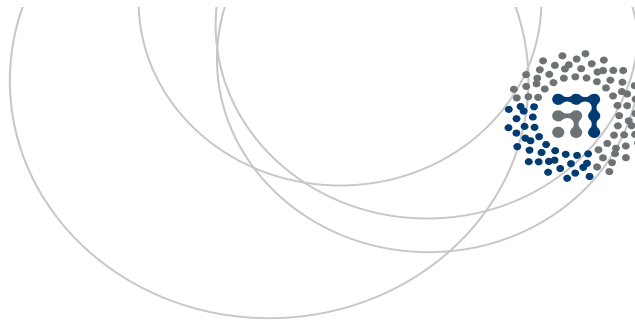




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultate
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gratu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

INGURU ALDAKETEI ERANTZUN AHAL DITUZTEN MATERIAL BERRIEN SINTESIA

Egilea:
Maria Etxebarria Garcia
Zuzendaria:
Leire Ruiz Rubio

© Maria Etxebarria Garcia, 2015

Leioa, 2015eko irailaren 2a



GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

**INGURU ALDAKETEI ERANTZUN AHAL DITUZTEN
MATERIAL BERRIEN SINTESIA**

MARIA ETXEBARRIA GARCIA-ek aurkezturiko MEMORIA

MATRIKULAZIO- ETA DEFENTSA-DATA: 2015/09/02

ZUZENDARIA: LEIRE RUIZ RUBIO

SAILA: KIMIKA FISIKOA

AURKIBIDEA

1-SARRERA	1
2- PROZEDURA ESPERIMENTALA	14
2.1- Erabilitako produktuak	14
2.2- Konplexuak disoluzioan	15
2.2.1- Poli(N;N-dietilakrilamida)ren sintesia	15
2.2.2- Konplexuen prestaketak	15
2.2.3- Konplexuen tratamendua pH-tan	16
2.3- Konplexuak gainazaletan	16
2.3.1- Blokeko kopolimeroen sintesia	16
2.3.2- Filmen prestaketa eta gainazalen aldaketa	19
2.3.3- Gainazalen tratamendua pH-tan	21
2.4- Teknika esperimentalak. Karakterizazioa	21
2.4.1- Ibiltze diferentzialeko kalorimetria (DSC)	21
2.4.2- Termograbitmetria (TGA)	23
2.4.3- Infragorri bidezko espektroskopia. Fourier transformatua (FTIR)	26
2.4.4- Ukipen angeluaren neurketak (CA)	26
2.4.5- Analisi elementala (EA)	27
3- EMAITZAK ETA EZTABAIDA	27
3.1 PDEAm/PAA sistema. Konplexu interpolimerikoen lorpena eta ezaugarritzea	27
3.1.1- Disolbatzailearen eragina	27
3.1.2- Konposizioaren eragina	29

3.1.3- Konplexuen estabilitate termikoa:	
Analisi termogravimetrokoak eta FTIR	30
3.1.4- pH-aren eragina konplexuen disoluzioan	33
3.2 Konplexuak gainazalean. Azterketa eta optimizazioa	34
3.2.1- PAA-ren segregazioa gainazalera eta konplexazioa	34
3.2.2- pH-aren eragina gainazaletan	36
4- ONDORIOAK	38
5- BIBLIOGRAFIA	39

1.- SARRERA

Zientzian eta industrian arreta handia eskuratzen ari diren polimero batzuk polimero aktiboak edo adimenduak dira. Polimero hauek sintetikoak dira eta datozen estimulu fisiko eta kimikoei erantzuteko ahalmena dute. Erantzun horiek itzulgarriak eta kontrolatuak izan behar dira eta polimero biologikoen edo biopolimeroen jokaera imitatzen dute[1-4].

1988-an, Michigan Unibertsitateko bi ikerlarik, Brian S.Thompson eta Mukesh V.Gandhi [5], material batzuk zeudela ikusi zuten. Material hauek beraien propietateak aldatzen zituzten zerbitzuen baldintzetara egokitzeko, “*smart materials*” deitzen zaie.

1.Taula. Material Adimenduen Sailkapena

Materia Adimendunen Sailkapena
<i>Forma-Memoriadunak</i>
Aleazioak Polimeroak
<i>Elektroaktibo eta Magnetoaktiboak</i>
Piezoelktrikoak Fluido eta solido elektroerreologikoak Fluido eta solido magnetoerreologikoak Polimero eroaleak
<i>Fotoaktiboak</i>
Fosforeszenteak eta fluororeszenteak Elektroluminiszenteak
<i>Kromoaktiboak</i>
Termokromikoak Fotokromikoak Elektroluminiszenteak
<i>Egitura eta prozesu adimenduna</i>
Zuntz optikodun sentsoreak Egitura eta prozesu adimendunak

Material adimenduak mota askotakoak izan daitezke: Organikoak edo ez-organikoak, zeramikoak, polimerikoak... Beraz, material hauen erabilera mugagabea izan daiteke. Gaur egun gehien erabiltzen diren material adimenduak polimeroak dira; arinak, gogorrak eta merkeak izateaz gain, sintetizatu eta transformatzeko errazak dira. Guk landuko ditugunak material adimendu polimerikoak dira[6].

Material adimendu batzuk beren forma gogoratzeko ahalmena daukate. Forma-memoriadunak esaten zaie. Ereku elektriko batean edo tenperaturaren eraginez deformatu egiten dira eta estimulu fisikoa kentzean aurreko egoerara itzultzen dira. Ezagunetariko bat SMA (Shape Memory Alloys) da, baina azken urteetan SMP-a (Shape memory polymers) Japonian eta Estatu Batuetan merkaturatu da.

Beste alde batetik, beste material adimendu batzuek antzeko estimuluak jasota propietate fisikoak aldatzen dituzte. Elektroaktiboak eta magnetikoak, adibidez, inguruko ereku elektriko edo magnetikoaren arabera aldatzen dira. Piezoelektrokoak, inguruko energia elektrikoak energia mekanikoa bihurtzeko gai dira, eta alderantziz.

Material adimenduak arrakasta handiko aplikazioetan erabiltzen dira, adibidez, ontzietan etiketak egiteko. Material adimenduak erabiliz, sistema eta produktu berriak garatzea lortu da, baina, batez ere, erabiltzen diren gailuen pisua eta konplexutasuna murriztea. Material hauek ez dira produktu berri egin, baizik eta merkaturatzen dauden hainbat produktu politago, merkeago, fidagarriago eta erosoago bihurtu dira.

Lehen aipatu bezala, material polimeriko adimenduak bere propietateak alda daitezkeen edota kanpo estimuluei erantzuna eman diezaieketenak dira. Estimuluarekiko sentikorrak diren polimeroak, bere inguruan aldaketa txikiak gertatzen direnean propietateak aldatzen dituzte maila makroskopikoan. Kanpo estimuluak tenperatura, pH-a, kontzentrazio ionikoa, ereku magnetiko edo elektrikoak, disolbatzailearen konposizioa edo argia izan daitezke[2].

Polimero adimenduak aplikazio ereku handiak dituzte: Ingurugiroan, bioteknologian, sentsoeretan, gailu elektroniko organikoetan eta batez ere biomedikuntza eta farmazia eremuetan.

Lan honetan bi estimulurekiko sentikorrak diren polimeroak garatuko dira: pH eta tenperaturarekiko sentikorrak direnak.

pH aldaketei sentikorrek diren polimeroak

Polimeroetan poliazidoak eta polibaseak daude, polielektrolitoak direlarik. Bere egitura azido edo base taldeak dituzte, pH aldaketekin protoiak eman eta jasotzeko ahalmena izango dutenak. Talde funtzional hauek ohiko azido eta baseekin biltzen baititugu, nahiz eta antzeko portaera izan, polimeroek, beraien kate egitura dela medio, eragozpen esteriko handia jasango dute eta honek molekularen ionizazio osoa eragotziko du.

Poliazidoak pH baxuetan egoera kolapsatuan egongo dira, hau da, talde azidoak protonaturik eta ionizatu gabe daude eta polimero kateak bilduta egongo dira. pH-a igotzen doan heinean azidoak protoigabetu, negatiboki kargatzen hasi eta puztu egiten dira. Bestalde, polibaseei alderantzikoa gertatuko zaie. pH-a igotzean egoera ionizatu batetik egoera kolapsatu eta ionizatu gabe batera aldatuko dira.

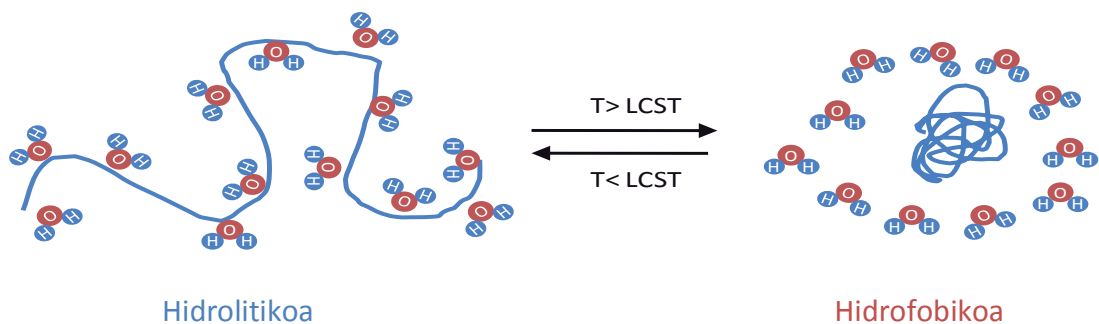
pH-arekiko sentikorrek diren polimeroak biomedikuntzan hainbat aplikazioetan erabili ohi dira, adibidez, botiken askapen kontrolatuan edo glukosa-sentsoreetan[7-9].

Tenperatura-aldaketekin sentikorrek diren polimeroak

Badaude polimero batzuk disolbatuta daudenean termosentikorrek izan ahal direnak. Polimero hauek hidrogeno-zubiak edo elkarrekintza hidrofobikoak izateko gaitasuna dute eta uretan nahaskortasun-tenperatura kritiko bat (TCS) daukate. Tenperatura horretan polimero-disolbatzaile sistemaren fasea aldatuko da. TCS gainditzerakoan, polimeroek fase bakarra badute eta gainera tenperatura horretatik behera bi fasetan bereizten badira, nahaskortasunaren goi tenperatura kritikoa dutela esaten da (UCST). Alderantzikoa gertatzen denean, tenperatura TCS baino baxuagoa denean, polimero/disolbatzaile fase bakarra badago eta

temperatura altuagoa denean, bi fasetan bereizten dira, nahaskortasunaren behe temperatura kritikoa daukate (LCST).

Temperatura horren azpitik, hau da LCST-aren azpitik, ura eta polimeroaren artean sortu diren hidrogeno-zubiak polimeroa disolbatuta mantentzea eragiten dute. Temperatura igotzerakoan, ordea, elkarrekintza hidrofobikoak areagotzen dira eta hidrogeno-zubiak ahuldu egingo dira, horrek polimeroa kolapsatzea eragingo du.



1.Irudia. LCST-dun polimero baten portaeraren eskema

LCST-dun polimero bat poli(N,N-dietilakrilamida) (PDEAm) da. Uretan disolbatuta 30-34°C-ko nahaskortasunaren behe temperatura kritikoa dauka, beraz, temperatura fisiologikotik gertu dago[34-36]. Hala ere, poli(N-isopropilakrilamida)-ak (PNIPAm) ez bezala, PDEAm-ak amida tertziarioaren taldeak ditu bere katean, beraz, hidrogeno eta nitrogenoaren elkarrekintza ez egoteak, protoi hartzaile bezala bakarrik joka dezake karbonilo talde eta nitrogenoaren bidez. PDEAm-a beste polimero emaileekin elkartuko da, adibidez, poli(azido akrilikoa)-arekin (PAA).

Konplexu baten eraketa disoluzioan, polimero-polimero eragin-trukea polimero-disolbatzaile eragin-trukea baino handiagoa izan behar da. Beraz disolbatzailearen izaera oso garrantzitsua da. Hidrogenoen loturen bidez eratutako konplexuak direnez, indar handiko protoiak dituzten disolbatzaile emaile edota hartzaileak konplexuak ez sortzea eragin dezakete.

Material polimeriko adimenduen garapena

Material adimendu berriak garatzeko hainbat metodo daude. Horien artean bi dira nagusi.

Alde batetik, metodoak monomero berrien sorkuntzan edo kopolimerizazioan oinarritu daitezke. Kasu bietan erabilitako monomeroak aldaketei erantzuteko ahalmena izan behar dute. Bai monomero berriak, bai kopolimeroak lotura kimiko berriak eratzeari esker sorturiko materialak izango dira.

Beste aldetik, azken urteetan badaude garrantzia handia eskuratzen ari diren metodoak, hau da, lotura fisikoetan oinarritzen direnak. Polimero sintetikoaren nahasketatik, *blends* izenekoetatik, lotura fisikoak direla medio ezaugarri anitzeko materialak sor daitezke, hasierako polimeroen izaera eta konposizioa kontuan izanik. Lan honetan bigarren metodo hau erabiliko da.

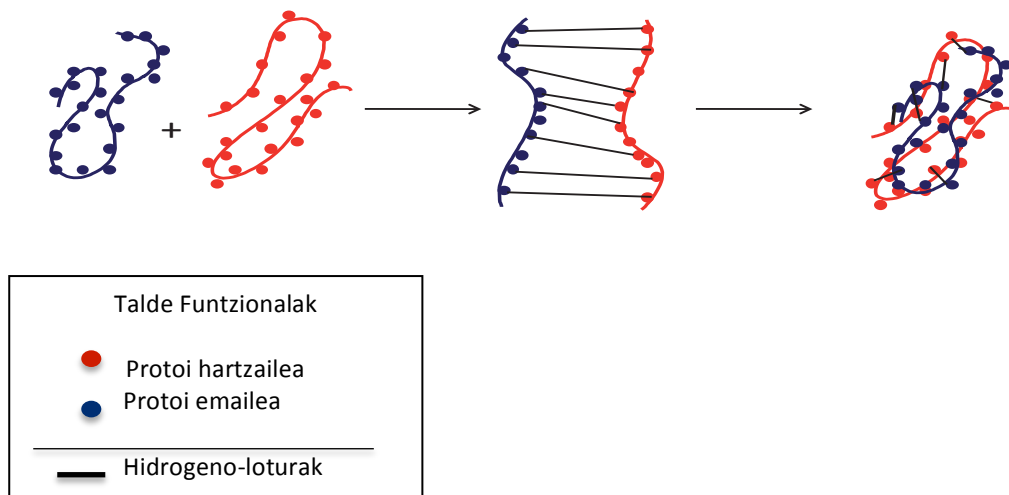
Material hauek izan ditzaketen erabilerak haien ezaugarri fisiko-kimikoen menpekoak dira; beraz, sistemen fase-portaeraz baldintzatuak egongo dira. Polimero-polimero-disolbatzaile faseak duten nahaskortasunaren menpekoak izango dira. Sistema honen ezaugarri termodinamikoak aztertuta, polimeroak pisu molekular altuko eta entropia handiko molekulak dira, eta polimeroak *blends* nahaskorrak izateko nahaste entalpia negatiboa izan behar dute ($\Delta H_{\text{nahaste}} < 0$). Hori dela eta, polimeroaren nahaskortasuna mugatua izango da. Egitura desberdinagoak baina elkarrekin osagarriak diren polimeroetara eta beraien arteko elkarrekintzak izateko ahalmena daukatenetara mugatua egongo da.

Nahastutako bi polimeroen arteko elkarrekintzak, lotura fisikoak, denbora tarte txikietan gauzatzen direnean, oso indartsuak izan ahal dira eta horren ondorioz polimeroen arteko konplexu bat sor dezakete[10-14]. Polimero-polimero konplexuak edo polimeroen arteko konplexuak disoluzioan (makroskopikoko) garatzeaz gain, gainazalean (mikroskopikoko) ere aztertuko dira.

Polimero/polimero konplexuak

Lan honetan material berrien eraketa egingo da, polimero-polimero elkarketaren ondorioz sortutako konplexuetan oinarrituz. Erabilitako polimeroak sentikorrek dira.

Polimero-polimero konplexuak, edo konplexu interpolimerikoak, kimika edo egitura aldetik osagarriak diren makromolekula elkarketen bidez edota 2.mailako elkarrekintzen bidez (2.Irudia) sortzen dira. Polimeroak nahaskorrek izateko haien arteko elkarrekintza espezifikoak egon behar dira. Polimero kateak nahiko luzeak badira eta elkarrekintzak maiz errepikatzen badira, bi polimeroak nahaskorrek izango dira eta polimero-polimero konplexuak eratuko dituzte.



2.Irudia. Hidrogeno-loturekin osaturiko polimero-polimero konplexu baten eskema.

Konplexuak, polimeroen arteko nahasketekin alderatzen baditugu, estekiometria jakin bat izango dute eta ezaugarri berriak izango dituzte. Hau da, konplexuak ez du izango osatzen dituzten polimeroen ezaugarri berdinak.

Konplexuaren egonkortasuna hainbat hidrogeno-loturen elkarrekintzan datza. Konplexuak eratzeko polimero osagaiek pisu molekular minimo edo kritiko bat izan behar dute. Pisu molekular txikiko konposatuak, nahiz eta loturak eratzeko talde-ordezkatzaile egokiak izan, ez dute konplexurik sortuko. Kate-luzera kritiko bat dago eta horren azpitik badaude ez dira konplexuak sortzeko adina elkarrekintza gertatuko.

Konplexu interpolimerikoak disoluzioan eta egoera solidoan aurkitu daitezke. Makromolekulen osagaien nahasketaren ondorioz edota monomero baten erreakzioa polimero baten matrizearekin lortzen dira. [15]

Konplexuak eratzen dituzten loturen izaera kontuan hartuta konplexuak lau talde handitan sailka daitezke [10,11]:

- Konplexu polielektrolitokoak: kontrako karga duten polielektrolitoz osatuta daude, hau da, polikatio eta polianioiez eta haien artean Coulomben elkarrekintzak sortuko dira. Konplexu polielektrolitoen konposizioa osagai polielektrolitoen disoziazio mailaren menpekoa da.
- Hidrogeno-loturen bitartez eratutako konplexuak: Protoi-emaileak eta hartzaileak dituzten polimeroz osaturik daude.
- Estereo konplexuak: Estereoisomeroak diren polimeroak. Van der Waals elkarrekintzen bidez eratzen dira.
- Karga-transferentziako konplexuak: Elektroi-emaileak eta hartzaileak dituzten polimeroz osaturik daude.

Hidrogeno-loturen bidez eratutako konplexuak

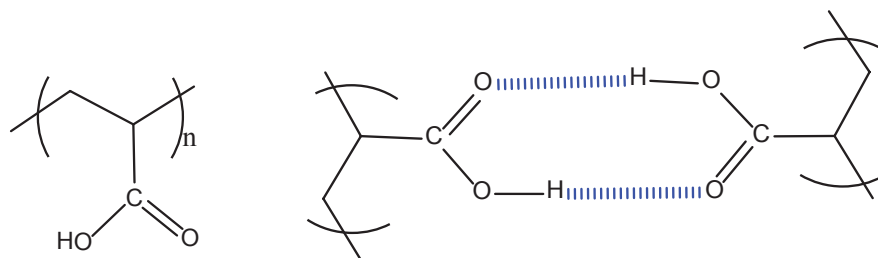
Lehen aipatu bezala, hidrogeno-loturen bidez osaturiko konplexuak protoi-emaile duten polimeroen eta protoi-hartzaile duten polimeroen artean sortutako hidrogeno-loturei esker osatzen dira [14,16-17], ur ingurune batean edo disolbatzaile organikoak erabiliz. Bi polimero osagaien arteko lehenengo lotura zoriz

gertatuko da, eta jarraian alboko taldeen arteko loturak sortuko dira. Ur ingurune batean konplexua eratzeko loturak zentro-hidrofílicoetan gertatzen direnez, material berria, konplexua, sortzen den neurrian hidrofoboagoa izango da. Hori dela eta, disolbatzaile eta polimeroen arteko elkarrekintzak gutxituko dira eta materiala trinkotuko da. Azkenik, ingurunea disolbaezina bilakatuko da eta konplexua hauspeatuko da.

Lanean protoi-emaike bezala poliazidoa erabiliko da. pH-ak garrantzia handia izango du konplexazio prozesuan. Konplexuak eratzeko behar diren hidrogeno-loturak sor daitezten poliazidoaren talde karboxilikoak disoziatu gabe (protonatuta) egon behar dira. Beraz, konplexazio prozesua disoziazio mailaren menpekoa da. pH neutro edo basikoan poliazidoaren talde funtzionalak ionizatzen diren neurrian, konplexuaren sorrera galaraziko dute.

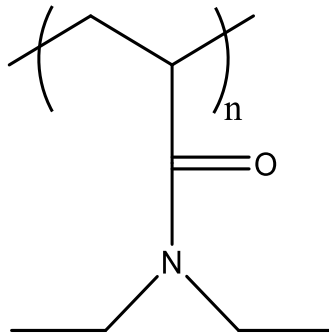
Jarraian lan esperimentalean erabilitako polimeroak deskribatzen dira:

- Poli(azido akrilikoa) (PAA) : pH-aldaketekin sentikorra eta hidrogeno-loturak erraz eratzen dituen polimeroa da. Eratzen dituen loturak molekula barrukoak edo molekulen artekoak izan daitezke (3.Irudia). Polimero honen beira-trantsizioa (T_g) 126°C-koa da.



3.Irudia. PAA-ren molekula-egituraren eta bere talde funtzionalen artean gertatu ahal diren hidrogeno-zubiak.

- Poli (N,N-dietilakrilamida) (PDEAm): Metanoletan disolbatzen da eta 30-34°C-ko LCST-a dauka. Polimero honen beira-trantsizioa 97°C-koa da (4.Irudia).



4. Irudia. PDEAm-aren molekularen egitura.

Konplexazio Itzulgarria gainazaletan

Materialek gainazaletan erakusten dituzten portaerak aplikazioak baldintzatu ditzakete, polimeroen portaerak disoluzioan eta gainazaletan ezberdinak baitira. Azaleko portaerak polimeroa bustitzea eta itsasteak baldintzatzen dute eta baita biobategarritasuna.

Erabilgarriak diren gainazalak diseinatzeko oso garrantzitsua da gainazalen konposizio kimikoa kontrolatzea (eremu hidrofiliakoak eta hidrofobikoak konposizio kimikoaren menpekoak dira). Horrekin batera, kristalinitatea, mikro-domeinuak, morfologia... ere kontrolatu behar dira.

Polimero eta material baten arteko elkarketak interes handia eragin die teknologia askori, hainbat aplikazio baldintzatu ditzaketelako lehen aipatu bezala. Polimeroen propietate hauek materialaren izaeraren menpe daude. Orokorrean, hiru interfase mota daude: polimero/airea, polimero/likidoa eta polimero/solidoa. Hiru interfase hauetan propietateak ez dira aldatzen, beraz esan daiteke interfase bat dagoela bi fase koexistentekin. Polimero/aire fasea gainazal bezala ezagutzen da. [3,4]

Estrategia desberdin asko daude gainazalen aldaketarako. 2.taulan hainbat estrategia sailkatzen ditu B.D. Ratner-ek[18]:

2.Taula. Gainazal aldaketen metodoak

Gaineztatzea	
<i>Gaineztatze ez-kobalenteak</i>	<i>Gaineztatze kobalenteak</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Disolbatzaileen bidezko gaineztatzea • Langmuir-Blodgett filmen ezabaketa • Geruzen auto muntaketa • Gainazalean aditibo aktiboak • Baporearen bidez karbono eta metalen ezabaketa • Baporearen bidez parileno (p-xileno)-aren ezabaketa 	<ul style="list-style-type: none"> • Erradiazioaren bidezko grafting-a • Elektroien bidezko grafting-a • Fotografting (UV-VIS) • Plasma • Gas fasearen ezabaketa • Grafting kimikoa • Silanizazioa • Aldaketa biologikoak
<i>Jatorrizko gainazalaren aldaketak</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Ioi sorten bidezko grabaketa • Plasmaren bidezko grabaketa • Eratzun bidezko husketa • Elektroien bidezko tratamendua • Ioi trukea • UV erradiazioa • Erreakzio kimikoa 	

Gainazala aldatzen duten metodo batzuk industrian erabiltzen dira egokitze erraza dutelako, adibidez, homopolimero eta blokeko kopolimeroaren arteko nahasketa ahalbidetzen duten metodoak[19-22]. Besta alde batetik, badaude metodo batzuk hutsean egin behar direla, beraz, lan gehiago egin behar da; ez dira hain komunak industrian[21-25]. Gainaztatzearen bidez nahi den materialaren funtzionalitatea lor daiteke.

Gaur egun beste metodo bat garatzen ari dira. Polimeroen txertaketak gainazalarekin elkartzean datza [26], gainazalen euskarrietan lotura kobalenteak sortuz. Lotura hauek polimeroa amaierako talde optimoekin elkartzean sortzen dira (grafting to) edo gainazaletik txertaketa polimerizazioaren bidez (grafting from).

Gainazal aldaketan printzipio orokorrak

Gainazala egoki bat mehea eta lodiera zehatz batekoa izan behar da, iraunkorra eta funtzionala izateko. Ez ditu propietate mekanikoak ezta polimeroaren blokeko funtzioak aldatu behar. Substratuen inkompatibilitatearen (fisiko edo kimikoa) ondorioz, prozesuaren desagertzea gertatu daiteke. Gainazalaren geruza molekularra 3-10 Å –ekoa izan behar da. Oso meheak diren gainazalak inbertsioa edo gainazal erosioa jasan dezakete.

Aplikazio desberdinentzako diseinatuak izan diren gainazal hauek, erresistenteak izan behar dira, baliabide desberdinen (disoluzio protoikoak, urtsuak, disolbatzaile desberdinak edo lurrunak) aurrean jartzen baitira. Erresistentzia hau elkarketa kobalenteen bitartez ematen da, substratuaren aldaketa taldeen eta talde funtzionalen artean.

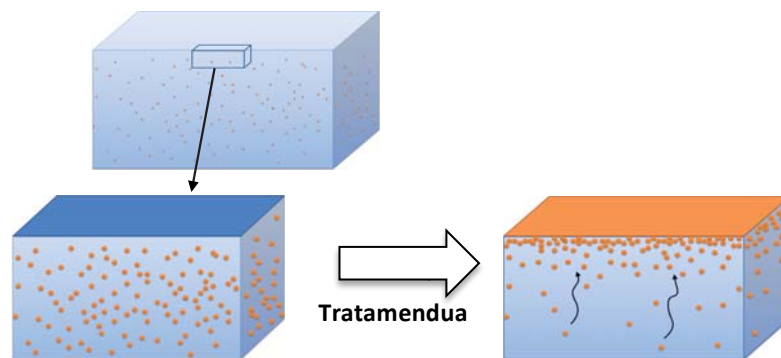
Gainazaletako fenomeno ohikoenetarako, organiko eta inorganikoetan, berrantolaketa da. Azaleko molekulak edo talde funtzionalak hasierako egoera aldatuz mugitu daitezke, hau da, kanpo estimuluen bitartez azaleko molekulen edo atomoen difusioa edo translazioa eragiten dute, eta horrek materialen gainazaleko

hasierako egoera aldatzen dute. Konposizio kimikoan eta gainazalaren egituran aldaketa hauei berreraikitzea, lasaitzea eta gainazal-segregazio deitzen zaie.

Gainazal-segregazioa

Gainazal-segregazioa, gainazalak aldatzeko metodo bezala sailkatzen da. Metodo hau nahasketa bikoitzetan oinarritzen da. Bi polimero nahasten badira, homopolimero bat eta kopolimero bat. Osagaietako bat matrizen gainazalera migratuko da, hainbat materialetan gertatzen den bezala. Hori dela eta, gainazalean osagai horren kontzentrazioa igo egiten da (7.irudia).

Lan honetan erabiltzen diren bi polimeroak: Poliestirenoa (PS), oso erabilia den polimeroa; eta Poliestireno-bloke-poli(azido akrilikoa) kopolimeroa (PS-b-PAA), anfifilikoa da eta PS-PtBA-ren hidrolisiaren bidez lortzen da.



7.Irudia. Gainazal-segregazioa

Segregazio prozesua kontrolatzen bada, gainazalerantz migratuko den osagaia aukeratu ahalko da[27-29].

Gainazal-segregazioaren fenomenoak bi ekarpenen bidez zuzenduta daude, indar entalpikoak eta indar entropikoak. Gainera indar higiarazlea gainazalen energiaren minimizaketaren ondorioz gertatzen da. Literaturan jakinarazten den

bezala, gainazalak ur baporean daudenean, energia altuko gainazal funtzioak (-COOH, -NH₂) gainazalera azaleratzen dira. Bestalde, energia baxuko gainazal funtzioak (-F, -Si), sistemaren entalpia handitzen dute migratze azkarraren eraginez[30].

2.- PROZEDURA ESPERIMENTALA

2.1- ERABILITAKO PRODUKTUAK

Poli(azido akrilikoa) (PAA), polisciencias-ek ur disoluzioan hornidutakoa, 1,5.10⁵g/mol-eko pisu molekularra dauka. PAA polimeroa disoluzioaren iragazketaren eta ondoren liofilizazioaren bidez lortzen da.

Poli(N,N-dietilakrilamida)ren sintesian erabilitako produktuak: N,N-dietilakrilamida (DEAM), Polisciencias-en bidez hornitzen den monomeroa da eta Azobisisobutironitrilo (AIBN), Flukak hornitzen du eta abiarazle bezala erabiltzen da.

Blokeko polimeroan erabilitako produktuak: Estirenoa (S), Aldrich %99-ko purutasuna duen Aldrich produktua erabiltzen da eta *Tert*-butil akrilatoa (tBA), %98-ko purutasuna duen Aldrich produktua, kaltzio hidratatuan destilatzen dena erabili baino lehen. Gainera, kobre (I) bromuroa (CuBr), N,N,N', N'',N''-pentametildietilenetriamina (PMDETA) eta etil 2-bromoisobutilato (EtiBr), guztiak %98-ko purutasuna duten Aldrich produktuak dira. Amaitzeko, azido trifluoroazetikoa (TFA)(Sigma-aldrich) eta purifikatu gabeko disolbatzaileak erabiltzen dira. Erabiltzen den ura Milli Q da.

2.2- KONPLEXUAK DISOLUZIOAN

2.2.1- Poli(N,N-dietilakrilamida)ren Sintesia (PDEAm)

PDEAm-aren polimerizazioa erradikalaren bidez egin zen, non monomeroa (DEAM) disoluzioan zegoen. Abiarazle bezala α,α' - azobisisobutironitrilo (AIBN) erabili zen eta disolbatzaile bezala metanola. Guztia polimerizazio erreaktorean nahasi ondoren desgasifikatu zen, N_2 likidoa erabiliz. Desgasifikazio hori hutsean egin zen hainbat bider izoztuz eta ondoren desizoztuz. Polimerizazioa 60°C -tan irabiatuz eta 24 orduz egin zen.

Lortutako polimeroa azetona/hexanotan purifikatu zen, biak 0°C -tan eta amaitzeko hutsean lehortu zen bere pisua konstante izan arte (4,6826g lortu ziren). GPC-aren bidez lortutako PDEAm-aren batezbesteko pisu molekularra (M_w) $2,4 \cdot 10^5$ g/mol-koa da eta bere polisakabanatze indizea (I) 1,67-koa.

2.2.2. Konplexuen prestaketak

PDEAm/PAA sistema bakarra prestatu zen. Sistema honekin sortu ziren konplexuak aukeratutako disolbatzaile desberdinekin prestatu ziren, hau da, etanol, metanol eta urarekin. Konposizio desberdinak erabili ziren. Etanol disolbatzailearekin 50/50, 75/25 eta 25/75 konposizioak erabili ziren eta beste bi disolbatzaileekin, metanol eta urarekin, 50/50 konposizio bakarra. Kasu guztietan polimeroaren disoluzioen kontzentrazioa 0,2 mol/L-koa zen.

Sortutako bi disoluzioak (PDEAm disoluzioa eta PAA disoluzioa) nahastu ziren eta 48 ordu pasa eta gero prezipitatu sortu zen, sortutako konplexua disolbaezina baitzen. Dekantazioaren bidezko bereizketa egin zen. Konplexuak hiru bider bere disolbatzailearekin garbitu ondoren, hutsean lehortu ziren 72 orduz.

Konplexuen konposizioa analisi elementalaren bidez determinatu zen, karbono eta nitrogenoaren edukiaren bitartez. EuroVector Euro EA CHN analisi elementala erabili zen ekipo bezala.

2.2.3- Konplexuen tratamendua pH-tan

Konplexuetan pHak duen eragina aztertu zen. Horretarako uretan sortutako konplexua erabili zen. Irabiagailu magnetikoaren laguntzarekin pH-a neurtu zen, pH 7 inguruan zegoena.

Bi disoluzio prestatu ziren pH-ak konplexuetan eragiten dituzten aldaketak aztertzeko, NaOH 1M-eko disoluzioa eta azido klorhidrikoa 1M-ko disoluzioa.

Lehenengo, NaOH tantak bota ziren pH-a igoaraziz. Behin pH basikora heldu eta gero, kontrako prozesua egin zen, HCl apurka gehitu zen pH-a jaitsiz, pH azidora helduz.

2.3- KONPLEXUAK GAINAZALEAN

2.3.1-Blokeko kopolimeroen sintesiak

Kopolimeroen kate polimerikoa, gutxienez, bi unitate monomeriko ezberdinez osaturik dago. Kopolimerizazio prozesua material berriak sortzeko metodo aproposa da eta polimero adimenduak edo garatuak lortzeko erabiltzen da. Kopolimeroen ezaugarriak desberdinak dira homopolimeroekin konparatuz, beraz, materialak nahi ditugun propietateak izateko diseinatu daitezke, nahi den polimeroa diseinatu daiteke. Guk landu ditugunak blokeko kopolimeroak dira. Bi unitateak blokean daude eta mutur batetik lotuta (AAAAABBBBB).

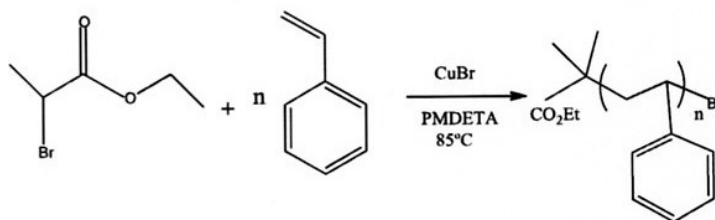
Blokeko kopolimeroaren prestaketa hiru etapatan egin zen. Lehenengo, estirenoa polimerizatu egin zen PS-Br lortzeko. Ondoren, PS-Br-a makro hasarazle bezala erabili zen tBA-ren polimerizazioa hasteko, azido akrilikoaren bidez monomeroa babestuz. Amaitzeko, PS-b-PtBA-ren sintesia egin zen.

Poliestirenoaren makro hasarazlearen sintesia (PS-Br)

Poliestireno makro hasarazlearen sintesia atomoaren transferentzia bidezko polimerizazio erradikalarioaren (ATRP) bidez eman da. Polimerizazio mota honetan sistema katalitikoak ligando eta zentro metaliko batez osaturik daude eta hauek oso garrantzitsuak dira, erreakzioaren oreka desplazamendua eta polimerizazioaren abiadura baldintzatzen baitute. Talde funtzionalak onartzen ditu eta erreakzio baldintza leunak dituzte. Gainera ingurune urtsuan burutu daitezkeenez, polimero hidrofiloak gainazal solidoetara gehitzea posiblea da.

Kontzentrazio zehatz bat eman zen $[M]:[I]:[CuBr]:[L]=50:1:1:1$ zena, non estireno monomeroa (M), PMDETA ligandoa (L) eta EtBr abiarazlea ziren. Erreaktibo guztiak polimerizazio erreaktorean nahasi ondoren N_2 likidoaren bidezko desgasifikazioa hutsean egin zen hiru bider. Amaitzeko polimerizazioa $85^\circ C$ -tan eta 2 ordu eta erditan egin zen (8.Irudia).

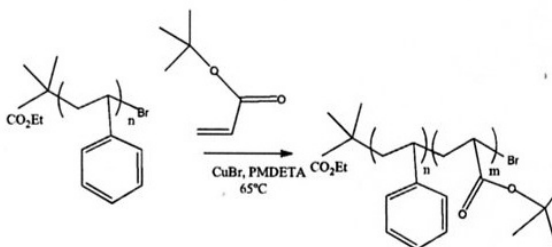
Polimerizazioa gertatu ondoren lortutako polimeroa inguruko tenperaturara eraman zen eta silika zutabetik pasarazi zen, metal gatzak deuseztatzeko, tetrahidrofuranoa (THF) disolbatzailea erabiliz. THF soberakina errotabaporean lurrundu zen eta lortutako polimeroa (PS-Br) metanol hotzarekin prezipitatu egin zen. Filtratu eta inguruko tenperaturan utzi zen. Amaitzeko hutsean lehortu zen pisua konstante izan arte (4,3645g lortu ziren).



8. Irudia. ATRP-aren bidezko estireno sintesia

PS-b-PtBA-aren Sintesia

Azido akrilikoaren polimerizazioa monomero babestuen bidezkoa da, *tert*-butil akrilatoaren (tBA), M, bidezkoa (9.Irudia). Azido akrilikoaren erreaktibitate altuak polimerizazioa inhibitu dezake, beraz azido akrilikoaren monomeroen zuzeneko polimerizazioa izan beharrean, akrilato monomero babestuak erabiltzen dira. Makro hasarazlea Ps-Br, I, azetona desgasifikatuaren kantitate txikienean disolbatu egin zen eta [M]:[I]:[CuBr]:[L]=100:1:1:1 nahastera gehitu zen. Disolbatzaileak CuBr/PMDETA konplexua hobetzen du. Ondoren erreakzio nahasketa hiru ziklotan desgasifikatu egin zen, izozketa-ponpaketa-desizoztea, eta 65°C-tan zegoen olio bainuan jarri zen. Sortu zen soluziotik metal gatzak elimintzeko alumina neutroa den zutabetik pasarazi zen. THF-aren lurrunketaren ondoren, polimeroak metanoletan prezipitatu ziren, filtratu eta hutsean lehortu ziren.

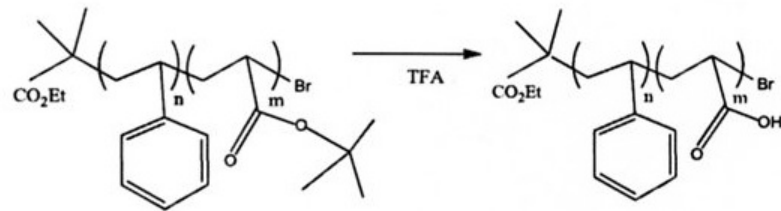


9.Irudia. ATRP-aren bidezko Ps-b-PtBA sintesia

PS-b-PtBA-aren hidrolisia

Blokeko kopolimeroak lehenengo eta behin diklorometanotan (CH₂Cl₂) disolbatu ziren. Jarraian azido trifluoroazetikoa (TFA) gehitu zen, ester t-butiloaren

10 unitatearen baliokidea dena (10.Irudia). Inguruko temperaturan hainbat orduz hidrolizatu egin zen. Babestu gabeko polimeroak iragazi eta hutsean lehortu ziren.

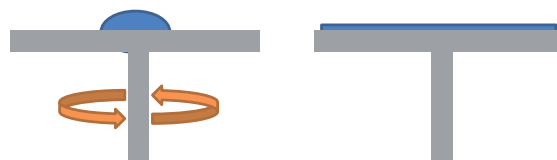


10. Irudia. PS-b-PtBAA-ren hidrolizia Ps-b-PAA-a lortzeko

2.3.2 Filmen prestaketa eta gainazalen aldaketa

Sintetizatutako blokeko kopolimeroaren eta polieztireno homopolimeroa nahasketa erabili zen film bat sortzeko. Gero gainazal segregazioaren bidez funtzionalizatu egin zena.

Polimero filma eratzeko spin coating-a erabili zen (11.Irudia). Tetrahidrofuranoan (THF) disolbatutako poliestireno (%80 PS) eta poliestireno-b-poli(azido akriliko) (%20 PS-b-PAA) kopolimeroen nahasketa erabili zen. Spin coating-enean, THF-en disolbaturiko nahastearen tanta batzuk siliziozko edo beirazko substratuaren erdian kokatu ziren abiadura handiko biratze-indarraren eraginpean eta substratuaren gainean film mehe bat eratu zen.



11.Irudia. Spin coatingaren irudikapen orokorra

Poliestirenoa gainazalaren matrizea da eta bi blokedun kopolimeroak, PS-b-PAA-k, funtzionaltasuna ematen diote gainazalari. Hala ere, nahaste bakar batekin

matrize horren gainazalean ez dira behar adina azido akriliko talde funtzionalak eskuratuko, zenbait azido talde ez baitira gainazalean kokatuko. Material hauen propietate bat erabiliz, nahi diren talde funtzionalak gainazalera eraman daitezke. Propietate hori gainazal-segregazioa da, aurretik azaldu dena.

Spin coating-aren bidez filmak lortu ondoren, 95°C-an eta ur ingurune batean tratatu ziren 24 orduz, gainazaletan PAA-ren segregazioa egiteko. Atera, hutsean lehortu eta ukipen-angeluak neurtu ziren. Ondoren filmak beste 24 ordutan bainuan sarturik egon ziren eta bertatik ateratzean, hutsean lehortu eta ukipen angeluak neurtu ziren.

Konplexatzeko beharrezko diren talde funtzionalak azalean kokatu dira, hau da, gainazala funtzionalizatzeko. Dena den, ur ingurunea erabili beharrean ingurune lehorra erabiliko balitz, poliestirenoa izango litzateke gainazalera migratutako blokea.

Tratamendu horrela izatea zenbait arrazoiengatik izan ohi da. Alde batetik, beroak blokea bigundu egiten du (PS-a Tg inguruan baitago) eta mugikortasuna handituko du eta honek kopolimeroaren segregazioa erraztuko du. Beste aldetik, ur ingurunean gainazalera migratuko den osagaiaren hautaketa ahalbidetu daiteke. Kopolimero bi blokeetatik azido akrilikoak urarekiko afinitate handiagoa duenez, filmaren azalean kokatuko da.

Amaitzeko, gainazalean aldaketa egin zen. PDEAm polimeroarekin tratatu zen, hau da, konplexatu egin zen gainazaletan PDEAm-arekin. Polimeroa uretan disolbatuta eduki ondoren, petri plaketan zeuden aurretik funtzionalizaturiko silizio eta beira substratuen gainera bota zen eta 24 orduz utzi ziren gainazalak plaketan. Ur destilatuarekin garbitu, konplexatu gabeko polimero osagarriak baztertzeke, eta hutsean lehortu ondoren, ukipen-angeluak neurtu ziren. Berriro ere pauso berdina egin zen, gainazalak polimeroetan 48 orduz edukiz.

2.3.3-Gainazalen tratamendua pH-tan

Gainazaletan PAA-ren segregazioa eta PDEAm-rekin konplexatu ondoren, pH basiko batera sartu ziren, gainazaletan pH-ak duen eragina frogatzeko. Horretarako, aurrez prestatutako NaOH disoluzioarekin zegoen petrill plaka batean sartu ziren 24 orduz, pH 9-an. Amaitzeko, atera, lehortu eta ukipen-angeluak neurtu ziren.

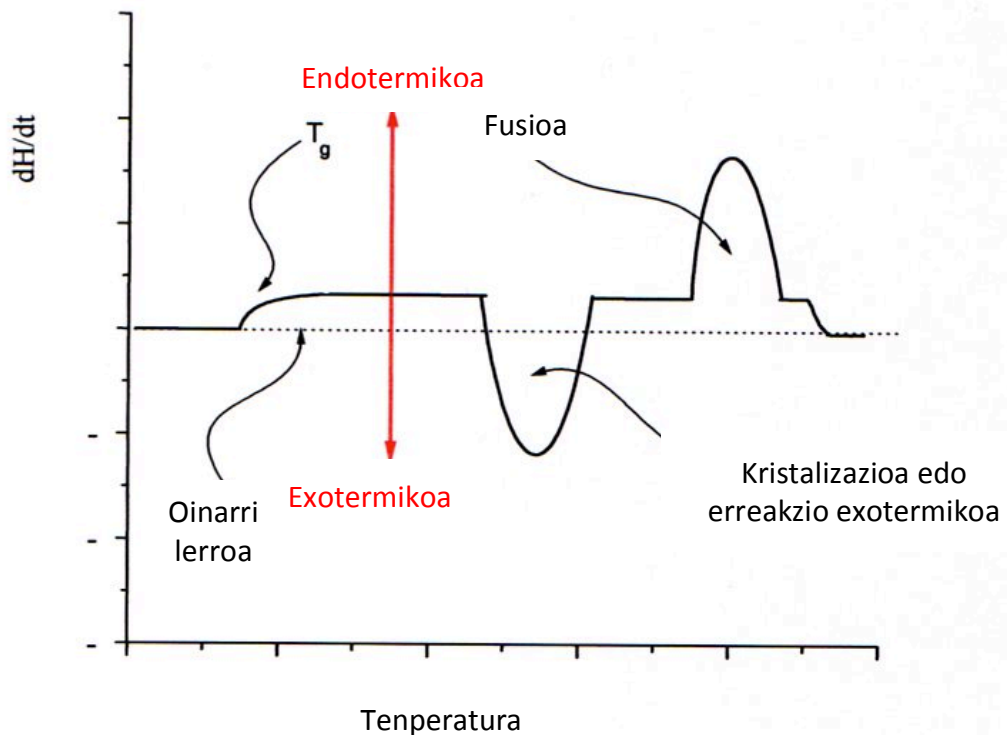
2.4- TEKNIKA ESPERIMENTALAK. KARAKTERIZAZIOA

2.4.1-Ibiltze diferentzialeko kalorimetria (DSC)

Teknika honek, tenperatura aldaketen eraginez polimero induzituen egituraren aldaken ezaugarritzea ahalbidetzen du. Laginak eta erreferentziako substantzia inerte batek tratamendu termiko bat jasotzen dute, eta horrela laginak jasotzen duen trantsizio termikoak erregistratzen dira. Teknika honek laginak eman edo hartu behar duen beroa neurtzen du, hau da, bero-trukea gertatzen da, bere tenperatura erreferentziako substantziaren berdina izateko [31].

Energia termiko hau trantsizioan xurgatutako edo askatutako energia da eta erregistratutako trantsizioa bero fluxuaren kurba esperimental baten bidez irudikatzen da, dH/dT , edota bero gaitasuna tenperaturarekiko.

DSC esperimentu batek polimero baten bero ahalmena erregistratzen du modu jarraipen batean termograma bat lortuz. Ohiko termograma baten irudia ikus daiteke (12. Irudia)



12. Irudia. DSC-aren bidezko presez idealen irudikapena

Beira trantsizioa temperatura oinarri lerroaren estrapolazioaren eta inflexio zonaldearen kurba tangentearen artean neurtzen da.

Erabilitako ibiltze diferentzialeko kalorimetria ekipoa DSC822^e Mettler Toledo etxekoa da (13. Irudia). Labea zilarrezkoa da eta berotzaile disko isolatzailearen kontra estututa dago labearen malguki egituren bitartez. Platinozko temperatura sentzore bat dauka beirazko zeramiko disko batean kokatuta eta labearen plater berogailuarekin kontaktu termiko zuzena dauka.



13. Irudia. Mettler toledo etxekoaren DSC822^e kalorimetria

Gas purgaren sarrerak 80 ml/min gas fluxua eramaten du labearen behealdeko sarrerara, bertan berotu egiten da zelularen tenperaturara heldu arte. Ondoren fluxua laginaren ganbarara sartzen da. Gasa labearen tapoiaren zulotik ateratzen da.

Erabilitako errefrigerazio sistema nitrogenuko likidoa da. Errefrigerazioa erabiltzen denean beharrezkoa da labearen eta labearen ontziaren arteko tartea purgatzea, DSC zelulan kondentsazio hezetasuna ez egoteko. Gas purga hau laginaren gas purgarekin batera ateratzen da. Gainera gailuak izotza ez sortzeko edota kondentsaziorako isolatzaile bat dauka.

Ekipoa ordenadore batera konektatuta dago, non esperimentuaren parametroak hartzen ditu eta neurtze modulura eramaten ditu. Horrela modu zuzenean neurriak hartzen dira esperimentu bikoitzarako.

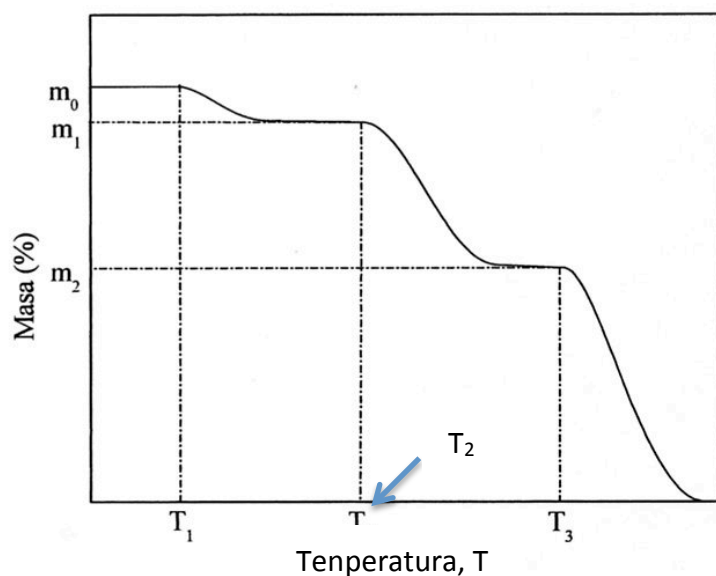
Ekipoak kalibratu bat behar du eta horretarako Indio eta Zinka erabiltzen dira.

Lortutako konplexuen karakterizazioa honelako da: Lagin guztiek tratamendu termiko bat jaso zuten 20tik 200, 220 eta 240 °C-tara. Lehenik eta behin tenperatura baxuagotan egin zen ura kentzeko, laginak ura oso azkar xurgatzen baitzuen. Tenperatura handiagotu egin zen T_g egonkorra lortu arte. Erabilitako berotze abiadura 20°C/min-koa izan zen.

2.4.2- Termogravimetria (TGA)

Metodo dinamiko bat da, non lagin baten mikrogramoen masa aldaketa erregistratu egiten da modu jarraitu batean, tenperatura bero ahalmena konstante edota denbora tenperatura konstante [31].

Lortutako masaren zati esperimentalaren tenperaturarekiko termograma deitzen da eta bertan hainbat zati errepresentatu daitezke, 14.irudian ikus daitezkeen bezala:



14. Irudia. Termograbitriaren errepresentazio ideala

- Lehenengo zatiak hasierako masaren proportzio txiki bat galdu dela adierazten du, disolbatzailearen desortzioaren ondorioz.
- Bigarren zatiak, eta batzuetan hirugarren zati bat ere agertzen da, laginaren deskonposizio termikoaren emaitzak erakusten ditu.

Analisi termograbitrikoaren aplikazio garrantzitsuenetariko bat egonkortasun termikoa, erreakzio abiadura, prozesu erreakzioa eta laginaren konposizioa aztertzen dituen ikerketa da [31].

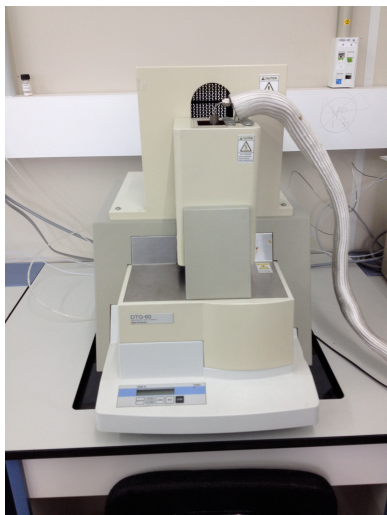
Lan honetan erabili den ekipoa TGA SHIMADZU DTG-60 da eta atal hauek ditu barnean: balantza, labea eta lagin eramailea.

Balantza 22°C-tan dagoen kutxa termostatizatu batean dago. Masa seinalearen erreproduzio on bat lortzeko helburuarekin gordetzen da kutxa horretan. Etengabe gas babesle (nitrogenoa) baten bidez purgatzen dago, arazoak sortzen dituzten gas erreaktiboaren agerpena saihesteko.

Labeak eraikuntza horizontala dauka, horrela gas fluxuak eragin dezakeen arazoren bat ekidin daiteke. Labearen hodie lotuta zeramikazko bi pieza isolatzaile daude non bero iturria finkatzen den. Temperatura sentso batek, labearen

hodiaren gainazalean kokatuta dagoena, temperatura neurtzen du eta baita potentzia kontrolatu. Labea eta balantzaren arteko lotura juntura hermetikoaren bidez itxita dago; deflektore segida batzuek balantza babesten dute erradiazio edota konbexzio beroketen aurka.

Lagin eramailea balantzarekin kontaktuan dago eta labea zabaldu egiten denean geldi geratzen da. Lagin euskarria, krisola kokatzen den lekua, lagin eramailearen muturrarekin parekatuta dago. Krisol bat euskarrira erortzen bada plater biltzailean atxikitua geratuko da. Temperatura sentsorea euskarriaren azpian kokatzen da, horrela temperatura zehatza neurtuko dela bermatzen da.



15. Irudiak. DTG-60 ekipoa da eta TGA/FTIR interfasea

Giltza bidez gasen irteera ahalbidetzen da, horrela sartzen diren gas guztiak eta baita laginak sortzen dituen gasak atera egiten dira neurketa zelulatik. Indio eta Aluminioa erabiltzen dira kalibratua egiteko.

Lagin baten neurketa esperimentalala egiteko 14mg baino gutxiagoko lagin kantitatea hartu zen. Lagin bakoitza 100°C-tan mantendu zen 30 minutuz hezetasun aztarnak ezabatzeko. Behin denbora igarota 50°C-ra hoztu egin ziren eta 800°C-ko temperaturara ekortu ziren 10°C/min abiadura erabiliz. Degradazio prozesua guztiak nitrogeno atmosferapean egin ziren.

2.4.3 -Infragorri bidezko espektroskopia Fourier transformatua (FTIR)

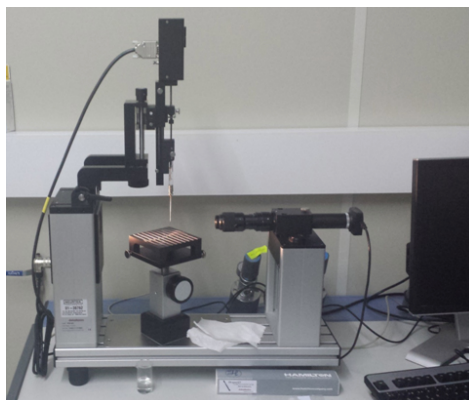
Lagin solidoak KBr-arekin nahastu eta konpaktatu ziren. Erabiltzen den espektroskopia FTIR NICOLET NEXUS etxekoa da. 32 ekortze egiten dira 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin.



16.Irudia. FTIR Nicolet Nexus espektroskopia

2.4.4- Ukipen angeluaren neurketak (CA)

Ukipen angeluaren neurketak OCA 12Ec dataphysics ekipoa erabiliz egin dira, inguruneko tenperaturan. Uraren tantak $2\ \mu\text{L}$ -tan irtetzeen dira. Kamera berezi bat erabiltzen da tantaren argazkia ateratzeko eta horrela ukipen angeluaren neurketak egiten dira.



17.Irudia. OCA 12Ec dataphysics ekipoa

2.4.5- Analisi Elementala (EA)

Konplexuen konposizioa analisi elementalaren bidez determinatzen da, horretarako EuroVector Euro EA CHN Elemental analyser erabiltzen da. Teknikak karbono, oxigeno eta nitrogeno konposizio totalak determinatzen ditu.

3.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1- PDEAm/PAA SISTEMA. KONPLEXU INTERPOLIMERIKOEN LORPENA ETA EZAUGARRITZEA

Lehenik eta behin, PDEAm-aren eta PAA-ren arteko elkarrekintzak aztertu ziren, hau da, konplexuaren eraketa aztertu zen. Ondoren, disolbatzaileak duen eragina ikertu zen, disolbatzaile desberdinak aukeratuz. Amaitzeko, aztertutako disolbatzaileen artean bat hautatu zen konposizioaren eragina aztertzeko.

3.1.1- Disolbatzailearen eragina

Disolbatzaileak konplexuen sorrera edo horien propietateak baldintzatzen ditu eta beraz, konplexuetan disolbatzaileak daukan eragina aztertzeko, disolbatzaile desberdinak erabili ziren, hala nola, metanola, etanola eta ura.

PDEAm/PAA sistemarentzako disolbatzaile desberdinak erabili ziren, 50/50 konposizioarekin. Kasu guztietan hauspeatu bat sortzen da, konplexua dena. Konplexuak disolbatzailetik banandu eta gero, garbitu eta lehortu egin ziren. Behin konplexuak prest edukita, konposizioa eta beira-trantsiziozko tenperatura neurtu ziren.

3.Taula. PDEAm/PAA sistemarako etekin eta konposizio balioak

	Etanol	Metanol	Ura
PDEAm/PAA (mol%)	50/50	50/50	50/50
Konposizioa (mol% PAA)	53,9	50,7	51,2
T_g (°C)	150	153	146
Etekina (% pisan)	90	88	140

Konplexu guztiak beira-trantsizio tenperatura (T_g) balio zehatz bat dute, sortutako bi polimeroen T_g-arekin desberdina dena. Gainera kasu guztietan konplexuen beira-trantsizio tenperatura hasierako polimeroen baino altuagoa da, PDEAm-ren T_g-a 97°C-koa da eta PAA-rena 126°C-koa. Konplexu intermolekularretan ohikoa da hau gertatzea, bi polimeroen artean hidrogeno-loturak sortzen dira eta loturak konplexuaren mugikortasuna txikitu egiten dute. Beraz, beira-trantsiziozko tenperatura handitu egiten da [17, 31-32].

Ikus daiteke konplexuen konposizioa eta T_g-a antzekoa dutela sortutako ur, etanol eta metanol konplexuetan. Baina etekinak begiratzean uraren konplexuak etekin oso altua dauka. Izan daiteke konplexua ez delako guztiz lehortu eta oraindik hezetasuna daukalako konplexuak sortutako egituraren barnean.

3.1.2- Konposizioaren eragina

PDEAm/PAA sistemarentzako nahaste desberdinak prestatu ziren, konposizio desberdinetan konplexuaren hasierako efektua determinatzeko. 25/75, 50/50 eta 75/25 etanol konposizioak (mol %kotan) erabili ziren.

4.Taula. PDEAm/PAA sistemarako etanol disolbatzailearen etekin eta konposizio balioak

	Etanol		
PDEAm/PAA (mol%)	25/75	50/50	75/25
Konposizioa (mol% PAA)	53,0	53,9	54,3
T _g (°C)	146	150	152
Etekina (% pisuan)	67	90	33

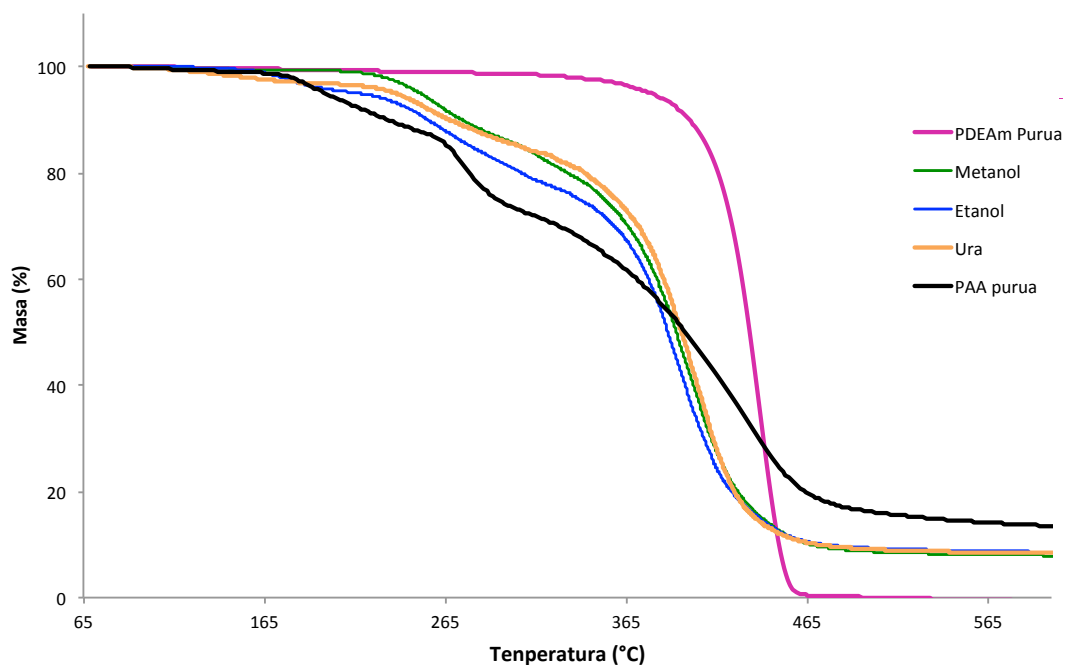
Ikus daiteke konplexuaren etekina aldatu egiten dela hasierako konposizioaren eraginez. 75/25 konposizioa daukan konplexuak etekin txikiagoa dauka, bi polimeroaren arteko elkarrekintzak, hidrogeno-zubi elkarrekintzak, ahulagoak baitira. Bi polimero kate horien artean ez dira hainbat hidrogeno-lotura eratzen, beraz, ez dira beraien artean egoki elkartzen. Dena den, aldaketak oso txikiak dira konplexuen artean.

Tg balioak oso antzekoak dira hiru konplexuetan artean, beraz, esan daiteke konplexu hauek estekiometria finkoa daukatela.

Disolbatzailearen eta konposizioan eragina aztertuz, analisi elementalaren bidez lortutako emaitzen arabera esan daiteke lortutako prezipitatuak definitutako proportzio bereko bi konposatu direla, konplexu interpolimerikoak deitzen diogunak.

3.1.3 Konplexuen estabilitate termikoa: Analisi termograbitrikoak eta FTIR

Konplexu hauen egonkortasun termikoa analisi termograbitrikoaren bidez determinatu zen, hasierako polimeroekin konparatuz. PDEAm/PAA polimero puruen termogramak eta euren konplexuen termogramak 18. irudian ikus daitezke.



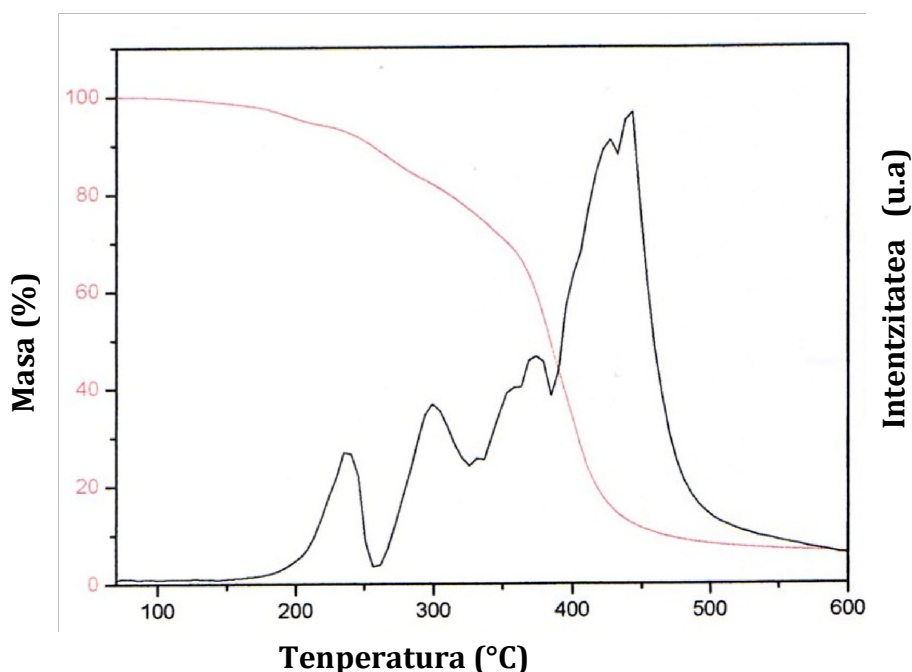
18.Irudia. PDEAm, PAA eta bere konplexuen termogramak

PDEAm-aren termograman ikus daiteke hasieran %2-ko masa kantitate bat galdu egiten dela disolbatzailea galdu egiten delako, baina polimeroaren masa

egonkor mantentzen da 330°C-ra arte. Temperatura horretan masa kantitate guztia galdu egiten da, etapa batean, 330°C-455°C tartean.

Bestalde, PAA-ren termograma hiru etapa desberdinetan banatzen da. Lehenengo etapa 173°C-250°C tartekoa, anhidrido formakuntzaren ondorioz ura galdu egiten da eta honek masa kantitatearen jaitsiera eragiten du. Erdialdean beste etapa bat dago non masa kantitatea oraindik gehiago txikiagotu egiten den 260°C-290°C tartean. Anhidridoaren deskonposaketa ikus daiteke CO₂-ren jauziarekin batera. Azken etapa bat dago 320°C-tik 520°C-ra. Etapa honetan masa kantitate handia galdu egiten da, %15eko gutxi gora beherako hondakina geldituz.

Sortutako konplexuak estekiometria berdina dutenez, bakoitzaren termogramak antzekoak izatea espero da. Etanoletan sortutako konplexua TGA-FTIR bidez ikertu zen (19.Irudia).

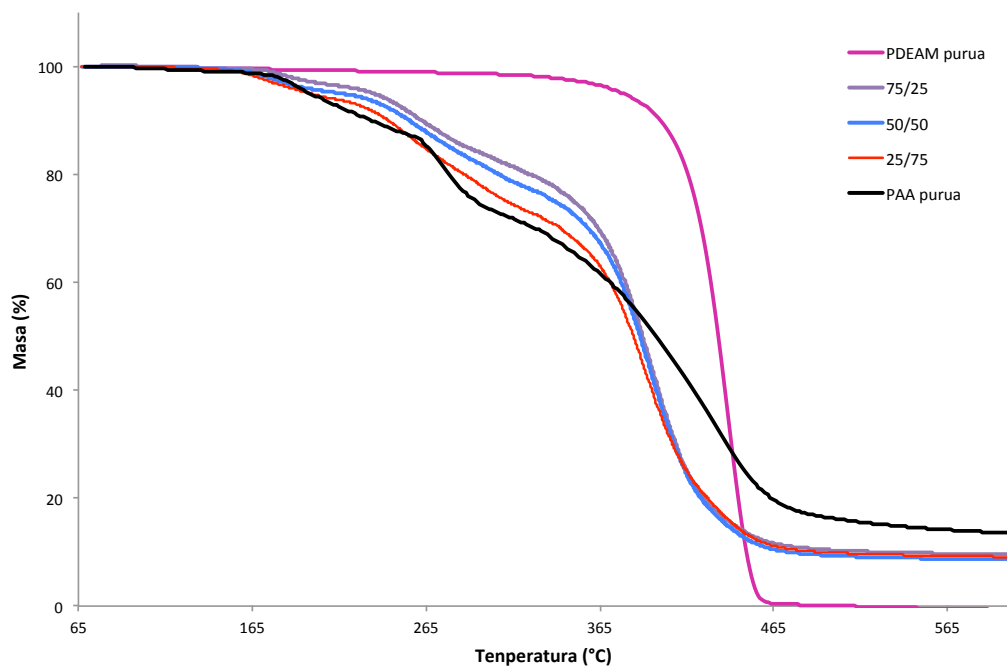


19.Irudia. PDEAm/PAA etanoletan TGA eta FTIR

190°C - 260°C tartean etanol gasaren askapena behatzen da. FTIR analisisan ikus daiteke, nagusiki, temperatura tarte horretan konplexuaren barnean heritutako disolbatzailea kanporatzen dela konplexuaren Tg-ra heltzen denean. Ondoren,

260°C-tik aurrera CO₂ eta uraren igorpena behatzen da, anhidridoaren formakuntzaren degradazioari eta ondorengo deskarboxilazioari dagokiona. Lortutako emaitzak ikusi ondoren esan daiteke konplexuek beren barnean disolbatzaileak herstu dezaketela, zenbat eta disolbatzailearen irakite temperatura altuagoa eduki.

Amaitzeko, etanol disolbatzailearen bidez konposizio desberdinak erabiliz termogramaren bidez ikertu da (20.Irudia). Behatzen denez zenbat eta PAA-aren konposizio gehiago eduki orduan eta PAA puruaren termogramaren antzekoa izango da. Eta alderantziz, PDEAm konposizio gehiago duenak, PDEAm puruaren antzekoagoa izango da.



20.Irudia. PDEAm, PAA eta etanoletan dauden konposizio desberdinen termogramak

3.1.4 pH-aren eragina konplexuen disoluzioan

PDEAm eta PAA polimero sentikorrak dira pK_a ur ingurunean 6-7 ingurukoa dutelako, beraz sortutako konplexu hauek pH-arekiko erantzuna daukate.

pH-ak konplexutan duten eragina ikusteko, Milli Q uraretan sortuko konplexua erabili zen. Konplexua uretan sartu zen (pH neutroa) eta pH basikora eramanean zen NaOH 1M disoluzioaren laguntzarekin. Ikus daiteke pH-a igotzen doan heinean polimeroaren pisua handitu egiten dela. Horrek esan nahi du polimeroa puztu egiten dela konplexuaren barrualdera ura sartzen delako. Puntu batean, pH 13 inguruan, polimeroaren apurketa gertatzen da, hidrogeno-lotura guztien apurketa gertatzen baita, azidoa desprotonatzen delako.

Behin polimeroaren apurketa gertatu zenean, kontrako prozesua egin zen. Disoluzioa azidotu behar da berriro polimeriaren eraketa gertatzeko. Azidotzen doan heinean, laino zuriak agertzen hasten dira hidrogeno-lotura berriak sortzen hasten direlako. pH 2 inguruan sortu daitezkeen solido zuri gehiena sortu da eta behealdean konpaktatzen da.

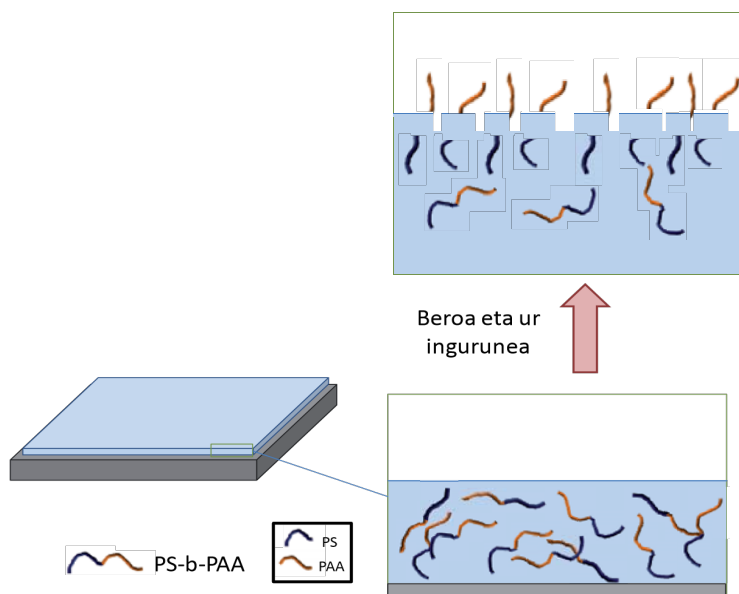
Prozesuaren eraketa/apurketa itzulgarritasuna konplexu hauetan (PDEAm/PAA) eta pusketa mailak, pH-aren eraginez, ezaugarri hau duten produktuak hainbat aplikazioetan erabil daitezke, adibidez farmakologian. Gainera itzulgarritasun honek hidrofilo/hidrofobo gainazalak prestatzea ahalbidetzen du pH desberdinen emaitzetan.

3.2 KONPLEXUAK GAINAZALEAN. AZTERKETA ETA OPTIMIZAZIOA

3.2.1- PAA-ren segregazioa gainazalera eta konplexazioa

PAA-ren segregazioa gainazalera

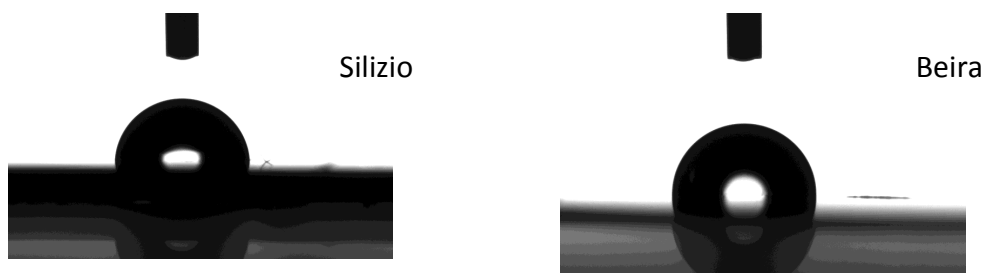
Spin coating-aren bidez silizio eta beira substratuetan gainazal mehe bat eratu zen, PS/PS-PAA nahasketa erabiliz. Ondoren, temperatura altuen eta ur ingurunean egindako tratamendu termikoaren ondorioz, PAA-ren segregazioa egin zen. Horrela, kopolimero hidrofiloa batekin (PAA) gainazalera funtzionalizatu zen (21.Irudia).



21.Irudia. Filmen tratamendua PAA kopolimero blokea azaleratzeko

Gainazalen karakterizazioa egin zen ukipen-angeluaren neurketen bidez. Ukipen-angeluak gainazalean dauden talde hidrofobo edo hidrofiloen informazioa ematen dute eta horrela ziurtatu daiteke gero PDEAm-arekin konplexatu ahal izateko behar diren talde funtzionalak gainazalean daudela.

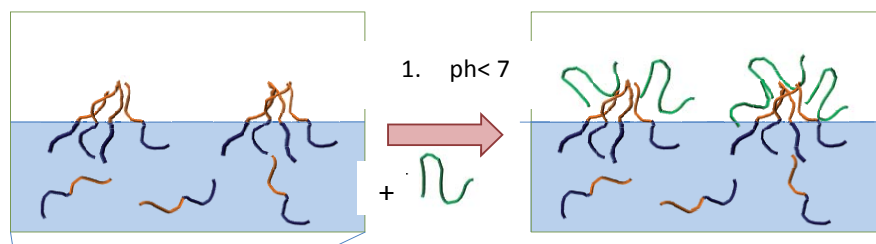
Silizio gainazaletan tratamendu termikoa egin ondorengo ukipen-angeluak, hau da, PAA segregazioa egin baino lehenagokoak 90-100°-koak dira, lehen aipatu bezala poliestireno hidrofoboa delako[30]. Blokeko kopolimeroaren PAA gainazalera segregatu ondoren, ukipen-angeluak pixka bat txikitu dira, silizioan 85°-koa eta beira gainazalean 97°-koa (22.Irudia). Baina ala ere, esan daiteke ukipen-angeluak oso handiak direla osagai nagusia poliestirenoa baita.



22.Irudia. Ukipen-angeluak. Silizio eta beira substratuak PAA segregazioaren ondoren

Konplexazioa

Aurreko prozesuan sortutako gainazalelak homopolimero batekin konplexatu egin ziren. Gainazalak 24 orduz PDEAm-eko ur-disoluzioan murgildu ziren. Disoluzioan gertatzen den bezala, PDEAm-ak PAA-rekin hidrogeno-loturen bidezko konplexuak eratzen ditu gainazalean ere (23.Irudia).



23. Irudia. Gainazal-konplexazio eratze prozesua.

Polimeroa gainazaletan konplexatu egin zela ziurtatzeko ukipen-angeluen bidez frogatu zen. Silizioaren gainazalen ukipen-angelua 42° -koa da eta beira gainazaletan dagoen ukipen-angelua 37° -koa (24.Irudia).

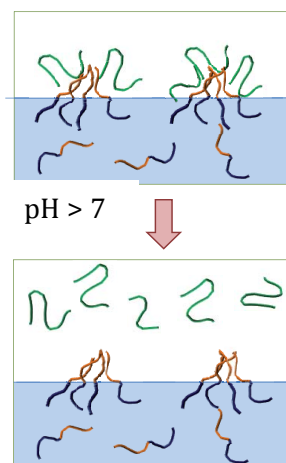


24.Irudia. Ukipen-angeluak. Silizio eta beira substratuak konplexazio ondoren

Laburbilduz, ikus daiteke konplexatu eta gero, ukipen-angeluak txikiagotu egiten direla, bai silizio bai beira substratuetan, PDEAN eta PAA-ren artean hidrogeno-loturak sortzen direlako eta libre geratzen diren talde funtzionalak hidrofiliakoak direlako. Gainera beira gainazaletan ukipen-angelua txikiagoa da silizio gainazaletan baino, polimeroa bertan hobeto itsasten delako.

3.2.2- pH-aren eragina gainazaletan

Konplexatutako gainazalen pH-sentikortasuna aztertu zen. Silizio eta beira substratuak ur disoluzio basiko batean (pH 9) sartu ziren 24 orduz. Horren eraginez aurretik konplexutako gainazalak apurtu egin dira, hau da, sortu diren hidrogeno-loturen apurketa gertatu da (25. Irudia).



25. Irudia. Gainazal-konplexazio apurketa prozesua.

Apurketa gertatu zela ziurtatzeko ukipen-angeluak neurtu ziren. Silizio gainazaleko ukipen-angelua 70° -koa da eta beira gainazaleko 62° -koa (26.Irudia)



26.Irudia. Ukipen-angeluak. Silizio eta beira substratuak pH 9an.

Gainazalaren (PAA) eta polimeroaren (PDEAm) arteko hidrogeno-zubien apurketa gertatzen da, polimeroa gainazaletik askatzen delarik. Gainazalean dauden poliazido taldeak desprotonatu egiten dira eta horren ondorioz, hidrogeno-zubien apurketa gertatzen da, ukipen-angeluak handituz. Beraz, hasierako puntura heldu gara, silizio eta beira substratuetan ez dago polimeroa konplexaturik, baizik eta PAA bakarrik.

4.- ONDORIOAK

Lan honetan deskribatu den bezala PDEAm/PAA konplexuak bai disoluzioan, bai gainazaletan pareko ezaugarri fisiko-kimikoak dituzte. Analisi elementala, termograbitria, infragorriaren bidezko espektroskopia eta kalorimetriaren bidez konplexuak ikertu dira.

Lortutako emaitza esperimentalen ondorioz, hainbat ondorio atera daitezke:

1. PDEAm/PAA sistemarako sortu diren konplexu guztiak beira-trantsiziozko temperatura bakarra daukate, hasierako polimeroen Tg-a baino altuagoa. Beraz, sistemaren bi konposatuak gai dira hidrogeno-zubiak sortzeko.

Gainera, nahasketaren konposizioak ez dauka inolako dependentziarik Tg-arekiko, ondorioz, konplexuek hasierako konposizioarekin lotura ez daukan estekiometria bat daukate.
2. PDEAm/poliazido sistemaren termograbitria neurketen bidez ikusten da sistema hauek disolbatzaile kantitate handia euren barnean hersten dutela. Disolbatzailea kendu ondoren, konplexutasunak ez du poliazidoen egonkortasun termikoa hobetzen.
3. Konplexuak disoluzioan daudenean pH-aren arabera emaitzak aldatzen dira. Ikus daiteke disoluzioa basikotzen denean, polimeroa puztu egiten dela eta amaieran konplexuaren apurketa gertatzen dela. Bestalde kontrako prozesua gertatzean, disoluzioa azidotzen denean, berriro polimeroaren sorketa gertatzen da. Prozesu itzulgarria da eta aplikazio askotan erabiltzen da, adibidez biomedikuntzan.
4. Gainazalak segregazio prozesuaren bidez funtzionalizatuak izan dira. Gainazaletan konplexuen eraketak eta apurketak pH aldaketan eraginez gertatzen dira. Amaitzeko, sistema hauek hainbat aplikazioetan parte hartu

dezakete, hala nola adsortzio-selektibitatean, biomedikuntzako aplikazioetan edota polimeroen gainazaleko farmakoen askapenean.

5.- BIBLIOGRAFIA

1. Gil E.S eta Hudson S.M., "Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates", *Progress in Polymer Science*, **29**, 1173 (2004)
2. Jeong B. eta Gutowska A., "Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications", *Trends Biotechnology*, **20**, 305-311 (2002)
3. Hoffman A.S., "Bioconjugates of Intelligent Polymers and Recognition Proteins for Use in Diagnostics and Affinity Separations", *Clinical Chemistry*, **46(9)**, 1478 (2004)
4. Roy I. eta Gupta M.N., "Smart Polymeric Materials: Emerging Biochemical Applications", *Chemistry & Biology*, **10**, 1161 (2003)
5. [Anon], *Advanced Materials & Processes*, **134**, 22 (1988)
6. <http://zientzia.eus/artikuluak/materialak-adimendunak-ote/>
7. Schmaljohann D., "Thermo-and pH-responsive polymers in drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1655-1670 (2006)
8. Hoffman A.S., Stayton P.S., Press O., Murthy N., Lackey C.A., Cheung C., Black F., Campbell J., Fausto N., Kyriakides T.R. eta Bornstein P., "Design of smart polymers that can direct intracellular drug delivery", *Polymers for Advanced Technologies*, **13**, 992-999 (2002)
9. Chen T., Chang D.P., Liu T., desikan R., Datar R., Thundat T., Berger R. eta Zauscher S., "Glucose-responsive polymer brushes for microcantilever sensing", *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3391-3395 (2010)
10. Tsuchida E. eta Abe K. (EDS.), *Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes*, Springer. Berlin/Heidelberg(1982)

11. Bekturov E. eta Bimendina L., *Speciality Polymers*, Springer. Berlin/Heidelberg (1981)
12. Vasile C. eta Kulshrestha A.K. (EDS.), *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Rapra Technology Limited, Shawbury (2003)
13. Inoue S., Jacob S., Jiang M., Kennedy J., Li M., Sugimoto H., Xiang M. eta Zhou H. (EDS.), *Polymer Synthesis/Polymer-Polymer Complexation*, Springer. Berlin/Heidelberg (1999)
14. Khutoryanskiy V.V. eta Staikos G., *Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications*, World Scientific, London (2009)
15. Gazizov A.D., Zhumadilova G.T., Bimendina L.A. eta Kudaibergenov S.E., *Polymer*, **41**, 5793 (2000)
16. Garay M.T, Ruiz L, Marin J.R., Laza J.M., Rodriguez M. eta León L.M., "Associative and segregative phase separations of poly(N tert-butylacrylamide)/poly(acrylic acid) mixtures. Effect of solvent", *Colloid and Polymer Science*, **288**, 1593-1599 (2010)
17. Garay M.T., Llamas M.C. eta Iglesias E., "study of polymer-polymer complexes and blends of poly(N isopropylacrylamide) with poly(carboxylic acid), 1. Poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid)", *Polymer*, **38**, 5091-5096 (1997)
18. Ratner B.D., "Surface modification of polymers: chemical, biological and surface analytical challenges", *Biosensors and Bioelectronics*, **10**, 797-804 (1995)
19. Farris S., Pozzoli S., Biagioni P., Duó L., Mancinelli S. eta Piergiovanni L., "The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review", *Polymer*, **51**, 3591-3605 (2010)
20. Chang J.S., Lawless P.A. eta Yamamoto T., "Corona discharge processes", *Plasma Science*, IEEE Transactions on, **19**, 1152-1166 (1991)
21. Ozdemir M., Yurteri C.U. eta Sadikoglu H., "Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **39**, 457-477 (1999)

22. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P. eta Huang N., " Plasma-surface modification of biomaterials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **36**, 143-206 (2002)
23. Han S., Lee Y., Kim H., Kim G.H., Lee J., Yoon J.H. eta Kim G., " Polymer surface modification by plasma source ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, **93**, 261-264 (1997)
24. Biederman H., Hlídek P., Zemek J., Slavínská D., Jezek J., Zakouril P. eta Glosík J., "Deposition and properties of hydrophilic films prepared by plasma polymerization of Ar/n-hexane/H₂O" , *Vacuum*, **46**, 1413-1418 (1995)
25. Safinia L., Wilson K., Mantalaris A. eta Bismarck A., " Atmospheric plasma treatment of porous polymer constructs for tissue engineering applications", *Macromolecular Bioscience*, **7**, 315-327 (2007)
26. Uyama Y., Kato K. eta Ikada Y., "Surface modification of polymers by grafting, in: Galina H., Ikada Y., Kato K., Kitamaru R., Lechowicz J., Uyama Y. eta Wu C. " (Eds.) *Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling*, Springer Berlin/ Heidelberg, 1-39 (1998)
27. Koberstein J.T., "Molecular design of functional polymer surfaces", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**, 2942-2956 (2004)
28. Wu D.T. eta Fredrickson G.H., "Effect of architecture in the surface segregation of polymer blends", *Macromolecules*, **29**, 7919-7930 (1996)
29. Thompson R.L., Hardman S.J., Hutchings L.R., Pillay Narrainen A. eta Dalglish R.M., "pH-Controlled polymer surface segregation", *Langmuir*, **25**, 3184-3188 (2009)
30. Bousquet A., Pannier G., Ibarboure E., Papon E. Eta Rodríguez-Hernández J., " Control of the Surface in Polymer Blends", *J.Adhes.*, vol 83, 4, 335-349(2007)
31. Wendlandt W.W, *Thermal Analysis*, Wiley, New York (1985)
32. Garay M.T, Rodriguez M., Vilas J.M, eta León L.M., *Journal of Macromolecular Science*, **B34**, 437 (2004)