak ( $^1\text{H}$ -EMN) edo karbono nukleoak ( $^{13}\text{C}$ -EMN) dira teknika honen bidez aztertu direnak molekula guztietan baitaude. Protoiak edo karbonoak loturik duen atomoaren arabera edo bere ingurune kimikoaren arabera frekuentzia altuagoak ala baxuagoak xurgatuko ditu. Ekipoak neurtuko ditu absorbatutako frekuentziak.

Teknika honen bidez molekulako protoien edo karbonoen ingurune kimikoa ezagutzen da, eta ondorioztatu zein osagai izango dituen molekulak. Horretaz gain, protoi mota bakoitzetik dagoen erlazioa ere jakiten da ( $^1\text{H}$ -EMN-ren kasuan) seinaleen azpiko azalera integratuz.

Lan honen kasuan, karakterizazio guztia  $^1\text{H}$ -EMN bidez egin da kasu bereziren bat kenduta,  $^{13}\text{C}$ -EMN bidezko karakterizazio bat egin dela. Beraz, ez bada espezifikatzen zein motatakoa egin den  $^1\text{H}$ -EMN egin dela kontsideratuko da.

Erabilitako ekipoa Bruker Fourier 300 MHz espektrometroa (model Advance 300 DSX) izan da tetrametil silanoa (TMS) erreferentziatutakoa. EMN espektroak analizatzeko eta seinaleen integralak kalkulatzeko MestReNova softwarea erabili da. Laginak prestatzeko EMN hodiak erabili dira, analizatu nahi den laginaren 20-30 mg gutxi gora behera ( $^1\text{H}$ -EMN-ren kasuan,  $^{13}\text{C}$ -EMN -ren kasuan 50 mg inguru) hodian



sartu eta 1-2 mL kloroformo deuteratu ( $\text{CDCl}_3$ ) gehitu da hodira. Hodi hau EMN ekipoa sartu da eta espektroa egin da. EMN espektroetan ikusiko dira abzisa ardatzean desplazamentu kimikoa (ppm) eta ordenatua intentsitate unitate arbitrarioekin (u.a.).

$^1\text{H}$ -EMN espektro guztietan ikusten da 7,26 ppm-tan seinale bat. Hau disolbatzailearen ( $\text{CDCl}_3$ ) protoien seinalea da eta beraz ez da karakterizazioetan kontuan izango.

Erreaktibo edo produktu bakoitzaren seinale bat aukeratu da erreferentziazko seinale bezala eta gainerako seinaleen integralak erreferentziazkoarekiko neurtu dira. Integralak kalkulatzeko, kriterio berdina izan da seinale guztiekin, emaitzen konparaketa on bat egiteko.

### **3.4.3 Balantza termograbitimetrikoa TGA**

Laginak tenperaturaren igoerarekin bere masa nola galtzen duen neurtzen du ekipoa. Horrela, materialaren degradazio termikoa nolakoa den aztertu daiteke. Erabilitako ekipoa TA instruments TG-Q-500 izan da (**17.d. irudia**). Balantza batean zintzilik jarri dira laginak titaniozko saski txiki batzuetan eta balantza joan da laginaren masa neurtzen denboran zehar labe baten barruan berotzen doan bitartean. Giro tenperaturatik abiatuz 800 °C arte 10 °C/min-ko abiadura berotu dira laginak  $\text{N}_2$ -zko atmosferarekin eta 800 °C tan dagoenean oxigenoa sartu da azken ondarrak erretzeko 15 minutuz.

### **3.4.4 Ekorketazko kalorimetria diferentziala DSC**

Laginen trantsizio termikoak aztertu dira tenperaturaren aurrean, hala nola urtze tenperaturak, beira trantsizio tenperaturak, kristaltze tenperaturak etab. Abiadura jakin batekin tenperatura igo edo jaitsi egiten da labe batean eta neurtzen da ea laginak beroa xurgatu ala kanporatzen duen. Xurgatuz gero urtze edo beira trantsizio bat eman izan da eta beroa kanporatuz gero kristaltzea edo beira trantsizio bat.

Erabilitako ekipoa DSC Q2000, TA Instruments izan da (**17.e. irudia**). Aluminiozko kapsula batean lagina jarri da eta labe barruan sartu. Labe barruan nitrogeno fluxua egon da (50 mL/min) eta tenperatura aldatzen doan bitartean termopare batzuek laginak xurgatu ala askatutako beroa neurtzen dute. Kapsularen eragina eliminatzeko erreferentziazko kapsula bat jarri da eta honek eragindako aldaketak neurtu dira baita beste termopare batekin. Horrela, laginaren trantsizio termikoak neur daitezke.

Ziklo ezberdinak egin dira DSC teknikaren bidez. Lehenengo zikloan lagina -80 °C-tik 150 °C-ra berotu da MDP-ren kasuan eta 200 °C arte PU-ren kasuan. Pausu honetan sintesian bertan lorturiko produktuaren propietate termikoak ezagutu dira, bakoitzak bere historial termikoa baitu (polimeroen propietate termikoak ez dira absolutuak, materialak jasan dituen aldaketen arabera propietate termiko batzuk edo besteak erakutsiko ditu. Aurretik jasandako aldaketa horien multzoari deitzen zaio historial termikoa). Gainera, lehenengo ziklo honetan laginaren historial termikoa ezabatu da eta aurrerantzean izango dituen propietate termikoak puntu horretatik aurrera jasaten dituen aldaketen arabera izango da.

Beraz, lagin guztien historial termikoak ezabatu dira eta denak -10 °C/min-ko abiaduraz hoztu berriz -80 °C arte (bigarren zikloa edo hozte ekorketa). Bigarren berotze ekorketa bat egin da eta kasu honetan lagin guztien historial termikoa berdina izan denez, materialen propietate termikoen arteko konparaketa egin ahal izan da. Bigarren berotze ekorketan lehenengoko pausu berdina programatu dira. Eginiko ziklo guztien laburpena eta erabilitako nomenklatura **5. taulan** jasotzen da.

5. taula: DSC zikloen deskribapena eta nomenklatura.

ZIKLOA	NOMENKLATURA
-80 °C arte hoztu	
-80 °C-tan mantendu minutu batez	
10 °C/min-ko abiaduraz 150 °C arte berotu	1.B.
150 °C-tan mantendu minutu batez	
-10 °C/min-ko abiaduraz hoztu -80 °C arte	H.
-80 °C-tan mantendu minutu batez	
10 °C/min-ko abiaduraz 150 °C arte berotu	2.B.

\* Poliuretanoen DSC zikloetan 150 °C-raino igo beharrez 200 °C arte igotzen da tenperatura 1. eta 2. B. zikloetan.

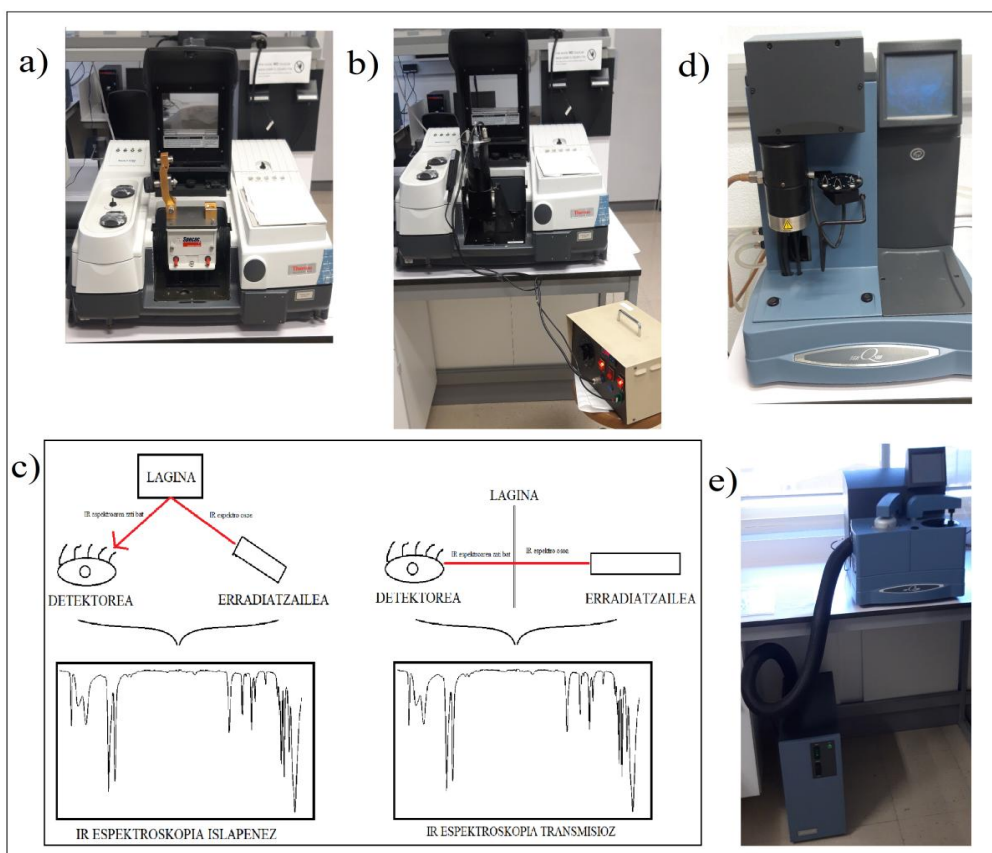
### 3.4.5 Karl Fisher ekipoa

Lagineko ur portzentaia masan ezagutzeko elektrodo espezifiko batzuen bidez. 831 KF Coulometer ekipoa erabili da. Analizatu nahi den lagina pisatu da eta disoluzio batera gehitu eta elektrodo espezifiko batzuek ur kantitatea detektatu dute.

### 3.4.6 Gel permeaziozko kromatografoa GPC

Poro tamaina ezberdineko zutabe batetik polímero disoluzioa igarotzen da eta kate luzeenak lehenago ateratzen dira zutabetik eta motzenak motelago. Hori da kate motzagoek denbora gehiago igarotzen dutelako poroetan sartu eta ateratzen (txikiagoak direnez poro gehiagotan sartzen dira). Modu honetan, polimeroaren lagineko kateak banatzen dira haien luzearen arabera eta detektore batek detektatzen ditu zutabetik ateratzean. Zutabea zeharkatzea kostatzen zaionaren arabera kateak luzeera jakin bat izango du, katearen luzeera eta zutabearen igarotako denborak proportzionalak baitira.

Erabilitako ekipoa izan da GPC Ultimate 3000 (Thermo Scientific), RI RefractoMax 250 (ERC) eta seriean konektatutako lau Fenogel zutabekin ekipaturikoa. Laginak prestatzeko polimeroaren 40 mg 2 mL THF-tan disolbatu dira. Disoluzio hau filtratu 0,45  $\mu\text{m}$ -ko porodun filtroarekin eta zutabearen barna pasarazi da THF korrante jarrai (1 mL/min) batekin. Poliestirenozko estandarrak erabiliz kalibratu da ekipoa. Bi aldiz matxuratu da ekipoa eta honek lanaren moteltzea edo gelditzea eragin du.



**17. irudia:** Erabilitako karakterizazio-ekipoen irudi batzuk: **a)** Islapenezko infragorri espektrofotometroa Golden Gate osagarriarekin; **b)** Transmisiozko infragorri espektrofotometroa temperatura erregulatzeko berogailuarekin; **d)** TGA ekipoa; **e)** DSC ekipoa. **c)** Islapenezko eta transmisiozko IR espektroskopiaren eskemak.

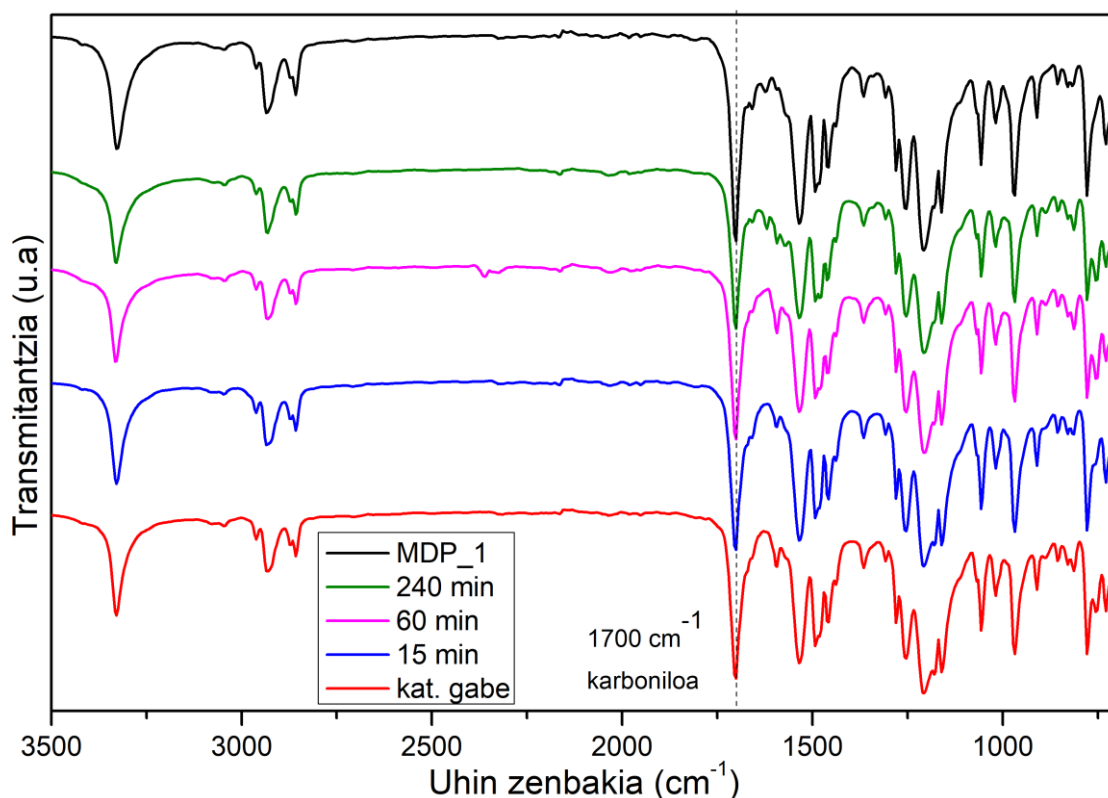
## 4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

### 4.1 Aurrepolimeroaren sintesia

#### 4.1.1 Erreakzioen emaitzak

##### RMDP\_1:

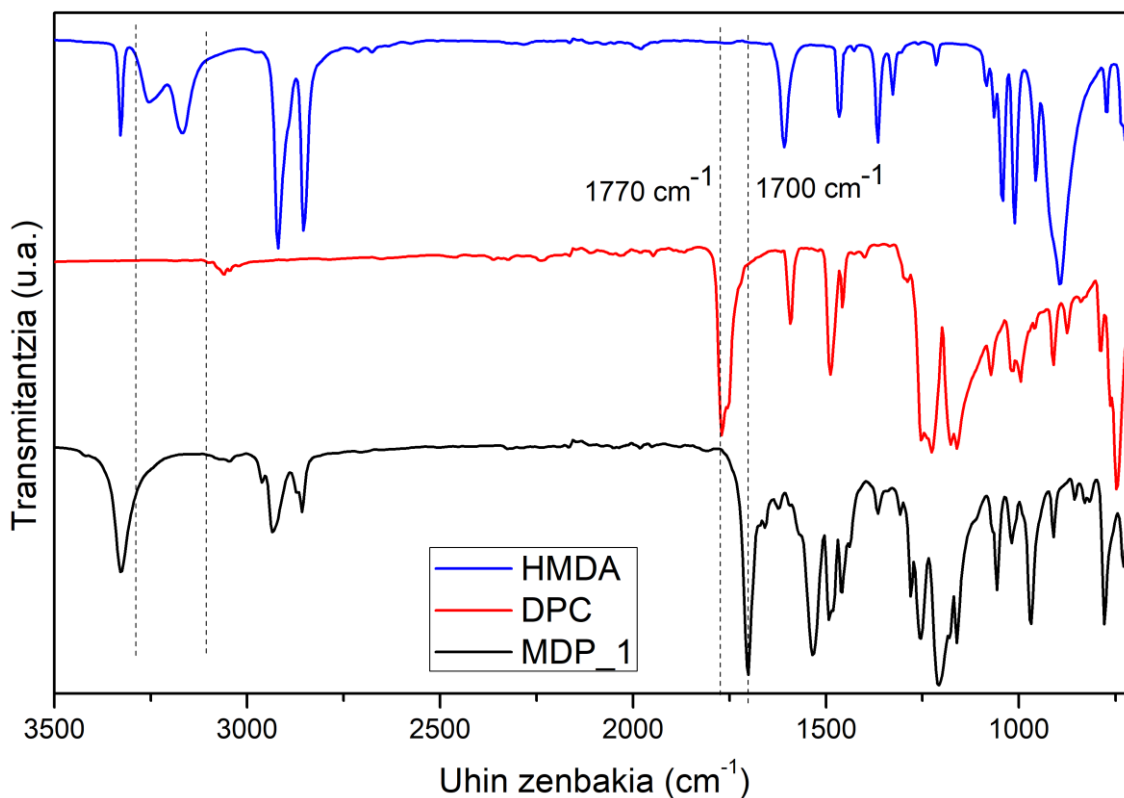
Sintesi honekin erreakzioa gertatzen den edo ez aztertu nahi izan da. Laginak hartu dira behin errektore barruan nahaste homogenea izanik TBD gehitu aurretik (kat. gabe), TBD gehitu ondoren ( $t = 0$ ),  $t = 15$  min,  $t = 30$  min,  $t = 60$  min,  $t = 120$  min,  $t = 180$  min,  $t = 240$  min,  $t = 300$  min eta  $t = 360$  min. **18. irudian** laginen IR bidezko karakterizazioa erakusten da. IR espektro guztiak berdinak dira katalizatzailea gehitu aurretik bukaerako produkturaino. Ez dira esperoko ziren aldaketak bereizi, hala nola karboniloaren tentsioaren seinalearen desplazamendua uhin zenbaki txikiagoetara edo aminaren seinaleen desagertzea amidaren seinalearen agerpenarekin batera.



**18. irudia:** RMDP\_1 erreakzioko denbora ezberdinetan hartutako laginen eta bukaerako produktu garbiaren IR espektroen konparaketa.

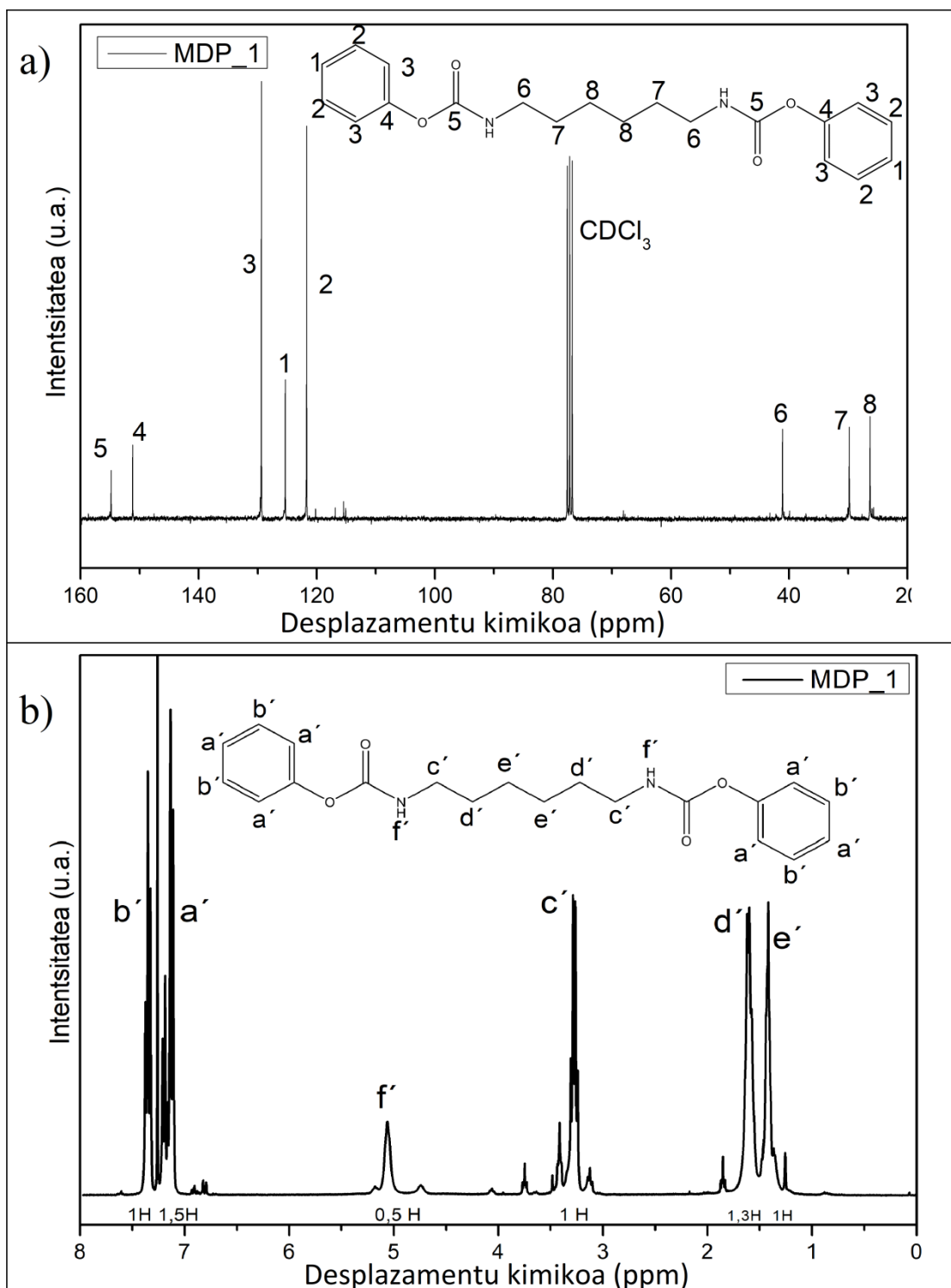
**19. irudian** bukaerako produktuaren eta DPC-ren arteko ezberdintasuna ikusi daiteke. Karboniloaren desplazamendu bat dago  $1770 \text{ cm}^{-1}$ -tik  $1700 \text{ cm}^{-1}$ -ra. DPC ko

karboniloa karbonato bateko karboniloa da eta MDP-rena uretano taldekoa, horregatik espero da desplazamentua ikustea uhin zenbakian (uretano taldeko karboniloaren uhin zenbakia  $1700\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ ) . Baita ere irudi berean ikusten da HMDA-ren aminaren seinaleak desagertzen direla ( $3170$  eta  $3250\text{ cm}^{-1}$ -takoak) eta  $3330\text{ cm}^{-1}$ -tan amidako N-H loturaren deformazioaren seinalea agertu dela.



19. irudia: DPC, HMDA eta MDP\_1 arteko ezberdintasunak IR espektroskopia bidez.

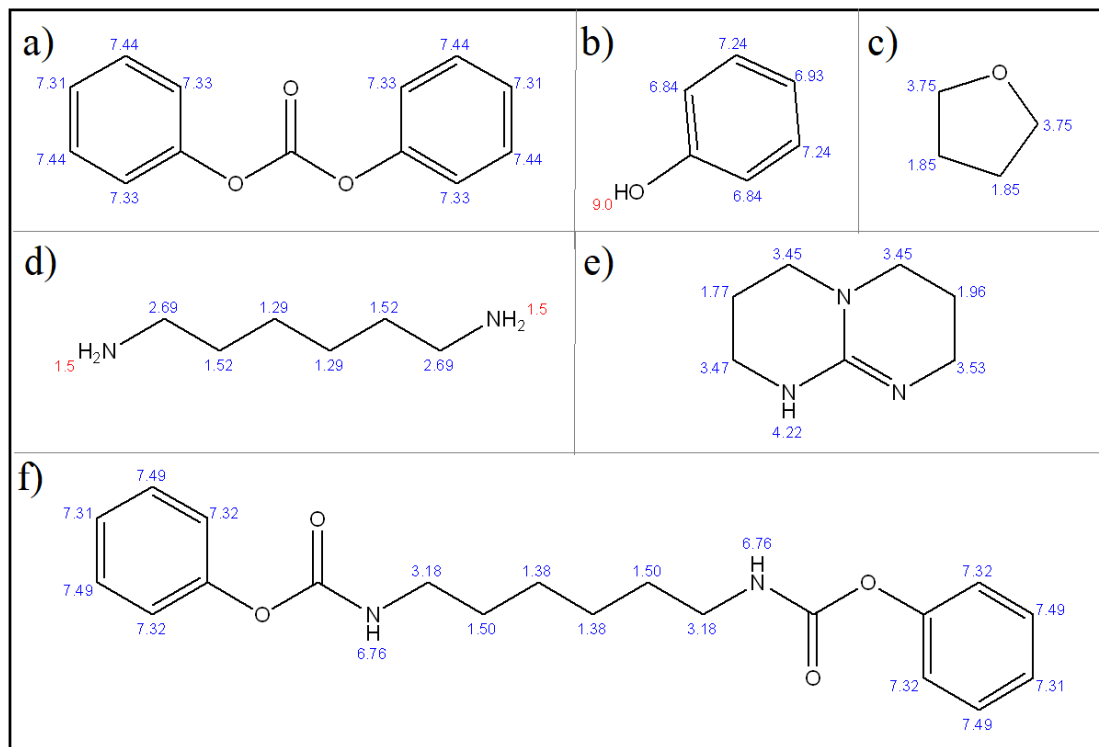
Beraz, erreakzio denboran zehar aldaketarik ikusi ez arren, ikusten da errektiboarengan esperotako eraldaketa gertatu dela. Produktu garbiari  $^1\text{H-EMN}$  eta  $^{13}\text{C-EMN}$  espektroak egin zaizkio eta MDP-ren protoi eta karbono guztien asignazio zuzena egin da bai desplazamentu kimikoen aldetik eta baita seinaleen integralen ( $^1\text{H-EMN}$ -ren kasuan) aldetik ere 20. irudian ikusten den moduan. Beraz, honekin esan daiteke erreakzioa gertatu dela.



20. irudia: a)MDP\_1-ren  $^{13}\text{C}$ -EMN espektroa eta karbono ezberdinen asignazioa. b) MDP\_1-ren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa eta protoi ezberdinen asignazioa eta seinaleen integralak.

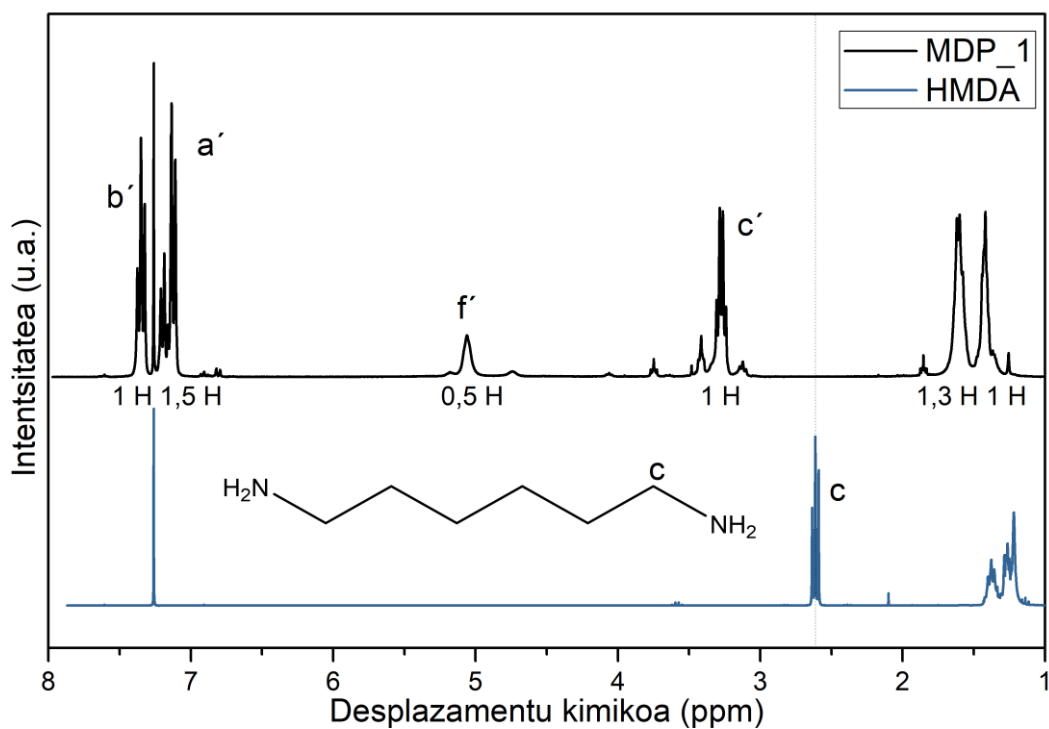
Erreakzioetan parte hartzen duten errektibo zein produktu guztiek  $^1\text{H}$ -EMN bidez emango luketeen seinaleen aurreikuspenak Chem Draw softwarearen bidez kalkulatu ahal izan dira eta **21. irudian** ikusi daitezke. Datu esperimentalekin

loturiko emaitzekin bat egiten dute eta beraz, oso lagungarria izan da karakterizatzeko garaian bai kualitatiboki eta baita kuantitatiboki ere.



21. irudia: Chem Draw softwarearen bitartez kalkulatoriko <sup>1</sup>H-EMN seinaleen aurreikuspena erreaktibo zein produktuentzako. a) DPC; b) Fenol; c) THF; d) HMDA; e) TBD; f) MDP.

HMDA-ren <sup>1</sup>H-EMN bidezko karakterizazioa eta protoien asignazioa **eranskinen atalean** ikus daiteke (79. irudia). RMDP erreakzioa gertatu den edo ez jakiteko <sup>1</sup>H-EMN bidez, HMDA eta produktuaren espektroak konparatu dira DPC-k ematen dituen seinale guztiek kointziditzen baitute MDP-k ematen dituenarekin. 22. irudian ikus daitekeen bezala, HMDA-ko c protoien 2,6 ppm-ko seinalea guztiz desagertu da eta MDP-ren c' seinalea agertu da 3,3 ppm inguruan. Baita ere, MDP\_1-k 5 ppm inguruan seinalea eman du 0,5 H-ko integralarekin c' seinalearekin eta honek karbamato taldeko N-ri loturik dagoen protoiari dagokio. Horretaz gain, eraztun aromatikoetako protoien seinaleen integralak ere zehazki esperoko zirenak dira (b':c'1:1 eta a':c'1,5:1). Beraz, erreakzioa gertatu denaren itxura osoa du.



22. irudia: HMDA eta MDP\_1-ren arteko <sup>1</sup>H-EMN bidezko konparaketa. c seinalearen desagerpena eta c' seinalearen agerpena ikusten da.

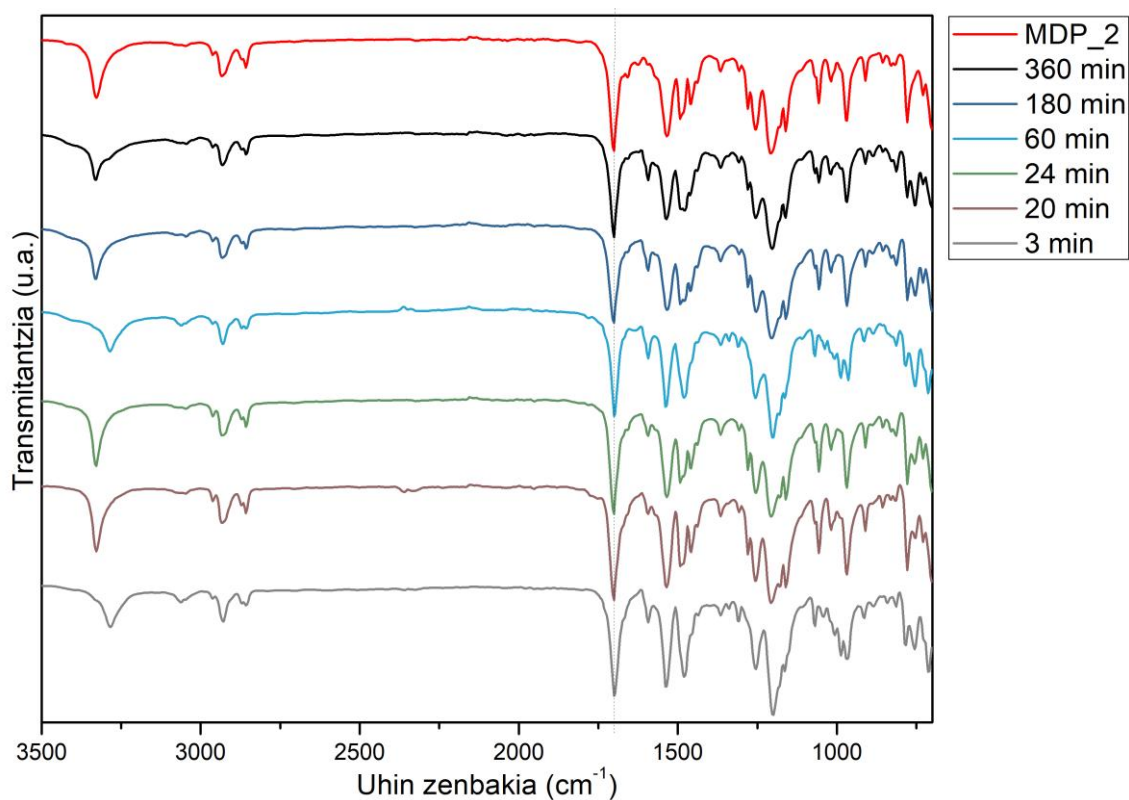
## RMDP\_2:

Bigarren erreakzio honetan RMDP\_1-ko pausu berdinak jarraitu dira baina erreakzioaren t=0 unea katalizatzailea gehitzeko momentua kontsideratu beharrean, THF errektorea gehitzen deneko momentua kontsideratu da. THF errektorea gehitu eta errektorea olio beroaren barruan sartzen den unean hasi da erreakzio denbora kontatzen beraz.

Katalizatzailea t = 24 min-tan gehitu da errektorea orduan ikusi baita nahaste homogeneoa lortu dela barruan. Laginak hartu dira t = 1 min, t = 3 min, t = 5 min, t = 10 min, t = 20 min, t = 25 min, t = 30 min, t = 40 min, t = 60 min, t = 120 min, t = 180 min, t = 240 min, t = 300 min, t = 384 min. IR espektroak egin zaizkie lagin guztiei eta <sup>1</sup>H-EMN espektroak t = 20 min (katalizatzailea gehitu aurretik), t = 24 min (katalizatzailea gehitu ondoren) eta bukaerako produktu garbiari.

Erreakzio honetan IR espektroen bidez ikusi da denboran zehar ez dela seinaleen aldaketarik gertatu **23. irudian** beha daitekeen bezala. Katalizatzailea gehitu aurreko seinaleak eta bukaerako momentuko laginen seinaleak berdinak izan dira. Karboniloaren seinalea 1700 cm<sup>-1</sup>-tan mantendu da erreakzioko momentu guztietan eta ez da ikusten 1770 cm<sup>-1</sup>-ko seinalerik ezta hasierako momentuetan ere ez.

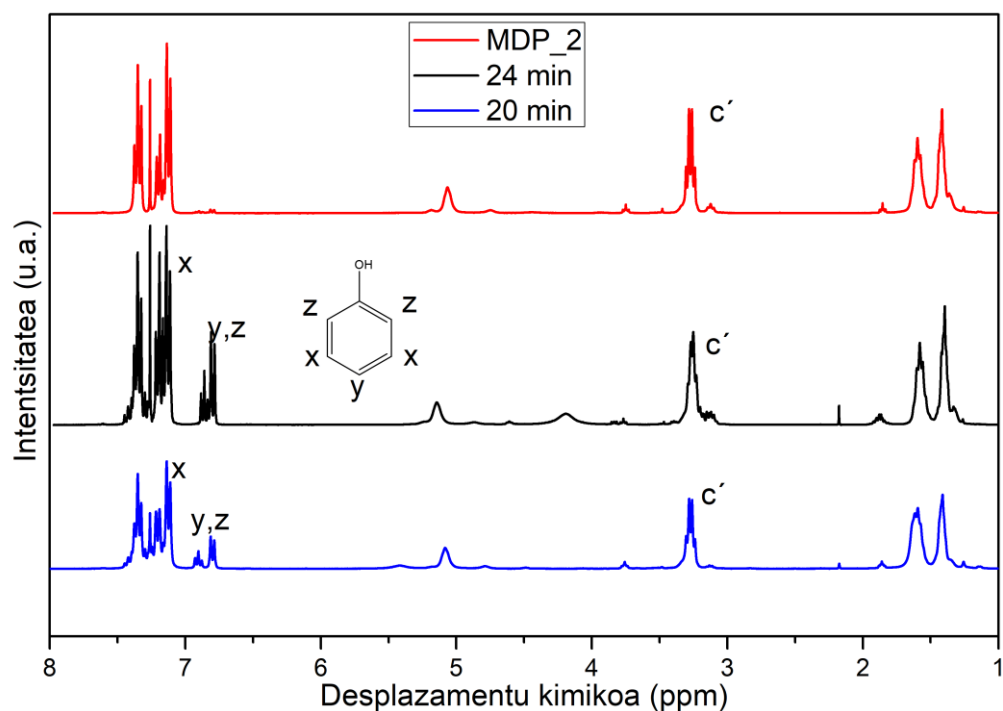




**23. irudia:** RMDP\_2 erreakzioko denbora ezberdinetan hartutako laginen IR espektroak.

$^1\text{H}$ -EMN espektroen bidez ikusi da katalizatzailea gehitu aurretik fenolaren protoien seinaleak agertu direla 7 ppm azpitik (**24. irudia**). Beraz, ondorioztatu da erreakzioa gertatzen dela katalizatzailea gehitzeko beharrik gabe. Eta gainera, oso azkar gertatzen dela jakin da, kontuan izanda, 3. minuturako karboniloaren IR-ko seinale osoa  $1700\text{ cm}^{-1}$ -tan aurkitzen dela **23. irudian** behatu daitekeen bezala. Horretaz gain,  $^1\text{H}$ -EMN bidez ere ohartu da HMDA-ren c protoiaren 2,6 ppm-ko seinalea guztiz desagerturik dagoela eta MDP-ren c' seinalea agertu dela 3,3 ppm inguruan **24. irudian** ikusten den bezala.

Horretaz gain, fenola elimintzeko erabiltzen den teknikaren eraginkortasuna ere konfirmatzen da ikustean garbiketa egin ondoren 7 ppm azpiko seinale guztiak desagertzen direla (**24. irudia**).



24. irudia: RMDP\_2 erreakzioan ateratako laginen <sup>1</sup>H-EMN espektroak eta amaierako MDP\_2 garbiaren <sup>1</sup>H-EMN espektroa.

### RMDP\_3

Erreakzio honetan RMDP\_2 erreakzioko prozedura berdina jarraitu da baina ez da katalizatzailerik gehitu ezta momentu batean. Horretaz gain, erreaktiboak bakoitza bere aldetik disolbatu dira THF-tan. DPC erreaktorean zuzenean disolbatu da irabiaketa magnetikoa erabiliz eta HMDA hauspeakin ontzi batean. Erabili den THF kopuru totala RMDP\_1 eta RMDP\_2 erreakzioetan erabilitakoaren berdina izan da.

Erreaktoreko temperatura 67 °C izan denean gutxi gora behera HMDA disoluzioa gehitu da erreaktore barrura eta erreakzioaren t = 0 unea ezarri da. Pausu hau horrela egin da erreaktiboak disolbatzen ari diren bitartean elkarrekin erreakziona ez dezaten eta benetan denbora neurtzen hasten den momentuan izan dadin erreakzioaren hasiera.

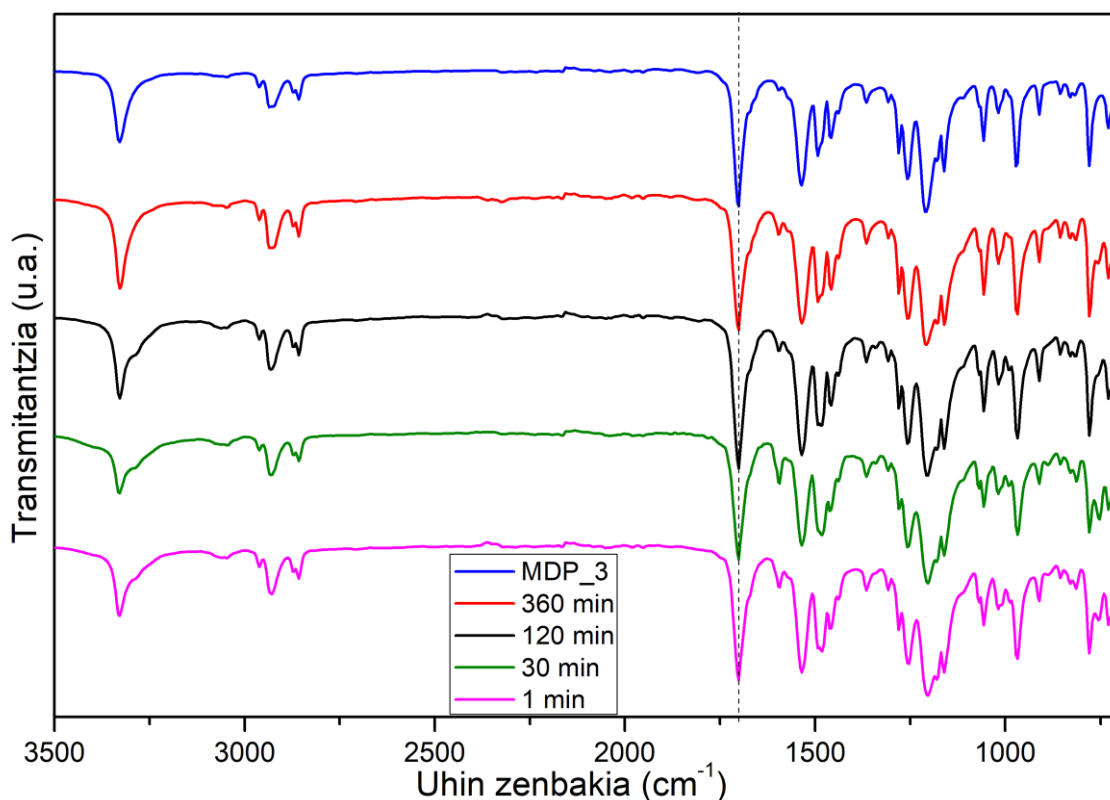
Ikusi da DPC-ren disolbagarritasuna THF-tan handiagoa dela HMDA-rena baino. DPC oso erraz disolbatu den bitartean HMDA-ri asko kostatu zaio disolbatzea. Beraz, hurrengo erreakzioetan THF-ren zati handiago bat erabili da HMDA disolbatzeko eta DPC-rentzat gutxiago.

Garrantzitsua izan da baita erreaktorean DPC disolbatzea eta HMDA ondoren gehitzea eta ez alderantziz. Erreakzioaren abiadura handia dela eta, erreaktoreko DPC/HMDA mol erlazioa 2 edo handiagoa izan behar da beti. Hala ez bada, pisu molekular altuagoko kateak eratuko dira eta ez da hori bilatzen.

Erreakzioaren bilakaeraren jarraipena egiten saiatu da, bai IR eta bai  $^1\text{H-EMN}$  bidez. Erreaktoretik laginak atera dira  $t = 1 \text{ min}$ ,  $t = 4 \text{ min}$ ,  $t = 9 \text{ min}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $t = 240 \text{ min}$ ,  $t = 360 \text{ min}$ . Ateratako lagin guztiei IR espektroak egin zaizkie eta  $t = 1 \text{ min}$  eta  $t = 120 \text{ min}$  laginei  $^1\text{H-EMN}$  espektroak baita.

IR espektroei erreparatuz, **25. irudian** erakusten da beste behin hasiera eta bukaerako laginek espektro bera ematen dutela eta beraz, ez dagoela ezberdintasunik elkarren artean.  $t = 1 \text{ min}$  unetik  $t = 360 \text{ min}$  arte karboniloaren seinalea  $1700 \text{ cm}^{-1}$ -tan ikusi da. Honek pentsatuarazten du erreakzioa oso azkar ematen dela, katalizatzailerik gehitu gabe ere,  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperaturan.

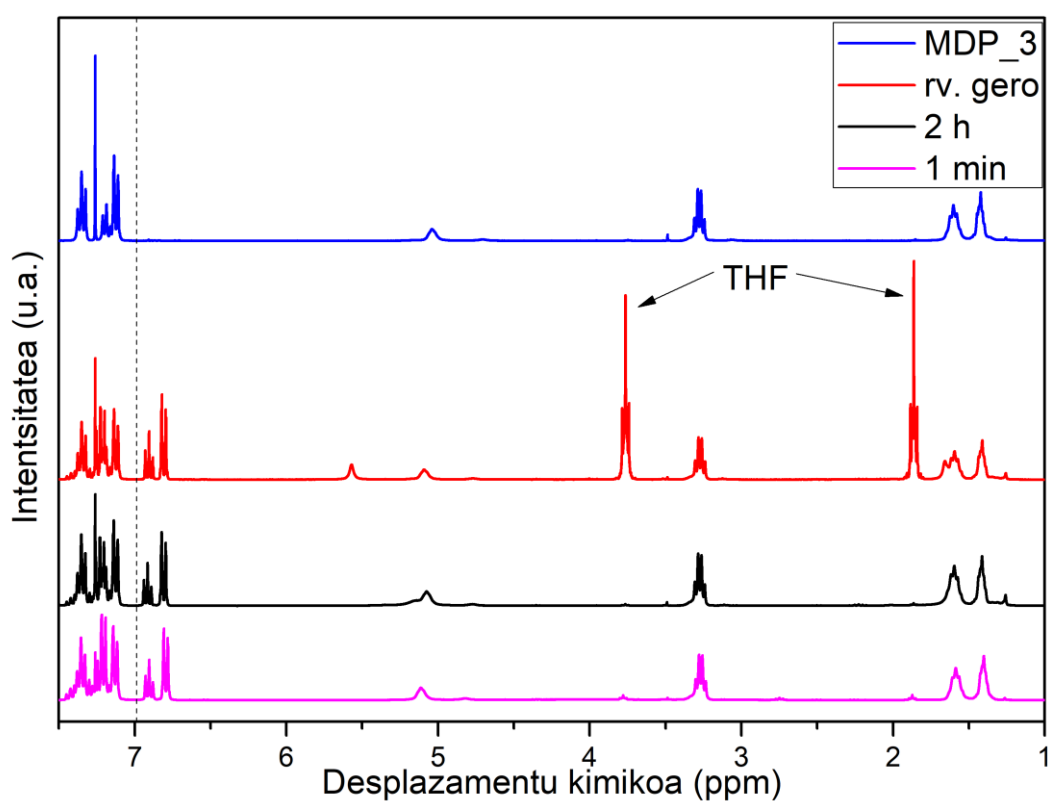
$^1\text{H-EMN}$  espektroei erreparatuz, **26. irudian** apreziatzen den bezala fenolaren seinaleak 7 ppm azpitik lehenengo minututik agertzen dira eta 3,3 ppm (**c**) eta 5 ppm (**f**) inguruko seinaleak baita. Hauek erreakzioa gertatu denaren adierazgarri dira.



**25. irudia:** RMDP\_3 erreakzioko denboran zehar ateratako laginen IR espektroak eta MDP\_3 produktu garbiaren IR espektroa.

Fenolaren garbiketa egiteko, literaturan begiratu ondoren [23], proposatu da NaOH disoluzioak erabili beharrean zuzenean ur distilatuarekin garbitzeko aukera fenolaren disolbagarritasuna uretan  $89 \text{ g/L}$ -koa denez  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan. Horretarako, errotabaporean garbitu ondorengo produktuaren lagin bat hartu da eta honen  $^1\text{H-EMN}$  espektroa egin da. Jarraian beste lagin bat hartu eta ur distilatuarekin garbitu da

inbutu batean iragaz paperarekin eta ondoren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa egin zaio baita. Bien espektroak konparatzen dira **26. irudian** eta ikusten da errotabaporetik ateratako produktuak 7 ppm azpitik seinaleak (fenolarenak) ematen dituen bitartean, urarekin garbitutako produktuak ez duela seinalerik eman 7 ppm azpitik. Horrela frogatu da MDP urarekin bakarrik garbitzeko modua badela, NaOH disoluziorik erabili gabe. Horretaz gain, THF garbitzeko balio duela ere ikusi da, THF eta ura elkarrekin nahasgarriak direla eta. **26. irudian** behatu daiteke errotabaporetik atera berri den laginak oraindik THF baduela baina urarekin garbitu ondoren zeharo desagertu dira THF-ren seinaleak espektroan. Beraz, aurrerantzean egin diren garbiketa guztiak ur distilatuarekin bakarrik egin dira. MDP\_3 produktua 400 mL ur distilatu erabiliz garbitu da.



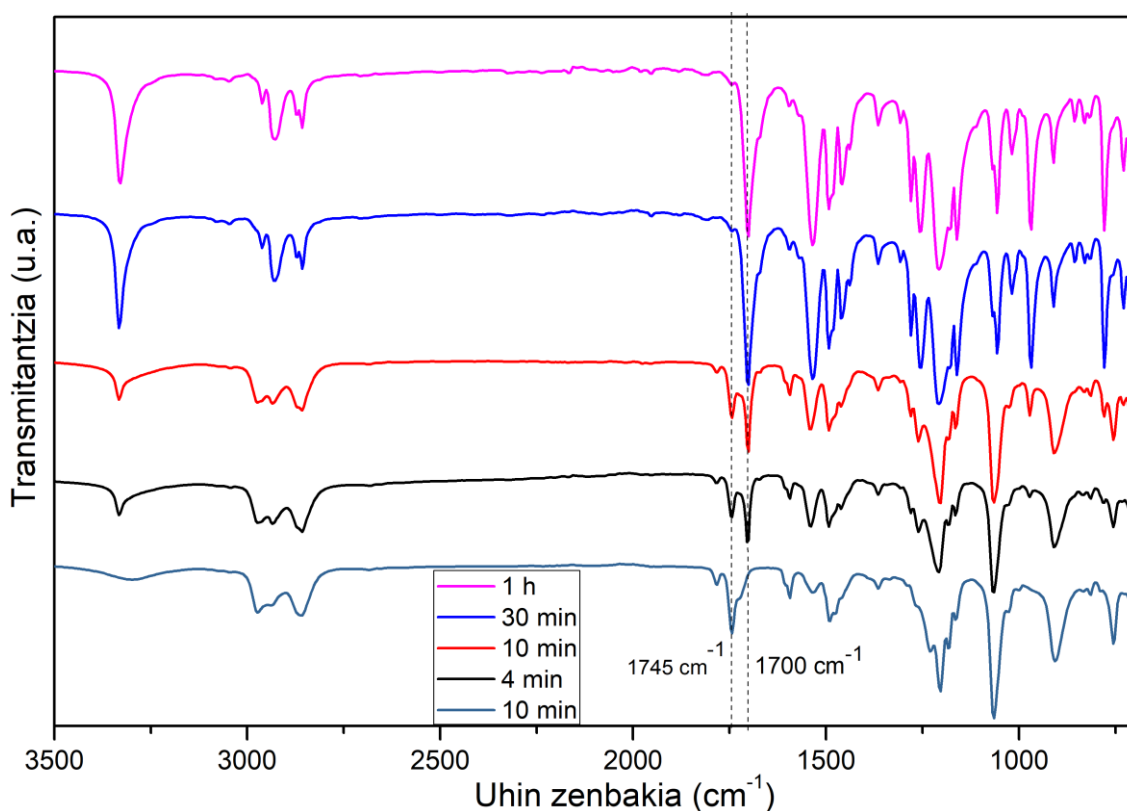
**26. irudia:** RMDP\_3 erreakzioan denboran zehar ateratako laginen  $^1\text{H}$ -EMN espektroak eta MDP\_3 produktu garbiaren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa. (rv.gero: errotabaporearekin garbitu ondorengo lagina).

#### RMDP\_4

Erreakzio honetan infragorri bidez erreakzioaren bilakaera aztertu nahian aurreko erreakzioko (RMDP\_3) prozedura berdina jarraitu da, baina erreakzio temperatura  $30\text{ }^\circ\text{C}$ -tara jetxita (olioaren temperatura  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kasu honetan DPC disolbatzeko THF gutxiago erabili da eta HMDA errezago disolbatu ahal izan da. Gainerako prozedura guztia berdin egin da.

Erreakzioaren bilakaera aztertzeko, denboran zehar laginak atera dira  $t = 1$  min,  $t = 4$  min,  $t = 10$  min,  $t = 30$  min eta  $t = 60$  min. Lagin hauei errektoretik atera eta berehala egin zaie IR espektroa (tanta bati) eta ondoren pipetako gainerakoa aluminiozko moldean gorde da.

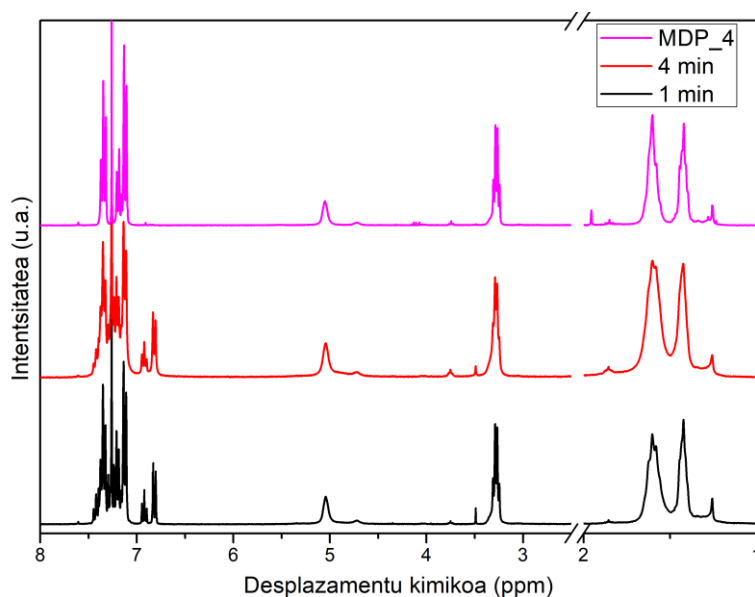
Egin diren IR espektroetan ikusi ahal izan da karboniloaren desplazaketa uhin zenbaki txikiagoetara. **27. irudian** ikusi daiteke nola lehenengo minutuan karboniloaren seinalea  $1745\text{ cm}^{-1}$ -tan agertu den sorbalda txiki batekin uhin zenbaki txikiagoetara. Ikusten da denboran zehar  $1745\text{ cm}^{-1}$ -ko seinalea desagertzen doala  $1700\text{ cm}^{-1}$ -en seinalea handitzen doan bitartean eta 30 minutu igaro ondoren ez dela seinalerik geratzen uhin zenbaki horretan eta karboniloaren seinale osoa  $1700\text{ cm}^{-1}$ -tan agertzen da dagoeneko.



**27. irudia:** RMDP\_4 erreakzioan denboran zehar ateratako laginen IR espektroak.

Erreakzioko 20 minutu igarotakoan errektore barruan hauspeakin txuri bat agertu da eta imanak biratzeari utzi dio honen eraginez. Temperatura baxuagoetan lan egiteagatik produktuaren hauspeaketa eman da erreakzioan bertan. Erreakzioa ordu bat igarotakoan gelditu da eta produktuaren garbiketa egin da RMDP\_3-ko pasu berdinar jarraituz.

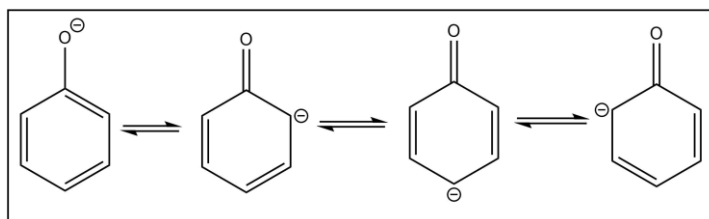
Erreakzioaren bilakaera  $^1\text{H-EMN}$  bidez aztertzerakoan ez da seinaleen ezberdintasunik ikusi denboran zehar **28. irudian** ikusi daitekeen bezala. Horrek IR espektroekin bat egiten ez duela iruditu arren, badu bere arrazoa. IR espektroak erreaktoretik atera berriak zeuden laginekin egin dira eta  $^1\text{H-EMN}$  espektroak berriz, moldeetan denbora batez gorde diren laginekin. Denbora horretan (THF lehortu bitartean) moldearen barruan bertan erreakzioak gertatzen jarraitu du eta THF guztia lehortzerako erreakzioa guztiz gertatu da dagoeneko (4 minututako espektroak seinale oso handia zuen 2,1 ppm-tan (azetonari dagokiona, EMN hodiak garbitzeko erabiltzen dena) eta eskala oso aldatzen zuenez grafikotik eliminatu da).



**28. irudia:** RMDP\_4 erreakzioan denboran zehar ateratako laginen  $^1\text{H-EMN}$  espektroak eta MDP\_4 garbiaren  $^1\text{H-EMN}$  espektroa.

Tenperatura  $30\text{ }^\circ\text{C}$ -koa izanik, katalizatzailea erabili gabe eta ordu bateko erreakzio denborarekin gainerako erreakzio guztietan lortutako produktu berdina lortu da (**30. eta 31. irudiak**).

Erreakzio abiadura altua da aminaren nukleozetasuna oso handia delako eta fenola talde aterakor oso ona delako. Fenolaren erresonantzia egitura ugarietarako asko egonkortzen da anioi moduan egonik eta horrek egiten du talde aterakor ona izatea **29. irudian** azaltzen den bezala.



**29. irudia:** Fenol anioiareen erresonantzia formak. Karga negatiboa oso ongi banatzen da molekula osoan zehar eta asko egonkortzen da anioia.

Erreakzioak egin bitartean, ohartu da HMDA errektiboak airearekin kontaktuan kolore aldaketa bat jasaten duela. Kolore aldaketa horren jatorria ezagutzeko eta erreakzioan eraginik duen edo ez jakiteko HMDA-ri eskala txikiko froga batzuk egin zaizkio **4.3.1 azterketa gehigarrien atalean** azaltzen direnak. Froga hauekin ikusi da HMDA airearekin kontaktuan dagoenean DPC-rekin erreakzionatzen ez duen konposatu bat osatzen duela eta beraz, RMDP erreakzioetan guztiz saihestu beharreko gertakari bat da.

#### RMDP\_5

Erreakzio hau etekina kalkulatzeko helburuarekin egin da. Beraz, ez da laginik atera erreakzioan zehar eta kontuz egin da ahalik eta produktu gehien lortzeko. RMDP\_4 erreakzioko prozedura berdina jarraitu da, baina kasu honetan DPC errektore barruan disolbatu da THF guztian eta HMDA pisatu eta berehala gehitu da erreaktorera egoera solidoan. Pausu hau horrela egin da HMDA-k airearekin duen kontaktu denbora ahalik eta gehien murrizteko. Izan ere, **4.3.1 azterketa gehigarrien atalean** ikusi da ez dela komeni HMDA errektiboa airearekin kontaktuan egotea.

Behin bukaerako produktua pisatu ondoren, IR eta <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatu da eta kimikoki gainerako produktuen berdina dela ikusi da (**30. eta 31. irudiak**). Erreakzio honekin lorturiko etekina **6. taulan** azaltzen da.

**6. taula:** Etekina kalkulatzeko erabilitako pisuak eta etekina.  $M_w(\text{HMDA}) = 116 \text{ g/mol}$ ;  $M_w(\text{MDP}) = 356 \text{ g/mol}$ .

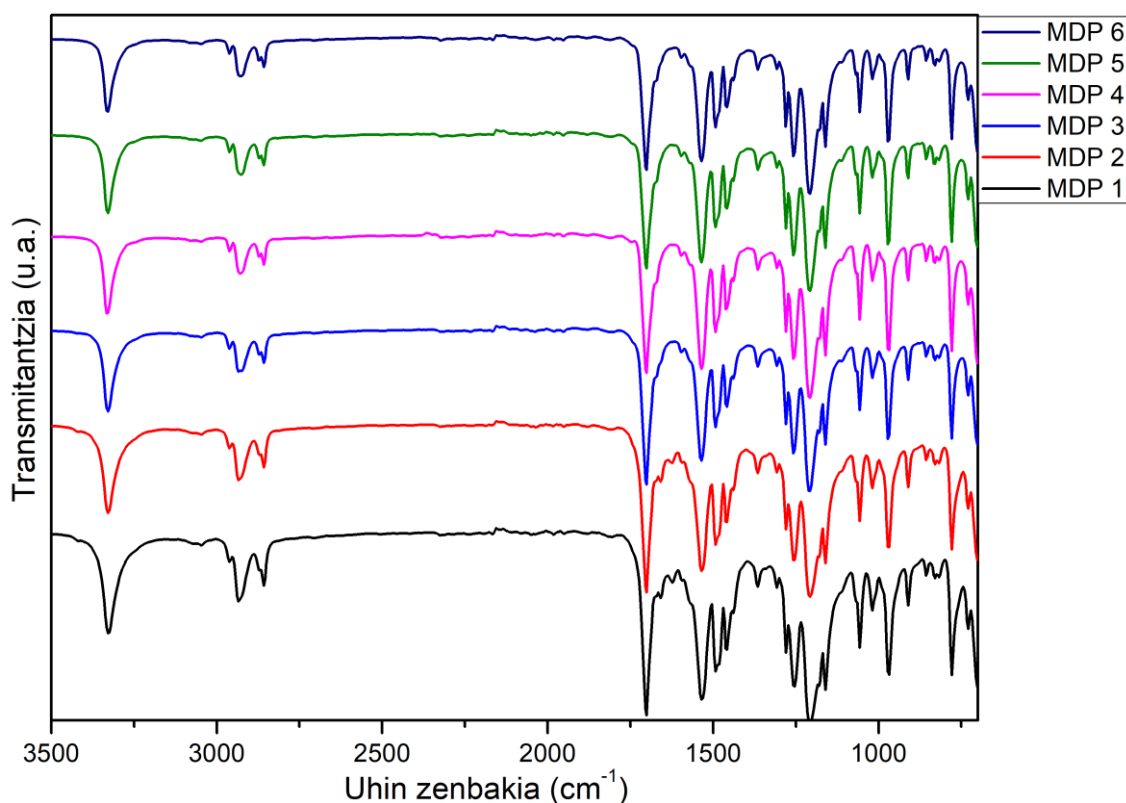
HASIERAKO HMDA MASA (g)	HASIERAKO HMDA MOL KOPURUA
1,1285	0,009712
BUKAERAKO MDP_5 MASA (g)	BUKAERAKO MDP_5 MOL KOPURUA
3,1435	0,008830
ETEKINA (%)	90,9

Produktua errektoretik matraze biribilera (errotabaporerako) igarotzean, edo hemendik hauspeakin ontzira botatzean (garbitzeko), edo iragaz paperean bertan pixkanaka produktuaren ondarrak gelditzen joaten dira. Hori da etekinaren galera iturri nagusia, ikusten baita erreakzioaren konbertsioa %100 dela IR eta  $^1\text{H-EMN}$  bidez.

## RMDP\_6

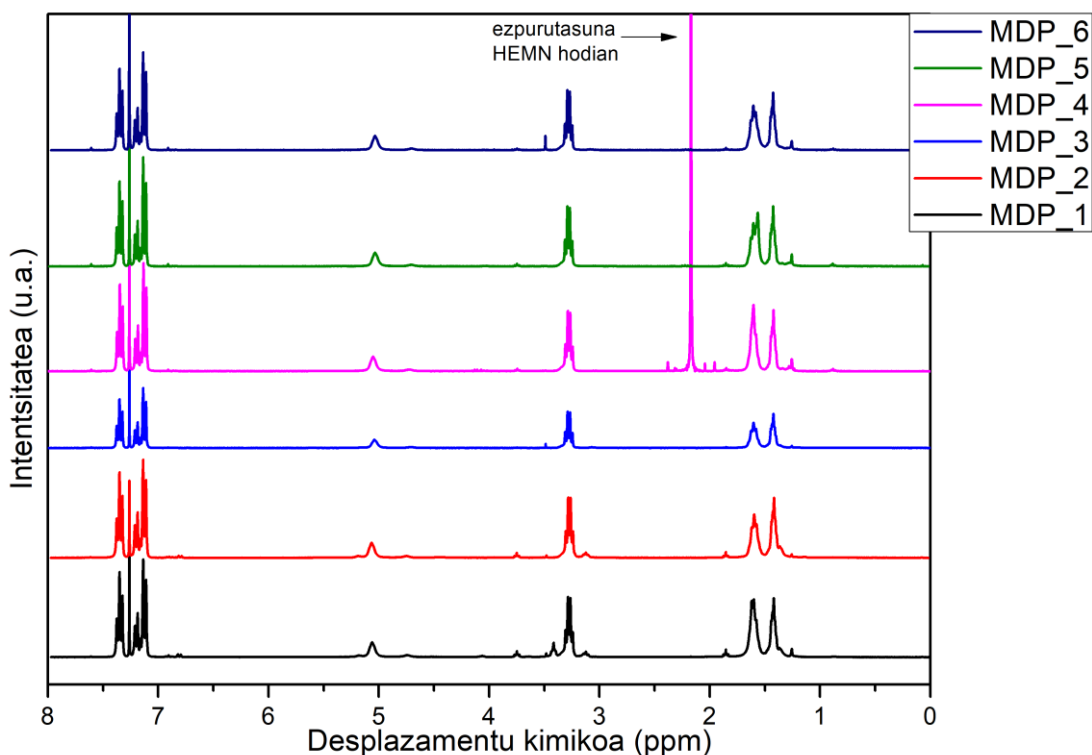
Erreakzio honetan aurrepolimero kantitate handiak lortzea izan da helburua ondoren polimerizazio erreakzioak egin ahal izateko. Beraz, erreakzioan zehar ez da laginik atera eta karakterizazioa bukaeran egin zaio. RMDP\_5 erreakzioetan jarraitutako prozedura berdina jarraitu da baina errektiboen kantitate handiagoekin.

Aurrepolimeroek, elkarren artean konparatuz, IR espektro berdina ematen dutela ikusi da **30. irudian** behatu daitekeen bezala. Baita ere,  $^1\text{H-EMN}$  espektro berdina ematen dute sei monimeroek (**31. irudia**). Beraz, erreakzioak errepikakortasun ona du eta nahi aina aldiz errepika daiteke beti produktu bera lortuz.



**30. irudia:** MDP produktu guztien IR espektroak.





31. irudia: MDP produktu garbi eta lehor guztien <sup>1</sup>H-EMN espektroak.

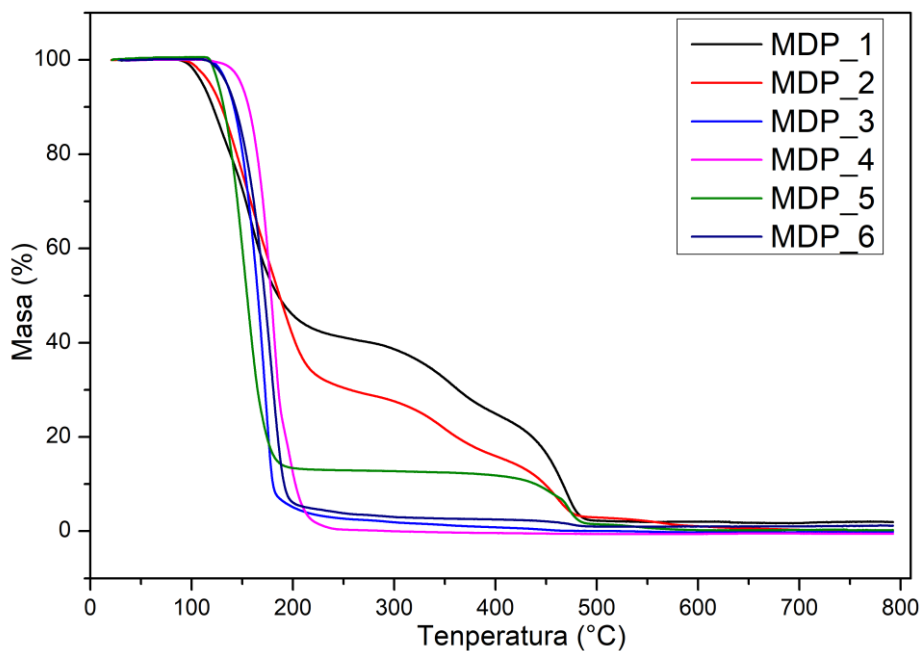
#### 4.1.2 Aurrepolimeroaren analisi termikoak

##### 4.1.2.1 TGA

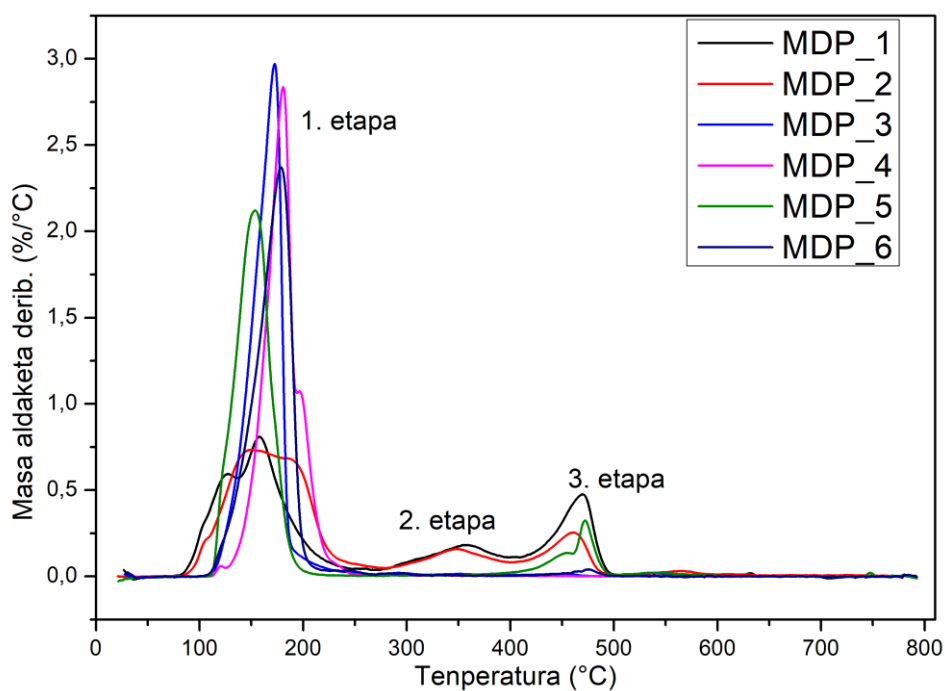
MDP aurrepolimero guztiak garbitu eta lehortu ondoren bakoitza TGA bidez analizatu da. **32. irudian** masaren portzentaia temperaturaren aurrean nola jaisten den ikusten da. **33. irudian** masa galera horien deribatua temperaturaren aurrean. MDP\_1 eta 2 monomeroek beste guztiekiko jokaera oso ezberdina erakusten dutela ohartu da. Izan ere, beste monomeroek masaren %100 etapa bakarrean galtzen duten bitartean 130-150 °C artean (MDP\_5-ek ezik %94 galtzen duela) MDP\_1 eta 2 monomeroek %50-70 bitartean galtzen dute etapa horretan eta beste guztia 2. eta 3. etapetan galtzen dute 300 °C - 500 °C bitartean eta MDP\_5 monomeroak azkeneko %6-a baita 465 °C-tan galtzen du. TGA bidez lorturiko datu esanguratsuenak **7. taulan** jasotzen dira, hala nola, masaren %100 mantendu deneko temperatura maximoa, masaren %5 eta %50 galtzen deneko temperatura, etapa bakoitzeko masa galera eta etapako galera maximoa eman den temperatura edo N<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub> korrontearekin geratutako hondakinak 800 °C-tan.

Lehenengo etapen molekuletako lotura ahulenak apurtzen dira, hala nola C-O eta C-N loturak. Bigarren eta hirugarren etapa horiei dagokie lotura sendoagoen apurketa C-C loturena izan daitekeen bezala.

Hasierako uneetan masaren %5-a galtzen azkena MDP\_4 izan den bitartean 149 °C-tan, %5-a galtzen lehena MDP\_5 izan da 126 °C-tan. MDP\_1 eta 2 monomeroek ere haien masaren %5-a dezente lehenago galdu dute azken lauek baino (110-118 °C-tan).



32. irudia: MDP ezberdinen masa portzentaiaren aldaketa temperaturaren aurrean.



33. irudia: MDP bakoitzaren masa portzentaien deribatuak temperaturaren aurrean.

7. taula: TGA bidez lortu diren datu esanguratsuenak monomeroen degradazioari buruz.

MDP	T <sub>0%</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>50%</sub>	1. ETAPA		2. ETAPA		3. ETAPA		Hondakina N <sub>2</sub> (%)	Hondakina O <sub>2</sub> (%)
	(°C)	(°C)	(°C)	Galera (%)	T <sub>max</sub> (°C)	Galera (%)	T <sub>max</sub> (°C)	Galera (%)	T <sub>max</sub> (°C)		
1	83	111	186	59	158	14	355	25	470	2	0
2	84	118	186	70	182	11	348	16	461	0	0
3	111	135	165	97	173	0		3	452	0	0
4	127	149	179	100	181	0		0		0	0
5	113	126	155	94	154	0		6	465	0,2	0
6	108	135	172	97	178	0		2	476	1,2	0,5

Aurreneko bi monomero hauen besteekiko jokaera ezberdin horren arrazoa monomeroaren garbiketa prozesutik etorri daitekeela proposatu da. Izan ere, NaOH-rekin garbitu diren bakarrak izan dira. Hala ere, ez da auresaten zein izan daitekeen NaOH-ren eragina aldaketa hori emateko. Beste aukera bat izan daiteke sintesian katalizatzailearen erabilerak eraginen bat izatea bukaerako produktuaren degradazioan, MDP\_1 eta 2 izan baitira TBD erabiliz sintetizatu diren bakarrak.

MDP\_5 eta MDP\_3, 4 eta 6-ren arteko ezberdintasun horren jatorria ez da jakina, ez baita ezagutzen elkarren arteko desberdintasunik emaitza horiek emateko aukera ematen dutenak.

Dena den, praktikan garrantzitsua izan den informazioa degradazioaren hasierako momentuena izan da, kontuan izanda monomero hauek gero polimerizazio erreakzioak egiteko erabili direla eta degradazio termikoa ekiditea oso garrantzitsua izan dela erreakzioetan zehar monomeroa ez galtzeko. MDP\_4 monomeroak ditu balio onenak 127 °C arte bere masaren %100-a mantentzen duelarik (baina kantitate oso txikietan ekoiztu da). Polimerizazio erreakzio gehienak egiteko ordea MDP\_6 monomeroa erabili da (kantitate handietan ekoiztu da) 108 °C arte soilik mantentzen duela bere masaren osotasuna. Ez da ongi ezagutu tenperaturaren aurreko portaera hauen arteko ezberdintasuna nondik etor daitekeen.

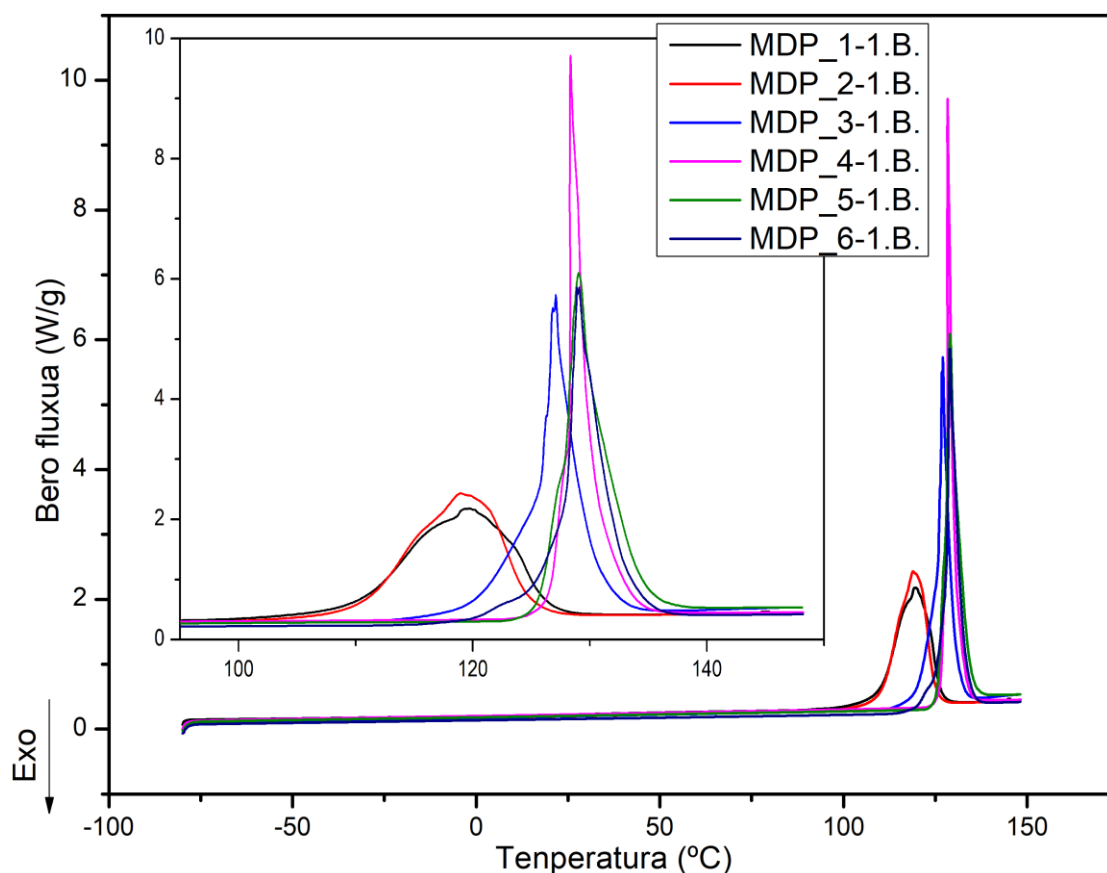
Monomeroaren degradazioa polimerizazio erreakzioetan zehar oso kontuan izan den gertaera bat izan da, izan ere, pisu molekular altuak lortzeko eragozpen bat da erreaktiboetako bat galtzen baita eta beraz, estekiometria ez baita zorrotz betetzen.

#### 4.1.2.2 DSC

MDP ezberdinen trantsizio termikoak aztertzeko temperaturaren aurrean (beira trantsizio tenperaturak, fusio tenperaturak eta kristaltze tenperaturak) ekorketa kalorimetriko diferentzial bitartez karakterizatu dira.

##### 1. Beroketa zikloa

Lehenengo berotze ekorketako emaitzak **34. irudian** daude ikusgarri. Bertan, fusio tenperatura bat antzeman da 100-150 °C inguruan. MDP\_1 eta MDP\_2 monomeroek 120 °C-tan dute urtze maximoa ematen duen tenperatura eta gainerako monomeroek 130 °C inguruan. **8. taulan** biltzen dira 1.B. zikloko fusio tenperaturak eta energia trukaketak MDP gramoko. Ikusten da lehenengo biak ezberdin portatzen direla beste guztiekiko. Monomero hauen sintesiko bereiztasun bakarra izan da bietan TBD katalizatzailea erabili dela eta NaOH-rekin garbitu direla gero. Beste monomero guztiekin ez da prozedura hori jarraitu (**3. taula**). Hala ere, TBD uretan disolbagarria denez, garbiketa prozesun eliminatu da eta beraz, proposatzen da NaOH-rekin garbitu izana izan daitekeela MDP\_1 eta MDP\_2 monomeroen jokaera termiko ezberdinen jatorria.

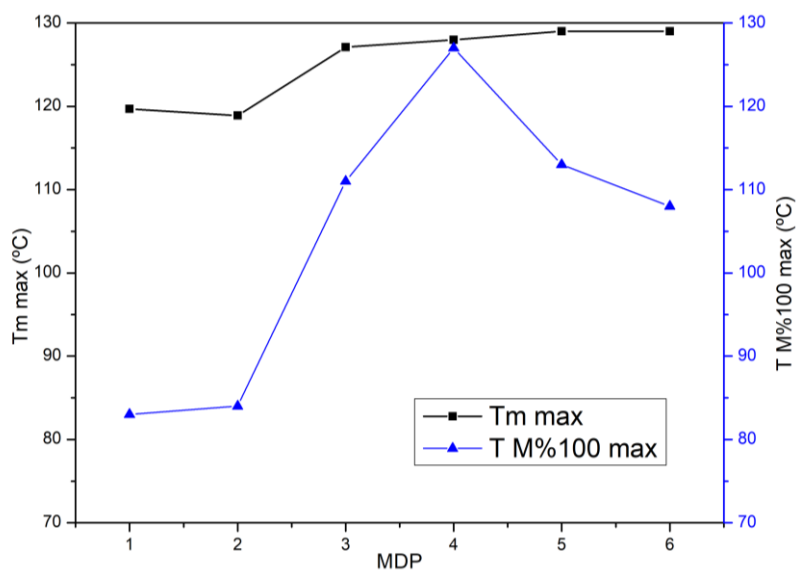


**34. irudia:** 1.B. zikloko MDP monomeroen DSC termogramak.

8. taula: 1.B. zikloko MDP monomeroaren DSC termograman neurturiko datuak.

1.B.				
MDP	FUSIOA			
	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)	$\Delta E$ (J/g)
1	94	131	120	118
2	97	129	119	120
3	110	135	127	151
4	123	137	128	163
5	123	139	129	157
6	117	138	129	148

Hemendik interesatzen duen informazioa monomeroa urtzen deneko temperatura da. Izan ere, ondoren polimerizazio erreakzioak masan egin behar direnez, poliola eta monomeroa homogeneoki nahasteko monomeroa urtzea beharko da nahi ta nahi ez. Monomero honek ematen duen zailtasun handiena izan da fusio temperatura eta degradatzen hasten deneko temperatura oso gertu daudela elkarrengandik edo are gehiago fusio temperatura degradazio temperatura minimoa baino altuagoa dela **35. irudian** azaltzen den bezala.



35. irudia: MDP monomeroen fusio temperaturaren eta masaren %100 mantentzen duten temperatura maximoen arteko konparaketa.

Kontuan izan behar da lehenengo beroketa zikloan 150 °C arte berotu dela monomeroa eta degradazio termikoa gertatzen hasten direneko limiteak pasa direla. Hasiera batean ez zen jakina ea degradazioa zein temperaturatan emango zen eta 150 °C-rainoko zikloak programatu ziren laborategian erabiltzen den antzeko monomero baten DSC ekorketetan oinarrituz. Hala ere, ikusi denez monomeroak 140 °C inguruan

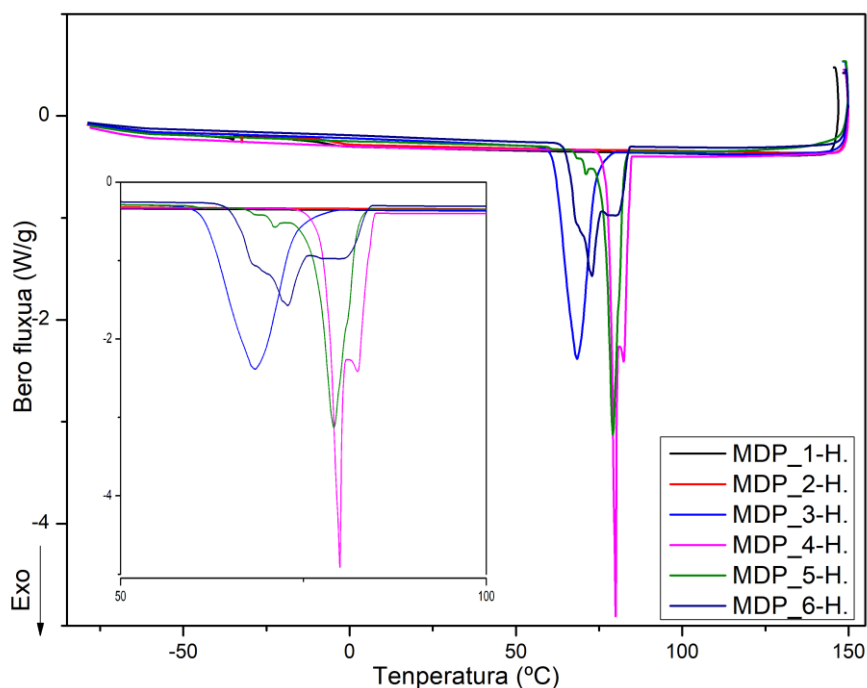
bukatzen duela fusioa, 150 °C-tan mantendu da berotze zikloaren tenperatura maximoa.

Beraz, onartu behar da lehenengo beroketa zikloan monomeroaren degradazioa gertatu dela, eta horren ondorioz, hozte eta bigarren berotze zikloetan ez da MDP monomeroa bera den bezalakoa aztertuko.

### Hozte zikloa

Aurretik esan bezala, hozte zikloan azertu den monomeroak degradazio prozesu bat jasan du lehenengo beroketa zikloan eta beraz, aztertuko den materialak ez du MDP monomeroaren jokaera izango %100-ean.

Hozte zikloko termogramak **36. irudian** daude ikusgarri. MDP\_1 eta MDP\_2 monomeroek kristalizatzen ez duten bitartean ikusi da 3-6 monomeroek kristalizazioa eman dutela 70-80 °C inguruan. Aldiz, MDP\_1 eta 2 monomeroek  $T_g$  bat erakutsi dute -5 °C inguruan eta MDP\_3-6 monomeroek ez dute  $T_g$ -rik erakutsi. Hozte zikloko emaitzak **9. taulan** jasotzen dira. Ezberdintasun hauen jatorria ez da zehatz ezagutzen. Esan bezala, kimikoki berdinak diren monomeroak dira eta beraz, egitura kimikoaren aldetik arrazoirik bilatzea ez da erraza.



**36. irudia:** H. zikloko MDP monomeroen DSC termogramak.

9. taula: H. zikloko MDP monomeroaren DSC termograman neurturiko datuak

H.							
MDP	KRISTALIZAZIOA				T <sub>g</sub>		
	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)	ΔE (J/g)	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)
1					-3	-13	-6
2					-1	-8	-4
3	80	56	68	-98			
4	85	74	80	-93			
5	85	66	79	-76			
6	85	61	80 , 73	-81			

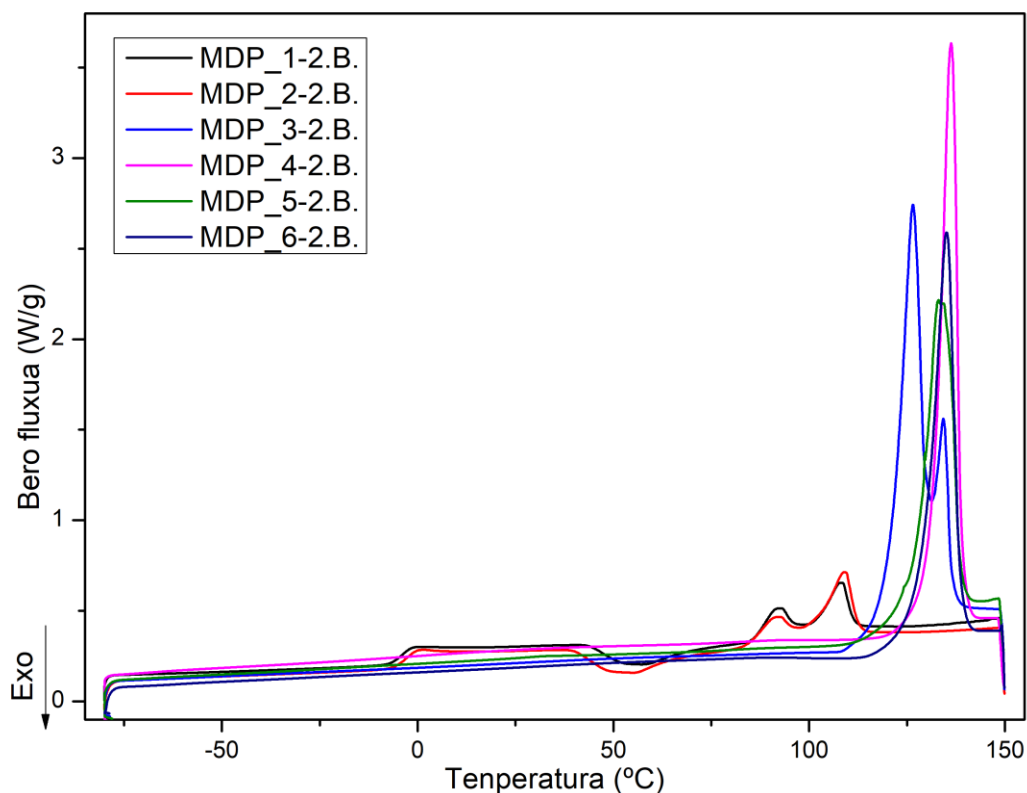
Proposatzen da Lehenengo beroketako degradazio termikoak izan dezakeela eragina ezberdintasun hauetan. Izan ere, TGA analisietan ikusi den bezala, degradazioa ez da modu berdinean ematen monomero guztietan. Batzuek temperatura altuagoak jasaten dituzten bitartean, besteak lehenago hasten dira degradatzen. Beraz, pentsatzen da lehenengo beroketa zikloan monomero batzuk besteak baino gehiago degradatu direla eta ondorioz, hozterako garaian kimikoki ezberdinak diren laginak daudela.

6. taulan ikusten den bezala, MDP\_1 monomeroaren %5 degradatzen da 111 °C-tan eta bitartean MDP\_4 monomeroak 149 °C-tan galtzen du masaren %5-a. DSC frogak egiteko, laginak sartu diren kapsuletan zulo txiki bat egin da goiko tapan monomeroek ura zutenaren susmoarekin kapsulak eztanda egitea saihesteko zulotik urari ateratzen utziz. Beraz, edozein degradazio gertatu dela ere, sorturiko produktuak kapsulatik atera ahal izan dira. **4.3 azterketa gehigarrien atalean** monomeroaren degradazio prozesuaren azterketa sakonago bat egin da. Bertan ikusi da degradazioan fenol taldeak askatzen direla isozianato taldeak eratuz eta ondoren isozianato hauek ere desagertzen direla.

Beraz, monomero bakoitzaren degradazio mailaren arabera ezberdin kristalizatu dute. Adibidez, MDP\_1 eta MDP\_2 izan dira kristalizatu ez dutenak. Justu degradatzen hasten lehenak diren biak (besteekiko nahiko ezberdintasunekin). Proposatzen da degradazio honetan talde polarren galera gertatzen denez, eta talde polarren arteko elkarrekintzek kristalizatzen laguntzen dutenez, monomero hauen kristalizazioa ez eman izana. Beste lau monomeroek kristalizazioa eman dute eta haien arteko kristalizazio tenperaturen ezberdintasunaren arrazoia ez da ziur ezagutzen.

## 2. Beroketa zikloa

Bigarren beroketa zikloen emaitzak **37. irudian** ikus daitezke eta trantsizio termikoen datuak **10. taulan** jasotzen dira. Bertan beha daiteke 1 eta 2 monomeroek bestetik jokoera ezberdina erakusten dutela beste behin. Berotzen doazen bitartean Tg trantsizio bat erakusten dute -4 eta -3 °C-tan eta jarraian 55 °C inguruan kristalizatzen dute. Hori da molekulek temperaturarekin mugikortasuna lortzen dutenez Tg-tik gorako tenperaturetan, konformazio egonkorragoak hartzeko erraztasuna irabazten dute eta horrela kristal egiturak osatzen dituzte berotzean. Ondoren sorturiko kristal hauek urtzen direla ikusi da 90 eta 110 °C-tan. Gainera ikusi da kristalak eratzean askatzen den beroa eta kristalak urtzean xurgatzen den beroa berdinak direla (**10. taula**). Beste monomeroek (3-6) ez dute jokoera hori erakusten eta fusio tenperatura bat erakusten dute 130 °C inguruan. Aipatzekoa da baita monomero hauek urtzerakoan xurgatu duten beroa kristalizazioan askatutakoa baina handiagoa izan dela (**9. eta 10. taulak**). Horren arrazoia monomeroak tenperatura horretan jasaten duen degradazioa izan daiteke, izan ere, degradazioa eta produktuen ebaporazioa prozesu endotermikoa da.



**37. irudia:** 2.B. zikloko MDP monomeroaren DSC termograma.



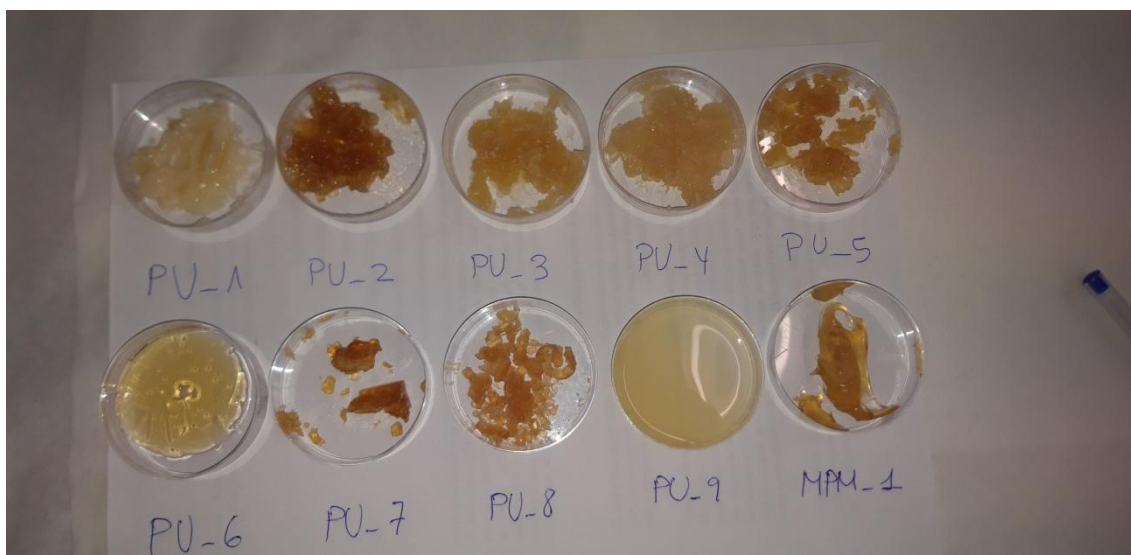
**10. taula:** 2.B. zikloko MDP monomeroaren DSC termograman neurturiko datuak.

2.B.											
MDP	T <sub>g</sub>			KRISTALIZAZIOA				FUSIOA			
	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)	ΔE (J/g)	T hasi (°C)	T bukatu (°C)	T max (°C)	ΔE (J/g)
1	-7	-2	-4	41	85	57	14	57	114	91 , 108	13
2	-6	0	-3	38	82	54	15	82	117	91 . 109	17
3								109	140	126 , 134	127
4								120	142	136	106
5								111	143	133	90
6								114	142	135	93

## 4.2 Polimerizazioa

### 4.2.1 Polimerizazio erreakzioen jarraipena eta lorturiko pisu molekularrak

**38. irudian** ikusten dira polimerizazio erreakzioen bidez lorturiko poliuretanoak. Prozedura ezberdinen bidez lortu dira eta ikusten da itxura ezberdineko produktuak lortu direla. Aurrerago azalduko da erreakzio bakoitzeko prozedura eta lorturiko emaitzen eztabaida.



**38. irudia:** RPU erreakzioetan lorturiko poliuretanoak.

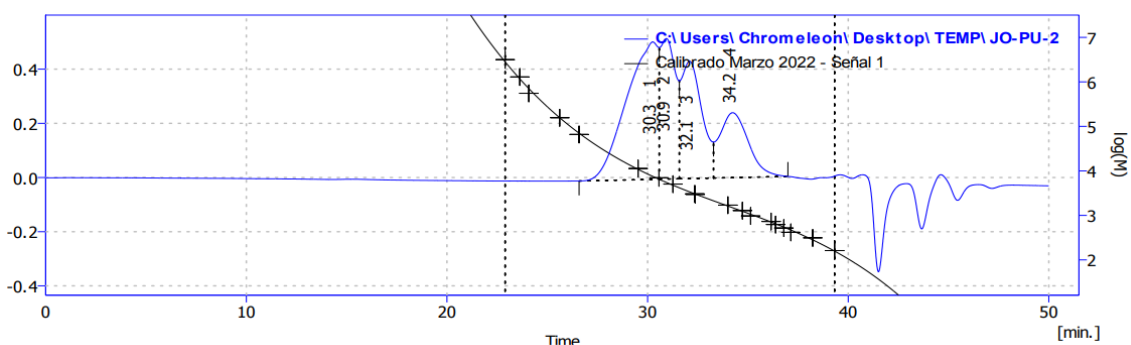
Helburua pisu molekular altuak lortzea izan denez, jarraian erakusten dira polimerizazio erreakzio bakoitzean lorturiko pisu molekular maximoak, haien portzentaia polimeroaren osotasunean eta polidispersitate indizeak (**11. taula**). Pisu molekular hauek GPC teknika bidez neurtuak izan dira. GPC bidez lorturiko kromatogramak **6. eranskinen atalean** aurki daitezke. Kromatogrametako bat (PU\_2-rena) **39. irudian** irudikatzen da. Ikusten da lorturiko poliuretanoak pisu molekular ezberdineko kateen multzotan banatzen direla. Multzo bakoitzak bere  $M_n$  eta  $M_w$  balioak ditu. Interesatu duena izan da pisu molekular altueneko kateen multzoa izatea poliuretanoko portzentairik altuena. PU\_2 poliuretanoaren kasuan ikusi da lau kate luzeera ezberdineko multzo dituela eta kate luzeenen multzoak polimeroaren %40 osatzen duela. **40. eta 41. irudietan** ikus daiteke lorturiko polimero bakoitzaren pisu molekular ezberdinen proportzioak. Irudi hauek eztabaidan asko aipatuko direnez hemen sartu dira.

**38. irudian** beha daiteke tenperatura altuagoak erabiliz polimeroaren kolorea ilunagoa egiten dela. **4.3 azterketa gehigarrien atalean** azaltzen den saiakera batean ondorioztatu da tenperatura altuagoetan TBD katalizatzailearen ondorioz, kolore

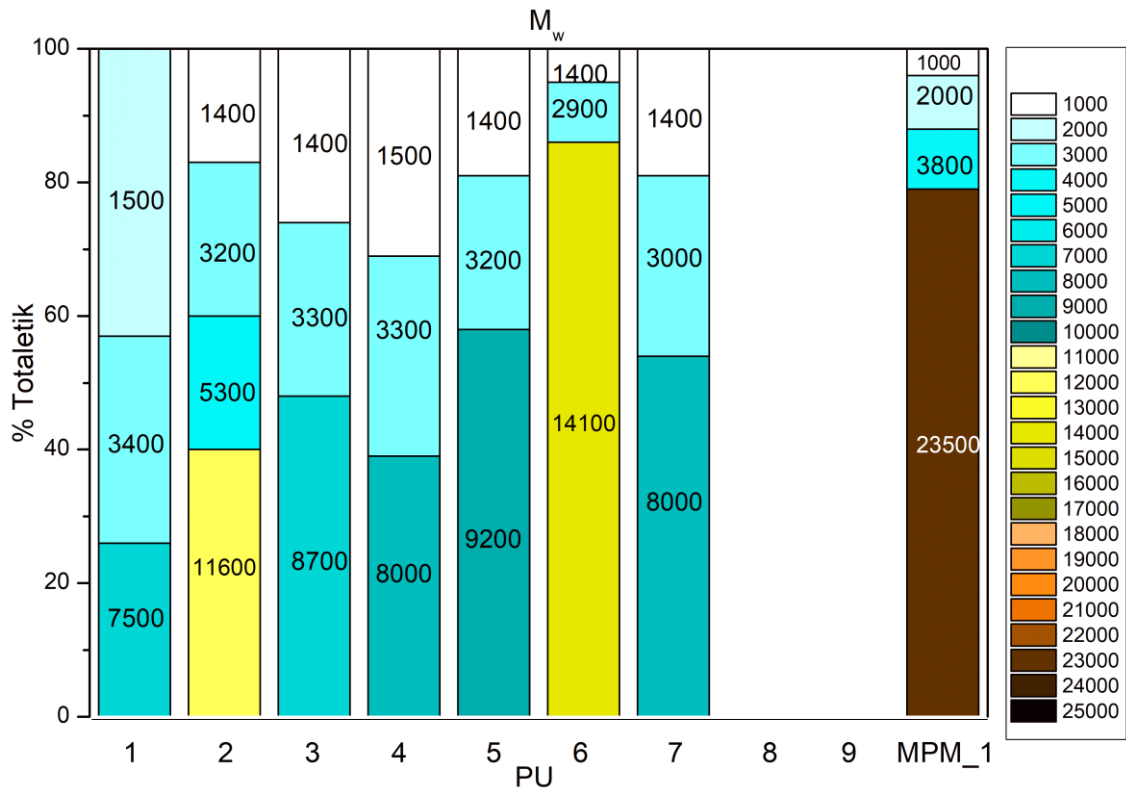
ilunagoak hartzen direla. **38. irudiari** erreparatzen bazaio **4. taula** kontuan izanda, TBD erabiltzen den erreakzioetatik 140 °C-tan egin direnek dute kolore ilunena. 120 °C eta 100 °C-tan egin diren polimeroen kolorea argitzen doala ikusten da tenperatura geroz eta txikiagoak erabilia. DBTDL erabili den bi erreakzioetatik, 7 orduko erreakzioko produktua argia den bitartean, 16 ordu iraun dituen erreakzioko produktua ere ilunagoa lortu da. Katalizatzaierik gabe 140 °C-tan 16 orduz egin den polimeroak kolore argia duela ikusi da baita.

**11. taula:** RPU eta MPM erreakzioetan lorturiko zenbaki zein pisu pisu molekular altuenak, polimeroaren zein % osatzen duten eta polidispersitate indizeak.

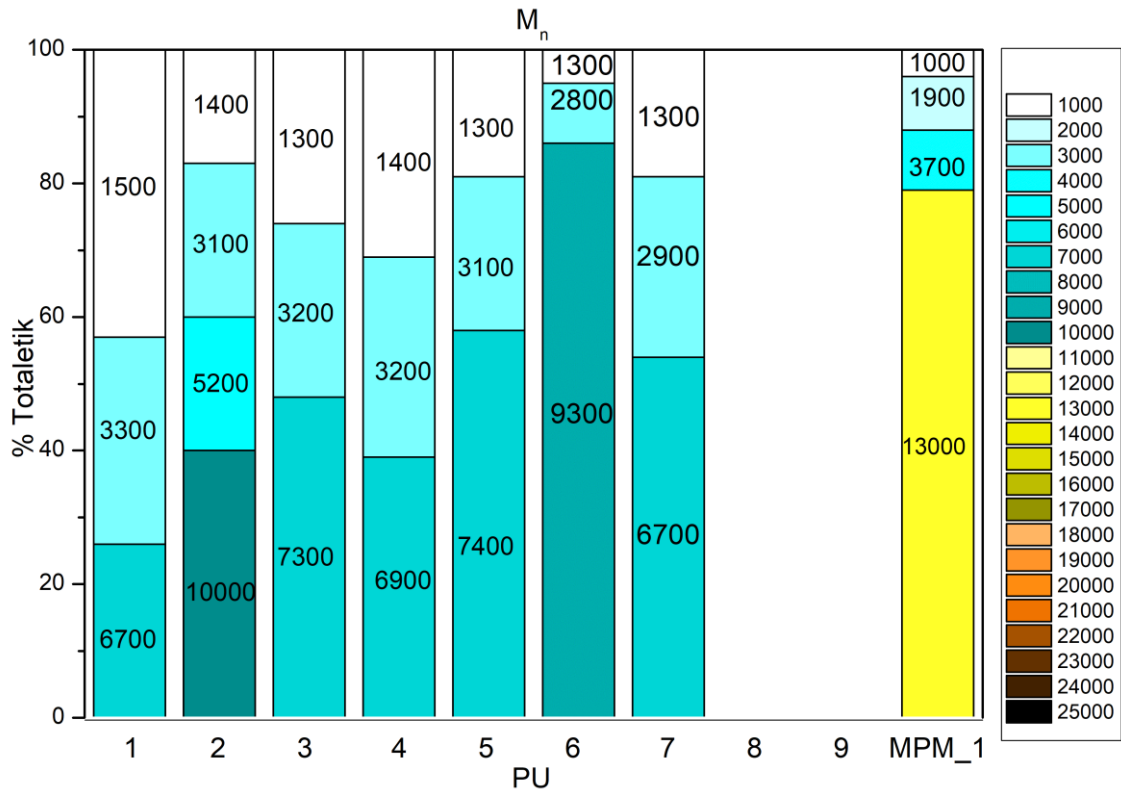
ERREAKZIOA	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	P.D.	% TOTALETIK
RPU_1	6680	7486	1,12	26
RPU_2	10035	11587	1,15	40
RPU_3	7277	8731	1,2	48
RPU_4	6937	8040	1,16	33
RPU_5	7399	9191	1,24	47
RPU_6	9345	14073	1,51	86
RPU_7	6653	8043	1,21	54
RPU_8				
RPU_9				
RMPM_1	12997	23464	1,8	78



**39. irudia:** PU\_2 poliuretanoaren GPC kromatograma.



40. irudia: GPC bidez neurturiko PU-en  $M_w$  balio ezberdinak eta polimeroaren zein portzentai osatzen duten.



41. irudia: GPC bidez neurturiko PU-en  $M_n$  balio ezberdinak eta polimeroaren zein portzentai osatzen duten.

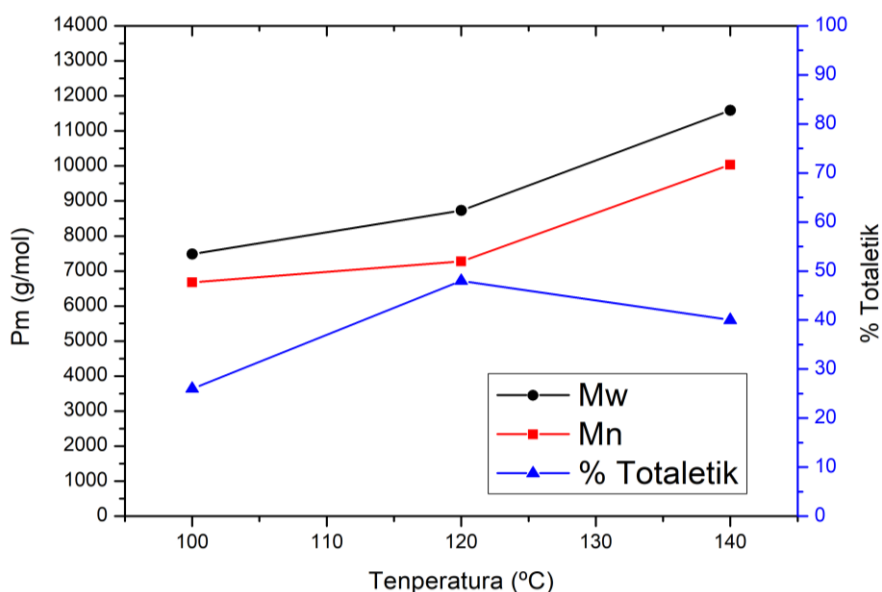
- Tenperaturaren eraginaren azterketa. RPU\_1, RPU\_2 eta RPU\_3

Lehenengo hiru erreakzio hauetan polimerizazio erreakzioak tenperatura ezberdinetan egin dira. RPU\_1 erreakziorako MDP\_1 monomeroa erabili da, RPU\_2 erreakziorako MDP\_4 monomeroa eta RPU\_3 erreakziorako MDP\_3 monomeroa. Erabilitako monomeroak eta tenperaturak **12. taulan** agertzen dira.

**12. taula:** RPU erreakzioetan erabilitako MDP eta erreakzio tenperaturak.

PU	MDP	T (°C)
1	1	100
2	4	140
3	3	120

**42. irudian** ikus daitezke GPC bidez lorturiko emaitzak. Ohartu da 140 °C-ko tenperaturan lortu direla pisu molekular altuenak eta tenperatura igo ahala pisu molekular altuagoetara iristen dela. Erreakzioetan zehar ikusi da 100 °C-tan ez dela nahaste homoginoa lortu ez delako monomeroa guztiz urtu.

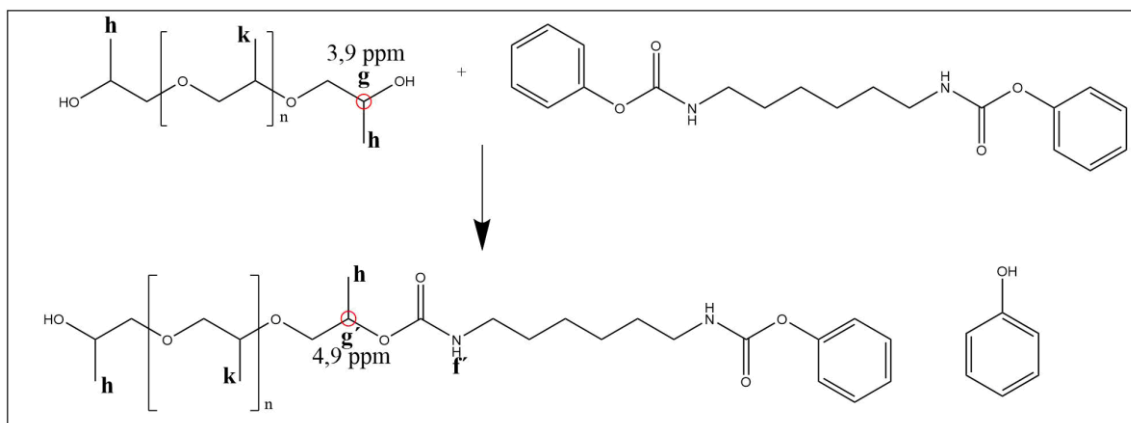


**42. irudia:** Batez besteko pisu molekular maximoen aldaketa erreakzio tenperatura ezberdinetan eta polimeroaren zein portzentai osatzen duten erreakzio tenperaturaren aurrean.

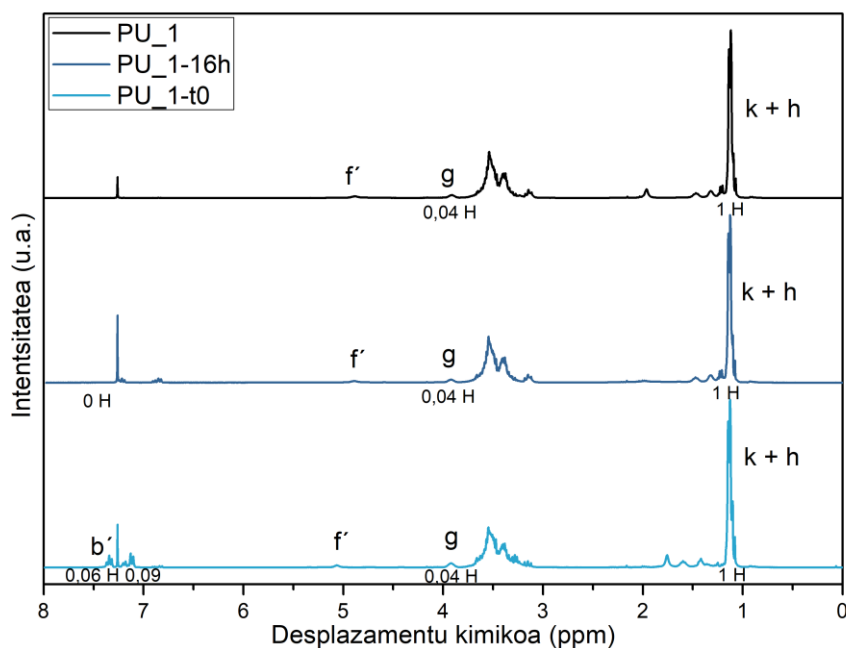
Orokorrean, hala ere, ikusi da aurreneko hiru polimero hauen pisu molekularrak oso baxuak direla **40 eta 41 irudiei** erreparatuz ikusi baitaiteke polimeroaren portzentai nahiko baxu bat osatzen dutela kate luzeenak eta erreakzionatu gabeko monomero asko gelditu dela.

PPG1000-ren IR eta  $^1\text{H-EMN}$  bidezko karakterizazioak **6. eranskinen atalean** ikus daitezke. MDP-PPG1000 erreakzioetan  $^1\text{H-EMN}$  bidez karakterizatzerako garaian, 1 ppm inguruko seinale intentsoa aukeratu da erreferentziazko seinale bezala. Seinale honek desapantailatze gutxien duten protoiei dagokie, hau da, metiloetako protoiei (**k** eta **h** protoiak). Protoi hauek seinale berdina ematen dutenez erreakzioa eman aurretik eta gero, seinalearen integrala ez da aldatuko eta beraz  $^1\text{H-EMN}$  espektroetako beste seinaleen integralak seinale honekiko neurtuko dira, modu horretan espektro ezberdinetako seinaleen arteko konparaketa egin ahal izan da.

$^1\text{H-EMN}$  espektroei erreparatuz ikusi da PPG1000-ren 3,9 ppm-ko seinalearen (**g** protoia) desagertzea izan dela erreakzioa gertatu denaren adierazgarri **43. irudian** irudikatu den bezala. Aldi berean **g** protoiaren seinale berria agertzen da 4,9 ppm inguruan. Desplazamentu kimiko horren inguruan aurkitzen da baita N-H protoiaren (**f**) seinalea eta honen desplazamentu kimikoa nahiko ezegonkorra denez (hidrogeno loturen menpekoea baita), zona horretako seinaleen integraletaz ezin da gehiegi fidatu. **44. irudian** ikusi da MDP-ko eraztun aromatiko guztiak fenol bihurtu direla 7 ppm azpiko seinaleen agerpenagatik eta 7,25 ppm-ko seinale (**b**) guztien desagertzeagatik. Gero ikusi da hutsunea aplikatzean fenol guztia eliminatu dela 7 ppm azpiko seinaleen desagertzeagatik. Ondorioz, espero zen bezala bukaerako polimeroak ez du eraztun aromatikorik.



**43. irudia:** MDP + PPG erreakzioa gertatzean  $^1\text{H-EMN}$  espektroan ikusten den desplazamentu kimikoaren aldaketa. 3,9 ppm-ko seinalea desagertzen den bitartean 4,9 ppm-tan agertzen da.



44. irudia: RPU\_1 erreakzioaren jarraipena <sup>1</sup>H-EMN bidez.

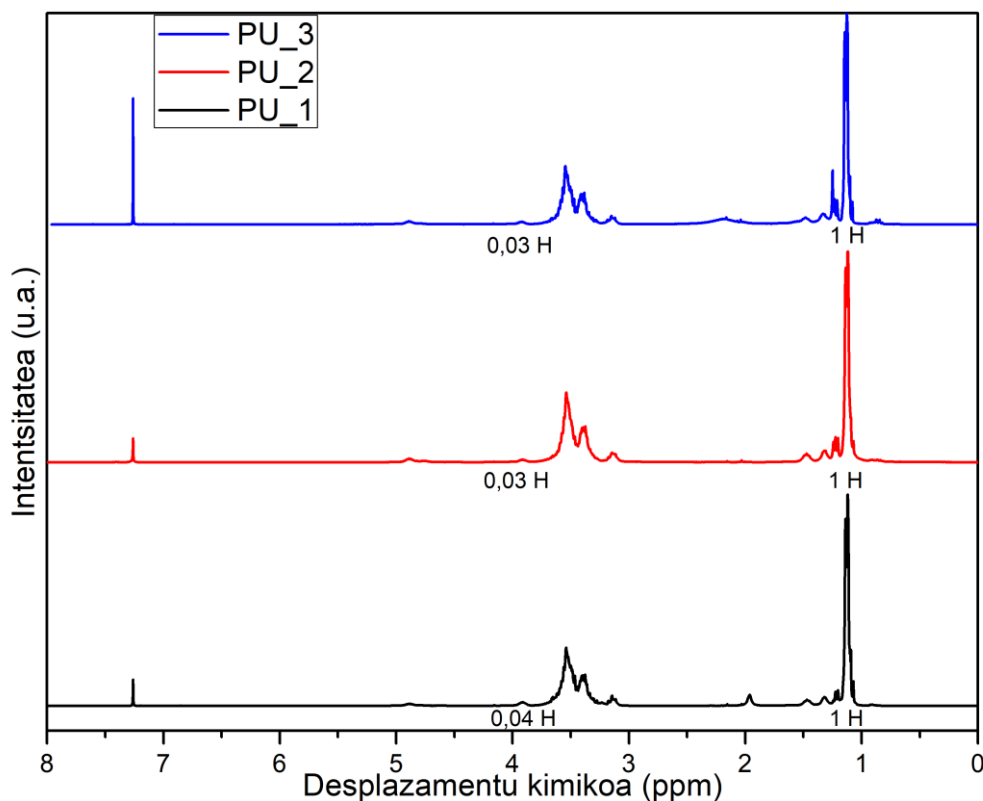
Hala ere, **44. irudian** antzeman da eraztunen desagertzea eta 3,9 ppm-tako seinalearen desagertzea ez doazela bat. Eraztunen desagertzea askoz azkarragoa da, izan ere, ikusten da eraztun guztiak desagertu diren bitartean 7 ppm-tik gorako seinaleen desagertzea) 3,9 ppm-ko seinalearen integrala berdintzen dela. Honek arazo bat suposatzen du esan nahi baitu monomero gutxiago egon dela PPG1000 baino, eta susmoa dago degradazioaren erruz gertatzen dela. Honek eragiten du lorturiko pisu molekularrak ez izatea nahi bezain altuak.

Eta polimerizazioa denez, oso garrantzitsua da bai hasieran estekiometria ongi ajustatzea eta baita konbertsio altuak lortzea pisu molekular kontsideragarri batzuk lortzeko. Izan ere, konbertsio oso altuetan konbertsioaren igoera txiki batek pisu molekularren bikoizketa suposatzen du bi kate luze lotzen direlako pausu bakarrean. **15. irudian** azaltzen da joera hori. Estekiometria ez bada ongi ajustatzen, kateen muturrak monomero berdinarekin bukatuko dira eta erreakzioak ezingo du jarraitu.

**44. irudian** ikusten da RPU\_1 erreakzioko hasierako uneko nahastean MDP eta PPG1000 estekiometria ez dela 1:1 **g** protoi bakoitzeko, 7,25 ppm-tik gora seinalea ematen duten MDP-ren bi protoi (**b**) egon beharko lukete, hau da, 0,04:0,08 erlazioa integraletan. Eta ikusten denez, 0,04:0,06 erlazioa dago. Honi hala ere, ez zaio garrantzia eman, lagina ateratzerako garaian oraindik erreaktoreko nahastea ez baitzen homogenea, beraz, posibleenik ateratako nahasteko PPG1000-ren konposizioa handiagoa izango zen.

Eraztunen desagerpena esaten denean 7,25 ppm-tik gorako seinaleen ( $\text{CDCl}_3$  disolbatzailearen seinalearen ginetik daudenak) desagerpenari buruz hitz egiten da non fenola askatzen den eta fenolaren seinaleak 7 ppm-tik behera agertzen diren.

**45. irudian** ageri den bezala, RPU\_2 eta RPU\_3 erreakzioetan 3,9 ppm-ko seinalea 0,04-ko integrala izatetik 0,03-ko integrala izatera igarotzen da. Eta ikusi den bezala RPU\_1-en baino pisu molekular altuagoak lortu dira GPC bidez lorturiko emaitzen arabera (**40 eta 41. irudiak**).



**45. irudia:** PU\_1, PU\_2 eta PU\_3 poliuretanoen  $^1\text{H}$ -EMN espektroak.

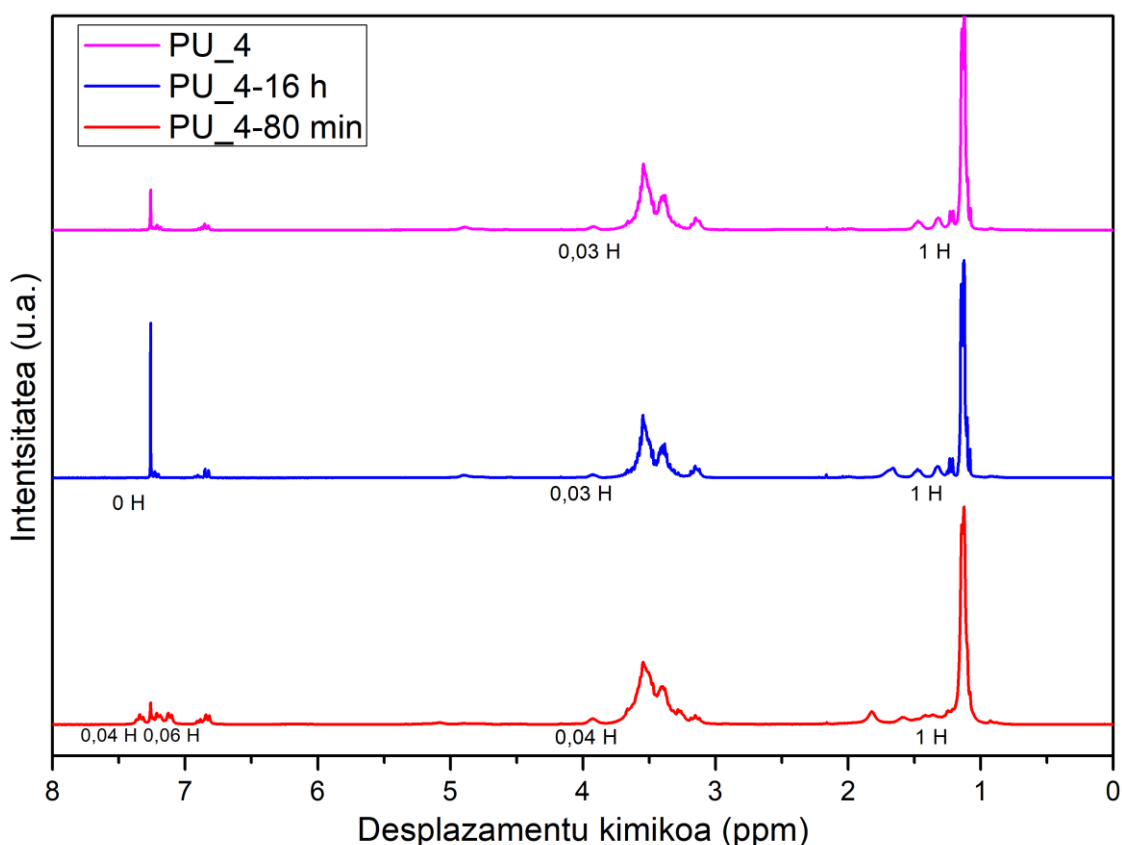
Pentsatu da agian eraztunen desagerpen azkarragoa ere MDP monomeroaren higroskopiak eraginda izatea, azken finean, monomeroa pisatzerako garaian ura badu, neurtzen ari den monomero pisua benetazkoa baino handiagoa izango da eta ondorioz, erreaktorera behar baino monomero gutxiago gehituko litzateke. Arazo honi konponbidea bilatu nahian monomeroak adsorbatzen duen ur kantitatea kuantizatu nahi izan da Karl Fisher ekipoa erabiliz. **4.3.2 azterketa gehigarrien atalean** gehiago zehaztuko da. Ez da emaitza esanguratsurik lortu ekipok zailtasunak izan baititu laginen ur kantitateak neurtzeko eta balio oso ezberdinak eman ditu.



- Monomeroaren egonkortasunaren eraginaren azterketa. **RPU\_4**

RPU\_4 erreakzio bat egin da MDP\_6 monomeroa erabiliz 100 °C-ko temperaturan MDP\_6-ren degradazio temperatura 110 °C ingurukoa denez ea degradazio hori saihesturik eraztunen desagerpena moteltzen den eta pisu molekular altuak lortzen diren (RPU\_1 erreakzioan MDP\_1 monomeroa erabili zen 100 °C azpitik degradatzen hasten zena.) Helburua ez da bete (**40. eta 41. irudiak**), ikusten baita temperatura baxuagoetan degradazioa saihestu arren, erreakzioa ez dela behar bezala ematen (pisu molekular baxuagoak emanez) eta temperatura altuagoak eskatzen dituela. Honen ondorioz, hurrengo polimerizazio erreakzioetarako erabaki da 140 °C-ko temperatura erabiltzea.

Ikusi da, **46. eta 48. irudiak** alderatuz, eraztunen desagerpena mantsoagoa izan dela 80 minutu igaro ondoren eraztunak egoten jarraitzen baitute RPU\_4 erreakzioan (7,26 ppm-tik gorako seinaleak) adibidez konparatuz RPU\_5-ko 30. minutuarekin eraztun guztiak kontsumituak dituela.

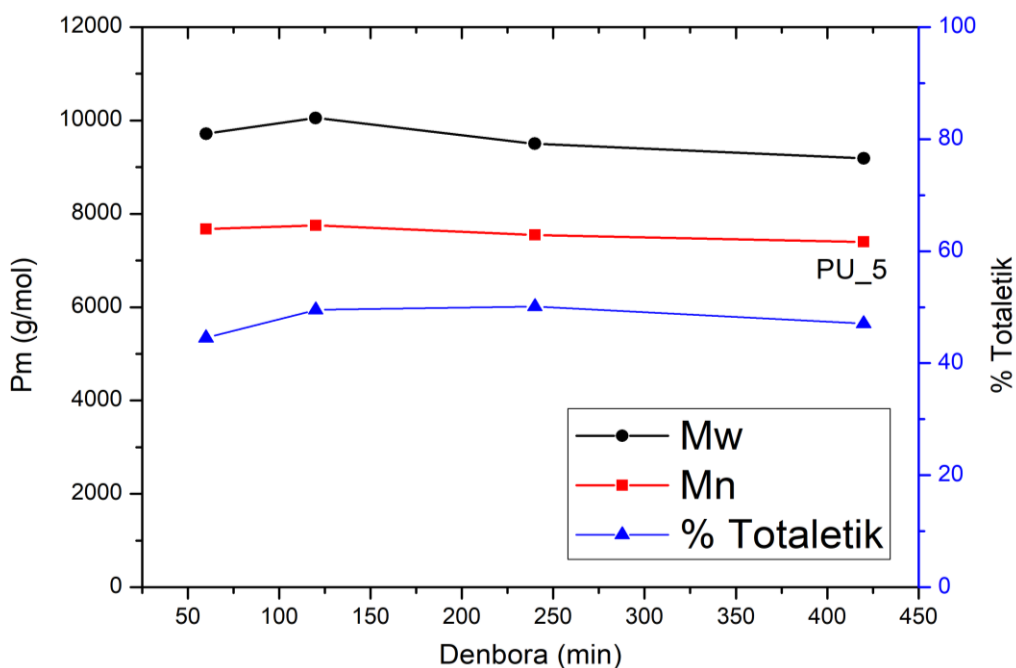


**46. irudia:** RPU\_4 erreakzioko <sup>1</sup>H-EMN bidezko jarraipena.

- Sintesi denboraren eragina. **RPU\_5**

Erreakzio honetan PPG1000 eta MDP\_6-ren arteko erreakzioa eman da 140 °C-tan eta erreakzio denbora zazpi ordutara murriztu da. Denboran zehar laginak atera dira  $t = 60$  min,  $t = 120$  min,  $t = 240$  min eta  $t = 420$  min denboretan. Hauek  $^1\text{H-EMN}$  eta GPC bidez karakterizatu dira. Erreakzio baldintzak RPU\_2 erreakzioko berdinak izan dira. Baina lehenengo zazpi orduetako egoera aztertu nahi izan da (16 orduko erreakzioak arratsaldean jarri dira eta gau osoa igaro dute martxan, ondorioz ezin izan dira laginak atera erreakzio denboran zehar).

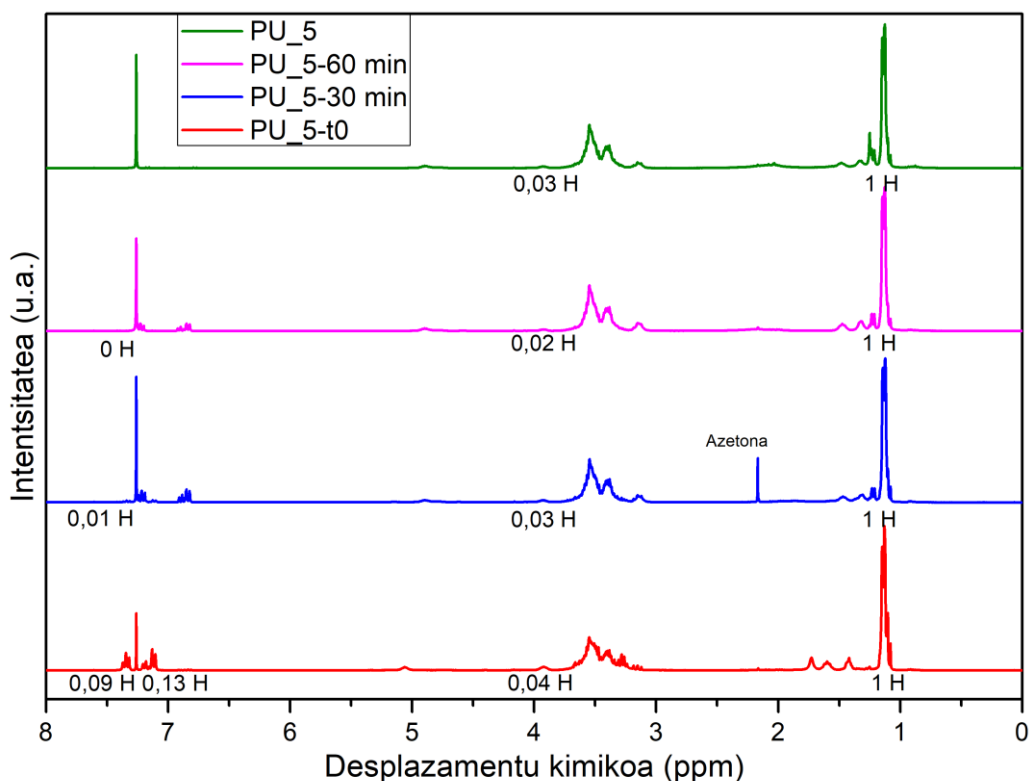
GPC bidez karakterizatutako laginekin ikusi da lehenengo ordutik zazpigarren ordurarte bai  $M_n$  eta baita  $M_w$  konstante mantentzen direla **47. irudian** erreparatu daitekeen bezala. Beraz, susmoa dago pisu molekularren maximoa 1-2 ordu bitartean lortzen dela eta aurrerantzean ez dela gehiago hazten. Edo are gehiago, gutxinaka jaisten doala ikus daiteke denborarekin. Denborak aurrera eginda ere pisu molekular maximoen proportzioa polimeroan ez da handitzen (%50 inguru mantentzen dela ikusten da).



**47. irudia:** RPU\_5 erreakzioaren jarraipena GPC bidez.

$^1\text{H-EMN}$  bidez ere ikusi da aurreneko orduan kontsumitu direla MDP\_6-ren eraztun guztiak. **48. irudian** irudikatu dira erreakzioan zehar ateratako laginen  $^1\text{H-EMN}$  espektroak eta 1 orduko laginak dagoeneko 7,25 ppm-tik gorako seinalerik ez duela ohartu da. Behin eraztun guztiak kontsumitu direnean erreakzioak ezin du

gertatzen jarraitu, beraz hortik aurrera ez da esperoko pisu molekularrak handitzea eta hori da ikusi dena hain zuzen ere. Gainera, hemen ziurtatu da hasierako unean estekiometria ongi betetzen dela hasierako unean (nahaste homoginoa zegoenean) 0,04:0,09 erlazio bat ikusi baita 3,9 ppm-ko seinalearen eta 7,25 ppm gaineko seinalearen integralen artean. Beraz, MDP pisatzerako garaian, nahi den MDP kantitatea hartu da eta ez gutxiago. Beraz, aztertzekeo geratzen den arazo bakarra monomeroaren degradazioa da erreazio tenperaturan.



48. irudia: RPU\_5 erreazioaren jarraipena <sup>1</sup>H-EMN bidez.

RPU\_2 erreazioan (erreazio baldintza berdinak erabili ziren) ordea, pisu molekular altuxeagoak lortu dira RPU\_5 erreazioan baino. Hala ere, ez da uste hori erreazio denbora luzeagoa uzteagatik izan denik. Kontuan izan behar da RPU\_2 erreazioan MDP\_4 monomeroa erabili dela, guztien artetik egonkorrena dena hain zuzen ere **7. taulan** aztertzen den bezala.

Beraz, MDP eta PPG1000-ren arteko erreazioa TBD katalizatzailearekin egiten denean 140 °C-tan erreazio denbora 1-2 ordu bitartekoa izan daiteke (eta komeni da) 16 ordutakoa izan beharrean.

MDP monomeroaren degradazio termikoak arazo asko ematen ditu eta horrekiko kezka handitzen joan da. Izan ere, erreazio gehiago eginda, orduan eta

argiago ikusten da erreaktorean sartutako monomeroaren zati handi bat ez dela iristen polimerizazio erreakzioa ematera lehenago degradatzen delako. Hori dela eta, degradazio hori ekiditeko saiakeran, pisu molekular altuagoko beste aurrepolimero baten sintesia proposatu da, honek degradazioa hobe jasango duenaren susmoarekin. Prozesu hau **4.3.3 azterketa gehigarrien atalean** azaltzen da. Ez dira esperotako emaitzak lortu baina ondorioztatu da monomero nahikoa gehituta erreakzioa gertatzen dela eta 3,9 ppm-tako seinalearen txikitze nabarmena ikusten dela <sup>1</sup>H-EMN bidez.

Horretaz gain, degradazio horren azterketa sakonago bat egin da **4.3.4 azterketa gehigarrien atalean** azaltzen dena. Bertan ikusi da monomeroak 100 °C - 140 °C artean isozianato taldeak eratzen dituela disoziazio erreakzio baten bidez fenola askatuz eta gero, isozianato taldeak ere azkar desagertzen direla. Beraz, jasaten duen degradazio termikoak honi dagokio.

- Katalizatzaile ezberdinen eta denboraren eragina. **RPU\_6** eta **RPU\_7**

Erreakzio hauetan PPG1000 eta MDP\_6 erreakzionaarazi dira 140 °C-tan baina DBTDL katalizatzailea erabiliz. RPU\_6 erreakzioa zazpi ordu igarotakoan gelditu da eta RPU\_7 erreakzioa 16 ordu igarotakoan + 3 ordu hutsunearekin. Bi erreakzioen arteko ezberdintasun bakarra erreakzioari utzi zaion denbora izan da.

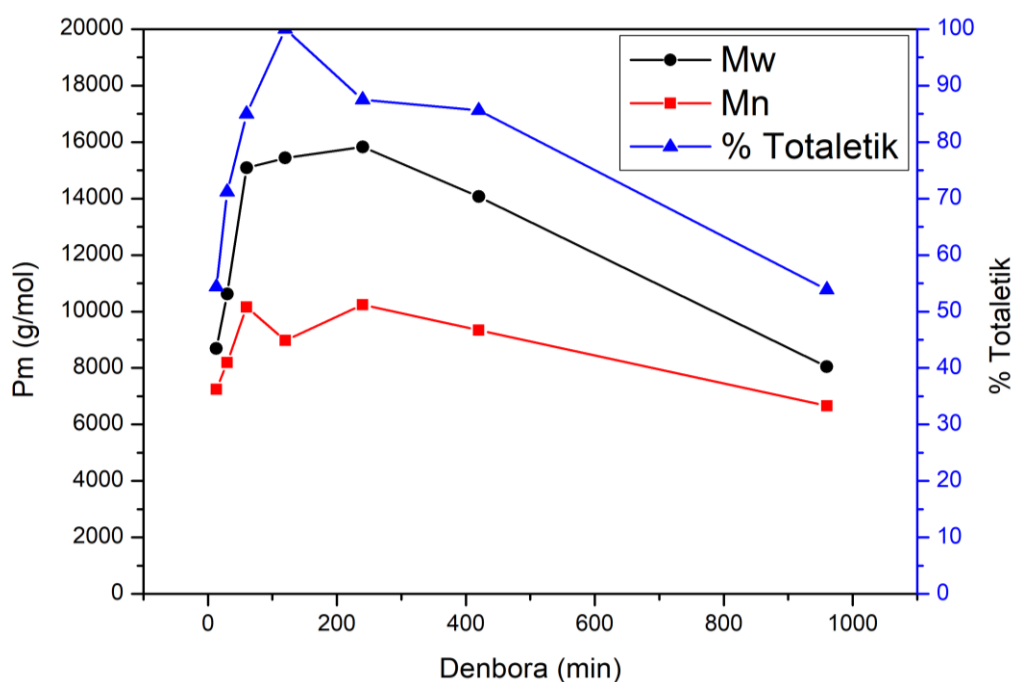
RPU\_6 erreakzioan laginak atera dira t = 30, t = 60, t = 120 eta t = 240 minututan eta GPC eta <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatu dira eta baita bukaerako produktua (PU\_6) ere. RPU\_7 erreakzioan 13 minututan lagin bat atera da hasierako momentuko egoera ezagutzeko eta hutsunea aplikatu ondoren lorturiko produktuarekin batera GPC eta <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatu da.

Bi erreakzioetako laginak GPC bidez analizatu dira eta **49. irudian** eta **13. taulan** azaltzen dira lorturiko emaitzak. **49. irudian** ikusten da 4 ordu inguru igarotakoan pisu molekular maximoak lortu direla eta aurrerantzean pixkanaka pisu molekularra txikitzen doala. Hau izan daiteke tenperatura altuetan denbora asko igarota poliuretanoak degradazio termikoa jasan dezakeelako. Beraz, kasu honetan ere ikusi da ez bakarrik ez dela beharrezkoa baizik eta kontrako efektua egiten duela erreakzioa martxan denbora luzez uzteak.

Bi erreakzio ezberdinetako datuak diren arren, baldintza berdinetan egin direnez, irudi berdinean gainjartzea erabaki da erreakzioeko momentu gehiagori buruzko onformazioa lortzeko. Gainera, datuek elkarrekin ongi enkajutzen dutenez eta ez denez desbideratze handiko punturik ikusi, nahasketa hau aintzat hartu da.

**13. taula:** RPU\_6 eta RPU\_7 erreazioetan denboran zehar ateratako laginen pisu molekular maximoak, polimeroaren zein portzentai osatzen duten eta polidispersitate indizeak.

t (min)	Mn	Mw	PD	% Totaletik
13	7246	8698	1.2	54.4
30	8187	10625	1.23	71.2
60	10161	15087	1.48	85.0
120	8976	15440	1.72	100
240	10248	15833	1.54	87.5
420	9345	14073	1.51	85.6
960	6653	8043	1.2	53.9

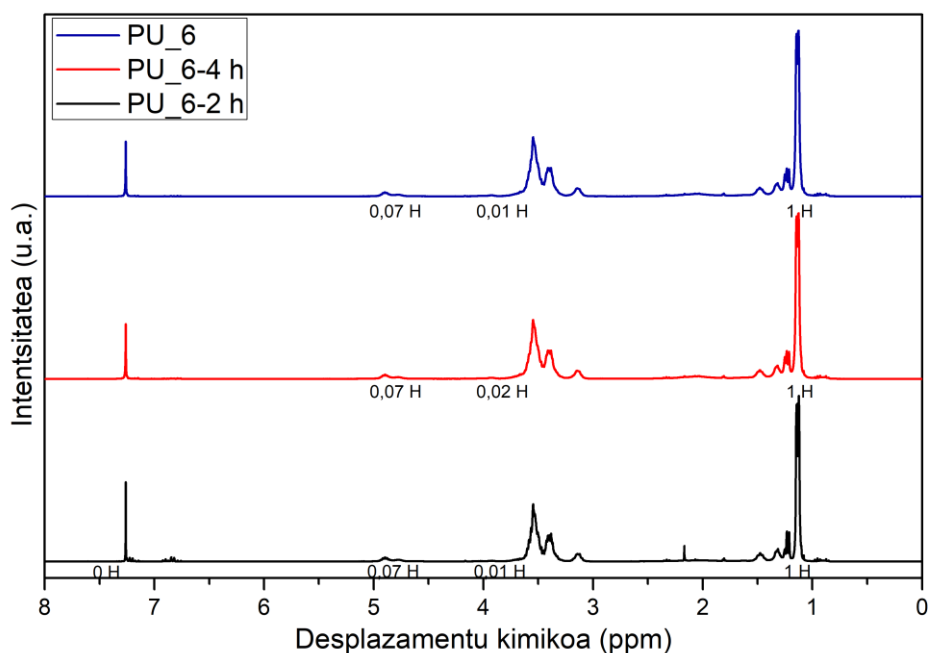


**49. irudia:** RPU\_6 eta RPU\_7 erreazioetan denboran zehar ateratako laginen pisu molekular maximoak eta polimeroaren zein portzentai osatzen duten.

Horretaz gain, ikusi da DBTDL katalizatzailea erabiliz pisu molekular handiagoak lortu direla TBD katalizatzailea erabiliz baino PPG1000 poliola erabiltzerakoan. Eta gainera, pisu molekular maximo horien konposizioa polimeroan handiagoak direla baita DBTDL-rekin sortutako poliuretanoetan (**39. eta 40. irudiak**). **49. irudian** bertan ikus daiteke 120 minututako laginaren %100 osatzen dutela neurturiko pisu molekularrek. Hau oso interesgarria da eta komenigarria da pisu molekularren banaketa ahalik eta estuena izatea material homogeenago bat lortzeko.

<sup>1</sup>H-EMN bidez ere karakterizatu dira denbora ezberdinetako laginak eta **50. irudian** ikusten da 3,9 ppm-tako seinalearen integrala 0,04-tik 0,01-raino jaitsi dela erreazioiko bigarren ordurako dagoeneko. Ondoren, 4 eta 7 ordu igarotakoan antzeko

mantendu da  $^1\text{H}$ -EMN aldetik. Beraz, ikusten da 3,9 ppm-ko seinalearen integrala geroz eta gehiago txikitu, orduan eta pisu molekular altuagoak lortzen direla (konbertsio altuagoak).



50. irudia: RPU\_6 erreakzioaren jarraipena  $^1\text{H}$ -EMN bidez.

- Poliol ezberdinen erabilera: **RPU\_8**

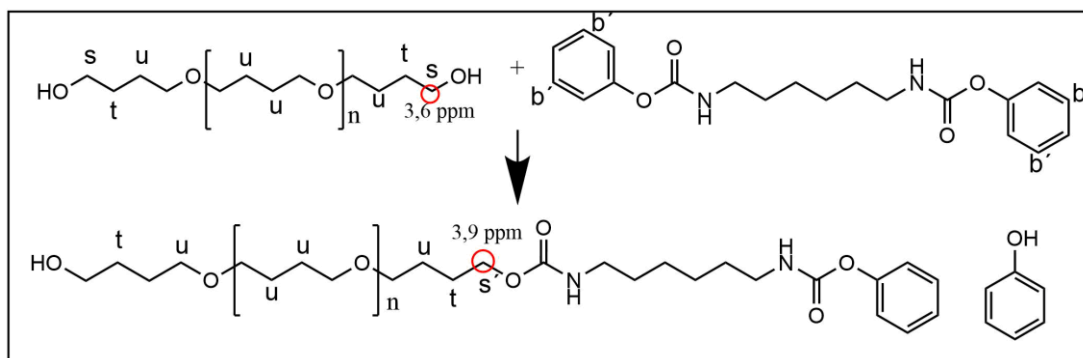
Erreakzio honetan MDP\_6 monomeroa PTMEG650 poliolarekin erreakzionatu da. PTMEG650-ren IR eta  $^1\text{H}$ -EMN bidezko karakterizazioa **6. eranskinen atalean** aurki daiteke. Katalizatzailea TBD izan da, erreakzio denbora 16 ordukoa eta hiru ordu hutsunepean bukatzeko.

Lorturiko beste PU guztiakin konparaturik PU\_8 zurrunena da. Hori esperotzekoa zen baita pisu molekular baxuagoko poliolak erabilia poliuretanoaren bloke malguak motzagoak baitira.

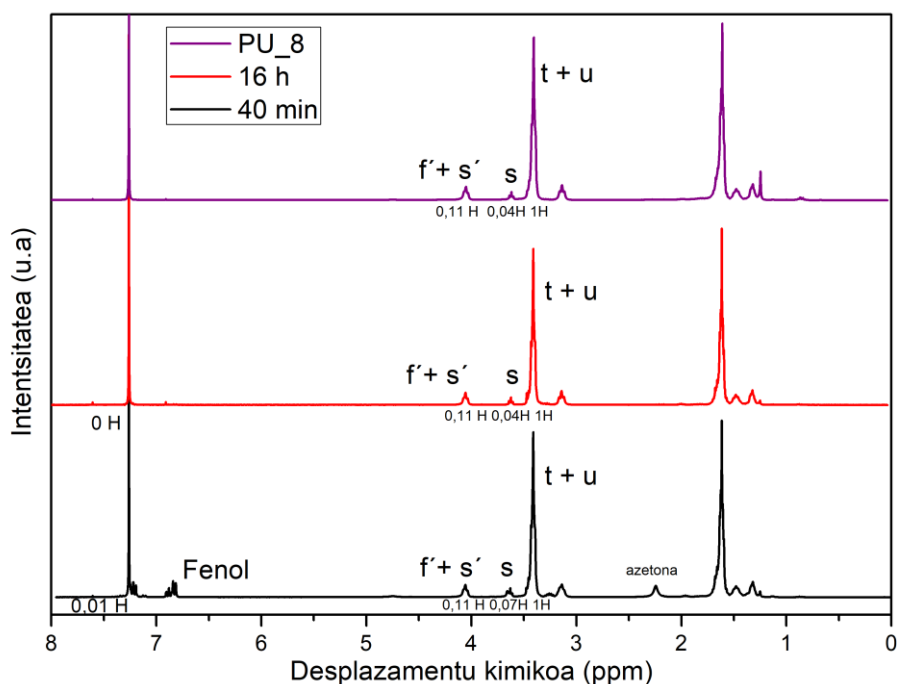
Erreakzioa  $^1\text{H}$ -EMN bidez jarraitu da eta GPC bidez karakterizatzeko laginak prestatu arren, GPC ekipoko matxura dela eta, aurrerantzeko erreakzioetako produktuak ezin izan dira GPC bidez karakterizatu. Honek pisu molekularrak ezagutzea eragotzi du.

PTMEG650 errektiboa erabiltzen denean,  $^1\text{H}$ -EMN espektroetan erreferentziako seinale bezala 3,4 ppm inguruko seinale intentsoa (**t + u**) erabili da, erreakzioa gertatu ondoren desplazamentu kimiko berdina ematen duten protoiei baitagokie eta gainera seinale honek ez du kointziditzen MDP-ren ezta seinaleetako

batekin (20. irudian MDP-ren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa). Horrela, seinale horrek erreakzioaren aurretik eta gero integral berdina ematen duenez, beste seinale guztien integralak seinale honekiko neurtu dira, horrela espektro ezberdinetako seinaleen arteko konparaketa egin ahal izan da.  $^1\text{H}$ -EMN bidez erreakzioa gertatu den edo ez jakiteko 3,6 ppm-tako seinalearen txikitzeari erreparatu zaio (s protoiari dagokiona) 51. irudian ikusten den bezala.



51. irudia: MDP + PTMEG erreakzioa gertatzean  $^1\text{H}$ -EMN espektroan ikusten den desplazamentu kimikoaren aldaketa. 3,6 ppm-ko seinalea desagertzen den bitartean 3,9 ppm-tan agertzen da.



52. irudia: RPU\_8 erreakzioaren jarraipena  $^1\text{H}$ -EMN bidez.

$^1\text{H}$ -EMN bidez ikusi da, 52. irudian erakusten moduan, erreakzioa gertatzen delaren adierazgarri dela 3,6 ppm-tako seinalearen (s) desagertzea eta 4 ppm inguruan sortzen den seinalearen agerpena ere. 3,6 ppm-ko seinalearen integralak eta 7,25 ppm gaineko eraztunaren seinalearen integralak berdinak izan beharko lukete,

molekula bakoitzeko, mota horietako 4 protoi baitaude. MDP molekulan b' motako 4 protoi daude eta PTMEG650 molekula bakoitzean s motako beste 4 protoi.

Baita, 40 minututan ateratako laginaren <sup>1</sup>H-EMN espektroan ikusten da 3,6 ppm-tako seinalearen integrala 0,14 izatetik 0,07 izatera pasa dela. Gainera baita ikus daiteke monomeroaren eraztun guztiak kontsumitu direla. Hala ere, orain badakigu monomeroaren eraztunak kontsumiturik egon arren, isozianato taldedun monomeroa eduki dezakegula **4.3.3 azterketa gehigarrien atalean** aztertzen denaren arabera, eta honek ere erreakzionatzen jarrai dezakeela. Hori izan daiteke arrazoia 16 orduko eta bukaerako laginaren 3,6 ppm-ko seinaleak 0,04-ko integrala ematearena. Beste behin, monomeroaren konbertsioa handiagoa izan da poliolarena baino.

PTMEG650 erreaktiboaren hornitzailearen arabera, 650 g/mol-ko batz besteko pisu molekularra du. Hala ere, <sup>1</sup>H-EMN espektroko integralen bidez kalkulaturiko seinaleen arabera, erabilitako PTMEG-en pisu molekularra 460 g/mol-koa da batz beste (kalkuluak **6. eranskinen atalean**). Posible da behar baina PTMEG gramo gehiago hartu izana eta horregatik erreakzioan guztiz kontsumitu ez izana. Hurrengo kalkuluek aukera hori erakusten dute suposatuz PTMEG-ren pisu molekulara 460 g/mol-koa dela. Alde batetik kalkulatu da 460 g/mol-ko pisu molekularra izatearen kasuan zenbat PTMEG hartu den soberan. Beste aldetik, <sup>1</sup>H-EMN bidez lorturiko seinaleen hasierako eta bukaerako integralak konparatuz, soberan geratu den PTMEG kalkulatu da.

$$\text{Harturiko PTMEG pisua: } 2,888 \text{ g}; \quad 2,888 \text{ g} \cdot \frac{\text{mol}}{460 \text{ g}} = 0,00628 \text{ mol PTMEG}$$

$$\text{Harturiko MDP pisua: } 1,584; \quad 1,584 \text{ g} \cdot \frac{\text{mol}}{356 \text{ g}} = 0,00445 \text{ mol MDP}$$

$$0,00628 - 0,00445 = 0,00183 \text{ mol PTMEG soberan}; \quad \frac{0,00183 \text{ mol}}{0,00628 \text{ mol}} = 0,29$$

*Soberan dago PTMEG – en molen %29;*

$$\text{Soberan geratu bukaeran: } \frac{0,04 \text{ H}}{0,14 \text{ H}} = 0,29; \text{ Soberan PTMEG – en molen \%29}$$

Analisi honekin behatu da PTMEG soberan jarri denaren itsura osoa duela. Izan ere, bi kalkuluekin emaitza berdinerira iristen da (%29 soberan jarri dela). Beraz, hemendik ondoriozta daiteke behintzat monomeroa ez dela alperrik galdu eta sortu den isozianato guztiak erreakzionatu duela PTMEG-rekin. Hau ez da gertatu PPG1000



erabili denean. Beraz, 460 g/mol-ko pisu molekularra kontsideratuz pisu molekular altuak lortzea espero da erreakzio baldintza berdinak erabiliz..

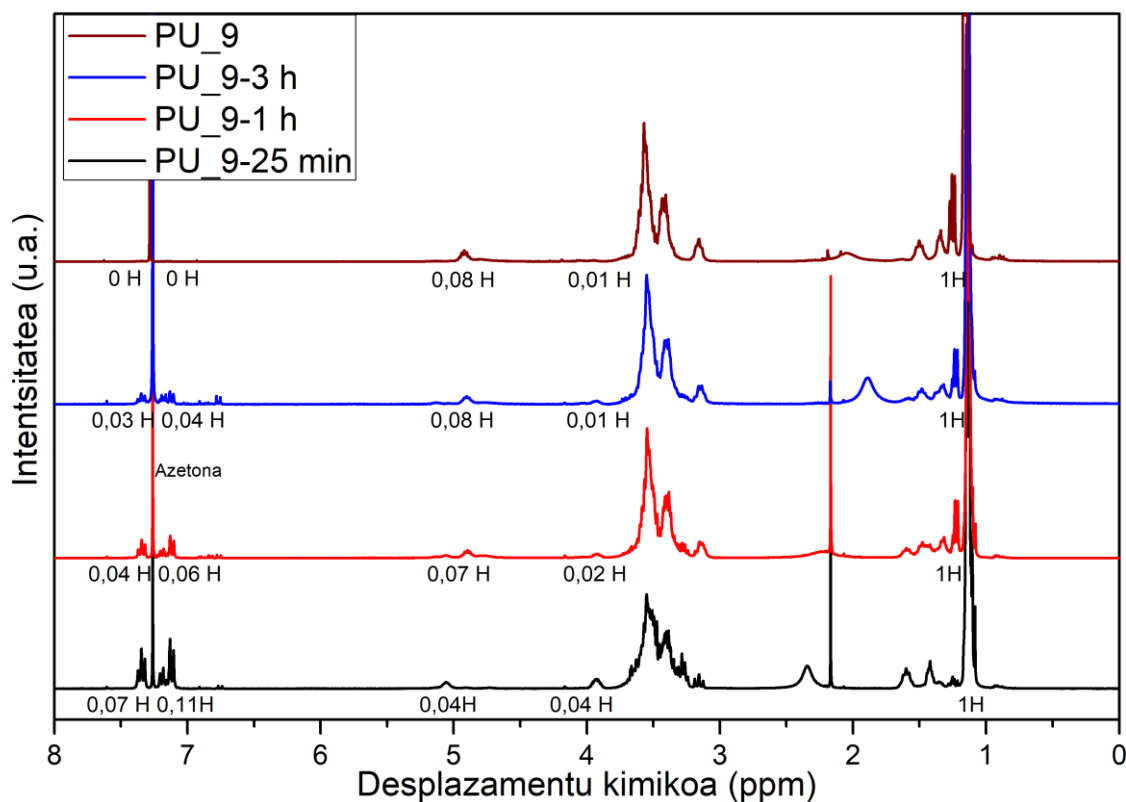
- Katalizatzaile gabeko erreakzioa: **RPU\_9**

Erreakzio honetan MDP\_6 monomeroa eta PPG1000 erreakzionatu dira katalizatzailerik erabili gabe. Ikusi denez MDP\_6 monomeroak 140 °C-tan isozianato taldeak sortzen dituela fenolak askatuz (**4.3.4 azterketa gehigarrien atalean** hobe azaltzen da), pentsatu da hortaz baliatuz ea PPG1000-rekin erreakzioa gertatuko den edo ez katalizatzailearen laguntzarik gabe (azken finean isozianatoa oso erreaktiboa da). Gainera, ikusi da baita "in situ" sortzen den isozianatoa TBD-ren presentian askoz azkarrago desagertzen dela. Hortaz, katalizatzailerik gabe isozianato horien bizitza luzatzen saiatu da. Erreakzio denbora 16 ordukoa izan da bukaeran hiru orduko hutsunea aplikaturik. Erreakzioan zehar laginak ateratzen joan dira eta <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatu (GPC bidez ezin izan da karakterizatu).

**53. irudiak** erakusten du RPU\_9 erreakzioan ateratako laginen <sup>1</sup>H-EMN bidezko karakterizazioa. MDP eta PPG1000-ren arteko erreakzioa eman da bien konbertsioa aldiro berdina izan delarik. Ikusten da hasierako unean monomeroa eraztunen **b'** protoiak PPG1000-ren **g** protoien bikoitza izan direla (0,07:0,04 25 min igaro ondoren) eta ondorioz, hasieran jarritako estekiometria zuzena izan dela zihurtatu da.

Erreakzioan zehar, 3,9 ppm-tako seinalearen (**g**) integralak eta 7,25 ppm gaineko seinalearen (**b'**) integralak proportzionalki txikitzen joan dira erreakzio osoan zehar (0,07:0,04 – 0,04:0,02 – 0,03:0,01 – 0:0,1). Bukaera aldera ikusi da monomeroaren zati bat ez dela ongi aprobetxatu, baina beste MDP + PPG erreakzioekin konparaturik emaitza oso onak izan dira eta katalizatzailearen beharrik gabe. 3,9 ppm-ko seinalea 0,01-ko integrala izan arte txikitu da.

Pisu molekularrak ezin izan dira kalkulatu ekipoaren matxura dela eta. Hala ere, lorturiko polimeroak fisikoki PU\_6-ren itxura berdina dauka (**38. irudia**). Pentsatzen da pisu molekular nahiko altuak lortu izan direla (<sup>1</sup>H-EMN bidezko karakterizazioagatik) eta polimeroaren osotasunaren zati oso handi bat osatzen dutela pisu molekular horiek (PU\_6-ren kasuan bezala). Hala ere, hauek suposizio hutsak dira.



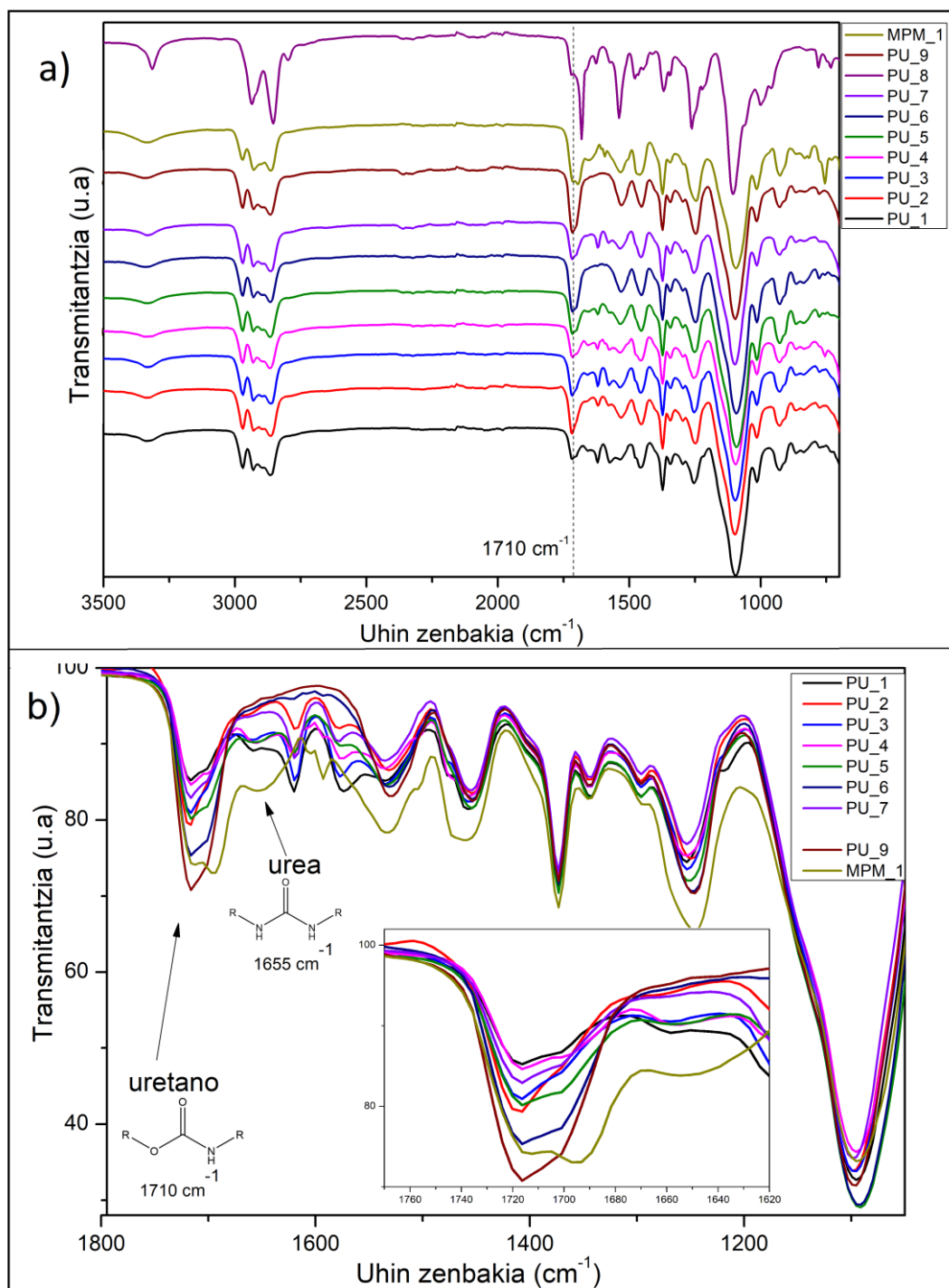
53. irudia: RPU\_9 erreakzioaren jarraipena <sup>1</sup>H-EMN bidez.

- IR bidezko karakterizazioa lorturiko poliuretanoei

Lorturiko poliuretanoen IR espektroen bidez erreparatu da guztiek seinale antzekoak eman dituztela **54.a. irudian** agertzen den bezala. PTMEG650-MDP poliuretanoaren seinaleak zorrotzagoak direla ikusi ahal izan da PPG1000-MDP polimeroen seinaleekin konparatuz. PPG1000-MDP poliuretanoen IR espektroen arteko ezberdintasun bat nabaritu da karboniloaren inguruan. Ikusi da poliuretano guztien seinale guztiek intentsitate berdina dutela zona guztietan gutxi gora behera, baina, ordea, karboniloaren inguruko uhin zenbakietan ( $1750\text{ cm}^{-1}$ - $1650\text{ cm}^{-1}$ ) seinaleen intentsitateak ezberdinak direla ikusi da.

**4.3.4 azterketa gehigarrien atalean** ikusi da erreakzionatzen ez duten MDP-ko karbonilo guztiak degradazioz desagertzen direla. Horrek esan nahi du karboniloa mantentzeko modu bakarra polimerizazio erreakzioa ematea izan dela polioleko alkoholarekin. **54.b. irudian** erreparatuz, antzeman da karboniloaren seinale intentsoenak pisu molekular handieneko polimeroak ematen dituela eta alderantziz, **40. eta 41. irudietako** datuekin alderatuz. Beraz, hemendik ondorioztatzen da karboniloaren seinalearen azaleraren arabera jakin daitekeela zenbat monomerok erreakzionatu duen eta ondorioz pisu molekular altuago ala baxuagoak lortu diren.

Bestalde, uretano taldeko karboniloaz gain ere ikusi da urea taldeko karboniloen seinale ahulagoak ikusi ahal izan direla  $1650\text{ cm}^{-1}$  inguruan. 4.3.4 azterketa gehigarrien atalean ere ikusi da MDP-ren degradazioaren produktua amina taldeak dituela, eta beraz, espezie honek MDP-ri eraso dio urea loturak eratuz.  $1650\text{ cm}^{-1}$ -ko seinalea gehien bat MPM\_1 polimeroan antzeman da MDP:poliol erlazioa 2:1 izan denez, amina gehiago eratu dira beste erreakzioetan baino.

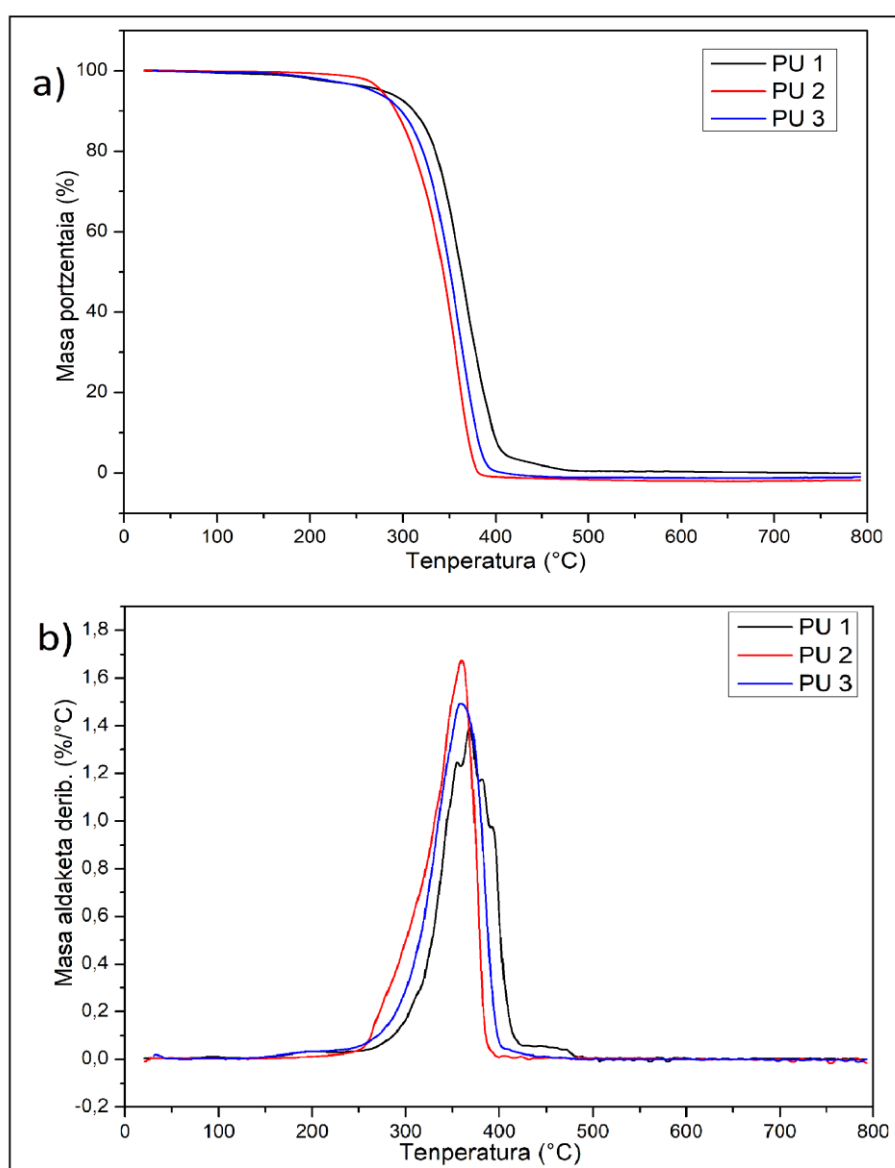


54. irudia: Lorturiko poliuretanoen IR espektroak. a) Lorturiko poliuretanoen IR espektroak; b) Poliuretanoen karboniloen seinaleen azterketa.

## 4.2.2 Lorturiko poliuretanoen analisi termikoak

### 4.2.2.1 TGA

TGA bidez bakarrik PU\_1, PU\_2 eta PU\_3 polimeroak analizatu ahal izan dira, baina egindako hiru karakterizazioekin nahikoa izan da MDP+PPG polimeroaren joera ikusteko tenperaturaren aurrean, hiruek joera antzekoa erakutsi baitute **55. irudian** ikusten den bezala. **14. taulan** jarri dira galera etapa bakoitzean galduriko masa portzentaia eta etapako galera temperatura nagusiak, eta %5 eta %50-ko masa galerak gertatu direneko tenperaturak. Ikusten da hiru kasuetan galera etapa nagusia 360 °C - 370 °C ingurukoa dela eta masaren osotasunaren %100 galzten dela bertan.



**55. irudia:** PU\_1, PU\_2 eta PU\_3 polimeroen TGA termogramak. **a)** Masa portzentaiaren aldaketa tenperaturaren aurrean; **b)** Masa portzentaiaren deribatua tenperaturaren aurrean.

Literaturan [24-27] begiraturiko hainbat isozianatorik gabeko poliuretano eta polihidroxiuretanoren TGA karakterizazioak erreparatuz ikusi dira galera tenperatura maximoak 350-450 °C bitartean. Lorturiko poliuretanoek ere tarte horretan jasaten dute degradazioa. 200-300 °C bitartean uretano taldeen loturak desegiten direla ikusi da beste lan batzuetan begiraturik. Kasu honetan ere hala ikusi da 350 °C inguruan degradazioaren zati handiena eman da loturarik desegonkorrenak deseginez (C-O-C ester loturak eta baita C-O-C eter loturak ere). Polioleko kateak eterrez osaturik daudenez, hauek ere tenperatura hauetan disoziatzen direla ikusi da. Beraz, degradazio osoa etapa bakarrean eman da bai uretano eta bai eter loturen degradazioaren ondorioz.

N<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub> korronteekin ondakina 0 izan da bi kasuetan 3 poliuretanoekin **14. taulan** erreparatu daitekeen bezala.

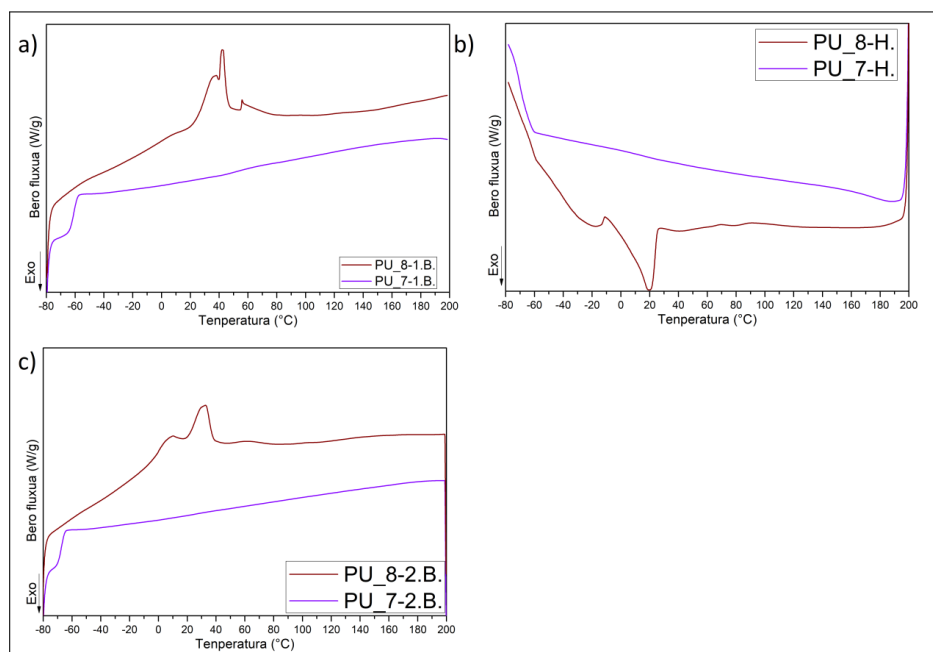
**14. taula:** PU\_1, PU\_2 eta PU\_3 poliuretanoek TGA frogetan etapa bakoitzean galduriko masa eta galera tenperatura maximoak, masaren %5 ea %50 galdu duteneko tenperaturak eta ondakinak N<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub>-rekin 800 °C-tan.

PU	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	1. ETAPA		Hondakina	
			Galera %	T <sub>max</sub> (°C)	N <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %
1	279	363	100	368	0	0
2	277	343	100	360	0	0
3	268	351	100	359	0	0

#### 4.2.2.1 DSC

DSC bidez analisiak egiteko monomeroekin erabili diren ziklo berdinak jarraitu dira baina 150 °C-raino igo beharrean tenperatura 200 °C-raino igo da 1.B. eta 2. B. zikloetan. **56. irudian** ikusten da PPG1000-MDP poliuretano (PU\_7) baten eta PTMEG650-MDP (PU\_8) poliuretano baten DSC bidez lortu diren termogramak lehenengo eta bigarren berotze ekorketetan eta hozte ekorketan. Gainerako poliuretanoen DSC termogramak **6.3. eranskinen atalean** aurki daitezke. Baina PPG-MDP polimero guztien joera berdina denez, bakarra jarri da hemen.

Ikusi daiteke PPG1000-MDP polimeroak amorfoak diren bitartean PTMEG-MDP polimeroak erdikristalinoak direla. PPG1000 kate luzeagoko poliolak direnez poliuretanoaren bloke malguak luzeagoak dira eta kristalinitatea jaisten da. Alderantzizkoa gertatzen da PTMEG650-rekin.



**56. irudia:** PU\_7 (PPG1000-MDP) eta PU\_8 (PTMEG650-MDP) poliuretanoen DSC termogramak: **a)** Lehenengo beroketa ekorketa; **b)** Hozte ekorketa; **c)** Bigarren berotze ekorketa.

PPG1000-MDP poliuretanoek  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  eta  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bitartean Tg trantsizio bat erakusten dute bai berotzean eta baita hozterakoan ere. PTMEG650-MDP poliuretanoek ordea,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eta  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  artean fusio temperatura erakusten du berotzerakoan eta  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan kristalizatzen du hozterakoan. Poliuretano guztien trantsizio termikoak ziklo bakoitzean **15. taulan** jasotzen dira.

**15. taula:** PU ezberdinek DSC-n ziklo ezberdinetan erakutsiriko trantsizio termikoak eta trantsizio temperaturak.

1.B.			H.			2.B.		
PU	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fusio T ( $^{\circ}\text{C}$ )	PU	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fusio T ( $^{\circ}\text{C}$ )	PU	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fusio T ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	-63	-	1	-64	-	1	-65	-
2	-58	-	2	-62	-	2	-63	-
3	-59	-	3	-61	-	3	-65	-
4	-60	-	4	-61	-		-58	
5	-58	-	5	-66	-	4	-60	-
6	-53	159	6	-59	-	5	-60	-
	87		7	-70	-	6	-62	-
7	-51	-	8	-	-13		-53	
8	-	42	9	-58	-	7	-68	-
9	-53	-	MPM_1	-52	-	8	-	33
MPM_1	-45	-		-60		9	-53	-
							MPM_1	-48

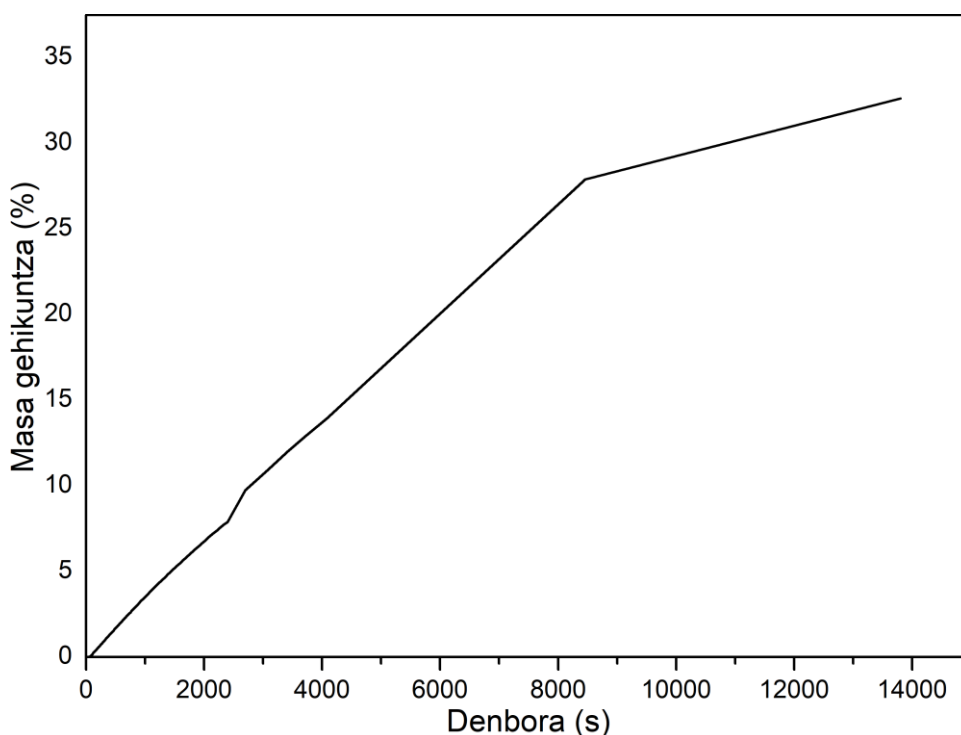
### 4.3 Azterketa gehigarriak

Aurrepolimeroaren eta poliuretanoaren sintesi erreakzioetan sortu diren arazo ezberdinen azterketa bat ere egin da. Hauetan arazoa ezagutzea eta konponbiderik onena bilatzea izan da helburua. Jarraian azalduko dira zein izan diren arazoak eta nola landu diren.

#### 4.3.1 1,6-hexametilendiaminaren arazoak airearekin kontaktuan

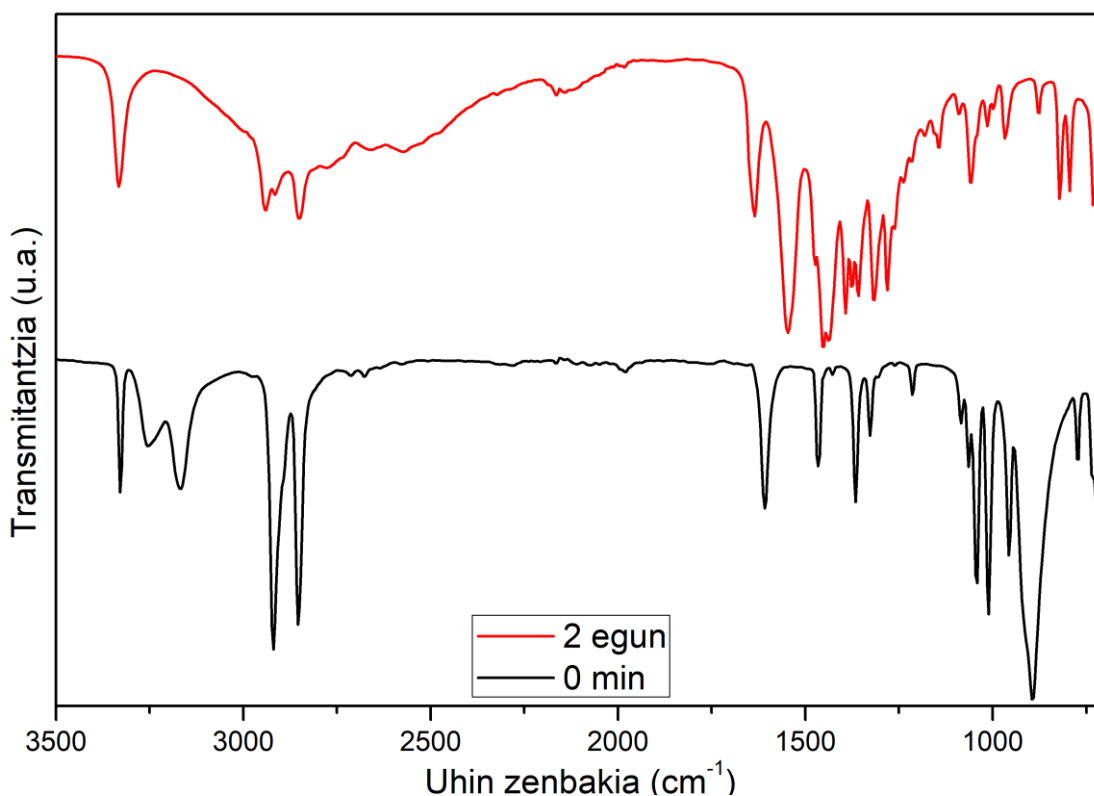
Aurrepolimeroa sortzeko erreaktiboetako batek, HMDA-k, airearekin kontaktuan dagoenean kolorea erabat aldatzen duela ikusi da. Solido gutxi gora behera gardena eta distiratsua izatetik solido txuri opaku bat izatera igarotzen dela ikusi da. MDP-ren sintesi erreakziorako arazo bat den edo ez ikusteko, solido txuri hau aztertu da IR eta  $^1\text{H}$ -EMN bidez. Solido txuri hau, HMDA bezala, uretan disolbagarria da eta baita THF-tan baina zailtasun gehiagorekin.

Baita ere HMDA pixkabat plaka batean pisatu eta denboran zehar bere pisua nola aldatzen den ere aztertu da balantza batean **57. irudian** agertzen direlarik lorturiko emaitzak. Ikusi da denborarekin bere masa handitzen doala, eta beraz, airean dagoen zerbaitekin interakzionatzen duela ikusi da (adsortzio bidez, erreakzio kimiko bidez...). Bere masa %30 batean handitu da 4 orduz gutxi gora behera airean utzi eta gero eta lehenengo momentutik hasi da pisua handitzen.



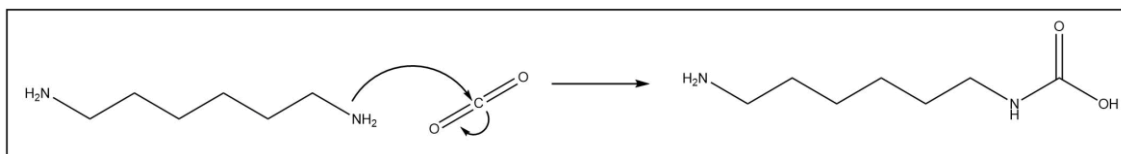
**57. irudia:** HMDA-ren masaren handitzea aire librean utzita denboraren aurrean.

HMDA hori egun pare bat aire librean utzi ondoren, IR eta  $^1\text{H-NMR}$  bidez karakterizatu da. IR bidez argi ikusten da egitura kimikoan aldaketak gertatzen direla molekulan, seinale asko aldatzen baitira espektroan **58. irudian** erreparatu daitekeen bezala. Adibidez,  $3000\text{ cm}^{-1}$  gaineko amina primarioaren bi seinale edukizetik seinale bakarra edukitzera igarotzen da. Horrek esan nahi du amina edo amida sekundario bat eratzen dela. HMDA-ren aminaren seinaleak desagertzen dira eta amidei dagozkien hainbat seinale ikus daitezke, hala nola,  $1640\text{ cm}^{-1}$ -ko seinalea (C=O tentsioari dagokio amidetan),  $1550\text{ cm}^{-1}$ -ko seinalea (aminda sekundarioen N-H loturaren deformazioa planoan) eta  $1280\text{ cm}^{-1}$ -tan (C-N loturaren tentsioa amida sekundarioetan). Horretaz gain,  $1450\text{ cm}^{-1}$ -ko seinaleak mantentzen dira metilenoen C-H deformazio simetrikoari dagozkiena. Baita ere ohartu da  $3000\text{ cm}^{-1}$  inguruan seinale zabal bat atera dela azido karboxilikoetako O-H tentsioari dagokiona eta gaineta  $1400\text{ cm}^{-1}$  inguruan O-H planoko deformazioaren seinalea ere ikusi ahal da. Hau guztia kontuan izanik, **59. irudian** ikusten den egitura molekularra osatzen dela proposatzen da  $\text{CO}_2$ -rekin erreakzionatuz. Produktu txuria hexameten diazido karbamikoa izango litzateke (HMDAK).



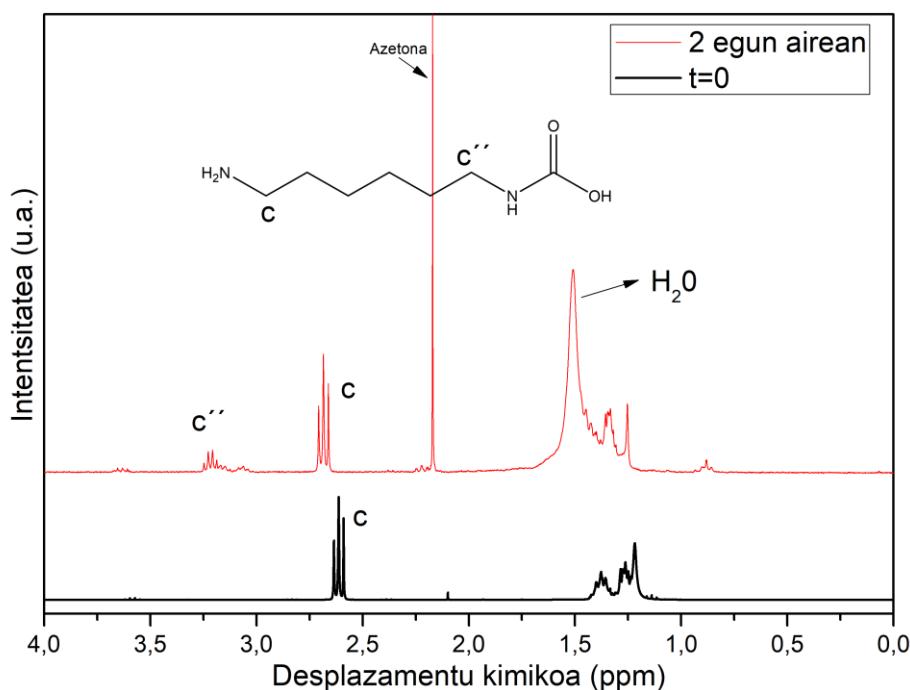
**58. irudia:** HMDA eta aire librean egun batzuk igarotako HMDA-ren IR espektroen konparaketa.





59. irudia: HMDA-k aireko CO<sub>2</sub>-rekin izan dezakeen proposaturiko erreakzioaren mekanismoa.

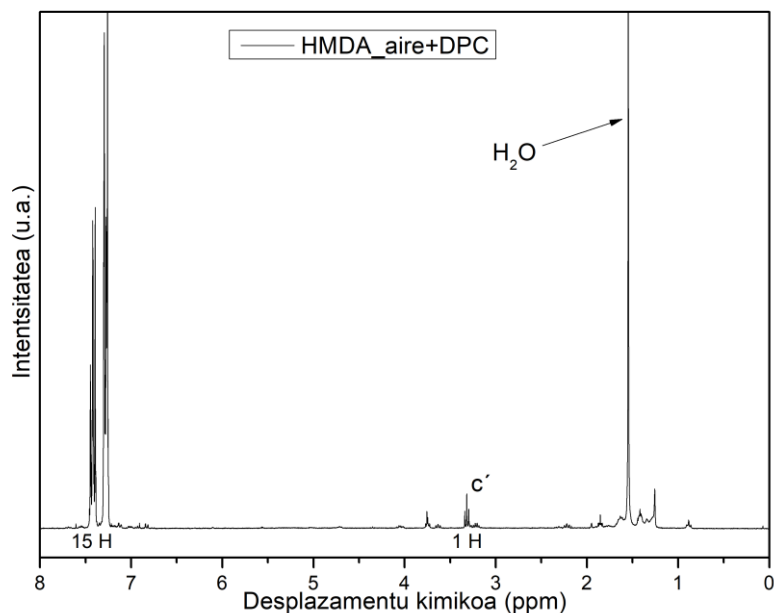
Bestalde, <sup>1</sup>H-EMN bidez ikusi ahal izan da (60. irudia) 3,2 ppm inguruan seinale txiki bat azaltzen dena eta amida baten eraketa baten ondorio izatea posible izango zen. Horretaz gain, ikusi da H<sub>2</sub>O-ren seinalea 1,5 ppm-tan [28] eta honekin ondorioztatu da HMDA-k ura adsorbatzen duela. Posible da IR bidez ikusiriko O-H-en seinaleak urarengatik izatea baita.



60. irudia: HMDA eta airean egon den HMDA-ren <sup>1</sup>H-EMN espektroen konparaketa.

Beraz, proposamen bat egin den arren, ez da zihur jakin ze konposatu sortu ahal izan den airearekin kontaktuan. Baina benetan interesatu duena izan da ea DPC errektiboarekin erreakzionatzen duen ala ez jakitea. Horretarako, airean egon den HMDA hau DPC-rekin erreakzionatzen saiatu da RMDP erreakzio bat izango bazen bezala (RMDP\_4, 5 eta 6-ko prozedura zehazki, garbiketa eta guzti). Erreakzioa eta gero geratu den solidoa <sup>1</sup>H-EMN bidez karakterizatu da eta 61. irudian ikusten da MDP pixkabat sortu ahal izan dela (c' seinalea). Kontuan eduki behar da produktua urarekin garbitu dela eta HMDA eta HMDAK biak uretan disolbagarriak direnez, pausu honetan

eliminatu direla. Baina, hala ere,  $^1\text{H}$ -EMN espektroan erreparatzen bazaie eraztunen protoien integralari eta  $\text{c}'$  protoien seinalearen integralari, ikusten da argi eta garbi eraztunak 15 aldiz gehiago daudela, hau da, erreakzionatu gabeko DPC asko (ia dena) gelditu dela. Beraz, HMDA-ren aldaketa kimiko hori saihestu behar da nola edo hala. Ikuste baita DPC-rekin erreakzionatzen ez duen solido bat eratzen dela.



61. irudia: HMDA airean eta DPC-ren arteko produktuaren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa.

#### 4.3.2 MDP aurrepolimeroaren higroskopiak sorturiko arazoak eta konponbide saiakerak

MDP monomero lehorra pisatzerako garaian ikusi da bere pisua etengabe igotzen dela. Hortik ondorioztatu da solido higroskopikoa dela, hau da, ura adsorbatzen duela. Hori arazo bat da polimerizatzerako garaian errektiboak pisatzerako garaian pisatutakoa ez delako monomeroaren pisu erreala izango. Eta esan bezala etapa-hazkuntzako polimerizazioetan oso garrantzitsua da errektiboen arteko estekiometria ongi ajustatzea.

Arazo hau konpontzeko MDP monomeroa labean lehortu da  $90\text{ }^\circ\text{C}$ -tan eta hutsunepean egun batez. Pisatutakoan ikusten da pisu galera egon dela eta berehala pisua handitzen hasten dela. Labean lehortu berria dagoen solidoaren ur edukia kuantizatzen Karl-Fisher ekipoa erabili da. Baita ere aire librean egon den monomeroaren analisisia egin da. Prozesu hau bi egunetan errepikatu da. Emaitzek ez dute zentzu gehiegi. **16. taulan** ikusi daitekeen bezala egun batetik besterako neurketen emaitzak asko aldatzen dira eta desbideratze estandar oso altuak lortzen dira. Horretaz gain, ekipoko disoluzioa MDP solidoarekin saturatzen zen eta errore

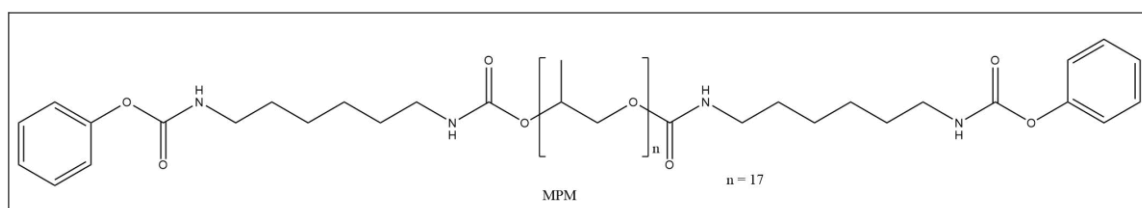
asko eman ditu ekipoak. Beraz, arazo guzti horiek ikusita erabaki da kontuan ez edukitzea lorturiko emaitzak.

**16. taula:** Karl Fisher ekipoarekin neurturiko labeen lehorturiko eta aire librean utzitako MDP-en ur edukiak ppm-tan.

	Ur edukiak ppm-tan MDP laginetan			
	1. EGUNA		2. EGUNA	
	AIRE LIBREAN	LABEAN	AIRE LIBREAN	LABEAN
		142	196	6118
	259	152	3905	2674
	473	208	3746	
	283			
	243			
	211			
<b>Bataz beste</b>	269	185	4590	1474
<b>Desbideratze estandarra</b>	111	29	1326	1698

#### 4.3.3 Pisu molekular altuagoko aurrepolimero baten sintesiaren saiakuntza

Degradazio termikoa gertatzeko arriskua murrizteko pentsatu da pisu molekular altuagoko aurrepolimero baten sintesi batean. Erreakzio honetan 2 MDP + PPG1000 estekiometria bete da eta helburua MDP-PPG-MDP molekulak, **62. irudian** ikusten direnak, lortzea izan da (MPM).



**62. irudia:** Proposatutako pisu molekular altuagoko aurrepolimeroa (MPM).

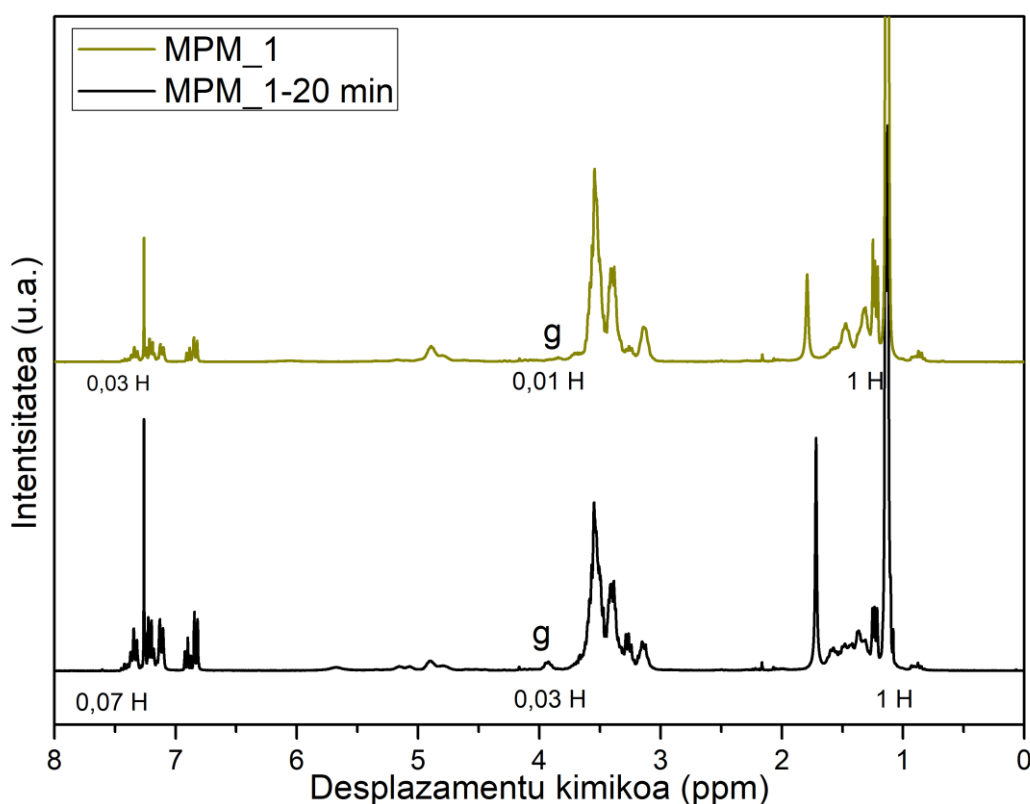
Pisu molekular handiagoko molekula hauek lorturik espero zen ondoren PPG gehiago gehiturik (estekiometrikoki behar dena) tenperatura altuagoetan erreakzioa gertatzeko aukera egongo litzatekeela degradazioa eman gabe. Modu horretan pisu molekular altuagoak lortzea esperoko litzateke.

Erreaktiboak 2:1 estekiometrian sartu dira erreaktorera zegokien TBD kantitatearekin (%10 monomeroarekiko) eta erreakzioa 140 °C-tan egin da baina N<sub>2</sub>

korronea sartu beharrean hutsune bonba konektatu zaio hasieratik atmosfera inerteaz gain inguruneko fenola lehen bait lehen eliminatzeko eta erreakzioa ahal den azkarren gertatzeko, degradazio termikoa gertatzeko ahalik eta denbora gutxien egon dadin.

Hala ere, lorturiko emaitza ez da esperotakoa izan. GPC bidez lortu diren datuen arabera, 2:1 mol estekiometrian jarri arren errektiboak, ikusi da MDP-ren kantitate bat galdu denez, pisu molekular altuko kateak eratu direla (**40. eta 41. irudiak**) Azken finean MDP monomeroen bi muturretan gertatu da erreakzioa eta honek kate luzeak eman ditu. Gainera, bukaerako produktua goma itxurako solido elastikoa izan da deformatu ondoren forma berehala berreskuratzen duena.

Deigarria izan da 1:1 estekiometria erabiliz lorturiko pisu molekularren ia bikoitza lortu dela. <sup>1</sup>H-EMN bidez ikusi da 3,9 ppm-ko seinalearen murrizketa nabarmena gertatu dela eta oraindik MDP-ren eraztun batzuk geratzen jarraitzen zutela (>7ppm-ko seinaleak) bukaerako produktuan **63. irudian** behatu daitekeenaren arabera. Emaitza hauek guztiz ezberdinak dira 1:1 estekiometria erabiltzen deneko emaitzekin konparatuz. Gainera, erreakzioa ordu bat igarotakoan gelditu da, baina oraindik monomeroan eraztunak egoten jarraitzen zutenetz eta 3,9-ko seinalea oraindik ez zenez desagertu, aurreikusten da denbora gehiago utzita konbertsio altuagoetara iritsiko zela erreakzioa oraindik pisu molekular altuagoak emanez.



63. irudia: RMPM\_1 erreakzioko jarraipena <sup>1</sup>H-EMN bidez.

Honekin ikusi da guk pisaturiko errektiboekin 1:1 estekiometria ez dela benetan betetzen edozein arrazoiengatik dela ere. Eta hori konpentsatzeko modu bat behar baino MDP gehiago gehitzea dela. Ikusi den bezala, MDP-en eraztun aromatiko guztiak kontsumitu ez direnez, erreakzionatu gabeko MDP geratu dela ondorioztatu da. Hori ere ez da komeni dena, bi errektiboak agortzea izango zen kasu ideala eta pisu molekular altuenak emango lituzkeen kasua. Are gehiago, posible da erreakzioa goizegi gelditu izana oraindik MDP-ko eraztunak eta g protoiak izaten jarraitzen baita. Eta erreakzioari ordu bat baino baitzaio utzi martxan. Aurreikusten da emaitza obeak lortuko lirartekeela erreakzio denbora luzatuz.

Dena den, erreakzio guztien artetik lortu diren pisu molekularrik altuenak erreakzio honetan lortu dira polimero osoko proportzio nahiko onarekin. Nahiz eta, etekin aldetik eta produktuaren garbitasun aldetik ez den hain errentagarria (degradazioko azpiproduktuek poliuretanoa kutsatuko dute).

Degradazio termiko posible horri buruz informazio gehiago izateko **4.3.4 atalean** azalduko den esperimntua eraman da aurrera informazio oso baliagarria lortuz.

#### **4.3.4 MDP eta poliolen jokaerak erreakzio tenperaturarekin**

Polimerizazio erreakzioetan behatu ahal izan da MDP monomeroko eraztunak erabat agortzen diren bitartean, polialkoholetako alkoholak ez direla guztiz agortzen. Horrek pisu molekular txikiagoak lortzea dakar estekiometria ez delako ongi bete. Hori gertatzeko arrazoietakoa bat degradazio termikoa izan daiteke, eta susmoa dago hau dela eragile nagusia.

MDP<sub>6</sub>-ren TGA analisisietako emaitzak ikusirik, ikusten da 110 °C-tik gora (**7. taula**) degradazio termikoa jastaten hasten dela. Horrek arazo bat suposatzen du monomeroa galtzen egongo baita erreakzioan bertan erreakzioak 140 °C-tan egin behar direnez.

Degradazioa gertatzen den edo ez ikusteko edo monomeroak zein egitura aldaketa jasaten dituen ikusteko, IR espektroskopia egin zaio lagin bati tenperatura ezberdinetan. Horretarako berogailu espezifikoa erabili da zeinetan KBr-zko pastillen artean MDP lagin bat jarri den. Pastilla horietan zehar transmisiozko espektroskopia burutu da.

Bost saiakera egin dira: MDP hutsa, MDP + TBD, PPG1000 hutsa, PPG1000 + TBD eta MDP + PPG1000 + TBD nahaste ezberdinak analizatu dira. Laginak prestatzeko, analizatu nahi den materiala THF-tan disolbatu da eta disoluzioaren tanta bat jarri da KBr pastilla batean. THF lurruntzean kapa fin bat geratu da pastillaren gainazalean guk nahi dugun materialarena. Ondoren bigarren pastilla batekin "sandwich" bat eratu da (**64. irudia**) lagina bi pastillen artean geldituz (modu horretan tenperatura altuetan laginak likido egoeran egonda isurtzea ekidin da). Pastillen "sandwich"-a berogailuan kokatzen da bertikalki eta hau IR ekipoan jartzen da.



**64. irudia:** KBr pastillen artean lagin kapa mehe baten irudia.

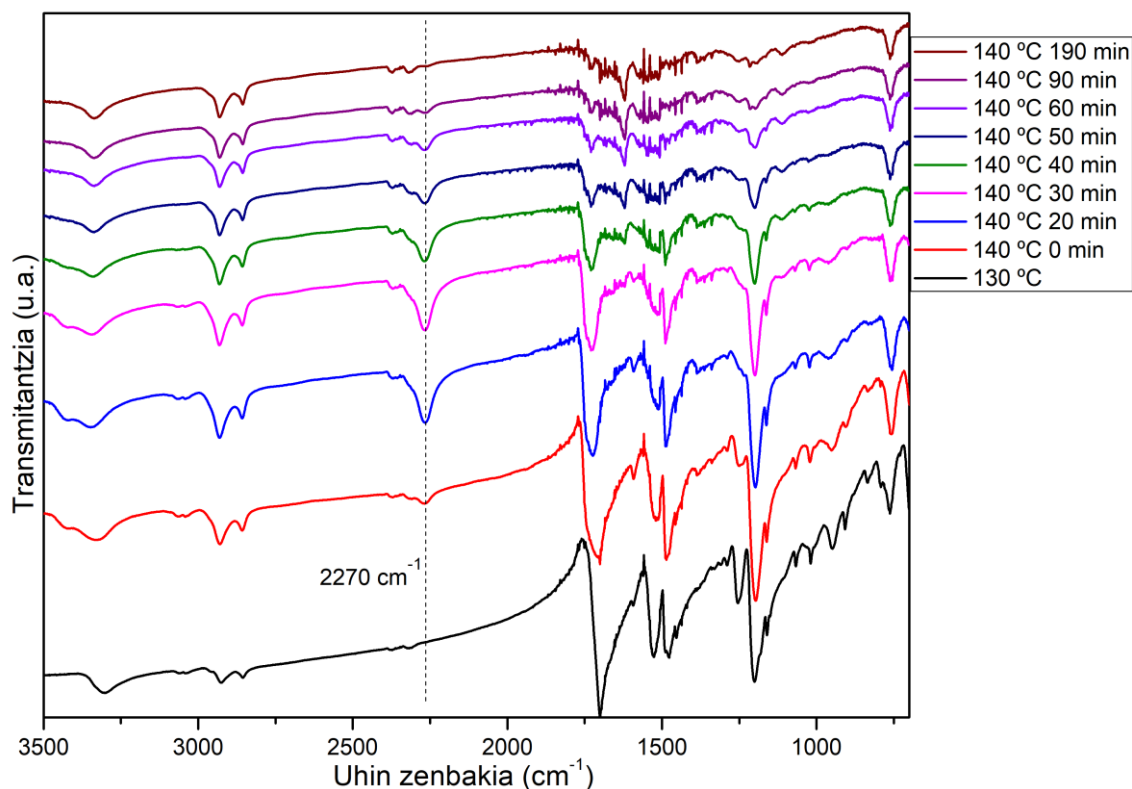
Lagin guztiekin prozedura bera jarraitu da, giro tenperaturatik hasita 140 °C arte berotu eta ondoren 140 °C-tan mantendu (RPU erreakzioa izango bazen bezala). Denboran zehar IR espektroak egin dira transmisioz pastilletan zehar. Lorturiko emaitzak jarraian ikusiko dira:

#### **-MDP hutsa:**

MDP hutsaren kasuan, **65. irudian** aztertzen den bezala, 130 °C arte ez da aldaketarik antzeman eta 140 °C-tan isozianato taldeari dagozkion seinaleak (2270  $\text{cm}^{-1}$  inguruan) [29,30] agertzen hasi dira karboniloaren seinalea (1700  $\text{cm}^{-1}$ ) guztiz desagertzen zihoan bitartean. Badirudi degradazio termikoaren lehenengo hurratsa isozianato taldearen eraketa dela fenol taldeak askatuz **72. a. eta b. irudietan** ikus daitezkeen mekanismoak jarraituz. Fenola talde aterakor ona izateak laguntzen du prozesu hau gertatzen. Isozianatoa eratu ondoren beste degradazio erreakzio bat gertatzen da eta isozianato taldeak ere desagertzen dira. Proposatzen da isozianatoaren desagertzearen eragilea  $\text{H}_2\text{O}$ -rekin emango duen erreakzioa izango dela  $\text{CO}_2$  askatuz eta berriz hexametilendiamina produktua emanez **72. d. irudian** proposatzen den bezala. Isozianatoaren presentzia ordu eta erdiz ikusi ahal izan da (140 °C-tan) guztiz desagertu den arte. Oso garrantzitsua izango da beraz, erreakzio baldintzetan ingurune inerteia izatea,  $\text{H}_2\text{O}$ -rik gabe.

Oso interesgarria da hau, kontuan izanik, isozianatorik gabeko poliuretanoak ekoizteko aukera dagoela isozianatodun monomeroa "in situ" sortzen delarik, honek segituan ingurune poliolekin erreakzionatzen duelarik. Modu horretan, isozianatoaren erreaktibitatea aprobeitza daiteke baina ez dira produktu toxikoak

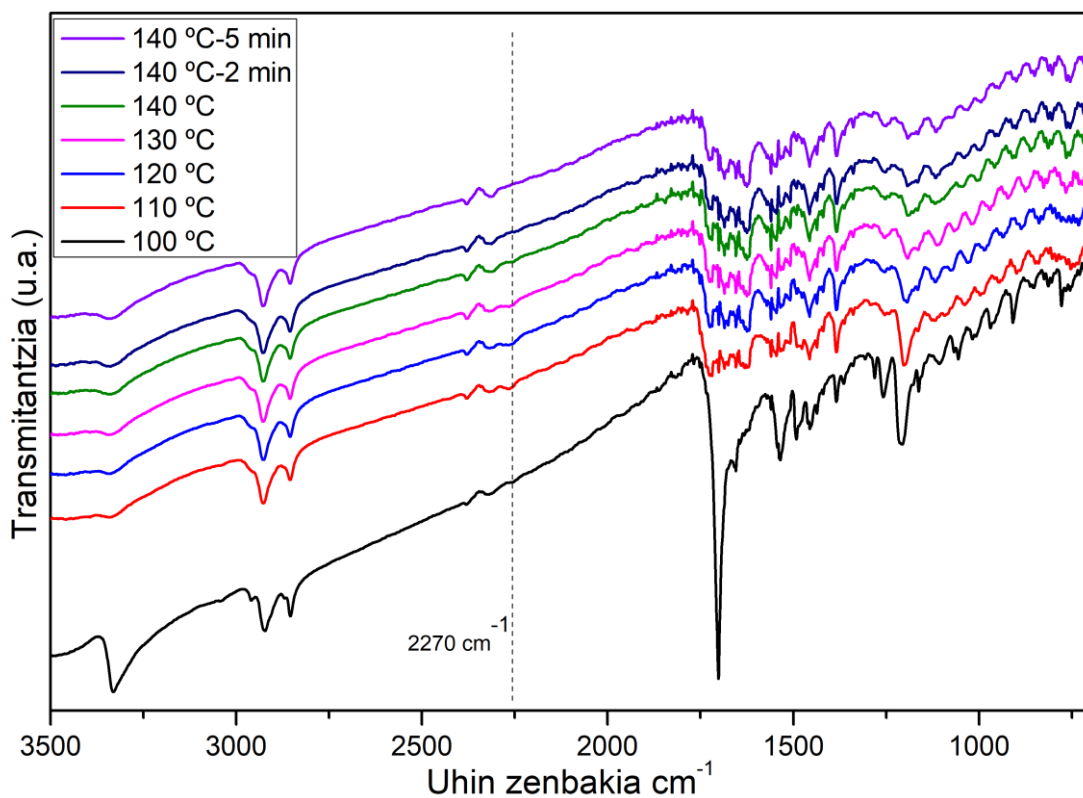
maniatu ez gorde behar, sortzen den isozianatoa momentuan bertan desagertuko baita.



65. irudia: MDP monomeroaren tenperaturaren eta denboraren menpeko jarraipena IR bidez.

#### -MDP + TBD:

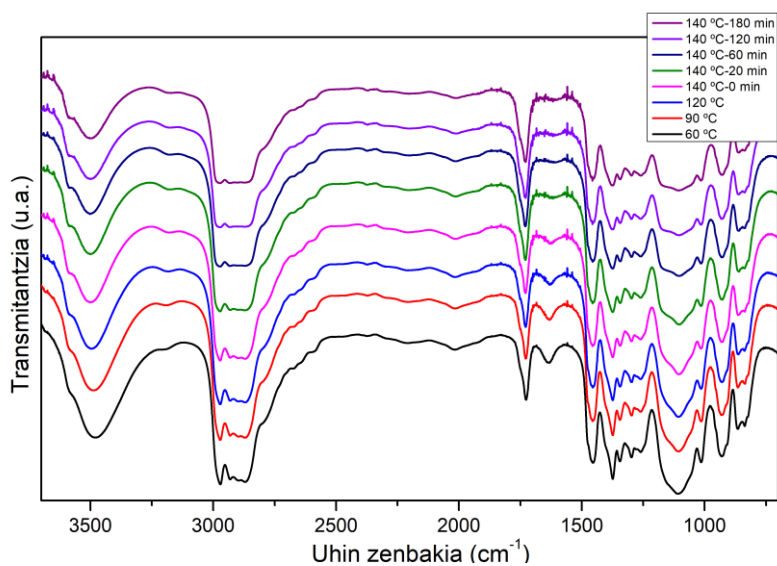
MDP monomeroaren degradazioan TBD katalizatzaileak eraginik duen edo ez ikusteko egin da karakterizazio hau. 66. irudian beha daitezkeen IR espektroetan ikusi da isozianatoaren sortzea eta karboniloaren desagertzea tenperatura baxuagoetan hasi direla gertatzen. Horretaz gain, isozianato taldeen guztizko desagertzea ere askoz lehenago ematen dela ikusi da. 100 °C-tan hasi da isozianatoaren seinalea agertzen 2270 cm<sup>-1</sup> inguruan eta 140 °C-tara iristerako isozianato guztia ere degradatu dela ikusi da. Beraz, hemen denbora askoz gutxiago izango luke poliolak isozianatoarekin erreakzionatzeko eta isozianato gehiago desaprobatxatuko zen. Horretaz gain, isozianatoa monomeroaren fusio tenperaturaren azpitik eratzen da eta momentu horretan monomeroa ez litzateke poliolarekin homogeneoki nahasturik egongo. Katalizatzailearen eragin negatiboan pentsatzen hasi da. (RPU\_9 erreakzioa katalizatzailearik gabe egin da eta Pisu molekular altuak lortu direla pentsatzen da).



66. irudia: MDP + TBD nahastearen temperaturaren eta denboraren aurreko jarraipena IR bidez.

**-PPG1000:**

PPG hutsaren kasuan ikusi da bere egitura kimikoa egonkor mantentzen duela denboran zehar **67. irudian** agertzen diren IR espektroen arabera. Seinale guztiak mantendu dira eta ez da seinale berririk agertu, ondorioz, egitura kimiko berdina izaten jarraitzen du. Beraz, PPG1000 aproposa da erreakzio baldintza hauetarako.



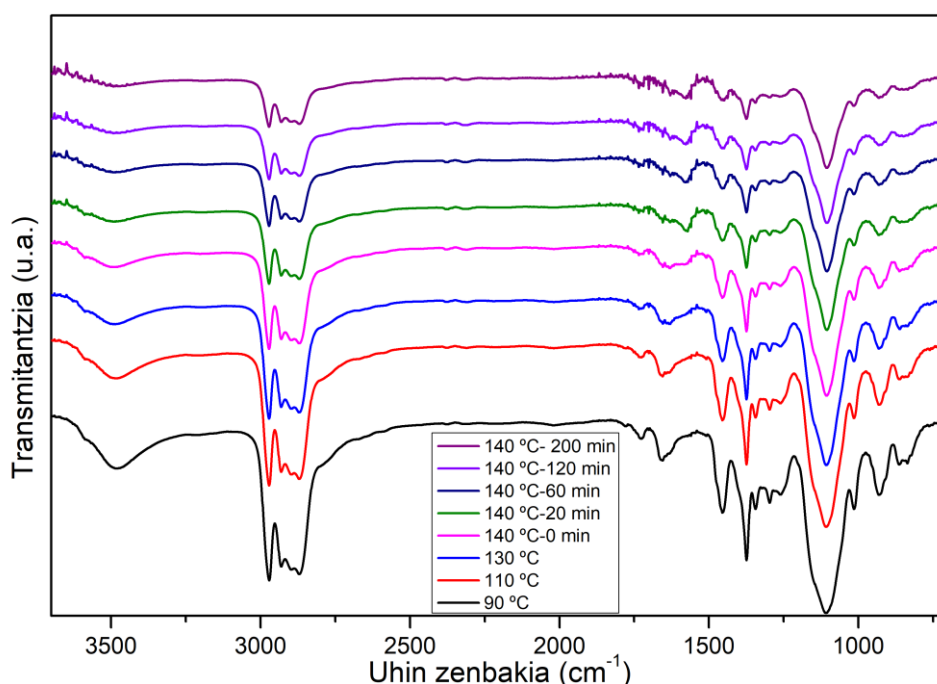
67. irudia: PPG1000-ren temperaturaren eta denboraren menpeko jarraipena IR bidez.



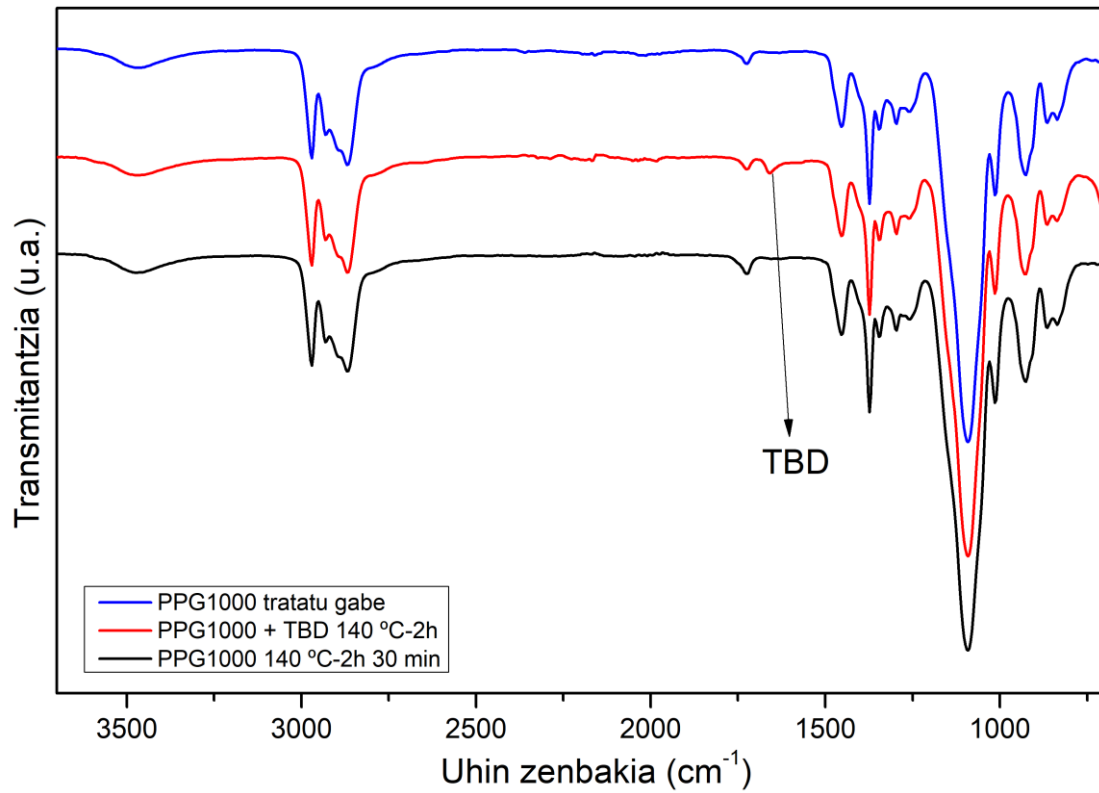
## -PPG1000 + TBD:

PPG1000-ren temperaturarekiko jokaera TBD katalizatzailearen presentzian nola aldatzen den aztertu da. **68. irudian**, katalizatzailearik gabeko saiakeran bezala, ikusi da hemen ere orokorrean bere egitura kimikoa mantendu duela eta ez dela seinale berririk agertzen denborarekin. Hala ere ohartu da  $1600\text{ cm}^{-1}$  uhin zenbakietan seinaleren baten desplazamentu bat egon dela eta ez da oso ongi ezagutzen aldaketa horren jatorria kontuan izanda espektroaren kalitate txarra zonalde horretan (zihurrenik laginaren likatasunaren jaitsieragatik tenperaturaren eraginez, pastillan behera irristatu izan da geroz eta seinale okerragoak emanez eta seinaleen intentsitate baxuagoa emanez).

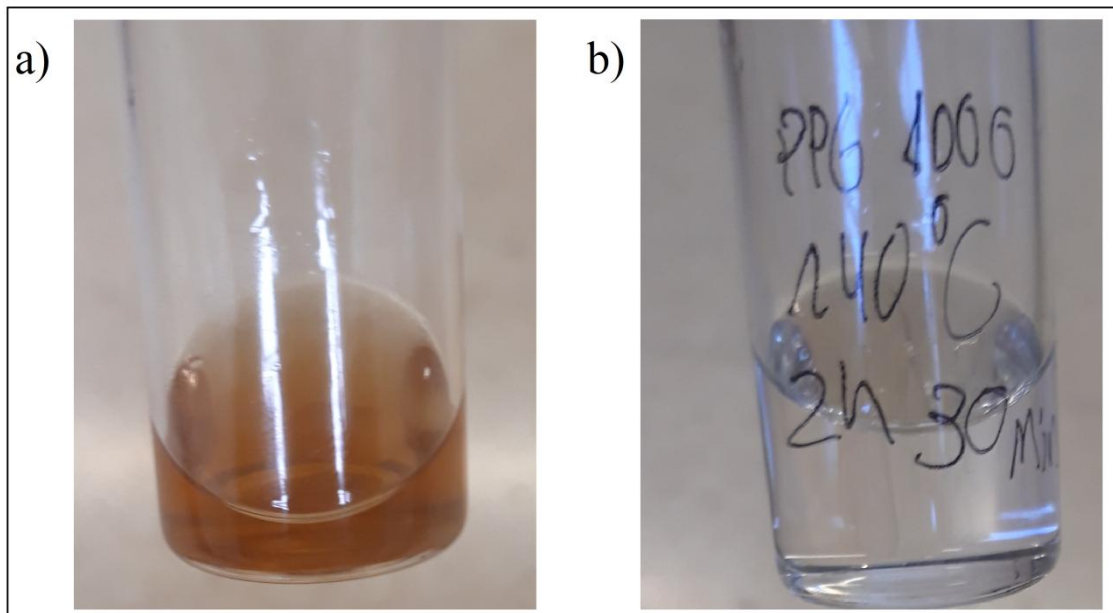
Ez dirudi aldaketa kimikorik egon denik baina zalantzetatik ateratzeko PPG1000 + TBD nahaste bat prestatu da ontzi batean eta irabiazio magnetikoarekin (300 rpm)  $140^\circ\text{C}$ -tan egon da nahastea 2 orduz. Nahasteak kolore marroia edukitzera pasa dela ohartu da 20 minutu igaro direnean  $140^\circ\text{C}$ -tan. Bukatzean IR espektroa egin zaio, **69. irudian** erakusten dena, ikusteko ea aldaketarik egon den. Ez da aldaketarik ikusi, beraz, PPG1000 errektiboa tenperatura horretan eta TBD-ren presentzian guztiz egonkorra da. Bukaerako nahasteari argazkia atera zaio (**70.a. irudia**). Froga berdina egin da PPG-rekin baina TBD gabe eta bukaerako nahastearen itsura hasierakoaren berdina da, hau da, gardena eta kolore gabea (**70.b. irudia**). Honekin ere ondorioztatu da lorturiko poliuretano askok duten kolore iluna TBD-k  $140^\circ\text{C}$  inguruan jasaten duen aldaketa bati dagokiola.



**68. irudia:** PPG1000 + TBD nahastearen tenperaturaren eta denboraren aurreko jokaeraren jarraipena IR bidez.



69. irudia: PPG1000 140 °C-tan 2 orduz, PPG1000 + TBD 140°C-tan 2 orduz eta tratatu gabeko PPG1000-ren IR bidezko konparaketa.

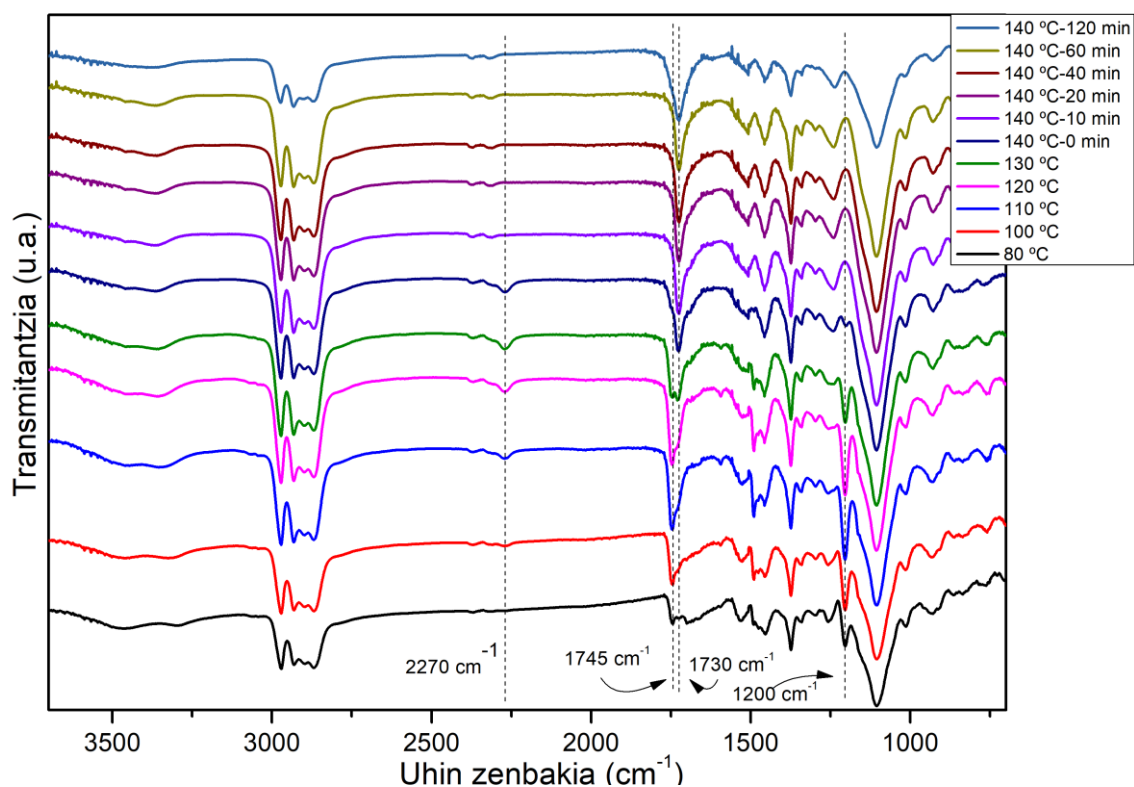


70. irudia: a) PPG1000 + TBD 140 °C-tan 2 orduz. b) PPG1000 140 °C-tan 2 ordu eta erdiz.

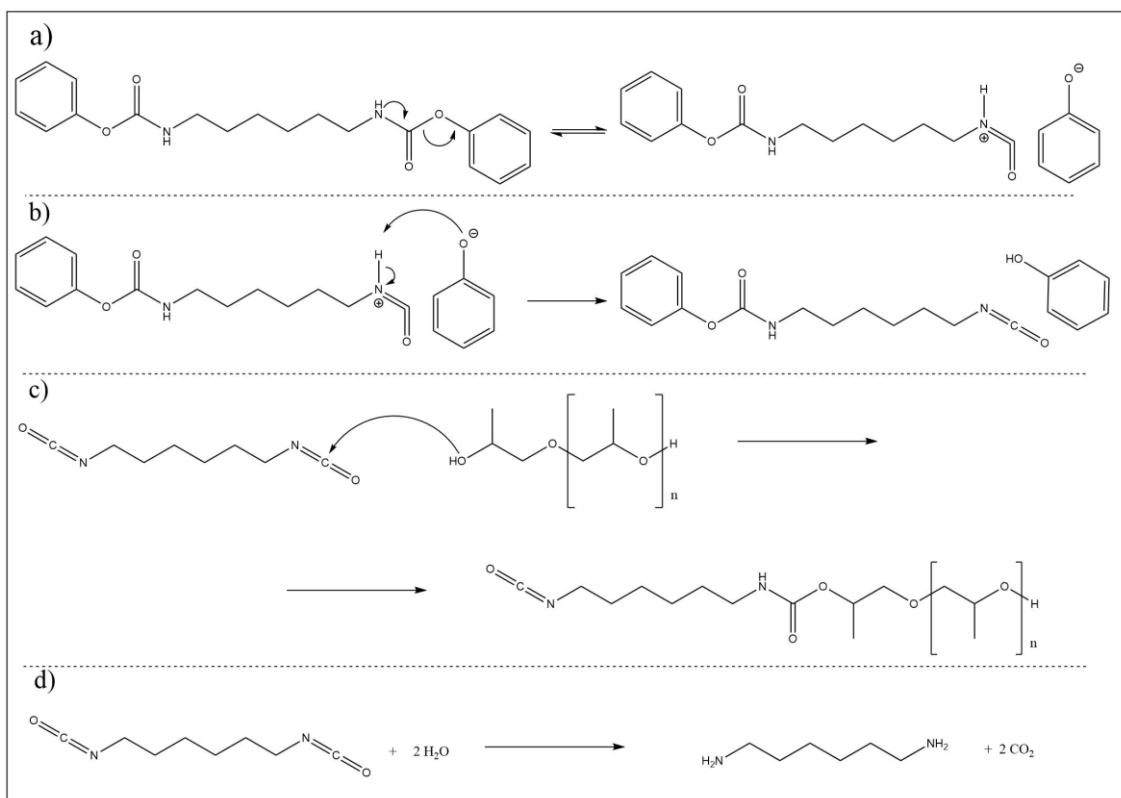
**-MDP + PPG1000 + TBD (RPU erreakzioaren jarraipena IR bidez):**

**71. irudian** ikusten da 100 °C-tan isozianatoaren seinalea agertzen hasi dela 2270  $\text{cm}^{-1}$ -tan. Ikusi da isozianatoen desagertzearekin batera kasu honetan ez dela karboniloaren seinalea desagertu baizik eta uhin zenbaki txikiagoetara desplazatu dela. Isozianatoaren seinalea agertzen hasi denean karboniloaren seinalean eskuinaldetik sorbalda bat ateratzen da. 130 °C-tara iristean karboniloaren seinaleak bi piko ditu eta hortik aurrera karboniloaren seinalea uhin zenbaki txikiagoetara desplazatu dela ikusi da (1745  $\text{cm}^{-1}$ -tik 1730  $\text{cm}^{-1}$ -tara). 140 °C-tan 10-20 minutu igarotakoan ez da isozianatoaren seinalerik ikusi. Gainera, 1200  $\text{cm}^{-1}$ -ko seinalea guztiz desagertu dela ikusi da (MDP-ko O=C-O ester loturaren tentsioarena) eta horrekin ondorioztatzen da ez dela eraztun gehiagorik geratzen isozianatoa sortzeko. Beraz, hortik aurrera ez da aldaketarik ikusi, ez baitago espezie gehiagorik erreakzionatzeko

MDP+TBD-ren espektroekin (**66. irudia**) alderatuz, ikusi da isozianatoa desagertu ondoren karboniloaren seinalea mantentzen dela. Hori izan da PPG1000-ekin erreakzioa eman delako uretano taldea berriz osatuz **72.c. irudian** azaltzen den mekanismoa jarraituz. PPG1000-rik gabe ordea, ikusi da karboniloaren seinalea desagertzen dela isozianatoaren desagertzearekin batera.



**71. irudia:** MDP + PPG1000 + TBD nahastearen temperatura eta denborarekiko jarraipena IR bidez.



**72. irudia:** MDP eta PPG1000-rekin gertatzen diren edo gerta daitezkeen erreakzioen mekanismo batzuk: **a** eta **b)** MDP-ren disoziazioa isozianato taldea eta fenola emanez. **c)** Hexametilen diisozianatoa eta PPG1000-ren arteko erreakzioa. **d)** Isozianato taldearen desagertzea eragiten duen erreakzioaren proposamena.

Honekin guztiarekin ikusi da pisu molekular altuak lortzeko eragozpen handiena isozianatoa eratu ondoren azkar desagertzen dela. Jakintza hauek ongi aplikaturik pisu molekular altuak lortzea espero da. Beraz,  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan egiten den erreakzioan atmosfera inerte izatea oso garrantzitsua da. Eta pisu molekular altuak lortzeko bidea sortzen den isozianatoa ahalik eta gehien aprobetxatzea da hau galdu aurretik. Beraz, TBD-rik erabili gabe isozianatoa motelago sortuko da eta motelago desagertuko da, baina modu horretan sortzen den isozianatoak denbora gehiago izango du poliolarekin erreakzionatzeko. Hau dela eta, RPU\_9 erreakzioa katalizatzaile erabili gabe egin da.

#### 4.3.5 Poliuretanoen $T_g$ eta pisu molekularren korrelazioaren neurketa

GPC ekipoak matxura izan duenez ezin izan dira azken poliuretanoen pisu molekularrak neurtu. Arazo horren aurrean pentsatu da polimeroen  $T_g$ -ak izan dezakeela erlazio zuzena polimeroaren pisu molekularrekin. Hori dela eta, pisu molekular ezaguneko polimeroen  $T_g$ -ak kalkulatu dira DSC ekipoarekin.

Korrelazioak zentzua izan dezan, polimeroen pisu molekular maximoaren seinaleak (GPC-n) polimeroaren osotasunaren %50 edo gehiago izan behar du. Bestela

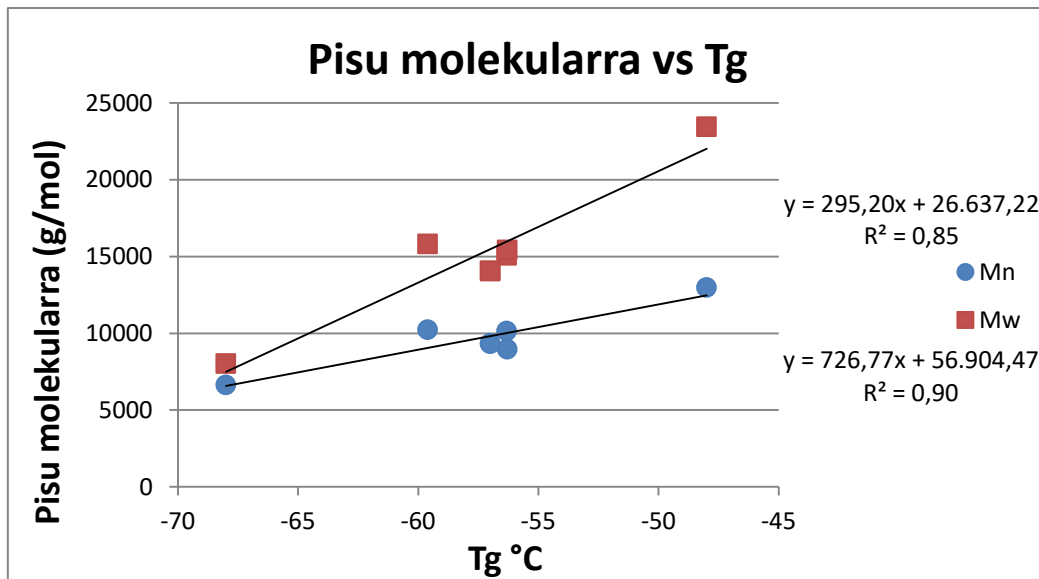
beste pisu molekular ezberdineko kateen eraginak desbideratze handiak eman ditzakete. Saiakera honen helburua izan da polimeroaren  $T_g$  ezaguturik pisu molekularren gutxi gora beherako balio aproximatu bat lortzea GPC teknikaren beharrik gabe. Noski, ez litzateke ezagutuko pisu molekular horretako kateen portzentaia polimeroan (suposatu beharko da %50 baina handiagoa dela).

Polimero gehienak PPG1000 erabiliz egin direnez, hauek erabili dira korrelazioa lortzeko, horrek esan nahi du ondoren pisu molekularren aurreikuspenak soilik PPG1000-MDP polimeroentzako balioko duela. PU\_6 erreakzio denboran ateratako laginen (pisu molekular maximo altuak eta portzentai handikoak polimeroan) DSC termogramak egin dira haien  $T_g$ -ak neurtzeko korrelazioa puntu gehiagorekin kalkulatzeko. Bigarren beroketa zikloan neurturiko  $T_g$ -ak erabili dira polimero guztien historial termikoa berdina izan dadin. Erabilitako poliurteanoak eta haien  $T_g$  eta pisu molekularren balioak **17. taulan** jasotzen dira.

**73. irudian** pisu molekularrak  $T_g$ -ren aurrean irudikatu dira eta pisu molekular bakoitzari kalibraketa zuzen bat doitu zaio.

**17. taula:** PU ezberdinen  $T_g$ ,  $M_n$  eta  $M_w$  biltzen dituen taula.

PU		$T_g$	$M_n$	$M_w$
PU_6	60 min	-56	10161	15087
	120 min	-56	8976	15440
	240 min	-60	10248	15833
	420 min	-57	9345	14073
PU_6		-57	9345	14073
PU_7		-68	6653	8043
MPM_1		-48	12997	23464



73. irudia: PPG1000-MDP poliuretanoen pisu molekularren eta haien  $T_g$ -en korrelazioa.

Ikusi da korrelazioa ez dela oso zehatza baina gutxienez tendentzia bat jarraitzen duela ikus daiteke. Honen arabera, PU\_9 poliuretanoaren ( $T_g = -53$  °C) Mn eta Mw pisu molekularren estimazioak hauek izango ziren:

$$M_w = 726,77 \cdot (-53) + 56904 = 18385 \text{ g/mol}$$

$$M_n = 295,20 \cdot (-53) + 26637 = 10991 \text{ g/mol}$$

Noski, balio hauek aproximazio hutsa dira baina behintzat pisu molekularren ideia bat egin daitekeela pentsatzen da. Aurreikuspen honen arabera, PU\_9 polimeroaren pisu molekularra, MPM\_1-ren atzetik, lortu izan den bigarren pisu molekular altueneko poliuretanoa izan da. Ikusi da beraz, katalizatzailerik erabili gabe erreakzio honek etorkizun ona izan dezakeela.

## 5. ONDORIOAK

DPC eta HMDA oso errektibo aproposak dira aurrepolimeroa sintetizatzeko. Fenol taldearen talde aterakor onaren izaerak eta aminaren nukleozaletasun sendoak eragiten dute errektzio hau hain azkar eta hain garbi gertatzea. Errektzio denbora 30 min eta 60 min artean izan daiteke giro tenperaturan eta katalizatzailearik gabe.

Polimerizazio errektzioa ongi gertatzeko aurrepolimeroak funditu behar duela ikusi da eta horretarako 140 °C-tako errektzio tenperatura izan da aproposena. Ikusi da, tenperatura horretan MDP-k isozianato taldeak sortzen dituela fenol taldeak askatuz eta beraz, polimerizazio errektzioko mekanismoa ez da pentsatzen zena. Lehenengo pausuan MDP monomeroak hexametilen diisozianatoa ematen du eta honek poliolarekin errektzionatzen du. Hau oso baliagarria da azken finean ez baita produktu toxikoekin lan egin beharrik eta ez baitira produktu toxiko kantitate handiak inon ere ez biltegiratu beharko. Produktu "ez desiragarri" hauek errektorean bertan sortu eta desagertzen dira. Errektoretik kanpo ez desiragarriak diren arren, errektore barruan oso desiragarriak dira haien errektibitate altua dela eta. Beraz, hortaz baliaturik errektzio oso eraginkorrak egiteko aukera aurreikusten da. Kontuan izan behar da atmosferaren inertizazioaren ezinbesteko garrantzia isozianatoaren alboerrektzioak saihesteko.

TBD katalizatzaileak isozianato taldearen sortzea eta desagertzea azkartzen dituzenez, isozianatoaren zati handi bat galtzen dela ikusi da errektzioetan eta ondorioz, erabaki da katalizatzailea ez erabiltzea. Gainera, katalizatzailearik erabili gabe pisu molekular altuak lortu direnaren susmoa dago. Horretaz gain, DBTDL katalizatzailearekin TBD katalizatzailearekin baina pisu molekular altuagoak lortu dira PPG1000-MDP poliuretanoen kasuan eta gainera, polidispersitate hobearrekin.

Oraindik ere aztergai geratzen dira besteak beste PTMEG650 poliola erabiliz DBTDL katalizatzailearekin eta katalizatzailearik gabeko errektzioak, beste polioli bazuerekin errektzioak, MDP-poliol estekiometria ezberdinak probatzea pisu molekular maximoak emango lituzkeen erlazioa ezagutzeko, MDP monomeroaren sintesiaren hobekuntza tenperaturaren aurrean egonkorragoa den monomeroa lortzeko etab. Orokorrean, poliuretanoak sortzeko mekanismo berri honi buruz nahiko gauza ezagutu diren arren, oraindik ere aztertzeko asko geratzen da eta ikusi da oso interesgarria den mekanismo bat dela eta etorkizun ona izan dezakeela aurreikusten da.

## 5. CONCLUSIONS

DPC and HMDA are very suitable reagents to synthesize the monomer. The excellent leaving group behaviour of phenol and the strong nucleophilicity of the amine result in this quick and clear reaction. The reaction time can be between 30 and 60 minutes at room temperature and without catalyst.

To occur the polymerization the monomer must melt and it has been seen that 140 °C is the most appropriate temperature to carry out this reaction. MDP produces isocyanate groups by releasing phenol groups, therefore, the polymerization reaction mechanism is not what was thought. In the first step the MDP monomer yields hexamethyl diisocyanate and in the second step this reacts with the polyol. This is very useful after all because you don't have to work with toxic products and you don't have to store large quantities of toxic products anywhere. These "undesirable" products are created and disappear in the reactor. Although they are undesirable outside the reactor, they are highly desirable inside the reactor due to their high reactivity. Therefore, it has been seen the possibility of very effective reactions. Indeed, the inertization of the atmosphere is of vital importance in preventing isocyanate side reactions.

As the TBD catalyst accelerates the formation and disappearance of the isocyanate group, it has been observed that a large part of the isocyanate is lost in the reactions and, as a result, it has been decided not to use the catalyst. In addition, higher molecular weights and better polydispersity are obtained using DBTDL catalyst than using TBD.

There are still a lot of different research ways in order to this polymerization, for instance the polymerization between PTMEG650 and MDP using DBTDL catalyst and without catalyst, more reactions with other polyols, the use of different stoichiometries between MDP and polyols, improvement in the synthesis of MDP to obtain more stable monomers etc. Overall, although quite a bit has been known about this new mechanism for the production of NIPU-s, much remains to be studied and it has been seen that it is a very interesting mechanism and is expected to have a good future.

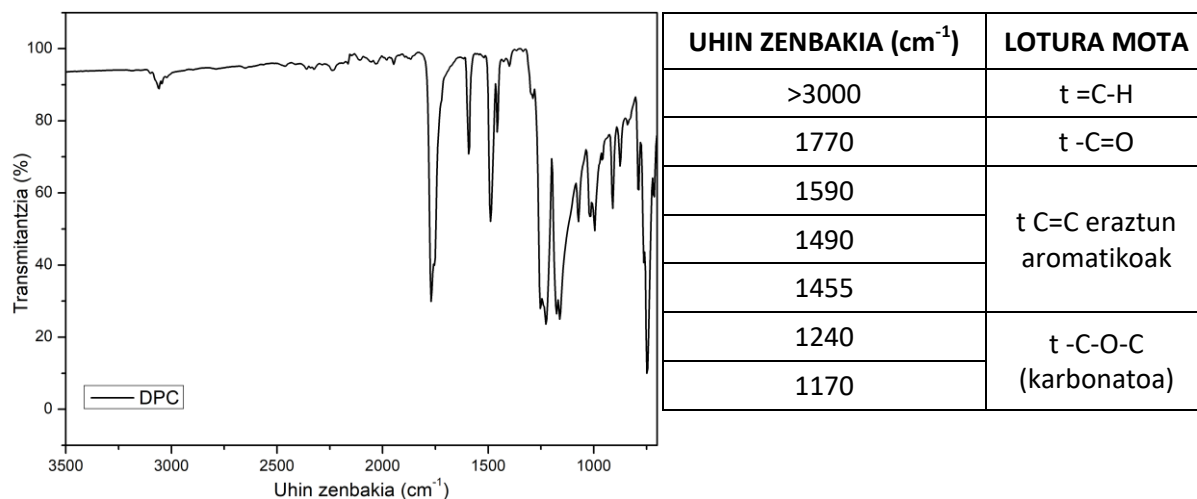


## 6. ERANSKINAK

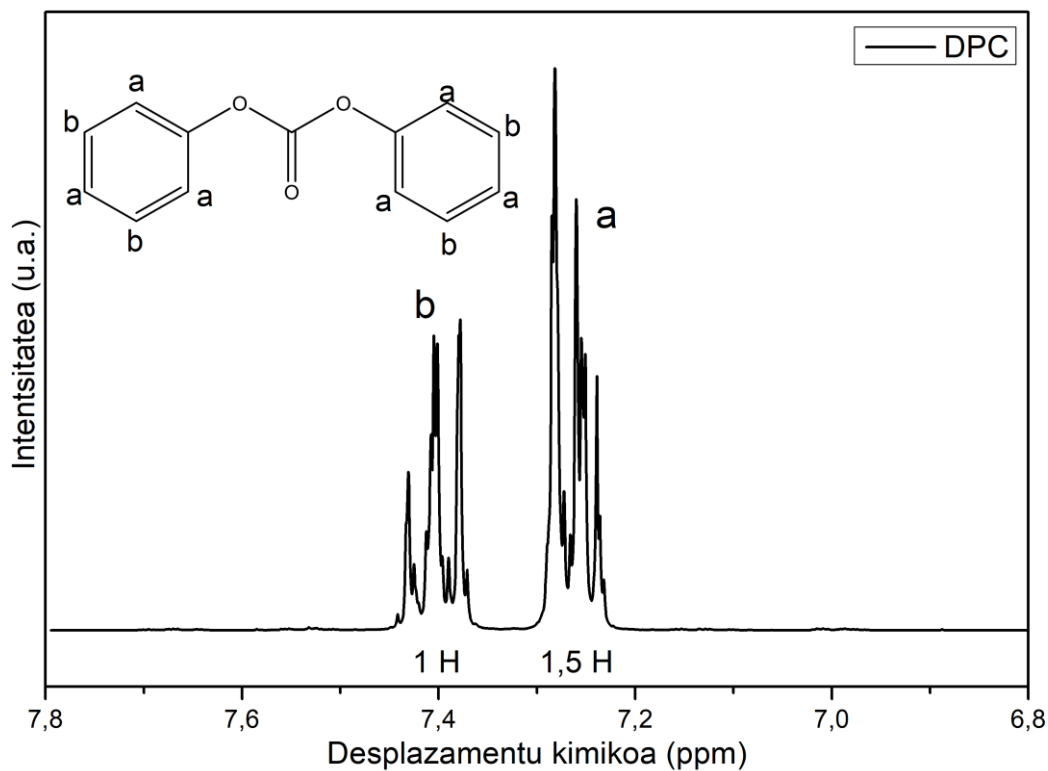
### 6.1 Erreaktiboen karakterizazio kimikoa

IR eta  $^1\text{H-NMR}$  bidez karakterizatu dira erabilitako erreaktiboak eta disolbatzailea IR bidez. IR espektroetako seinaleen asignazioak tauletan agertzen dira eta  $^1\text{H-NMR}$  espektroetako seinaleen asignazioa letren bidez egin da. Orokorrean erreaktibo guztiek eman dituzte esperotako seinaleak eta beraz, baldintza onetan daudela zihurtatu da erreakzioak egiteko.

#### 6.1.1 Difenilkarbonatoa (DPC):

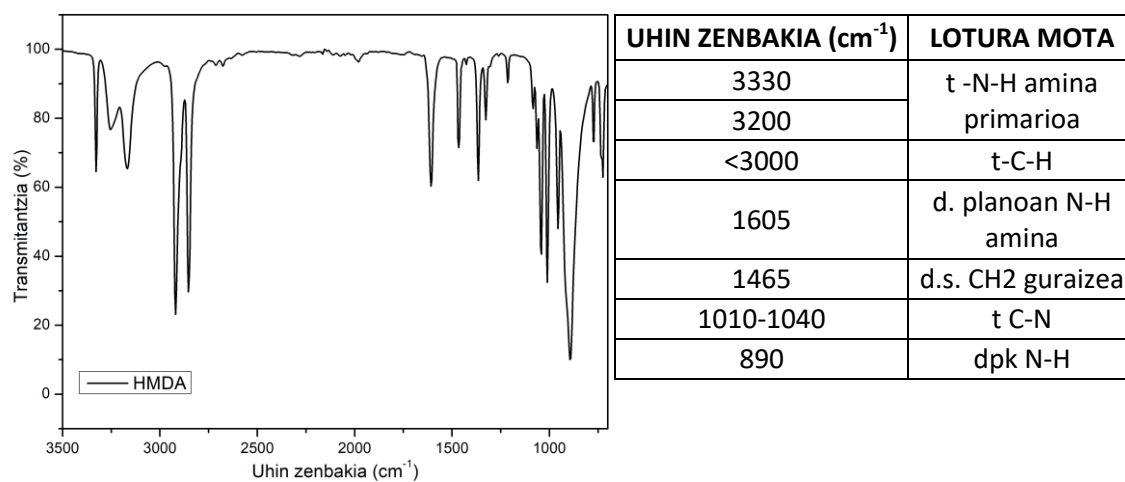


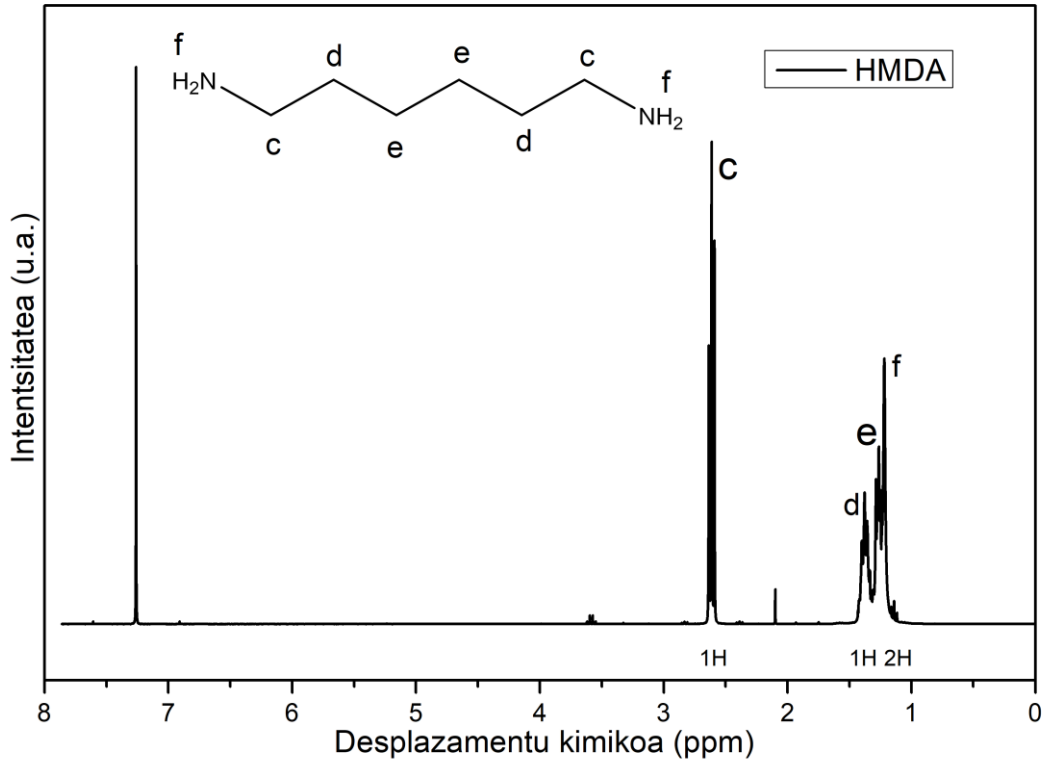
74. irudia: DPC-ren IR espektroa eta seinaleen asignazioa.



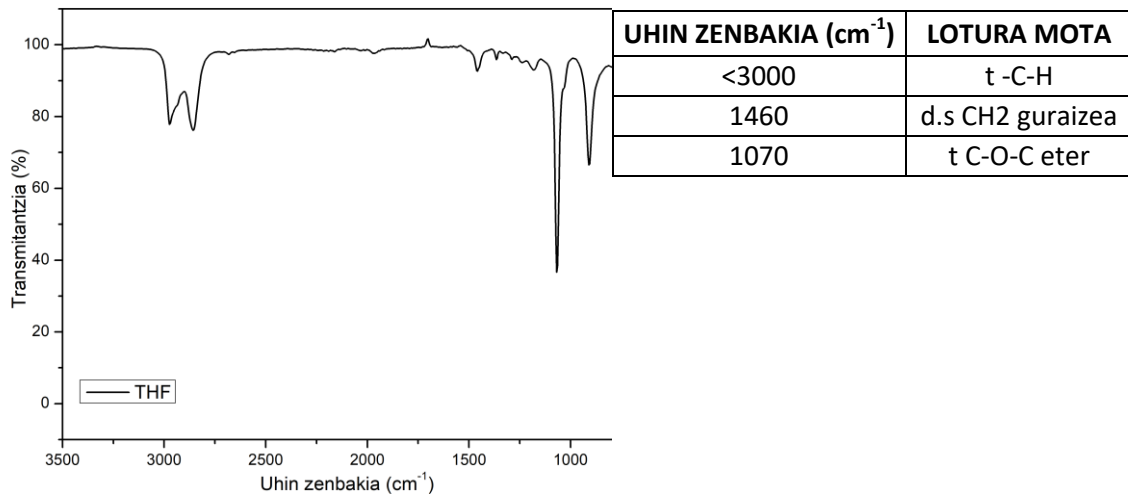
<sup>1</sup>H-EMN seinaleetan ikusi da soilik eraztun aromatikoetan aurkitzen direla protoiak, hau da, ez dagoela protoi alifatikorik. Aurreikusitako posizioetan agertzen dira seinaleak eta integral egokiak ematen dituzte (4/6).

### 6.1.2 1,6-hexametilendiamina (HMDA)



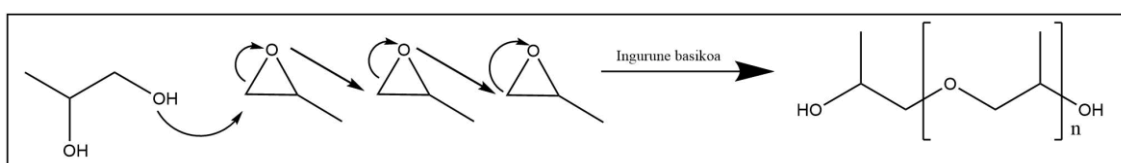


### 6.1.3 Tetrahidrofuranoa (THF)

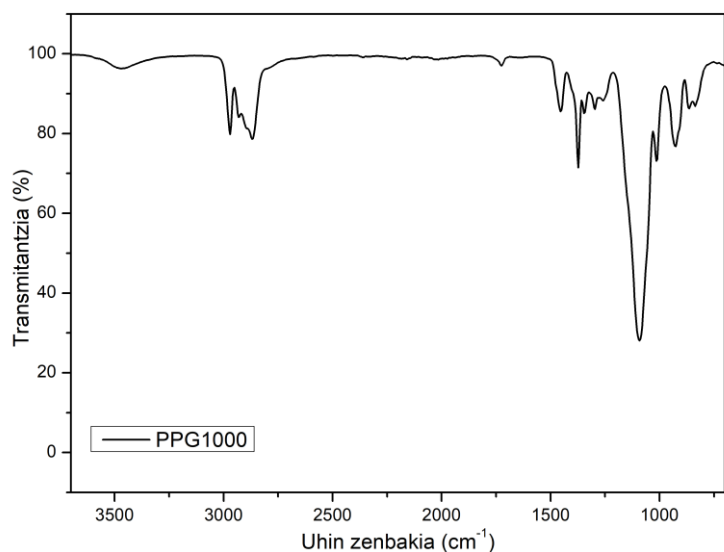


### 6.1.4 Polipropilenglikola 1000 g/mol (PPG1000)

Polipropilenglikola ekoizteko propileno oxidoaren polimerizazio erreakzioa ematen da. Diol batekin hasten da erreakzioa eta jarraian monomero bat bestearen atzetik katera gehitzen joaten da. Ingurune basikoan egiten denean erreakzioa gutxien ordezkaturiko karbonotik ematen da eta beraz, bukaerako alkohola alkohol sekundarioa izango da (**81. irudia**). Erreakzioa hasteko erabilitako diolak alkohol primario eta sekundarioa badu, ingurune basikoan alkohol primarioak emango du eraso, modu honetan bi muturretan alkohol sekundariodun polipropilenglikola lortzen da (irudia). Erabili den PPG1000 ingurune basikoan ekoiztutakoa izan da.

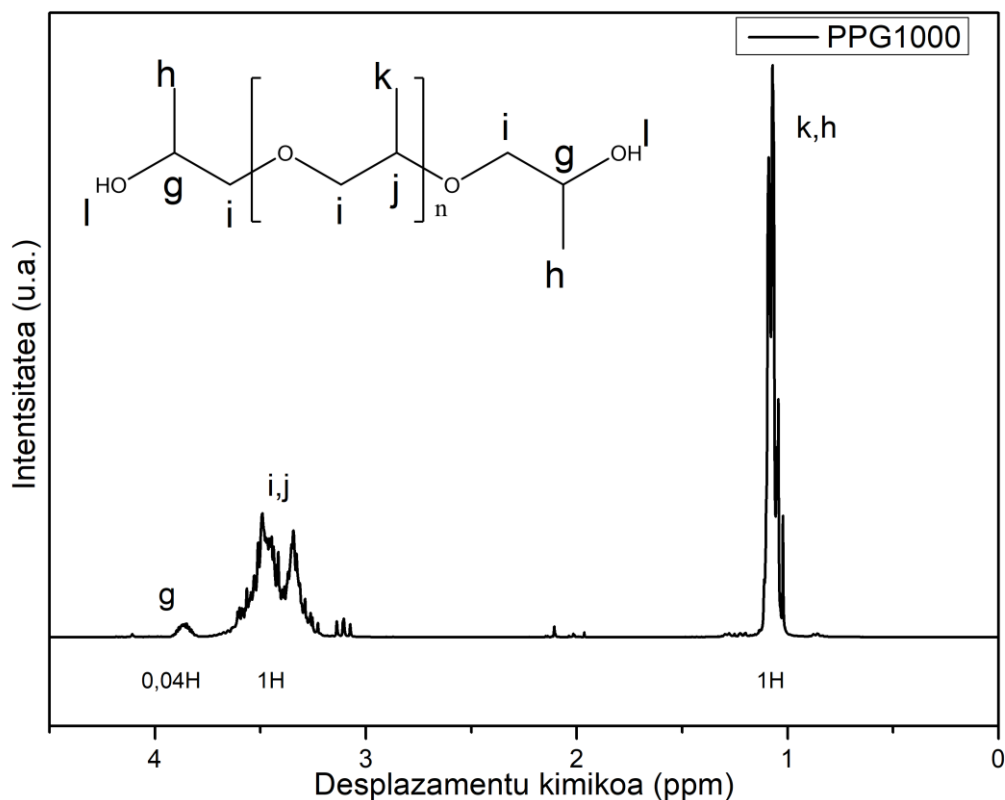


**79. irudia:** PPG1000 sintetizatzeko metodoa ingurune basikoan.



UHIN ZENBAKIA (cm <sup>-1</sup> )	LOTURA MOTA
3470	t O-H alkohola
<3000	t -C-H
1450	d.s CH2 guraizea eta d.a CH3
1370	d.s. CH3 aterkia
1090	t C-O-C eter

**80. irudia:** PPG1000-ren IR espektroa eta seinaleen asgnazioa.



**81. irudia:** PPG1000-ren  $^1\text{H}$ -EMN espektroa, seinaleen asignazioa eta seinaleen integralak.

$^1\text{H}$ -EMN espektroa egin zaio erabilitako PPG1000-ri eta emandako seinaleen asignazio zuzena egin da **83. irudian** azter daitekeen bezala. Espektroko seinaleen integralak erabiliz PPG1000-ren pisu molekularren batzbestekoa kalkulatu ahal izan da (beltzez dauden letrak protoien asignazio letrak dira):

$$\text{Unitate errepikakorraren pisu molekularra: } 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

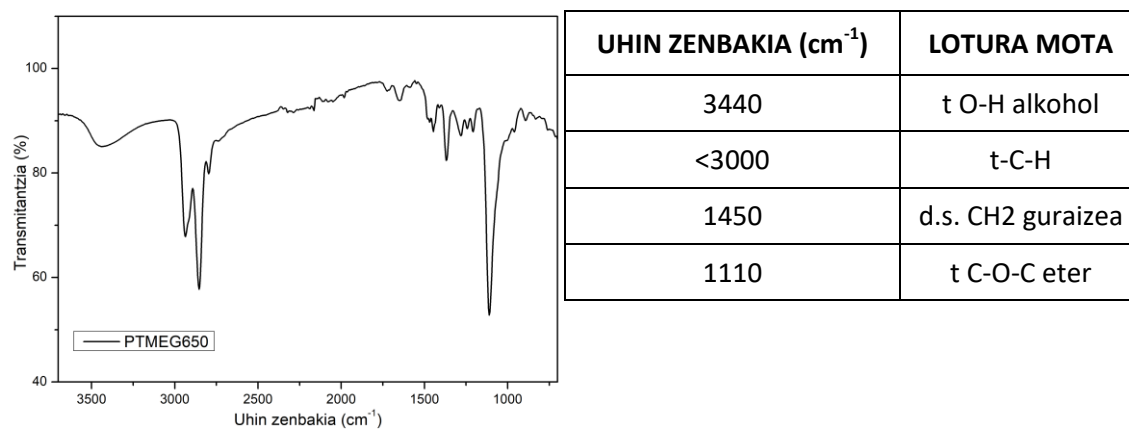
$$\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{h+k}} = \frac{0,04}{1,00} = 0,04 \mathbf{g} \text{ protoi } (\mathbf{h+k}) \text{ protoi bakoitzeko. Kate bakoitzeko } 2 \mathbf{g} \text{ protoi}$$

$$2 \mathbf{g} \text{ protoi} \rightarrow \frac{2}{0,04} = 50 \text{ protoi } (\mathbf{h+k}). \text{Unitate errepikakorreko } 3 \text{ protoi } (\mathbf{h+k}) \rightarrow$$

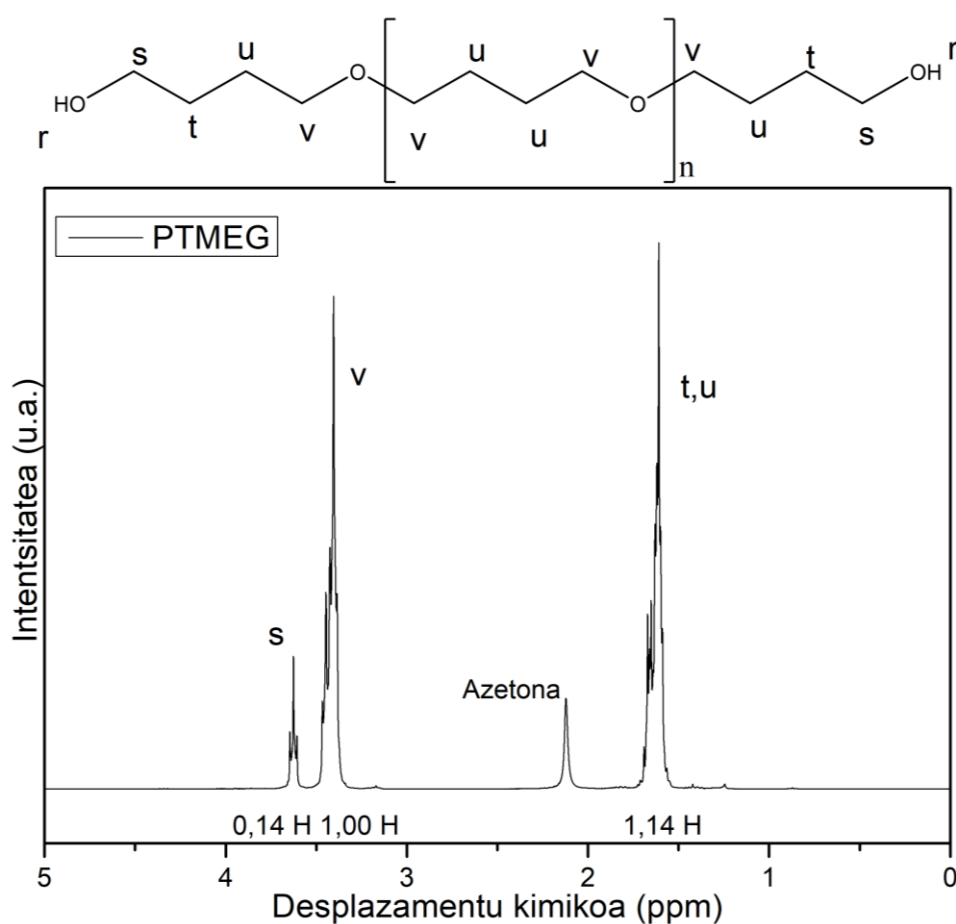
$$\frac{50}{3} = 16,6 \text{ unitate errepikakor} \rightarrow 16,6 \cdot 58 + 17 \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 997 \text{ g/mol}$$

Kalkuluetan ikusi da pisu molekularra 1000 g/mol-koa dela hain zuzen ere. Horretaz gain,  $(\mathbf{h+k})$  seinalearen integrala eta  $(\mathbf{i+j})$  seinalearen integrala berdina izatea ere esperoko litzatekeen erlazioa da, unitate errepikakor bakoitzean 3 protoi  $(\mathbf{h+k})$  eta 3 protoi  $(\mathbf{i+j})$  baitaude.

### 6.1.5 Politetrahydrofuranoa 650 g/mol (PTMEG650)



82. irudia: PTMEG650-ren IR espektroa eta seinaleen asignazioa.



83. irudia: PTMEG650-ren <sup>1</sup>H-EMN espektroa, seinaleen asignazioa eta seinaleen integralak.

$^1\text{H-EMN}$  seinaleen bidez PTMEG650 erreaktiboaren pisu molekularra ere kalkulatu da espektroko seinaleen asignazio zuzena egin ondoren:

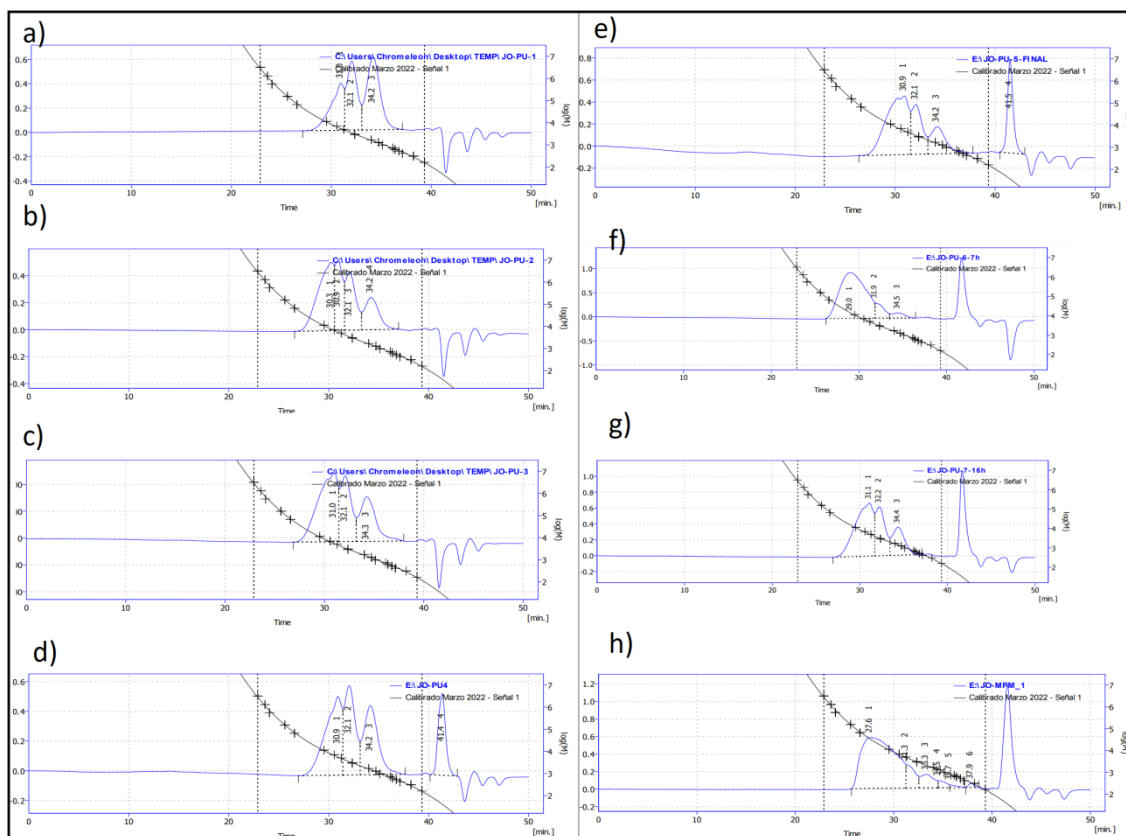
Unitate errepikakorraren pisu molekularra:  $72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Unitate errepikakor kopurua:  $n$

$$2n + 2 \text{ v protoi bakoitzeko } 2 \text{ s protoi daude: } \frac{2}{2n + 2} = \frac{0,14}{1} \rightarrow n = 6,14$$

$$P_m = 6,14 \cdot 72 + 18 = 460 \text{ g/mol}$$

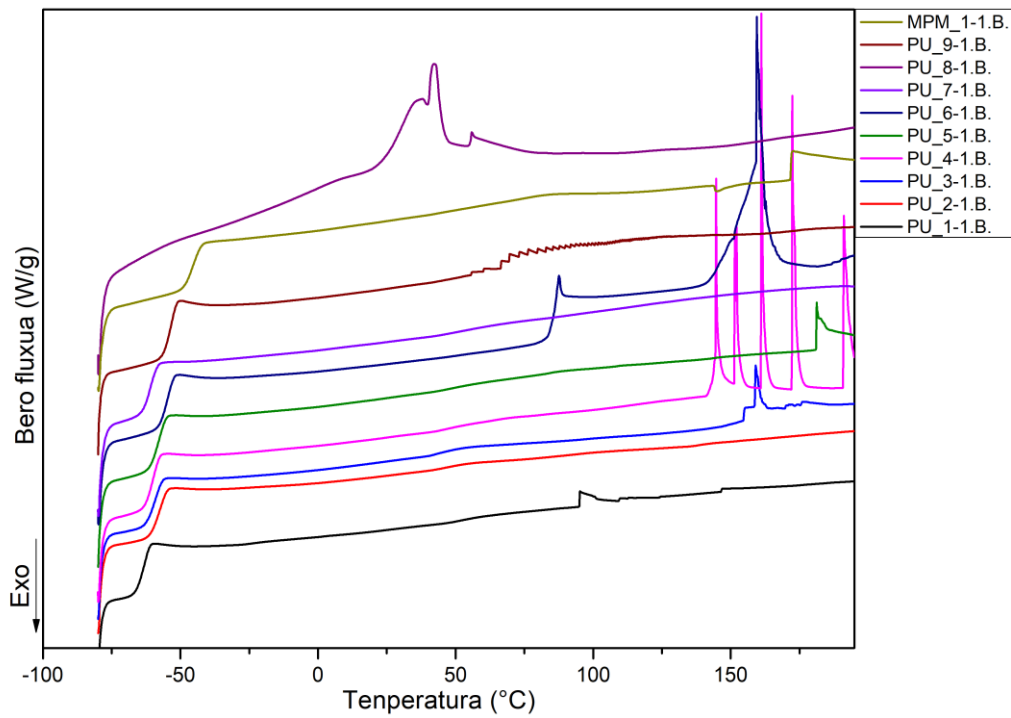
Ikusten da  $^1\text{H-EMN}$  bidez kalkulaturiko pisu molekularra dezente bajuagoa dela teorian izan beharko lukeena baino. Gainera, kontuan izanda seinaleen integral guztiek zehatz kointziditzen dutela, susmoa dago benetazko pisu molekularra kalkulaturikoaren ingurukoa izango dela.

## 6.2 GPC bidez lorturiko kromatogramak

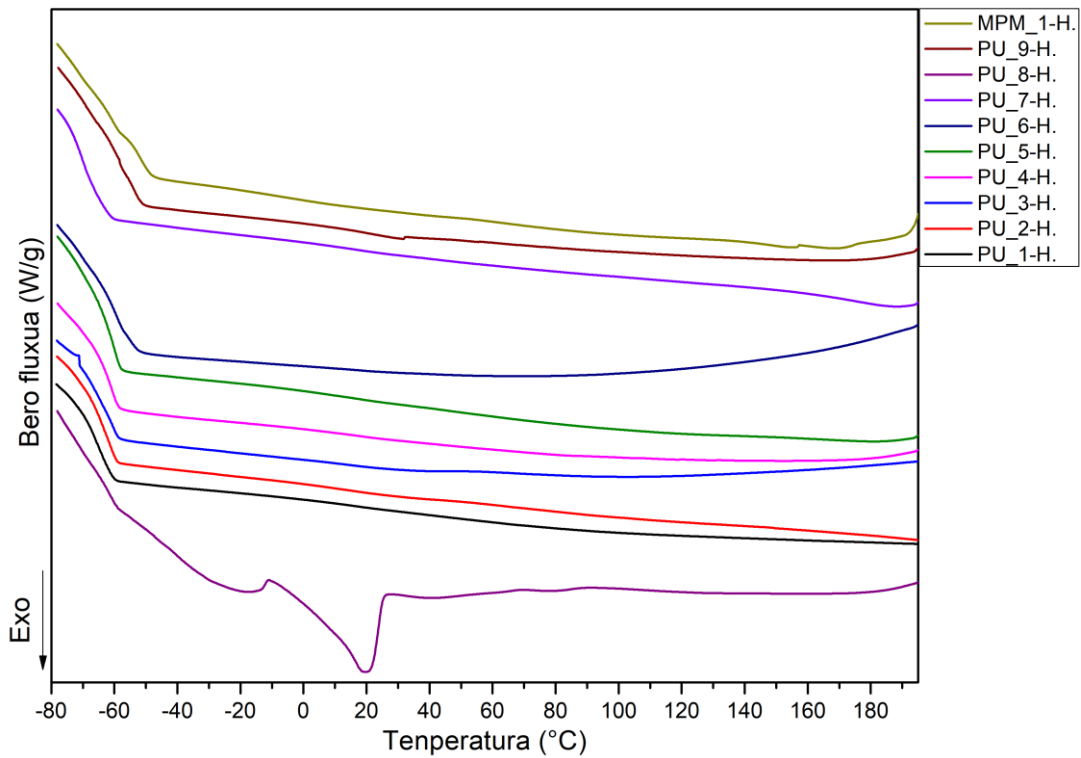


**84. irudia:** Lorturiko poliuretanoen GPC kromatogramak. a) PU\_1; b) PU\_2; c) PU\_3; d) PU\_4; e) PU\_5; f) PU\_6; g) PU\_7; h) MPM\_1

### 6.3 Lorturiko poliuretanoen DSC termogramak

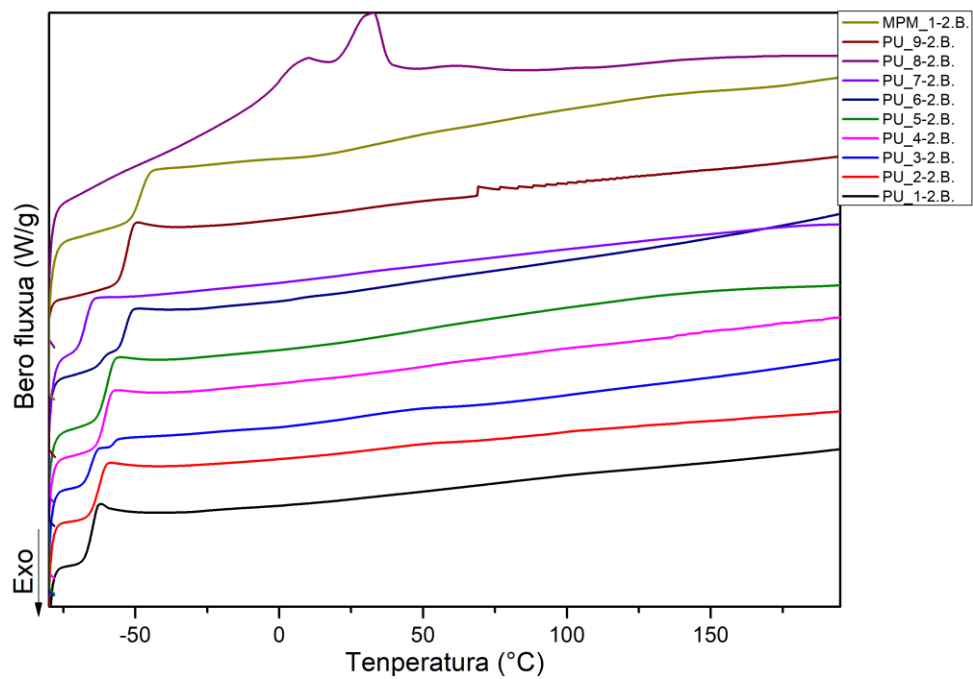


85. irudia: PU poliuretanoen lehenengo beroketa ekorketako DSC termogramak.



86. irudia: PU poliuretanoen hozte ekorketako DSC termogramak.





87. irudia: PU poliuretanoen bigarren beroketa ekorketako DSC termogramak.

## BIBLIOGRAFIA

1. Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352–418, doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.
2. Rokicki, G.; Parzuchowski, P.G.; Mazurek, M. Non-Isocyanate Polyurethanes: Synthesis, Properties, and Applications. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 707–761, doi:10.1002/pat.3522.
3. Polyurethane, N.; Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Lyon, U. De On the Versatility of Urethane / Urea Bonds : Reversibility , Blocked. **2013**.
4. Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A.R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453–114482, doi:10.1039/c6ra14525f.
5. Lövenich, C.; Albers, R.; Brassat, L.; Chrisochoou, A.; Ehbing, H.; Hättig, J. Polyurethanes (PU). *Kunststoffe Int.* **2017**, *107*, 46–51, doi:10.1007/978-94-009-1531-2\_60.
6. Engels, H.W.; Pirkl, H.G.; Albers, R.; Albach, R.W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422–9441, doi:10.1002/anie.201302766.
7. Blattmann, H.; Fleischer, M.; Bähr, M.; Mülhaupt, R. Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1238–1254, doi:10.1002/marc.201400209.
8. Bello, D.; Herrick, C.A.; Smith, T.J.; Woskie, S.R.; Streicher, R.P.; Cullen, M.R.; Liu, Y.; Redlich, C.A. Skin Exposure to Isocyanates: Reasons for Concern. *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115*, 328–335, doi:10.1289/ehp.9557.
9. Baur, X.; Marek, W.; Ammon, J.; Czuppon, A.B.; Marczynski, B.; Raulf-Heimsoth, M.; Roemmelt, H.; Fruhmman, G. Respiratory and Other Hazards of Isocyanates. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1994**, *66*, 141–152, doi:10.1007/BF00380772.
10. Mishra, P.K.; Samarth, R.M.; Pathak, N.; Jain, S.K.; Banerjee, S.; Maudar, K.K. Bhopal Gas Tragedy: Review of Clinical and Experimental Findings after 25 Years. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* **2009**, *22*, 193–202, doi:10.2478/v10001-009-0028-1.
11. Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535–552, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027.
12. Online, V.A. RSC Advances Non-Isocyanate Polyurethanes : From Chemistry To. **2013**, 4110–4129, doi:10.1039/c2ra21938g.
13. Poussard, L.; Mariage, J.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; Je, C.; Calberg, C.; Heinrichs, B.; Winter, J. De; Gerbaux, P.; Raquez, J.; et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines To Achieve Thermosets or Thermoplastics. **2016**, doi:10.1021/acs.macromol.5b02467.
14. Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**,

84, 873–888, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.05.032.

15. Rix, E.; Grau, E.; Chollet, G.; Cramail, H. Synthesis of Fatty Acid-Based Non-Isocyanate Polyurethanes, NIPUs, in Bulk and Mini-Emulsion. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 863–872, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.07.006.
16. Annunziata, L.; Diallo, A.K.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Brusson, J.M.; Carpentier, J.F.; Guillaume, S.M. , -Di(Glycerol Carbonate) Telechelic Polyesters and Polyolefins as Precursors to Polyhydroxyurethanes: An Isocyanate-Free Approach. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1947–1956, doi:10.1039/c3gc41821a.
17. Lopes, E.J.C.; Ribeiro, A.P.C.; Martins, L.M.D.R.S. New Trends in the Conversion of Co<sub>2</sub> to Cyclic Carbonates. *Catalysts* **2020**, *10*, doi:10.3390/catal10050479.
18. Longwitz, L.; Steinbauer, J.; Spannenberg, A.; Werner, T. Calcium-Based Catalytic System for the Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates under Mild Conditions. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 665–672, doi:10.1021/acscatal.7b03367.
19. Horn, H.W.; Jones, G.O.; Wei, D.S.; Fukushima, K.; Lecuyer, J.M.; Coady, D.J.; Hedrick, J.L.; Rice, J.E. Mechanisms of Organocatalytic Amidation and Trans-Esterification of Aromatic Esters as a Model for the Depolymerization of Poly(Ethylene) Terephthalate. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12389–12398, doi:10.1021/jp304212y.
20. Gill, B.K.; Rattan, V.K.; Kapoor, S. Experimental Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Mixtures of Cyclic Ethers with (1-Methylethyl)Benzene. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2041–2043, doi:10.1021/je800087p.
21. Kirbal, I.; Şahin, S.; Bilgin, M. (Liquid + Liquid) Equilibria of (Water + Butyric Acid + Dibasic Esters) Ternary Systems. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 284–290, doi:10.1016/j.jct.2006.07.002.
22. Padsalgikar, A.D. *PART I: PLASTICS MATERIALS IN MEDICAL DEVICES 1 Introduction to Plastics*; Elsevier Inc., 2017; ISBN 9780323358859.
23. Datskevich, E. V. Removal of Phenols from Water with Cross-Linked Starch Composites. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, *82*, 2201–2209, doi:10.1134/S1070427209120210.
24. Carr, C. RSC Advances Properties and Rheological Behaviour . **2014**, 54018–54025, doi:10.1039/c4ra09794g.
25. Bourgin, I.J.; Agroparistech, I.; Universite, C.; Versailles, R.D.S. Isocyanate-Free Synthesis and Characterization of Renewable Poly(Hydroxy)Urethanes from Syringaresinol. **2017**, doi:10.1021/acssuschemeng.7b01271.
26. Doley, S.; Dolui, S.K. Solvent and Catalyst-Free Synthesis of Sun Flower Oil Based Polyurethane through Non-Isocyanate Route and Its Coatings Properties. *Eur. Polym. J.* **2018**, *102*, 161–168, doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.03.030.
27. Cornille, A.; Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. A New Way of Creating Cellular Polyurethane Materials : NIPU Foams. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 129–138, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.01.034.
28. Avram, L.; Cohen, Y. Diffusion Measurements for Molecular Capsules: Pulse Sequences Effect on Water Signal Decay. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5714–5719, doi:10.1021/ja043985j.
29. Ranjbar, Z.; Montazeri, S.; Nayini, M.M.R.; Jannesari, A. Synthesis and

Characterization of Diethylene Glycol Monobutyl Ether - Blocked Diisocyanate Crosslinkers. *Prog. Org. Coatings* **2010**, *69*, 426–431, doi:10.1016/j.porgcoat.2010.08.009.

30. Decoste, J.B.; Doetschman, D.C.; Lahr, M.J.; Kanyi, C.W.; Schulte, J.T. The Room Temperature Chemistries of Isocyanates with Zeolite NaX. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 110–119, doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.027.