



GIPUZKOAKO
INGENIARITZA
ESKOLA
ESCUELA
DE INGENIERÍA
DE GIPUZKOA

Jatorri berriztagarridun polioletan oinarritutako poliuretanoak:

Poliuretano termoplastikoak, espuma malgu eta
zurrinak eta espuma nanokonpositeak

LORENA UGARTE SORALUCE

Doktore gradua lortzeko aurkeztutako txostena

Donostia, 2016ko urria

ESKERTZAK

Ezer baino lehen, lan honen zuzendari izan diren Arantxa Eceiza eta Marian Corcuera eskertu nahiko nituzke. Eskerrik asko zuen konfiantzagatik eta lan hau burutzeko aukera eman izanagatik.

Bestalde, Euskal Herriko Unibertsitateko doktorego programa eskertu nahi nuke (Doktoratu Aurreko ikertzaileak Prestatzeko laguntza, PIFUPV047/2011), lan hau aurrera eramanez ahal izateko emandako diru laguntzarengatik.

Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak (SGiker) emandako laguntza teknikoa eta gizatiarra eskertu nahi dut. Urte hauetan zehar lan honen garapena errazagoa egin izanagatik, instalazioen erabilgarritasunaren eta aholku teknikoen bidez. Bereziki Berme Teknologia unitateko multiespektroskopia akoplatuen laborategi berezia (Raman-MAKLAB), Materialak eta Azalera unitateko mikroskopia: polimeroen karakterizazioa, mikroskopia elektronikoa eta materialen mikroanalisisa, erresonantzia magnetiko nuklearra, eta nola ez, makroportaera-mesoegitura-nanoteknologia zerbitzua eskertu nahi nituzke. Eskerrik asko Loli, zure laguntza eta pazientziagatik.

Nanogune ikerketa zentruko Rainer Hillenbrand eta bere taldea ere eskertu nahiko nituzke, eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optikoa eta nanoeskalako Fourier transformatudun infragorri espektroskopia tekniken bidez espuma nanokonpositeen karakterizaziorako emandako laguntzagatik.

‘Materialak + Teknologia’ taldeko kideei nire eskerrik beroenak adierazi nahi dizkiet beraien laguntza eta babesagatik. Arantzazu, Sandra, Tamara eta Kizkitza, zuek zarete tesi honen zatirik garrantzitsuenak. Hainbat momentu on igaro ditugu elkarrekin... Bihotzez, eskerrik asko zuen baldintzarik gabeko laguntzagatik eta egun on nahiz ez hain onetan ondoan egoteagatik. Era berean

Asier, Xabi eta Iñigo eskertu nahiko nituzke beraien laguntzagatik eta kafe garaiko hizketaldietan egindako barre guztiengatik. Lídia, gràcies també a tu per la teva amistat i ser part d'aquesta etapa.

Urte guzti hauetan eta batez ere azken hilabeteetan nire guraso eta anaiarengandik jasotako pazientzia eta laguntza eskertu nahiko nituzke. Iñigo eta Xuhare, eskerrak bereziki zuei; zuen ulermena eta maitasuna bihotzez eskertu nahiko nituzke.

Xuhareri

LABURPENA

Lan honetan garatutako ikerketak poliuretano termoplastiko, espuma malgu nahiz zurrun eta poliuretanozko espuma nanokonpositeen sintesi eta karakterizazioa ditu ardatz, sintesirako jatorri berriztagarriak produktua erabiliz. Konkreteki, biomasan oinarrituriko poliolak nahiz kate luzatzailea eta zelulosa nanokristalak erabili dira. Era honetan materialaren karbono berriztagarri kantitatea igoaz, sintetizaturiko poliuretano termoplastiko, espuma malgu nahiz zurrun eta poliuretanozko espuma nanokonpositeen jasagarritasuna hobetzen da. Poliuretano termoplastikoak % 100 karbono berriztagarriak poliola erabiliz sintetizatu dira, fase zurrun eta malguen proportzio ezberdinak eta izaera ezberdineko diisozianatoak erabiliz. Fase zurrun kantitatea eta diisozianatoaren linealtasuna igoaz fase banaketa handiagoko material zurrunagoak lortu dira. Espumen kasuan, funtzionalitate ezberdineko poliola nahiz poliola nahasteak erabiliz zurruntasun ezberdineko materialak prestatu dira, beti ere poliola nahastearen karbono berriztagarri kantitatea igotzea bilatu delarik. Poliuretanozko espuma nanokonpositeak ere prestatu dira zelulosa nanokristalak eta grafenoa erabiliz. Zelulosa nanokristalek espumaren nano/mikroegitura nahiz gelaxka egitura eragiten dutela ikusi da eta propietate mekaniko nahiz biskoelastiko hobetudun materialak prestatzea ahalbidetu dute. Sonikazio bidezko inpregnazio teknika erabiliz grafenodun espuma eroankorrak prestatu dira. Materialaren erresistentzia elektrikoa grafeno kantitatearen eta espumari aplikatutako deformazio mailaren arabera dela ikusi da, espuman atxikitutako grafeno kantitatea, aldiz, sonikazio denbora nahiz grafeno dispersioaren kontzentrazioaren arabera.

AURKIBIDEA

1. SARRERA	3
1.1. Motibazioa	3
1.2. Poliuretanoak	4
1.2.1. Isozianatoen kimika	4
1.2.2. Erreaktiboak	7
1.2.3. Poliuretano termoplastikoak	12
1.2.4. Poliuretanozko espumak	15
1.2.5. Nanokonpositeak	18
1.3. Helburu orokorrak	21
1.4. Erreferentziak	23
2. MATERIALAK ETA TEKNIKA ESPERIMENTALAK	37
2.1. Materialak	37
2.2. Karakterizazio fisiko-kimikoa	40
2.2.1. Protoiaren eta karbonoaren erresonantzia magnetiko nuklearra	40

2.2.2. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	40
2.2.3. Esklusio molekularrezko kromatografia	41
2.2.4. Uraren kontaktu angelua	41
2.2.5. Dentsitate neurketak	42
2.2.6. Oinarrizko analisia	42
2.2.7. Balorazio konduktimetrikoa	42
2.2.8. Eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optikoa eta nanoeskalako Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	42
2.2.9. Raman espektroskopia	43
2.3. Karakterizazio termikoa	43
2.3.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	43
2.3.2. Analisi termograbitrikoa	44
2.3.3. Analisi mekaniko-dinamikoa	44
2.3.4. Eroankortasun termikoa	45
2.4. Karakterizazio morfologikoa	46
2.4.1. Indar atomikozko mikroskopia	46
2.4.2. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa	47

2.4.3. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa	47
2.5. Karakterizazio mekanikoa	48
2.5.1. Trakzio eta konpresio saiakuntzak	48
2.5.2. Gogortasuna	49
2.5.3. Peak force quantitative nanomechanics teknika	50
2.6. Karakterizazio elektrikoa	50
2.6.1. Indar elektrostatikozko mikroskopia	50
2.6.2. Eroankortasun elektrikoa	50
2.7. Erreferentziak	52
3. POLIURETANO TERMOPLASTIKOAK	55
3.1. Helburua	55
3.2. Erreaktiboak eta sintesia	55
3.3. Emaitzak eta eztabaida	57
3.3.1. Esklusio molekularrezko kromatografia	57
3.3.2. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	57
3.3.3. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	60

3.3.4. Analisi mekaniko-dinamikoa	64
3.3.5. Indar atomikozko mikroskopia	67
3.3.6. Propietate mekanikoak	69
3.3.7. Gainazal portaera	75
3.4. Ondorioak	77
3.5. Erreferentziak	79
4. POLIURETANOZKO ESPUMA MALGUAK	85
4.1. Helburua	85
4.2. Erreaktiboak eta sintesia	85
4.3. Emaitzak eta eztabaida	86
4.3.1. Dentsitatea eta gelaxka tamaina	86
4.3.2. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	88
4.3.3. Propietate termikoak	91
4.3.4. Espumaren gelaxka euskarrien morfologia eta modulu elastikoa	92
4.3.5. Propietate mekanikoak	97
4.3.6. Analisi mekaniko-dinamikoa	98

4.4. Ondorioak	100
4.5. Erreferentziak	101
5. POLIURETANOZKO ESPUMA ZURRUNAK	107
5.1. Helburua	107
5.2. Erreaktiboak eta sintesia	107
5.3. Emaitzak eta eztabaida	108
5.3.1. Dentsitatea eta gelaxka tamaina	108
5.3.2. Espumen formazio denbora karakteristikoak	109
5.3.3. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	110
5.3.4. Propietate termikoak	112
5.3.5. Propietate mekanikoak	115
5.3.6. Analisi mekaniko-dinamikoa	117
5.4. Ondorioak	118
5.5. Erreferentziak	120

6. POLIURETANOZKO ESPUMA MALGU/ZELULOSA NANOKRISTAL NANOKONPOSITEAK	127
6.1. Helburua	127
6.2. Erreaktiboak eta sintesia	128
6.2.1. Zelulosa nanokristalen isolamendua	128
6.2.2. Poliuretanozko espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeen sintesia	128
6.3. Emaitzak eta eztabaida	129
6.3.1. Zelulosa nanokristalen morfologia	129
6.3.2. Zelulosa nanokristalen sufre edukia	130
6.3.3. Poliol/zelulosa nanokristal nahasteen lehortzea	130
6.3.4. Espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeen dentsitatea eta gelaxka tamaina	131
6.3.5. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	134
6.3.6. Propietate mekanikoak	136
6.3.7. Histeresi galera eta erresilientzia	138
6.3.8. Analisi mekaniko-dinamikoa	140
6.3.9. Indar atomikozko mikroskopia	142

6.3.10. Nano-FTIR espektroskopia eta IR s-SNOM ekorketa	143
6.4. Ondorioak	146
6.5. Erreferentziak	148
7. POLIURETANOZKO ESPUMA ERDIZURRUN/GRAFENO NANOKONPOSITEAK	153
7.1. Helburua	153
7.2. Erreaktiboak eta sintesia	153
7.2.1. Matrizearen sintesia	153
7.2.2. Grafenoaren exfoliazioa eta tamainaren araberako banaketa	154
7.2.3. Nanokonpositeen prestaketa	154
7.3. Emaitzak eta eztabaida	155
7.3.1. Grafenoaren Raman espektroskopia	155
7.3.2. Grafeno xaflen indar atomikozko mikroskopia	157
7.3.3. Grafeno xaflen transmisiozko mikroskopia elektronikoa	159
7.3.4. Grafeno xaflen propietate elektrikoak	162
7.3.5. Matrizearen analisi mekaniko-dinamikoa	163

7.3.6. Nanokonpositeen propietate termikoak	164
7.3.7. Nanokonpositeen dentsitatea eta gelaxka tamaina	165
7.3.8. Nanokonpositeen Fourier transformatudun infragorri espektroskopia	168
7.3.9. Nanokonpositeen propietate elektrikoak	169
7.4. Ondorioak	172
7.5. Erreferentziak	174
8. ONDORIO OROKORRAK, ETORKIZUNERAKO LAN ILDOAK ETA ARGITALPENAK	181
8.1. Ondorio orokorrak	181
8.2. Etorkizunerako lan ildoak	182
8.3. Argitalpen eta kongresuen zerrenda	183
8.3.1. Argitalpenen zerrenda	183
8.3.1. Kongresuen zerrenda	185
ERANSKINAK	191
Poliolen karakterizazioa	191
Taulen zerrenda	205

Irudien zerrenda	209
Laburduren zerrenda	217
Ikurren zerrenda	219

1. KAPITULUA

SARRERA

1. SARRERA

1.1. Motibazioa

Gaur egun erabiltzen diren polimero gehienek jatorri petrokimikoa dute, Bigarren Mundu Gerra osteko boom petrokimikoa eta ordutik material sintetikoen inguruan eman den garapena direla eta. Material polimerikoak metala edo beira bezalako materialak ordezkatzeko jarraitzen dute, arintasuna, prezioa edo diseinurako eskaintzen duten malgutasuna bezalako faktoreak direla eta. Izan ere, 2015-2020 bitartean polimeroen industriak % 3,9ko urteko hazkuntza tasa konposatua jasango duela aurreikusten da¹.

Hala ere, gaur egun bizi dugun baliabide ez-berriztagarrien eskasia, hauei atxikitutako arazo geopolitiko nahiz ekonomikoak eta ingurumen arazoengatik inguruko kontzientziazioa direla medio, jatorri ez-berriztagarri baliabideekiko dependentzia gutxitu nahia sortu da. Hau dela eta, jatorri berriztagarri lehengaien inguruan interes handia piztu da. Nahiz eta jatorri berriztagarri lehengaiak betidanik erabili izan diren produktu kimikoen sintesian, gaur egun erakunde publikoek, industriak nahiz komunitate zientifikoak bultzakada handia eman dio material hauen erabilerari^{2,3}.

Poliuretanoek polimero merkatuaren zati handi bat osatzen dutenez, material berriztagarri erabilera poliuretanoen sintesira ere zabaldu da. Poliola poliuretanozko espumen sintesian osagai nagusietako bat izanik, formulazioan jatorri berriztagarria duen polioli bat sartzeak amaierako materialaren karbono berriztagarri kantitatea igotzen du. Hau horrela izanik, landare-oliotatik edo azukreetatik eratorritako poliolen erabilera alternatiba interesgarria da jatorri petrokimikodun errektiboaren dependentzia txikitzeko asmotan⁴⁻¹¹. Era berean, zelulosa nanokristalak bezalako errefortzu berriztagarri erabilerak propietate mekaniko hobetuak dituzten nanokonpositeak sintetizatzeaz gain¹², materialaren karbono berriztagarri kantitatea igotzea ahalbidetzen dute.

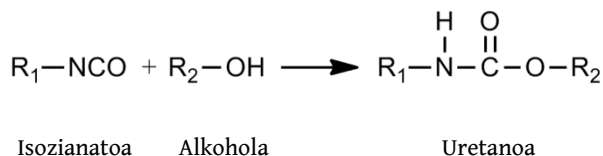
Gainera, propietate mekaniko jakinak lortzeko isoiziano gutxiagoko formulazioa erabiltzea ere ahalbidetzen dute.

Grafenoaren inguruan ere interes handia piztu da. Besteak beste, eskaintzen dituen propietate mekaniko, termiko eta eroankorrak direla eta, propietate funtzionalak dituzten nanokonpositeen prestaketarako hautagai bilakatu da.

Era honetan, jatorri berriztagarriko polioletan oinarritutako poliuretanoak, bai konpaktoak eta bai espumak, sintetizatu eta karakterizatuko dira baita zelulosa nanokristal eta grafenodun espumak ere.

1.2. Poliuretanoak

Poliuretanoak beraien moldakortasunagatik bereizten diren polimeroak dira. Sintesisirako egokiak diren errektibo talde zabala dela eta, propietate ezberdinetako materialak lortzen dira eta hauek aplikazio eremu handi bat betetzen dute sektore ezberdinetan hala nola eraikuntzan, ehungintzan, isolamendu termiko nahiz akustikoan, kirolgintzan, automobilgintzan edo biomedikuntzan¹³⁻²⁰. Poliuretanoek uretano funtzio-taldea dute ezaugarri. Hau, isoiziano eta hidroxilo taldeen arteko adizio errektioaren bitartez osatzen da, 1.1. Irudian agertzen den bezala.

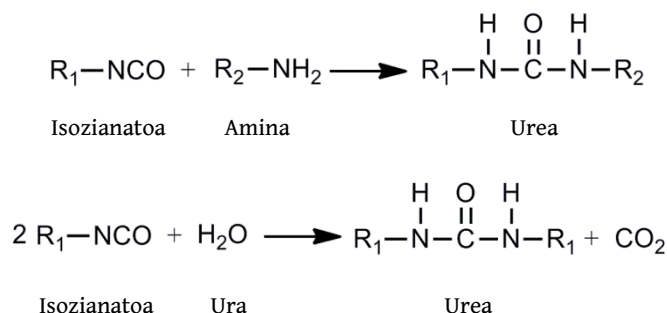


1.1. Irudia. Isoiziano eta hidroxilo taldeen arteko adizio errektioa.

Errektio hau poliuretanoen kimikan ematen den errektio garrantzitsuena da, uretano taldearen eraketa ahalbidetzen baitu. Normalean poliolak erabiltzen dira hidroxilo funtzio-taldeen hornitzaile bezala.

1.2.1. Isozianatoen kimika

Poliuretanoen sintesian erabiltzen diren errektiboen artean isozianatoak bereizgarriak dira. Aurrez aipatutako erreakzioaz aparte, isozianatoek hidrogeno aktibodun beste konposatu batzuekin ere erreakzionatzen dute funtzio-talde ezberdinak sortuz. 1.2. Irudian, urea funtzio-taldea eratzen deneko erreakzio ezberdinak agertzen dira.



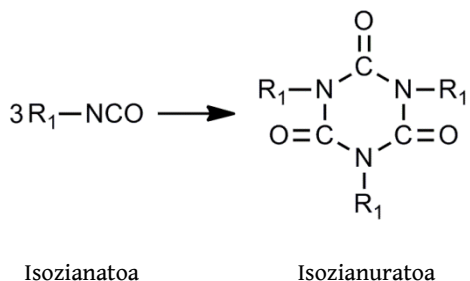
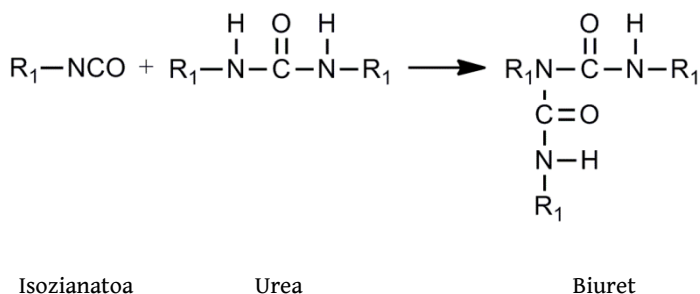
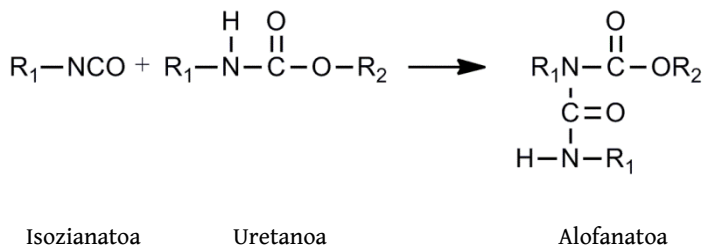
1.2. Irudia. Urea funtzio-taldearen eraketa erreakzio nagusiak.

Isozianato eta uraren arteko erreakzioa garrantzitsua da poliuretanozko espumen kasuan. Erreakzioaren ondorioz sortzen den karbono dioxidoak espuma puztu eta material porotsuaren eraketa ahalbidetzen du.

Isozianatoen kimikan gurutzaketako albo erreakzioak gerta daitezke. Lortu nahi den poliuretanoaren ezaugarrien arabera, erreakzio hauek ahalbidetzea (poliuretano gurutzatuak) edo ekiditea (poliuretano linealak) bilatuko da.

Isozianato taldeak, soberan egonik, tenperatura altu nahiz katalizatzaile organometalikoaren presentzian uretano edo urea taldeekin erreakzionatu dezake, alofanato eta biuret taldeak eratuz, hurrenez hurren. Era berean, isozianato taldeen trimerizazio erreakzioa tenperatura altu nahiz amina erako katalizatzaile edo katalizatzaile organometaliko basikoen presentzian gerta daiteke, beti ere isozianato aromatikoetan²¹.

Alofanato, biuret eta isoizianurato taldeen eraketa erreakzioak 1.3. Irudian agertzen dira.



1.3. Irudia. Isozianatoen gurutzaketa erreakzio nagusiak.

Aurrez aipatu bezala, poliuretanozko materialen ezaugarri garrantzitsuenetako bat beraien moldakortasuna da. Sintesian erabiltzen diren erreaktiboaren arabera egitura kimiko ezberdinak osatuko dira. Era honetan, ezaugarri desberdinetako poliuretanoak lor daitezke, zurruntasun baxuko material malguetatik hasi eta zurruntasun altuko materialak arte, bai espumak bai konpaktoak. Poliolen izaerarekin jokatu, polioli bifuntzionalen kasuan linealtasun altuko poliuretano

termoplastikoak lortuko dira. Funtzionalitatea handituz, 3 arte, gurutzaketa gutxiko sare bat eratuko da. Poliuretano malguak edo elastomeroak emanaz. Bestalde, funtzionalitate altu eta masa molekular baxuko poliolak erabiliz gurutzaketa altuko sare bat eratuko da, poliuretanoak zurrinak lortuz. Poliolaren izaeraz gain, isozianatoaren funtzionalitateak ere eragina izango du poliuretanoen gurutzaketan. Hau dela eta, poliuretano termoplastikoak lortzeko nahitaezkoa izango da diisozianato bat erabiltzea. Kontuan hartzekoa da isozianatoaren aromatikotasunak ere materialaren zurruntasunean eragiten duela, non aromatikotasun altuko isozianatoen erabilerak polimero kateen mugikortasuna txikitu eta materialaren zurruntasuna handituko duen.

Poliuretanoen egitura kimikoa isozianato taldeari atxikitutako polaritate altuko segmentu zurrun (HS) eta poliolari atxikitutako polaritate baxuko segmentu malgu (SS) blokeen lotura kobalentez osatzen da. Poliuretano termoplastiko eta gurutzaketa baxuko materialetan, polimero kateek osatzen duen egitura primarioaz gain, segmentu zurrun eta malguen arteko bateraezintasun termodinamikoa dela eta, domeinu zurrun eta malguen arteko fase banaketa eman daiteke. Orokorrean, gurutzaketa altuko egiturak poliuretano zurrunetan aurkitzen dira, aldiz, fasetan banatutako egiturak poliuretano malguetan. Hala ere, erabilitako errektiboen arabera, bi egiturak ez dira baztertzailak eta batera ager daitezke poliuretano zurrunetan²².

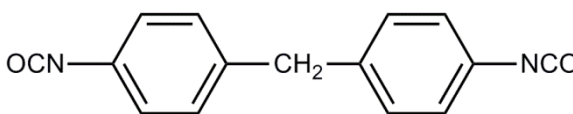
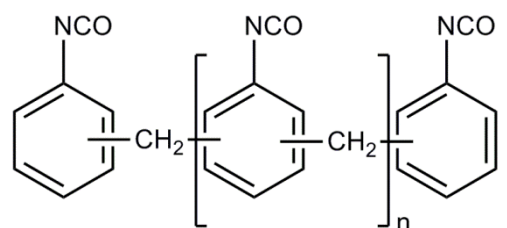
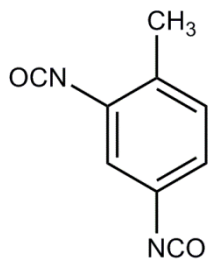
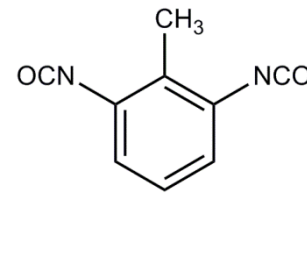
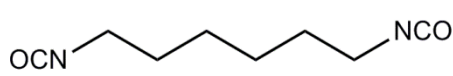
1.2.2. Erreaktiboak

Poliuretanoen sintesian erabiltzen diren errektibo nagusiak isozianatoak eta poliolak dira. Polioli bifuntzionalak makrodiol bezala izendatuko dira aurrerantzean. Hauetaz gain, kate luzatzaileak, katalizatzaileak eta surfaktanteak ere aipatzekoak dira.

- **Isozianatoak**

Isozianatoak oro har aminen fosgenazio bidez lortzen dira. Isozianato motaren aukeraketa bilatzen diren azken propietateen arabera izango da^{20,23,24}. Poliuretanoen sintesian gehien erabiltzen diren isozianatoen adibideak 1.1. Taulan agertzen dira.

1.1. Taula. Poliuretanoen sintesian gehien erabiltzen diren isozianatoen egitura kimikoa.

Isozianatoa	Egitura
4,4'-Difenilmetano diisozianatoa (MDI)	
MDI polimerikoa (pMDI)	
Tolueno diisozianatoa (TDI)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="483 1142 698 1408">  <p data-bbox="483 1447 698 1485">2,4-TDI isomeroa</p> </div> <div data-bbox="819 1142 1128 1408">  <p data-bbox="819 1447 1128 1485">2,6-TDI isomeroa</p> </div> </div>
1,6-Hexametilen diisozianatoa (HDI)	

Poliuretanoen merkatuan gehien erabiltzen diren isozianatoak MDI eta TDI dira²⁵. Poliuretano termoplastiko nahiz gurutzaketa baxuko elastomeroen sintesian erabilienak MDI eta TDI isozianatoak dira. MDI polimerikoa poliuretanozko espuma zurrunen sintesian erabiltzen da. Funtzionalitate handiagoa duenez, polimero sarearen gurutzaketa handitzen laguntzen du. Espuma malguen sintesian aldiz TDI diisozianatoa erabiltzen da, orokorrean 2,4-TDI eta 2,6-TDI isomeroen nahaste bezala. Isozianato aromatikoez gain, isozianato alifatikoen erabilera ere zabaltzen ari da. Hauekin sintetizatutako poliuretanoek hainbat abantaila erakusten dituzte, hala nola degradazio hidrolitiko baxuagoa, horitzearen kontrako erresistentzia handiagoa edota biobateragarritasun altuagoa^{26,27}.

Poliuretanozko espumen kasuan, isozianato indizea parametro esanguratsua da. Formulazioan erabilitako isozianato baliokide kantitatea eta baliokide kantitate estekiometrikoaren arteko erlazio bezala definitzen da, ehunekotan adierazia. Isozianato indizea igotzean 1.3. Irudian erakutsitako albo erreakzioak laguntzen dira, espumatan eratzen diren gelaxken elastikotasuna igoz eta koaleszentzia eragotziz. Era berean, gurutzaketa albo erreakzioek polimero sarearen gurutzaketa dentsitatea igoko lukete, nahiz eta erabilitako poliolen funtzionalitatea izango den faktore nagusia. Isozianato indizeak ez du eraginik gelaxka morfologian²⁸.

- **Poliolak**

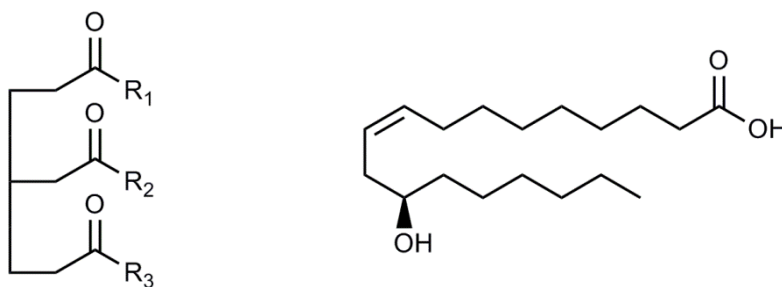
Poliolak hidroxilo funtzio taldeak dituzten makromolekulak dira. Poliuretanoen sintesian gehien erabiltzen diren poliolak poliester eta polieter erakoak dira eta 10000-250 g mol⁻¹ bitarteko masa molekularra eta 2-8 arteko funtzionalitatea dute. Poliolen aukera anitzak ezaugarri ezberdinetako poliuretanoak sintetizatzea ahalbidetzen du. Horrela, 2-3 funtzionalitateko eta 2000-10000 g mol⁻¹-eko poliolak erabiliz poliuretano malguak lortuko dira. Bestalde, 3-8 funtzionalitateko eta 1000-250 g mol⁻¹-eko poliolak erabiliz

gurutzaketa altuko poliuretano zurrinak lortuko dira. Poliolen karakterizaziorako beste parametro garrantzitsu bat hidroxilo zenbakia da, zeinak erreakziorako eskuragai dauden hidroxilo taldeen balioa ematen duen.

Gaur egun, materialen sintesiak sortutako ingurumen-arazoak eta petrolioaren prezioaren fluktuazioak direla eta, interes handia piztu da jatorri berriztagarriko poliolen erabileran. Poliuretanoen sintesian landare-oliotatik eratorritako poliolen erabilera zabaldu da⁴⁻⁸. Hauen artean soia-olioa, palma-olioa eta kastore-olioa aurki ditzakegu⁴. Bizi-zikloaren azterketa eginez, soia edo kastore-oliotik eratorritako poliolak erabiliz baliabide fosilen kontsumoa % 33-64 artean murriztu eta berotegi-efektuko gasen emisioak gutxitu daitezkeela ikusi da²⁹.

Landare olioien osagai nagusia triglizeridoak dira. Hauek, glizerol eta hiru gantz-azidoren loturaz osatuak daude. Triglizeridoen egitura orokorra 1.4. Irudian agertzen da. Olio motaren arabera, R_1 , R_2 eta R_3 gantz-azidoen egitura kimikoa ezberdina izango da.

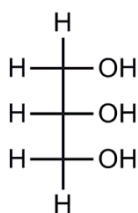
Kastore olioaren osagai nagusia azido rizinoleikoa da (% 90 inguru). Azido rizinoleikoa bere egituran berezko hidroxilo talde bat duen gantz-azido bakarra da³⁰ (1.4. Irudia).



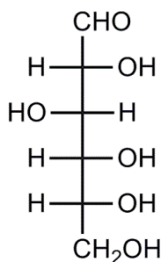
1.4. Irudia. Triglizeridoen egitura orokorra (ezkerra) eta azido rizinoleikoaren egitura (eskuina).

Hidroxilo talde honetaz baliatuz, gantz-azidoa modifikatu egin daiteke propietate eta aplikagarritasun hobeak dituen poliola lortzeko³¹.

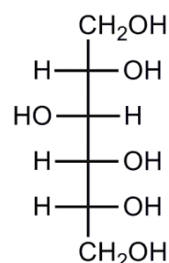
Landare-olioetatuz gain azukreetatik eratorritako poliolen inguruan ere interesa piztu da, beraien ugaritasun, eskuragarritasun eta berriztagarritasuna direla eta. Glizerol edo glukosaren fermentazioaren bitartez (1.5. Irudia) 1,3-propanodiola lortu daiteke³² eta honen polikondentsazioaren bidez politrimetileno eter glikola sintetizatzen da, zeina makrodiole bezala erabil daitekeen⁹. Bestalde, sorbitolak bere egituran dituen hidroxilo talde ugariari esker (1.5. Irudia), funtzionalitate altuko poliolak lor daitezke^{10,11}. Tradizionalki arto edo gari almidoetik lortu bada ere, gaur egun sorbitola zuzenean zelulosatik lortzeko saiakerak emaitza onak erakutsi dituzte³³⁻³⁷. Hau horrela izanik, laborantza edo baso ustiapenaren hondakinak sorbitol iturri izan daitezke.



Glizerola



Glukosa



Sorbitola

1.5. Irudia. Glizerola, glukosa eta sorbitolaren egitura kimikoa.

- **Kate luzatzaileak**

Kate luzatzaileak masa molekular baxuko diol edo diaminak dira. Hauek isozianatoarekin erreakzionatzean uretano edo urea lotura bat sortzen dute, era horretan polimero kateen artean segmentu zurrinak eratuz. Kate luzatzaileek

poliuretanoaren fase banaketan eragina dute³⁸ eta ondorioz, baita poliuretanoaren azken propietateetan ere.

- **Katalizatzaileak**

Katalizatzaileak gehienbat poliuretanozko espumen sintesian erabiltzen dira isozianato-poliol eta isozianato-ura erreakzioentzat. Isozianato-poliol erreakzioentzat erabiltzen diren katalizatzaileak, gelazio katalizatzaileak, konposatu organo-metalikoak izaten dira. Hala nola, ezta inu oktoatoa edo dibutiltin dilauratoa. Isozianato-ura erreakzioa berriz, espumazio katalizatzaile bezala ezagutzen diren amina tertziarioen bidez katalizatzen da. Katalizatzaileen funtzioa gelazio eta espumazio erreakzioen abiadura orekatzea da. Horrela, espuma puztu eta egitura porotsua eratzen denerako polimero sarea nahiko zurruna izango da materiala sostengatzeko³⁹.

- **Surfaktanteak**

Nagusiki poliuretanozko espumen sintesian erabiltzen dira. Gehien erabiltzen diren surfaktanteak organosiloxanoetan edo silikonetan oinarritutakoak dira. Surfaktante egokiaren aukeraketa lortu nahi den espuma motaren arabera izango da, izan ere surfaktanteen erabileraren bidez gelaxkak irekitzen diren momentua kontrolatuko da. Espuma malguetan gelaxka egitura irekia egonkortzeko erabiltzen da. Espuma zurrunetan aldiz, sintesian zehar sortzen diren osagai ezberdinen arteko bateragarritasuna handitu eta gelaxkak itxita mantentzea du helburu⁴⁰.

1.2.3. Poliuretano termoplastikoak

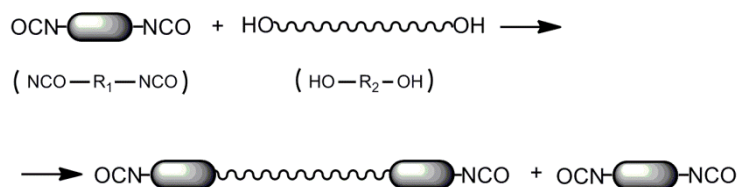
Poliuretano termoplastikoak segmentu malgu eta zurrunez osaturiko blokeko kopolimeroak dira. Segmentu malguak masa molekular altuko makrodiolez osaturik dauden bitartean, segmentu zurrunak isozianato eta kate luzatzaileen arteko loturek eratuko dituzte. Tenperatura baxuetan materialak dituen

propietateak segmentu malguk kontrolatuko dituzte eta temperatura altuko portaera segmentu zurrunez finkatuko dute.

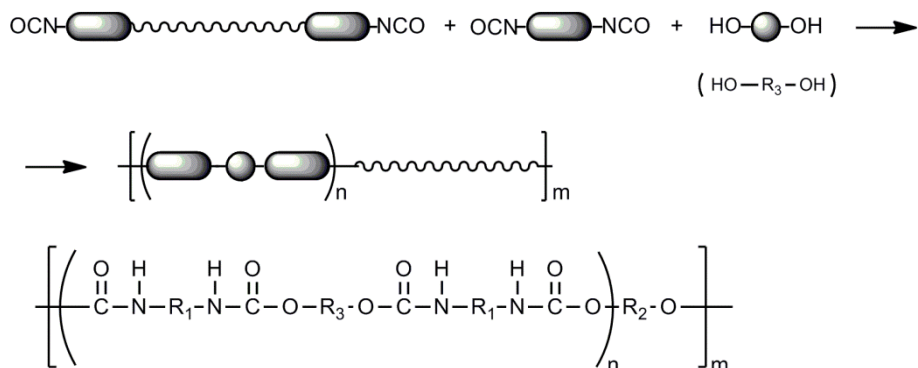
Poliuretano termoplastikoak masan edo disoluzioan sintetiza daitezke, etapa batean zein bi etapatan. Poliuretanoen amaierako propietateek, errektiboen egitura kimikoa, fase banaketa eta sintesi baldintzekin menpekotasuna dutela ikusi da⁴¹. Erreaktiboen erlazio molar ezberdinak erabiliz, segmentu zurrunen polimerizazio maila (n) ezberdineko poliuretanoak sintetiza daitezke.

Lan honetan bi etapatako edo prepolimero sintesi teknika erabili da poliuretano termoplastikoen sintesirako, segmentu zurrunen polimerizazio mailaren kontrol hobea bermatzen baitu⁴²⁻⁴⁴. Erreakzio segidaren eskema orokorra 1.6. Irudian agertzen da.

Lehen etapa



Bigarren etapa



1.6. Irudia. Prepolimero sintesi teknikan ematen den erreakzio segidaren adierazpen eskematikoa.

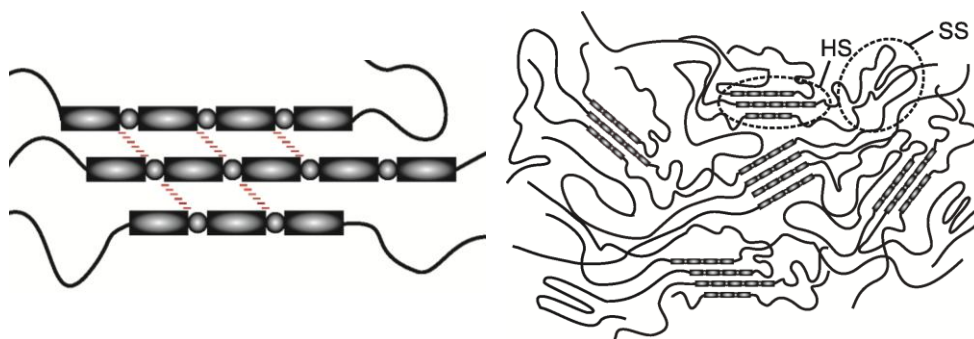
Lehenengo etapan makrodiola gehiegizko kantitatean dagoen diisozianatoarekin erreakzionarazten da, katearen amaieran isozianato taldeak dituzten prepolimero kateak eta erreakzionatu gabeko diisozianatoa lortzen direlarik. Bigarren etapan kate luzatzailea gehitzen da eduki estekiometrikoan, aurreko etapan geratu diren isozianato taldeek guztiz erreakzionatu dezaten, era honetan prepolimero kateak elkartu eta masa molekular altuko polimeroa lortuz. Horrela, segmentu malgu eta zurrunetan banatutako polimero kateak lortzen dira.

Bi segmentuen arteko proportzioa 1.1. Ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$\% HS = \frac{m_{diis} + m_{k.l.}}{m_{diis} + m_{k.l.} + m_{md}} \quad (1.1.)$$

non % HS parametroa segmentu zurrunaren masa portzentajea, m_{diis} diisozianatoaren masa (g), $m_{k.l.}$ kate luzatzailearen masa (g) eta m_{md} makrodiolaren masa (g) diren.

Aurrez esan bezala, egitura polimerikoaren linealtasuna eta segmentu malgu eta zurrunen arteko bateraezintasun termodinamikoa direla eta, poliuretano termoplastikoek orokorrean fase banaketa aurkezten dute. Fase banaketa hau hainbat faktoreren menpeko da, hala nola erreaktiboaren egitura, segmentuen luzera, segmentuen arteko afinitatea, hidrogeno zubizko loturak eta kristalinitatea⁴⁵. Domeinu zurrunek gurutzaketa fisiko bezala lan egiten dute uretano taldeen bidez, non segmentu bateko N-H taldea eta beste bateko C=O taldearen artean hidrogeno zubizko loturak eratzen diren⁴⁶. Era honetan, domeinu zurrunek fusio tenperatura altuko egitura kristalinoak osa ditzakete eta modulu elastiko altuko errefortzu bezala lan egiten dute. Segmentu malguak luzagarritasuna, duktilitatea eta errekuperazio ahalmena ematen diote materialari^{47,48}. Segmentu zurrunen arteko elkarrekintza fisikoen eta fase banaketaren adierazpen eskematikoak 1.7. Irudian ikus daitezke.

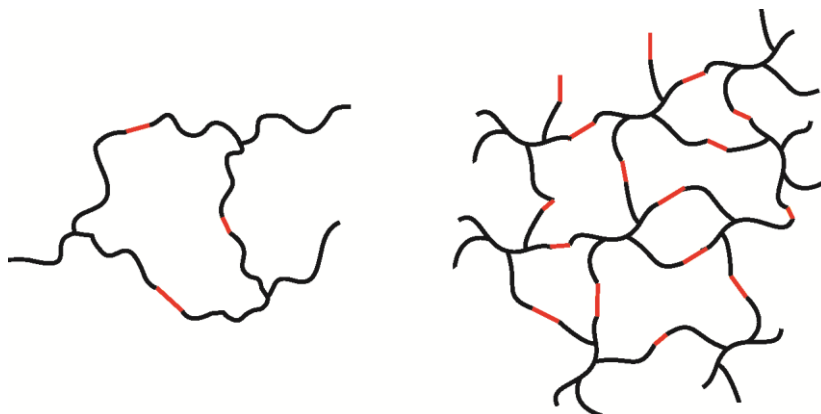


1.7. Irudia. Poliuretano termoplastikoen segmentu zurrunen arteko elkarrekintza fisikoen adierazpena (ezkerra) eta mikrofase banaketaren adierazpen eskematikoa (eskuina).

1.2.4. Poliuretanozko espumak

Poliuretanozko espumak bi erreakzio motaren bidez sintetizatzen dira. Alde batetik gelazio edo polimerizazio erreakzioa ematen da, non poliolak eta isozianatoak erreakzionatzen duten. Bestetik, espumaren puzte erreakzioa dago, non isozianatoak urarekin erreakzionatzen duen karbono dioxidoa eratu. Formulazioan erabilitako ur kantitateak erreakzio honengan eragiten duenez, espumaren dentsitatean ere eragin zuzena izango du, ur kantitate altuko formulazioetan CO_2 gehiago eta ondorioz gelaxka tamaina handiagoak lortuko direlarik.

Polimero sareak duen gurutzaketa dentsitatearen arabera, espuma malgu edo zurrunak lortuko dira. Aurrez aipatu bezala, egitura bat edo beste lortzea erreaktiboaren egitura kimikoa eta funtzionalitatearen arabera da. Poliolen funtzionalitate ezberdinen arabera eratu liratekeen polimero sareen adierazpen eskematikoa 1.8. Irudian agertzen da.



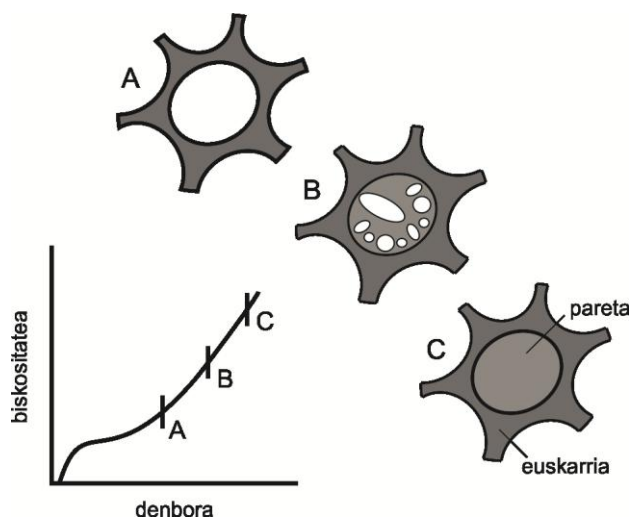
1.8. Irudia. Gurutzaketa dentsitate txikiko (ezkerra) eta gurutzaketa dentsitate altuko (eskuina) egituren adierazpen eskematikoa. Kate beltzek segmentu malguak adierazten dituzte eta gorriek segmentu zurrinak.

Orokorrean, poliuretanozko espumen sintesirako etapa bakarreko erreakzioa erabiltzen da. Polioli, isozianato eta uraz aparte, gelazio eta espumazio katalizatzaileak eta surfaktanteak erabiltzen dira. Sintesirako, aurrenik polioli, ura, katalizatzaileak eta surfaktantea nahasten dira abiadura handian nahastean aire burbuilak sortzeko helburuarekin. Nahastea homogeneizatzen denean, isozianatoa gehitzen da eta gelazio eta espumazio erreakzioak ematen dira. Espumak molde irekian edo molde itxian hazi daitezke.

Egiturari dagokionez, poliuretanozko espumak urea taldez osaturiko segmentu zurrin eta polioli osaturiko segmentu malguak eratuak egongo dira, uretano lotura kobalente bidez lotuak. Aurrez aipatu bezala, polimero sarearen gurutzaketa dentsitatearen eta erabilitako erreaktiboaren izaeraren arabera, segmentuen arteko interakzioek domeinu zurrin eta malguen arteko banaketa sor dezakete urea taldeen artean gertatzen diren interakzio sendoak direla eta.

Poliuretanozko espumek gelaxka itxi edo irekiak eduki ditzakete. Gelaxka irekiek malgutasuna ematen diote materialari eta airearen zirkulazioa ahalbidetzen dute. Gelaxka itxiek zurruntasun eta isolamendu propietate

hobeak ematen dizkiote materialari. Gelaxka irekiak espuma malguetan aurkitzen diren bitartean, gelaxka itxiak poliuretano espuma zurrunen bereizgarri dira. Gelaxken irekitze prozesua urea agregatuak eratzen direnean hasten da, hau da, segmentu malgu eta zurrunen arteko fase banaketa ematen denean⁴⁹. Honek, gelaxkaren paretan presio gradiente bat sortzen du, non tentsio kontzentrazio efektuaren ondorioz, gelaxka paretan osatzen duen filma gelaxkaren euskarrietara xurgatzen den. Urea fase separazioa gertatzen den momentuan erreaktibo nahasteak duen biskositatearen arabera, morfologia ezberdinak agertzen dira, 1.9. Irudian adierazten den bezala.



1.9. Irudia. Poliuretanozko espumetan aurki daitezkeen gelaxka egitura nagusiak, gelaxka irekitzeko unean nahasteak duen biskositatearen arabera.

Era honetan, biskositatea txikia denean gelaxka erabat irekiak sortuko dira, gelaxka paretan osatzen duen filma likido egoeran egonik guztiz xurgatzen baita gelaxka euskarrietan (A morfologia). Biskositatea ertaina denean gelaxka erdi-ireki edo urratuak sortzen dira (B morfologia). Azkenik, nahastearen biskositatea altua bada ez da gelaxka paretan osatzen duen filmaren xurgapenik gertatzen eta gelaxka itxiko morfologia sortuko da (C morfologia). Aurrez aipatu bezala, surfaktante egokiaren erabilerarekin urea agregatuek nahastearekin

duten bateragarritasunean eragiten da eta gelaxka irekitzeko momentua kontrolatzen da. Espuma malguetan, gelaxkak irekitzeko momentua biskositate baxuko etapan gertatzen da, gelaxka irekiak lortzen direlarik. Espuma zurruntan aldiz, sortzen diren urea agregatuen bateragarritasuna biltatzen da, era honetan fase banaketa momentua atzeratu eta biskositatea altuko etapan gertatzen delarik.

1.2.5. Nanokonpositeak

Nanokonpositeak fase jarrai eta fase dispartso batez osaturiko materialak dira, non fase dispartsoa karakterizatzen duten dimentsioetatik bat behintzat eskala nanometrikoan kokatzen den. Kasu honetan, fase jarrai gisa matrize polimerikoa duten nanokonpositeak aztertuko dira.

Nanoeskalako fase dispartsoak, nanoentitateek, propietate mekanikoen hobetzea eta nanokonpositeei propietate funtzionalak ematea ahalbidetzen dute. Eskuragarri dagoen interfase azalera handiak matrizea eta nanoentitateen artean interakzio estua sortzeko aukera ematen duenez, nanoentitate kantitate txikiak behar dira matrizearen propietateak hobetzeko. Honek nanokonpositeak polimeroen ohiko prozesaketa teknika bidez prestatzeko aukera ematen du. Hau guztia kontutan hartuz eta azken urtetan nanoeskalako karakterizazio eta simulazio teknikek jasan duten aurrerapena direla eta, interes handia piztu da nanokonpositeen eremuan.

Nanoentitateen aniztasunak matrizearen propietate ezberdinetan eragitea ahalbidetzen du. Era honetan, propietate mekanikoak hobetu ditzakete nanoerrefortzu bezala lan eginez edo propietate termiko, elektriko, magnetiko optiko edo itxura-oroimen propietate hobetuak dituzten nanokonpositeak presta daitezke, besteak beste⁵⁰⁻⁵². Aurrez aipatu bezala, nanokonpositeen potentzialaz baliatzeko matrize eta nanoentitateen artean interfase azalera handia eta interakzio estua sortzea beharrezkoa da. Horretarako, matrize

polimerikoan nanoentitateen dispersio on bat lortu behar da, izan ere, orokorrean ematen den matrizearen izaera hidrofoboak eta nanoentitateen izaera hidrofiliakoak bien arteko bateraezintasuna sortzen baitu.

Poliuretano nanokonpositeen prestaketarako ohiko metodoak *solvent casting*^{12,53}, *melt blending*^{54,55} eta *in situ* polimerizazioa^{52,56} dira. *Solvent casting* eta *melt blending* metodoak disolbatu edo urtu daitezkeen matrizeetara, hau da, poliuretano termoplastikoetara mugatzen dira. *In situ* metodoan nanoentitateak polimerizazio prozesua amaitu aurretik gehitzen direnez, bai matrize termoplastiko edo termoegonkorretan erabil daitezke. Poliuretanozko espumen kasuan disolbatu edo urtu ezin diren egitura gurutzatuak eratzen direnez nanokonpositeak prestatzeko *in situ* polimerizazioa erabiltzen da^{57,58}. Honetaz aparte, espumak egitura porotsuak izanik, murgiltze edo inpregnazio teknikak ere erabil daitezke matrize polimerikoari nanoentitateak gehitzeko⁵⁹⁻⁶¹.

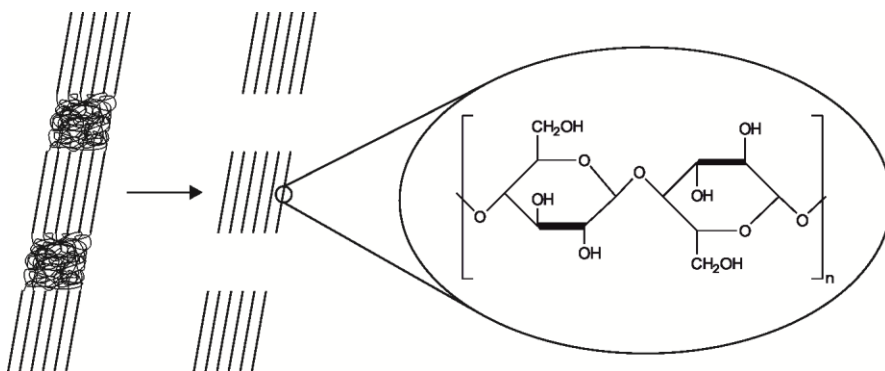
Tesi honetan, zelulosa nanokristalekin eta grafenoarekin prestatutako poliuretanozko espuma nanokonpositeak aztertuko dira.

- **Zelulosa nanokristalak**

Zelulosa, biopolimerorik arruntena⁶², nanoerrefortzu iturri interesgarri bihurtu da zelulosa nanozuntz edo zelulosa nanokristal moduan. Hauek, dentsitate baxua, modulu eta trakzio erresistentzia altua, biokonpatibilitatea, biodegradagarritasuna, berriztagarritasuna eta eskuragarritasun zabala izategatik bereizten dira^{63,64}. Propietate hauek baliatuz, zelulosa nanokristalak matrize polimerikozko nanokonpositeak prestatzeko erabili dira. Era honetan, propietate mekaniko hobetudun materialak⁶⁵, aplikazio biomedikoetarako materialak⁵⁶ edo janari paketatze filmak⁶⁶⁻⁶⁸ prestatzeko erabil daitezke, besteak beste.

Zelulosa iturri nagusia egurra den arren, urteroko landareak eta nekazaritza eta basogintza hondakinak nahiz hondakin industrialak zelulosa iturri interesgarri

dira⁶⁹. Zelulosa nanokristalak isolatzeko hidrolisi azido metodoa erabiltzen da adibidez azido sulfuriko edo azido klorhidrikoarekin, non zelulosa nanozuntzetatik abiatuz alde amorfoa erazten den⁷⁰. Zelulosa nanokristalak beraz, zelulosa nanozuntzen zonalde kristalinoak bezala defini daitezke. Zelulosa nanozuntz, zelulosa nanokristal eta zelulosaren egitura kimikoa 1.10. Irudian agertzen dira.



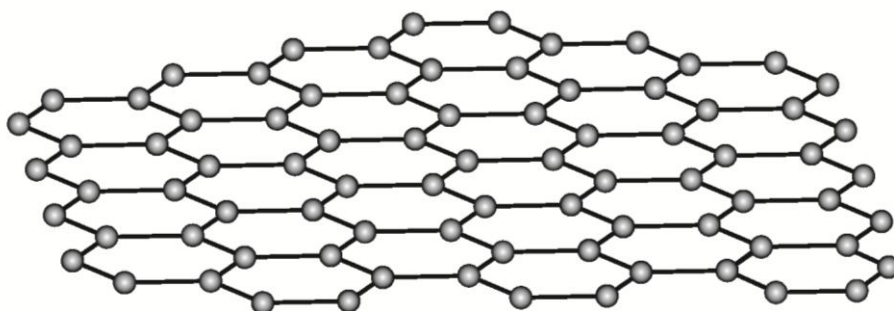
1.10. Irudia. Zelulosa nanozuntzak, zelulosa nanokristalak eta zelulosaren egitura kimikoa, hurrenez hurren.

Zelulosa nanokristalak azido sulfurikoarekin hidrolisi azido bidez lortzean, zelulosaren egituren negatiboki kargatutako sulfato taldeak txertatzen dira eta sortzen diren aldarapen indarrek zelulosa nanokristalen dispersio egonkorra ahalbidetzen dituzte uretan⁷¹. Hala ere, behin zelulosa nanokristalak lehortzen direnean, zelulosa egituren artean hidrogeno zubizko lotura sendoak eratzen dira nanoentitateen berdispertsagarritasuna zailduz^{72,73}.

- **Grafenoa**

Grafenoa karbono atomozko sare hexagonalek osatzen duten material bidimentsionala da (1.11. Irudia) eta elastikotasun, zurruntasun, erresistentzi edo konduktibitate termiko eta elektriko apartak⁷⁴ eskaintzen ditu. Propietate hauen konbinazio ezberdinek grafenoa aplikazio eremu zabal batean erabiltzea

ahalbidetzen dute, hala nola, elektronikan⁷⁵, energia metaketan^{76,77}, sentsoreetan⁷⁸⁻⁸⁰, biomedikuntzan edo nanokonpositeetan⁸¹⁻⁸³. Nanokonpositeen eremuan, grafenoarekin propietate elektrikoak¹⁷, forma oroimena^{84,85} edo propietate mekaniko hobetuak dituzten materialak prestatu dira^{86,87}.



1.11. Irudia. Grafeno xafla baten egitura bidimentsionala.

Grafenoaren ezaugarriak erabili den lorpen metodoaren menpekoak dira⁸⁸. Grafenoa lortzeko bi era nagusi daude: xafla txiki moduan edo azalera handiko film eran⁸⁹. Grafitotik abiatuz egindako exfoliazio likidoa (*top-down* prozedura) grafenoa xafla txiki moduan lortzeko erabiltzen den metodo nagusia da. Bestalde, grafenoa azalera handiko film moduan lortzeko metodo nagusia bapore faseko deposizio kimikoa (*bottom-up* prozedura) da, non grafenoa sustratu metaliko baten gainean hazten den. Nanokonpositeen prestaketarako xafla txiki moduan dagoen grafenoa hobesten da. Exfoliaziorako erabili diren kondizioen arabera, xafla tamaina ezberdineko grafenoa lortuko da. Hau parametro garrantzitsua izango da nanokonpositeak prestatzerako orduan, izan ere, xafla tamainak eragin handia du nanokonpositeen propietate mekaniko nahiz elektrikoetan⁹⁰.

1.3. Helburu orokorrak

- Karbono berriztagarriaren biopoliolak poliuretanoen formulazioan inkorporatzea.

- Funtzionalitate ezberdineko biopoliolekin jokatuz izaera ezberdineko poliuretanoak lortzea, hala nola poliuretano termoplastikoak eta zurruntasun ezberdineko espumak.
- Diisozianatoaren ezaugarriekin jokatu eta hauek poliuretano termoplastikoen egituran eta propietateetan duten eragina aztertzea.
- Isozianatoen ezaugarriekin jokatu poliuretanozko espumen beira trantsizio tenperatura giro tenperatura inguruan kokatzeko.
- Espuma nanokonpositeak prestatu propietate ezberdinak hobetzeko, bai izaera berriztagarria eta biodegradagarria duten zelulosa nanokristalak eta bai izaera elektrikoa duen grafenoa erabiliz.

1.4. Erreferentziak

1. Reportlinker. *Global polymer industry 2015-2020 trend, profit, and forecast analysis, - market research report*; **2015**.
2. Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier Ltd.: Oxford, UK, **2008**.
3. Gandini, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1061–1083.
4. Petrovic, Z.S. Polyurethanes from vegetable oils. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 109–155.
5. Ionescu, M.; Wan, X.; Bilic, N.; Petrovic, Z. S. Polyols and rigid polyurethane foams from cashew nut shell liquid. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20*, 647–658.
6. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 65–72.
7. Palanisamy, A.; Shaik, B. S. R. Diethanolamides of castor oil as polyols for the development of water-blown polyurethane foam. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 698–705.
8. Sharma, C.; Kumar, S.; Unni, A. R.; Aswal, V. K.; Rath, S. K.; Harikrishnan, G. Foam stability and polymer phase morphology of flexible polyurethane foams synthesized from castor oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 406681–406688.
9. Harmer, M. A.; Confer, D. C.; Hoffman, C. K.; Jackson, S. C.; Liauw, A. Y.; Minter, A. R.; Murphy, E. R.; Spence, R. E.; Sunkara, H. B. Renewably

- sourced polytrimethylene ether glycol by superacid catalyzed condensation of 1,3-propanediol. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1410–1416.
10. Ionescu, M. *Chemistry and rechnology of polyols for polyurethanes*; Rapra Ltd.: Shorpshire, UK, **2005**.
 11. Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym. Rev.* **2012**, *52*, 38–79.
 12. Rueda, L.; Saralegui, A.; Fernández d’Arlas, B.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 751–757.
 13. Yari, A.; Yeganeh, H.; Bakhshi, H. Synthesis and evaluation of novel absorptive and antibacterial polyurethane membranes as wound dressing. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2012**, *23*, 2187–2202.
 14. Kang, S. M.; Kwon, S. H.; Park, J. H.; Kim, B. K. Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 885–893.
 15. Huang, H. Y.; Huang, T. C.; Lin, J. C.; Chang, J. H.; Lee, Y. T.; Yeh, J. M. Advanced environmentally friendly coatings prepared from amine-capped aniline trimer-based waterborne electroactive polyurethane. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137*, 772–780.
 16. Silvestri, A.; Serafini, P. M.; Sartori, S.; Ferrando, P.; Boccafoschi, F.; Milione, S.; Conzatti, L.; Ciardelli, G. Polyurethane-based biomaterials for shape-adjustable cardiovascular devices. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3661–3671.

17. Hodlur, R. M.; Rabinal, M. K. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *90*, 160–165.
18. Kang, S. M.; Kwon, S. H.; Park, J. H.; Kim, B. K. Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 885–893.
19. Liu, H.; Liu, Z.; Yang, M.; He, Q. Surperhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 3530–3536.
20. Singhal, P.; Small, W.; Cosgriff-Hernandez, E.; Maitland, D. J.; Wilson, T. S. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications. *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 67–76.
21. Woods, G. *The ICI polyurethanes book*, 2nd ed.; ICI polyuretanes/John Willey & Sons, **1990**.
22. Septevani, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *66*, 16–26.
23. Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Saralegi, A.; Martín, M. D.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3677–3685.
24. Pandya, M. V.; Deshpande, D. D.; Hundiwale, D. G. Effect of diisocyanate structure on viscoelastic, thermal, mechanical and electrical properties of cast polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 4959–4969.
25. Ashida, K. *Polyurethane and related foams: Chemistry and Technology*; CRC

Press: Boca Raton, FL, **2007**.

26. Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 167–174.
27. Fernández-d'Arlas, B.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *122*, 153–160.
28. Kim, S. H.; Kim, B. K. Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc. *Macromol. Res.* **2008**, *16*, 467–472.
29. Helling, R. K.; Russell, D. A. Use of life cycle assessment to characterize the environmental impacts of polyol production options. *Green Chem.* **2009**, *11*, 380–389.
30. Petrovic, Z. S.; Cvetkovic, I.; Hong, D.; Wan, X.; Zhang, W.; Abraham, T.; Malsam, J. Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1184–1190.
31. Yebo, L.; Xiaolan, L.; Shengjun, H. *Bio-based polyols and polyurethanes*, 1st ed.; Springer International Publishing, **2015**.
32. Kraus, G. A. Synthetic methods for the preparation of 1,3-propanediol. *Clean* **2008**, *36*, 648–651.
33. Zhang, J.; Li, J.; Wu, S.; Liu, Y. Advances in the catalytic production and utilization of sorbitol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11799–11815.
34. Han, J. W.; Lee, H. Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 115–118.

35. Shrotri, A.; Tanksale, A.; Beltramini, J. N.; Gurav, H.; Chilukuri, S. V. Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1852–1858.
36. Wang, D.; Niu, W.; Tan, M.; Wu, M.; Zheng, X.; Li, Y.; Tsubaki, N. Pt Nanocatalysts supported on reduced graphene oxide for selective conversion of cellulose or cellobiose to sorbitol. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1398–1406.
37. Ribeiro, L. S.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Enhanced direct production of sorbitol by cellulose ball-milling. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2973–2980.
38. Savelyev, Y. V.; Akhranovich, E. R.; Grekov, A. P.; Privalko, E. G.; Korsanov, V. V.; Shtompel, V. I.; Privalko, V. P.; Pissis, P.; Kanapitsas, A. Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. I. Phase morphology. *Polymer (Guildf)*. **1998**, *39*, 3425–3429.
39. Zhao, Y.; Zhong, F.; Tekeei, A.; Suppes, G. J. Modeling impact of catalyst loading on polyurethane foam polymerization. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *469*, 229–238.
40. Snow, S. A.; Stevens, R. E. *Silicone surfactants. Chapter 5: The science of silicone surfactant application in the formation of polyurethane foam*; CRC Press: New York, NY, **1999**.
41. Abouzahr, S.; Wilkes, G. L. Structure property studies of polyester and polyether based MDI-BD segmented polyurethanes: effect of one-vs. two-stage polymerization conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2695–2711.
42. Sánchez-Adsuar, M. S.; Papon, E.; Villenave, J.-J. Influence of the prepolymerization on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers. Part I. Prepolymer characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1596–1601.

43. Sánchez-Adsuar, M. S.; Papon, E.; Villenave, J.-J. Influence of the prepolymerization on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers . Part II . Relationship between the prepolymer and polyurethane properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1602–1607.
44. Sánchez-Adsuar, M. S.; Papon, E.; Villenave, J.-J. Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1590–1595.
45. Bagdi, K.; Molnár, K.; Kállay, M.; Schön, P.; Vancsó, J. G.; Pukánszky, B. Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1854–1865.
46. Seymour, R. W.; Estes, G. M.; Cooper, S. L. Hydrogen bonding in segmented polyurethane elastomers. *Polym. Prepr. (American Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1970**, *11*, 867–874.
47. Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S.; Wilkes, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 4248–4258.
48. Bagdi, K.; Molnár, K.; Wacha, A.; Bóta, A.; Pukánszky, B. Hierarchical structure of phase-separated segmented polyurethane elastomers and its effect on properties. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 529–536.
49. Yasunaga, K.; Neff, R. A.; Zhang, X. D.; Macosko, C. W. Study of cell opening in flexible polyurethane foam. *J. Cell. Plast.* **1996**, *32*, 427–448.
50. Anandhan, S.; Bandyopadhyay, S. *Polymer nanocomposites: from synthesis to applications*; Cuppoletti, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, **2011**.
51. Gómez-Fernández, S.; Ugarte, L.; Peña-rodriguez, C.; Zubitur, M.;

- Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Flexible polyurethane foam nanocomposites with modified layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *123*, 109–120.
52. Saralegi, A.; Gonzalez, M. L.; Valea, A.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*, 27–33.
53. De Oliveira Patricio, P. S.; Pereira, I. M.; Da Silva, N. C. F.; Ayres, E.; Pereira, F. V.; Oréfice, R. L. Tailoring the morphology and properties of waterborne polyurethanes by the procedure of cellulose nanocrystal incorporation. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 3761–3769.
54. Valentini, M.; Piana, F.; Pionteck, J.; Lamastra, F. R.; Nanni, F. Electromagnetic properties and performance of exfoliated graphite (EG) – Thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites at microwaves. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *114*, 26–33.
55. Ramôa, S. D. A. S.; Barra, G. M. O.; Oliveira, R. V. B.; De Oliveira, M. G.; Cossa, M.; Soares, B. G. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1477–1484.
56. Rueda, L.; Saralegi, A.; Fernández-d'Arlas, B.; Zhou, Q.; Alonso-Varona, A.; Berglund, L. A.; Mondragon, I.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. In situ polymerization and characterization of elastomeric polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. Cell response evaluation. *Cellulose* **2013**, *20*, 1819–1828.
57. Bernal, M. M.; Lopez-Manchado, M. A.; Verdejo, R. In situ foaming evolution of flexible polyurethane foam nanocomposites. *Macromol. Chem.*

- Phys.* **2011**, *212*, 971–979.
58. Alavi Nikje, M. M.; Tamaddoni Moghaddam, S.; Noruzian, M.; Farahmand Nejad, M. A.; Shabani, K.; Haghshenas, M.; Shakhesi, S. Preparation and characterization of flexible polyurethane foam nanocomposites reinforced by magnetic core-shell Fe₃O₄@APTS nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 627–633.
59. Gutierrez, J.; Fernandes, S. C. M.; Mondragon, I.; Tercjak, A. Multifunctional hybrid nanopapers based on bacterial cellulose and sol-gel synthesized titanium/vanadium oxide nanoparticles. *Cellulose* **2013**, *20*, 1301–1311.
60. Gutierrez, J.; Tercjak, A.; Algar, I.; Retegi, A.; Mondragon, I. Conductive properties of TiO₂/bacterial cellulose hybrid fibres. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 88–93.
61. Gunko, Y.; Mondragon, I.; Fernández-d’Arlas, B.; Eceiza, A. Método de recubrimiento de superficies poliméricas con un recubrimiento que contiene carbono y producto obtenido por dicho método, 2013. N. de solicitud: PCT/ES2013/070409. WO2014009584 (A1).
62. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
63. Mariano, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52*, 791–806.
64. Jung, H.; Park, S.; Hee, S.; Hyun, J.; Yu, H.; Joo, H.; Yang, Y.; Kan, E.; Hwan, Y.; Hyun, S. Biocompatible cellulose nanocrystals as supports to immobilize lipase. *J. Mol. Catal. B. Enzym.* **2015**, *122*, 170–178.

65. Pei, A.; Malho, J.; Ruokolainen, J.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4422–4427.
66. Fortunati, E.; Peltzer, M.; Armentano, I.; Jiménez, A.; Kenny, J. M. Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *J. Food Eng.* **2013**, *118*, 117–124.
67. Yu, H.; Yan, C.; Yao, J. Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59792–59802.
68. González, K.; Retegi, A.; González, A.; Eceiza, A.; Gabilondo, N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *117*, 83–90.
69. Jonoobi, M.; Oladi, R.; Davoudpour, Y.; Oksman, K.; Dufresne, A.; Hamzeh, Y.; Davoodi, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose* **2015**, *22*, 935–969.
70. Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466.
71. Beck, S.; Bouchard, J.; Berry, R. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1486–1494.
72. Khoshkava, V.; Kamal, M. R. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. *Powder Technol.* **2014**, *261*, 288–298.

73. Dong, X. M.; Gray, D. G. Effect of counterions on ordered phase formation in suspensions of charged rodlike cellulose crystallites. *Langmuir* **1997**, *13*, 2404–2409.
74. Sur, U. K. Graphene: a rising star on the horizon of materials science. *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 237689 (1-12).
75. Hua-Qiang, W.; Chang-Yang, L.; Hong-Ming, L.; He, Q. Graphene applications in electronic and optoelectronic devices and circuits. *Chinese Phys. B* **2013**, *22*, 098106 (1-10).
76. Fan, X.; Chen, X.; Dai, L. 3D graphene based materials for energy storage. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2015**, *20*, 429–438.
77. Chien, C.; Hiralal, P.; Wang, D.; Huang, I.; Chen, C.; Chen, C.; Amaratunga, G. A. J. Graphene-based integrated photovoltaic energy harvesting/storage device. *Small* **2015**, *11*, 2929–2937.
78. Borislav, V.; Rados, G. Graphene-covered photonic structures for optical chemical sensing. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *4*, 024007 (1-11).
79. Rumyantsev, S.; Liu, G.; Shur, M. S.; Potyraiilo, R. A.; Balandin, A. A. Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2294–2298.
80. Dong, X.; Shi, Y.; Huang, W.; Chen, P.; Li, L. Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1649–1653.
81. Fisher, C.; Rider, A. E.; Han, Z. J.; Kumar, S.; Levchenko, I.; Ostrikov, K. K. Applications and nanotoxicity of carbon nanotubes and graphene in biomedicine. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 315185 (1-19).
82. Zuo, P.; Feng, H.; Xu, Z.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Xia, W.; Zhang, W.

- Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chem. Cent. J.* **2013**, *7*, 1–11.
83. Skoda, M.; Dudek, I.; Jarosz, A.; Szukiewicz, D. Graphene: one material, many possibilities-application difficulties in biological systems. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 890246 (1-11).
 84. Lee, S. K.; Kim, B. K. Synthesis and properties of shape memory graphene oxide/polyurethane chemical hybrids. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1197–1202.
 85. Jung, Y. C.; Kim, J. H.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. Fabrication of transparent, tough, and conductive shape-memory polyurethane films by incorporating a small amount of high-quality graphene. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 628–634.
 86. May, P.; Khan, U.; O'Neill, A.; Coleman, J. N. Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1278–1282.
 87. Nawaz, K.; Ayub, M.; Ul-Haq, N.; Khan, M. B.; Niazi, M. B. K.; Hussain, A. Effects of selected size of graphene nanosheets on the mechanical properties of polyacrylonitrile polymer. *Fibers Polym.* **2014**, *15*, 2040–2044.
 88. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 2127–2150.
 89. Ren, W.; Cheng, H. The global growth of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 726–730.
 90. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 89–108.

2. KAPITULUA

MATERIALAK ETA TEKNIKA
ESPERIMENTALAK

2. MATERIALAK ETA TEKNIKA ESPERIMENTALAK


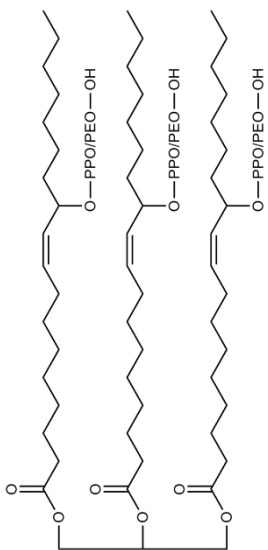
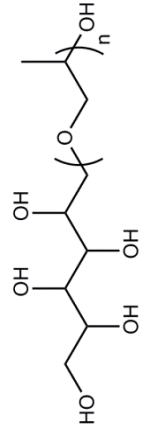
Atal honetan, poliuretanozko materialen sintesian erabili diren erreaktibo nagusiak deskribatzen dira. Hauekin batera, materialen karakterizazioan erabilitako teknika esperimentalak eta baldintzak azaltzen dira.

2.1. Materialak

Lan honetan, karbono berriztagarri kantitate ezberdinak dituzten funtzionalitate ezberdineko poliolak erabili dira. Konkretuki, arto azukretik eratorritako politrimetileno ether glikola (P80), kastore oliotik eratorritako Lupranol Balance[®] 50 (Bayer) poliolkomertziala (P50) eta sorbitoetik eratorritako Lupranol[®] 3423 (Bayer) poliolkomertziala (P440) erabili dira. Funtzionalitate ezberdinak dituztela baliatuz, poliolen nahaste proportzio ezberdinak erabiliz polimero linealak edo gurutzaketa dentsitate ezberdineko polimero sareak osatuko dira da eta era honetan poliuretano termoplastikoak eta zurruntasun ezberdineko espumak prestatuko dira.

Poliolen egitura kimikoa erresonantzia magnetiko nuklear bidez eta Fourier transformadun infragorri espektroskopia bidez zehaztu da. Karakterizazio honi dagozkion emaitzak Eranskinetan ikus daitezke. Poliolkomertzialaren jatorri berriztagarrietatik eratorritako karbono kopurua ASTM D 6866-04¹ araua jarraituz determinatu da. Hidroxilo zenbakiari dagokionez, balorazio bidez zehaztu da ASTM D 4274-05² araua jarraituz. 2.1. Taulan poliolen egitura kimikoa eta ezaugarri nagusiak laburbiltzen dira.

2.1.1. Taula. Poliuretanoen sintesian erabilitako poliolen ezaugarri nagusiak.

Poliola	Egitura kimikoa	I_{OH} (mg KOH g ⁻¹)	M_{bal} (g bal ¹)	Karbono Berriztagarria (%)
P80		79,4	706,3	100
P50		49,7	1129,0	35
P440		444,2	126,3	12

Poliuretano termoplastikoen sintesirako erreaktibo bifuntzionalak erabili dira. P80 makrodiola erabili da, Bayer etxeak hornitutako Desmodur H 1,6-Hexametilen diisozianatoa (HDI) eta Desmodur 44 M 4,4'-Difenilmetano diisozianatoarekin (MDI) batera. Azkenik, 100 % karbono berriztagarri duen (ASTM D 6866-04¹ bidez determinatua) 1,3-Propanodiola (PD) erabili da kate luzatzaile moduan.

Poliuretanozko espumen sintesian P80, P50 eta P440 poliolak eta isozianato ezberdinak erabili dira. Zehazki, Bayer etxeak hornitutako Desmodur T 80 tolueno diisozianatoa (TDI), Desmodur 44V20L 4,4'-Difenilmetano diisozianato polimerikoa (pMDI), eta Desmodur H 1,6-Hexametilen diisozianatoa (HDI). Isozianato indizea konstante mantendu da 120 balioan poliuretanozko espuma malguen kasuan. Sarreran aipatu bezala, isozianato indizea igotzean albo erreakzioak laguntzen dira. Espuma malguen kasuan, isozianato indize altuagoa erabiliz gelaxka euskarri zurruntasun gehigarri bat ematea bilatzen da, gelaxka egitura eusten laguntzeko. Espuma zurrun eta erdizurrunen kasuan 105 balioko isozianato indizea erabili da, poliolen funtzionalitate altua dela eta sortzen den gurutzaketa dentsitate handiko polimero sareak zurruntasun altua ematen dietelako gelaxka euskarri eta paretei.

Formulazioari dagokionez, konbentzioz, polioli osagai guztien masaren baturak ehun parte osatzen ditu. Beste osagaien kantitatea ehun polioli parteko masa partetan adierazten da (pphp). pMDI diisozianato polimerikoaren NCO edukia ASTM D 2572-97³ arauaren bidez determinatu da. Diisozianatoez gain espumazio katalizatzaile bezala Evonik etxeak hornitutako Tegoamin B75 amina katalizatzailea erabili da espuma guztietan. Gelazio katalizatzaile bezala Evonik etxekeo Kosmos 29 eztainu katalizatzailea erabili da espuma malguen kasuan eta Aldrich etxekeo dibultiltin dilauratoa (DBTDL) espuma zurrunen kasuan. Evonik etxekeo Tegostab B-4900 eta Tegostab 8404 erabili dira surfaktante moduan espuma malgu eta zurrunetan, hurrenez hurren.

Espuma nanokonpositeen prestaketarako zelulosa nanokristalak (CNC) Sigma-Aldrich etxeko 100-150 μm bitarteko neurria duten zelulosa mikrokristalinetik (MCC) abiatuz isolatu dira. Hidrolisi azidorako Panreac etxeko azido sulfurikoa (% 96ko purutasuna) erabili da. Grafenoa aldiz grafitotik (Aldrich) abiatuz eta Sigma-Aldrich etxeko N-metil pirrolidona (NMP) erabiliz exfoliatu da.

2.2. Karakterizazio fisiko-kimikoa

2.2.1. Protoiaren eta karbonoaren erresonantzia magnetiko nuklearra

Protoiaren (^1H NMR) eta karbonoaren (^{13}C NMR) erresonantzia magnetiko nuklearra poliolen egitura kimikoa zehazteko erabili dira. Erresonantzia magnetiko nuklearra laginean eremu magnetiko bat aplikatzean datza. Protoi edo karbono nukleoaren erresonantzia agertzen den frekuentzia aldatu egiten da protoi edo karbono nukleo bakoitzak inguruan dituen atomoak direla eta. Era honetan, egitura kimikoari buruzko informazioa jasotzen da. ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektroak Bruker Avance 500 ekipoa erregistratu dira, 125,77 MHz-ko erresonantzia maiztasuna erabiliz. Eskuratze denbora 3 eta 1,5 s balioan finkatu da ^1H NMR eta ^{13}C NMR analisian, hurrenez hurren. Analisisirako, poliolen laginak kloroformo deuteratutan disolbatu dira 10 mg mL⁻¹ kontzentrazioan.

2.2.2. Fourier transformatutun infragorri espektroskopia

Fourier transformatutun infragorri espektroskopia (FTIR) bidez laginen espektro infragorriak lortu dira, Nicolet Nexus espektrometroa erabiliz, ATR Golden Gate (Specac) gailua erabiliz. Teknika honetan lagina frekuentzia ezberdinak dituzten argi izpiekin irradiatzen da eta izpi bakoitzarentzat laginak absorbatzen duen kantitatea neurtzen da. Poliolen eta poliuretano termoplastikoen kasuan, laginen espektroak 4000-600 cm⁻¹ uhin zenbaki tartean

lortu dira, 20 ekorketaren batezbestekoa eginez 2 cm^{-1} -eko erresoluzioa erabiliz. Espumen nahiz zelulosa nanokristalen kasuan laginen espektroak $4000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ uhin zenbaki tartean lortu dira, 64 ekorketaren batezbestekoa eginez eta erresoluzioa 4 cm^{-1} balioan finkatuz.

2.2.3. Esklusio molekularrezko kromatografia

Poliuretano termoplastikoen pisuzko batezbesteko masa molekularra (\overline{M}_w) eta polidispersitate indizea (PI) esklusio molekularrezko kromatografia (SEC) bidez aztertu dira. Esklusio molekularrezko kromatografian lagina garraiatzen duen fase mugikor bat fase egonkor batean zehar pasarazten da. Fase egonkorra neurri ezberdinetako gel porotsu sare batez osaturik egoten da. Gelaren poroetan zehar sartzen diren laginaren molekula txikiak bide luzeagoa egingo dute poroetan sartzen ez diren molekula handiek baino. Era honetan, laginaren molekulak tamainaren arabera banatuko dira fase egonkor osoa pasatzeko behar duten denboraren arabera. Analisia bomba binarioa eta errefrakzio indize detektagailuz hornitutako Perkin Elmer kromatografoa erabiliz egin da. Tetrahidrofuranoa (THF) erabili da fase mugikor bezala eta banaketa poro tamaina nominal ezberdineko gelez paketaturiko lau zutabetan zehar egin da. Eluzio abiadura 1 mL min^{-1} -tan finkatu da eta saiakuntzak giro tenperaturan egin dira. Laginak dimetilformamidan (DMF) disolbatu dira (% 1 masan) eta disoluzioak berriro diluitu dira THFn (% 0,2 masan). Masa molekular eta masa molekular banaketa poliestireno monodisperso patroiak erabiliz lorturiko kalibrazio kurbetan oinarritzen dira.

2.2.4. Uraren kontaktu angelua

Poliuretano termoplastikoen gainazal propietateak ebaluatzeko uraren kontaktu angeluak Dataphysics OCA 20 ekipoa neurtu dira. Teknika honen bidez ura, airea eta sustratuaren (lagina) arteko orekako kontaktu angelua aztertzen da. Oreka puntu hau likido-solido-gas sistemaren interakzio kimikoen

araberakoa izango da. Lagin bakoitzarentzat sei neurketa egin dira, ur desionizatu tantak (3 μL) erabiliz.

2.2.5. Dentsitate neurketak

Espumen dentsitatea determinatzeko ASTM D3574-11⁴ araua jarraitu da espuma malguen kasuan eta ASTM D1622-03⁵ araua espuma zurrunen kasuan. Material bakoitzarentzako lau neurketa egin dira, non espumaren barrukaldeko laginak erabili diren.

2.2.6. Oinarrizko analisia

Zelulosa nanokristalen oinarrizko analisia Euro EA elemental Analyzer ekipoa erabiliz egin da. Zelulosa nanokristalei atxikitako sufre kantitatea determinatzeko laginen konbustioa egiten da oxigenoarekin eta sortzen diren konbustio produktuak zutabe kromatografiko batera eramaten dira. Eroankortasun termikoko detektagailu batek elementu bakoitzarentzat seinalea ematen du eta honekin eduki portzentuala kalkulatzen da.

2.2.7. Balorazio konduktimetrikoa

Zelulosa nanokristalen sufre edukia balorazio konduktimetrikoz ere neurtu da, Crison EC-Meter GLP 31 ekipoa erabiliz. Teknika honetan, disoluzioak ioien aldaketa dela eta jasaten duen konduktantzia aldaketa neurtuz kalkulatzen da balorazioaren amaierako puntua. Neurketak egin aurretik ekipoa kalibratu egin da, 147 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ eta 12,88 mS cm^{-1} -eko patroiak erabiliz. Baloraziorako NaOH eta HCl 10 mM disoluzioak erabili dira.

2.2.8. Eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optikoa eta nanoeskalako Fourier transformatudun infragorri espektroskopia

Eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optiko (IR s-SNOM) irudiak eta nanoeskalako Fourier transformatudun infragorri espektroskopia

(nano-FTIR) espektroak, dagozkien indar atomikozko mikroskopia (AFM) fase irudiekin batera, IR s-SNOM eta nano-FTIR teknikak bateratzen dituen neaSNOM sistemarekin (Neaspec GmbH) erregistratu dira. Pt-Si estaldura duten AFM puntak erabili dira. Laginen zeharkako azalera CO₂-zko laser bidez argiztatu da. Zelulosa nanokristal laginaren nano-FTIR espektroskopia laser infragorri jarrai batekin argiztatuz egin da Au estaldurazko indar atomikozko mikroskopia puntak erabiliz. Azken nano-FTIR espektroa 25 akumulazioz lortu da. Eskuratzeko denbora totala 15 minutukoa izan da eta erresoluzio espektrala 16 cm⁻¹. Espektroak urrezko substratu garbi batean lortutako espektroarekiko normalizatu dira (erreferentzia neurketak).

2.2.9. Raman espektroskopia

Raman espektroskopia material bati argi uhin monokromatiko batekin irradiatzean honek dispersatzen duen argia aztertzean datza. Dispersatutako argi horren parte batek materialaren bereizgarri diren frekuentzia aldaketa txikiak jasaten ditu. Grafeno xaflen Raman espektroak Renishaw InVia mikroskopia (50X) erabiliz lortu dira, 514 nm uhin luzerako laser bat erabiliz (Modu Laser) % 10eko potentzian. Datuak 150-3500 cm⁻¹ tartean jaso dira. Esposizio denbora eta akumulazioak 20 s eta 5 balioetan finkatu dira, hurrenez hurren.

2.3. Karakterizazio termikoa

2.3.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC) entseguak Mettler Toledo DSC 822e ekipoa burutu dira. DSC analisian, lagina eta erreferentzia tenperatura berean manentzeko laginari egin beharreko bero ekarpena neurtzen da. Horrela, laginak trantsizio termiko bat jasaten duenean honi eman beharreko bero kantitatea aldatu egingo da erreferentziarekiko, prozesua endotermikoa edo

exotermikoa denaren arabera. Teknika honen bidez, laginen beira trantsiziozko tenperaturak (T_g) nahiz fusio tenperatura (T_m) eta fusio entalpiak (ΔH_m) zehaztu dira. Laginen prestaketan, 5-10 mg material pisatu eta aluminiozko kapsuletan kokatu dira. Poliuretano termoplastikozko laginen eta poliolen kasuan hiru ekorketa burutu dira nitrogeno atmosferan, lehenengoa $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $250\text{ }^\circ\text{C}$ -tara $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko abiaduran, bigarrenkoa $250\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tara $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko abiaduran eta hirugarrena $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $250\text{ }^\circ\text{C}$ -tara $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko abiaduran. Poliuretanozko espumen kasuan, ekorketa bat burutu da, $-75\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $250\text{ }^\circ\text{C}$ -tara $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ abiaduran. Tenperatura baxuak lortzeko nitrogeno likidoa erabili da. Bero ahalmenaren aldaketaren erdiko puntua kontsideratu da T_g -ren kalkuluan. Era berean, T_m determinatzeko piko endotermikoaren maximoa hartu da kontuan eta ΔH_m kalkulatzeko, piko endotermikoak mugatutako makurraren azpiko azalera kalkulatu da.

2.3.2. Analisi termograbitmetrikkoa

Analisi termograbitmetrikkoa (TGA) TGA/SDTA 851 Mettler Toledo ekipoa burutu da laginen degradazio termiko prozesua aztertzeko. TGA teknikan, laginaren masa neurtzen da tenperatura ekorketa bat egiten den bitartean. Horrela, laginak hasierako masarekiko jasan duen galera irudikatzen da tenperaturaren aurrean. Analisisirako 2-3 mg lagin giro tenperaturatik hasi eta $650\text{ }^\circ\text{C}$ -tara berotu dira, $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko abiaduran, nitrogenozko atmosferan. Degradazio termikoaren hasera puntu bezala, % 5eko masa galera ematen deneko tenperatura definitu da.

2.3.3. Analisi mekaniko-dinamikoa

Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA) DMA Q-800 (TA instruments) eta Eplexor 100 N (Gabo) ekiopotan egin da. Teknika honen bidez, polimeroen portaera biskoelastikoa aztertzen da tenperaturaren aurrean. Laginari tentsio sinusoidal

bat aplikatzen zaio eta jasaten duen deformazioa neurtzen da. Estimulua eta erantzunaren arteko desfasea neurtuz materialaren moduluaren alde elastikoa, pilaketa modulua (E'), eta alde biskosoa, galera modulua (E''), ezberdindu daitezke bien arteko erlazioa desfase angeluaren tangentea ($\tan\delta$) delarik. DMA analisisian ikusten diren $\tan\delta$ kurbaren maximoa eta E' balioaren erorketa materialaren T_g balioarekin erlazionatu daitezke.

Poliuretano termoplastikoen kasuan entseguak DMA Q-800 ekipoa egin dira. Ekorketak $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ra burutu dira $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko berotze abiaduran eta 1 Hz -ko frekuentzia erabiliz. Deformazio estatikoa % 0,1-ean finkatu da. Espuma malgu, espuma malgu/CNC nanokonposite eta espuma zurrunen kasuan entseguak trakzio eran egin dira, Eplexor 100N ekipoa. Ekorketak $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ra burutu dira, $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko berotze abiaduran eta 1 Hz -ko frekuentzia erabiliz. Deformazio estatikoa % 2-an finkatu da. Laginen dimentsioak $20 \times 5,5 \times 3,5\text{ mm}^3$ (luzera x zabalera x lodiera) izan dira. Poliuretano erdizurrunen kasuan entseguak konpresio eran egin dira, gainontzeko espumen parametro berdinak finkatuz. $20 \times 20 \times 10\text{ mm}^3$ (luzera x zabalera x lodiera) dimentsiodun lagina erabili da.

2.3.4. Eroankortasun termikoa

Espuma malguen kasuan, eroankortasun termikoaren neurketak PVT 100 Haake ekipoa egin dira, 556-1082 sensorea erabiliz $2,5\text{ V}$ -ko boltaian eta $35\text{ }^\circ\text{C}$ -tan lan eginez. 9 mm -tako diametroko zilindro itxurako laginak prestatu dira. Datuen desbideraketa oso baxua dela eta, bi neurketa egin dira lagin bakoitzarentzat.

Espuma zurrunen kasuan, eroankortasun termiko faktorea (λ) Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200 gailua erabiliz neurtu da. Neurketak $10\text{ }^\circ\text{C}$ -ko batezbesteko tenperaturan egin dira (plater hotzaren tenperatura $10\text{ }^\circ\text{C}$ eta

plater beroaren temperatura 20 °C). Lagin bakoitzetik espezimen bat aztertu da, espumaren hazte norabidearekiko paraleloan.

2.4. Karakterizazio morfologikoa

2.4.1. Indar atomikozko mikroskopia

Indar atomikozko mikroskopia (AFM) bidez material ezberdinen analisi morfologikoa burutu da. Teknika honetan, punta bat erabiliz laginaren gainazala ekortzen da. Lagina eta puntaren arteko interakzioak erakarpen-aldarapen indarrak sortzen ditu eta honek kantileberrean deflexioa sortuko du. Ekorketa puntu bakoitzean kantileberraren deflexioa aztertuz laginaren ezaugarri topografikoak zehazten dira. AFM bidez poliuretano termoplastikoak, poliuretanozko espumak, zelulosa nanokristalak, zelulosa nanokristal nanokonpositeak eta grafeno xaflak aztertu dira. Irudiak Nanoscope IIIa Multimode (Digital Instruments) eta Nanoscope V kontrolagailuaz ekipaturiko Dimension ICON (Bruker) ekipoak erabiliz lortu dira, giro tenperaturan. *Tapping* moduan lan egin da, integraturiko siliziozko punta/kantileberra erabiliz (5-10 nm-ko erradioa, 125 µm-ko luzera eta 300 kHz inguruko erresonantzia frekuentzia). Zonalde ezberdinak aztertu dira, antzeko emaitzak lortuz.

Laginen prestaketarako modu ezberdinak erabili dira. Zelulosa nanokristalen kasuan, hidrolisi prozesuaren ondoren lortutako suspentsio diluituak ordubetez bainuan sonikatu dira eta tanta bat mika substratuaren gainean ipini da. Ura *spin coating* teknikaren bidez lurrundu da, 1200 bm-tan eta 120 segunduz.

Grafeno xaflak ziklohexano disolbatzailean dispertsatu dira 0,005 eta 0,0025 mg mL⁻¹ kontzentrazioetan ordubetez tip bidez sonikatuz. Disolbatzailea gehiegi berotzea ekiditeko, pultsu bidezko sonikazioa erabili da, 4 eta 2 s-ko ON/OFF tarteak finkatuz, hurrenez hurren. Suspentsioen tanta bat *silicon wafer* substratuaren gainean ipini da eta giro tenperaturan lehortzen utzi da, 24

orduz. *Silicon wafer* substratuak garbitu egin dira erabili aurretik, ondorengo prozesuaren bidez. Substratuak 15 minutuz sonikatu dira bainuan, ur desionizatua erabiliz. Ondoren, hidrogeno peroxido:amoniako:ur desionizatu (1:1:1 bolumenean) nahaste garbitzaile batean eduki dira ordubetez, 70 °C-tan. Substratuak ur desionizatutan garbitu dira, nahaste garbitzailearen aztarnak ondo kendu bitartean. Lehortzeko *spin coating* teknika erabili da, 1200 bm-tan eta 120 segunduz.

Poliuretanozko materialen kasuan, krio-ultramikrotomia erabili da. Poliuretano termoplastikoen kasuan, laginak zuzenean krio-ultramikrotomoz moztu dira. Poliuretanozko espuma eta espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeen kasuan, lagin zati txikiak epoxi erretxin batean murgildu dira poroak bete ditzan. Epoxia ondu dadin laginak labean eduki dira 60 °C-tan, 24 orduz. Ondoren, diamantezko aitzo batez hornituriko Leica EM FC6 krio-ultramikrotomoa erabiliz moztu dira, analisi gainazal lau bat lortzeko.

2.4.2. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa

Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (SEM) sintetizaturiko espumen gelaxka morfologia aztertzeko erabili da. Teknika honetan lagina elektroï sorta azeleratu batekin ekortzen da eta honen ondorioz laginak berrigortzen dituen partikulak aztertzen dira. SEM mikrografiak JEOL JSM-6400 ekipoa lortu dira, 20 kV-tako azelerazio tentsioa eta 0,05 eta 0,1 nA bitarteko elektroï sorta korrronteak erabiliz lan eginez. Analisi aurretik, laginei 20 nm-ko urrezko estaldura bat ezarri zaie laginak izaera eroalea izan dezan. SEM irudietan oinarritutako gelaxka tamaina analisisa *analySIS*[®] softwarea erabiliz burutu da.

2.4.3. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa

Transmisio elektronikozko mikroskopia (TEM) grafeno xaflen morfologia eta geruza kantitatea aztertzeko erabili da. Teknika honetan, elektroï sorta

azeleratu batek lodiera oso txikiko lagin batekin talka egiten du eta lagina zeharkatzen duten edo dispertsatzen diren elektroiak aztertuz laginaren irudi bat sortzen da. Neurketak Schottky erako X-FEG emisio iturriz, monokromadorez eta CEOS GmbH aberrazio esferikoaren zuzentzailez hornitutako FEI Titan Cubed G2 60-300 kV ekipoa egin dira. Laginak -10 μm -ko aberrazio esferikoa eta -8 nm-ko defokusa erabiliz aztertu dira. Irudiak CCD 2kx2k (Gatan UltraScan 1000) kamera batean lortu dira, irudiko 1s-ko esposizio denbora erabiliz.

Laginen prestaketarako, grafeno xaflak THFtan berdispertsatu dira 0,005 mg mL⁻¹-ko kontzentrazioan eta ordubetez tip bidez sonikatu dira. Disolbatzailea gehiegi berotzea ekiditeko, pulsu bidezko sonikazioa erabili da, 4s eta 2s-ko ON/OFF tartek finkatuz, hurrenez hurren. Ondoren, prestaturiko dispertsioaren tanta bat karbonozko pelikula batez estalitako kobrezko TEM sare batean (300 Mesh) depositatu da.

2.5. Karakterizazio mekanikoa

2.5.1. Trakzio eta konpresio saiakuntzak

Sintetizaturiko poliuretano termoplastiko eta poliuretanozko espumen trakzio eta konpresio saiakuntzak MTS Insight 10 ekipoa egin dira, 250 N eta 10 kN-eko karga zelulak erabiliz.

Poliuretano termoplastikoen kasuan, trakzio saiakuntzak ASTM D 1708-93⁶ araua jarraituz egin dira, non modulu elastikoa (E_t), fluentzia tentsioa (σ_y), trakzio erresistentzia (σ_t) eta haustura deformazioa (ε_b) kalkulatu diren. Saiakuntzak 50 mm min⁻¹-ko abiaduran egin dira, txakur hezur itxurazko probetak erabiliz. Poliuretanozko espuma malguen kasuan, trakzio zein konpresio saiakuntzak burutu dira espumaren hazte norabidean. Trakzio saiakuntzarako ASTM D 3574-11⁴ araua jarraitu da, non E_t , σ_y , σ_t eta ε_b kalkulatu

diren. Tentsio-deformazio kurbak 500 mm min⁻¹-ko abiaduran lortu dira. Arau bera jarraituz, konpresio indar deflexio (CFD) balioak kalkulatu dira. Kalkulurako, laginak 50 mm min⁻¹-ko abiaduran % 50-eko deformazio arte konprimatu dira eta deformazioa mantendu da 60 segunduz. Ondoren, indarraren balioa neurtu da eta CFD (kPa) balioa kalkulatu da ondorengo formula jarraituz:

$$CFD = \frac{F \times 10^3}{A} \quad (2.1)$$

non F 60 s ondoren indarraren balioa (N) den eta A laginaren azalera (mm²).

Konpresio saiakuntzetan tentsio-deformazio makurrak 5 mm min⁻¹-ko abiaduran lortu dira espuma zurrunen kasuan eta 50 mm min⁻¹-ko abiaduran espuma malguen nahiz nanokonpositeen kasuan, 20 x 20 mm²-ko azalera eta 10 mm-ko lodiera duten laginak erabiliz. Konpresio modulu elastikoa (E_c) eta konpresio erresistentzia (σ_c) ASTM D 1621-00⁷ arauaren arabera kalkulatu dira. Deformazio maximoa % 90-ean finkatu da.

Espuma malgu/CNC nanokonpositeen histeresi galerak ASTM D3574-11⁴ araua jarraituz kalkulatu dira, konpresio eta deskonpresio tentsio-deformazio kurben azpiko azalerak neurtuz. Erresilientzia neurketak ASTM D3574-11⁴ arauaren arabera egin dira, Bareiss[®] Ball Rebound Tester gailua erabiliz.

Lagin bakoitzetik gutxienez hiru probeta saiatu dira.

2.5.2. Gogortasuna

Poliuretano termoplastikoen shore D gogortasuna ASTM D 2240-86⁸ araua jarraituz neurtu da, MD-202 DuroTECH gailua erabiliz. Azken emaitza laginaren zonalde desberdinetan egindako hamar neurketen batezbestekoa da.

2.5.3. Peak force quantitative nanomechanics teknika

Peak force quantitative nanomechanics (PFQNM) teknika AFM analisisian oinarritzen da eta materialaren propietate elastikoak maila nanometrikoan aztertzea ahalbidetzen du. Puntu bakoitzean indarra vs. separazio kurbak lortzen dira eta hemendik laginaren informazio mekanikoa lortzen da. Neurketak Dimension ICON (Bruker) ekipoa egin dira, *peak force* moduan lan eginez eta AFM analisirako prestatu diren laginak erabiliz. Poliuretanozko espuma malguen modulu elastikoaren erresoluzio altuko mapeoa giro tenperaturan egin da, TAP 150A integraturiko punta duen kantilebera erabiliz (142-162 kHz erresonantzia frekuentzia, $3-6 \text{ N m}^{-1}$ malguki konstantea eta estimaturiko 40 nm-ko punta erradioa).

2.6. Karakterizazio elektrikoa

2.6.1. Indar elektrostatikozko mikroskopia

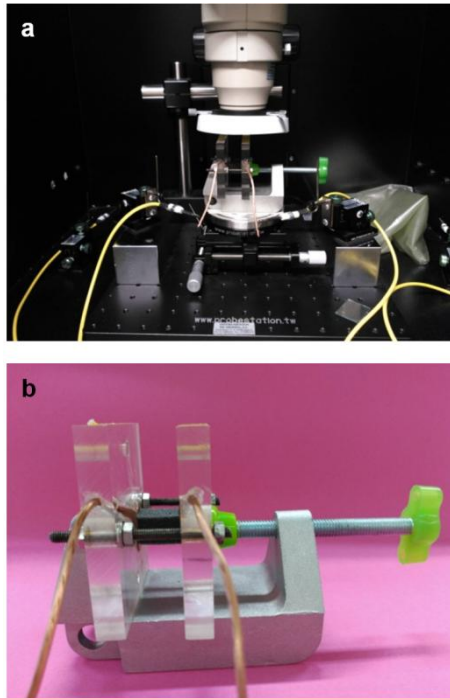
Indar elektrostatikozko mikroskopiaren (EFM) bidez grafeno xaflen propietate eroaleak aztertu dira. EFM analisisian eremu elektrostatiko bat sortzen da punta eta sustratuaren artean. Interakzio elektrostatikoen ondorioz gertatzen diren kantileberraren fase aldaketak aztertuz laginaren alde eroankor eta isolatzaileak bereiztu daitezke. Neurketak Pt/Ir estalduradun puntaz (75 kHz erresonantzia frekuentzia) ekipaturiko Dimension ICON (Bruker) ekipoa egin dira, giro tenperaturan eta *lift* eran (100 nm) lan eginez. Laginean eremu elektriko gradientearen distribuzioa aztertzeko, 6V-ko boltaia positibo nahiz negatiboa aplikatu zaio kantileber/punta sistemari.

2.6.2. Eroankortasun elektrikoa

Poliuretanozko espuma/grafeno nanokonpositeen propietate elektrikoak Keithley 4200-SCS semikonduktoreen analisirako ekipoarekin aztertu dira. Bi

puntuko saiakerak burutu dira, 0-5 V bitarteko ekorketa linealak eginez, 0,01 V-ko tarte eta 0,1 A-ko konpliantzarekin. Intentsitate vs boltaia kurbetatik lagin bakoitzaren erresistentzia elektrikoa (R) kalkulatu da.

Neurketak egiteko nanokonpositaren bi muturrak polikarbonatozko bi plakei itsatsita dauden kobrezko xaflekin kontaktuan jarri dira. Zirkuitu elektrikoa ixteko, kobrezko xafletatik kobrezko bi hari ateratzen dira, zeintzuk semikonduktoreen analisirako ekipoaren elektrodoekin kontaktuan jartzen diren. Laginek deformazioarekin jasaten duten erresistentzia aldaketa neurtzeko polikarbonatozko plakak tornuzil batean kokatu dira, lagina modu kontrolatuan deformatu dadin. Plaken arteko distantzia kalibre bidez konprobatu da neurketa bakoitza egin aurretik. Muntaia 2.1. Irudian erakusten da.



2.1. Irudia. Eroankortasun elektrikoaren analisirako (a) Keithley semikonduktoreen analisi ekipoan muntaiaren kokapena eta (b) espumaren kokapena muntaiaren.

2.7. Erreferentziak

1. ASTM, 2004, D 6866. Standard test method for determining the biobased content of natural range materials using radiocarbon and isotope ratio mass spectrometry analysis. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
2. ASTM, 2005, D 4274. Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
3. ASTM, 1997, D 2572. Standard test method for isocyanate groups in urethane materials or prepolymers. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
4. ASTM, 2011, D 3574. Standard test methods for flexible cellular materials-slab, bonded, and molded urethane foams. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
5. ASTM, 2003, D 1622. Standard test method for apparent density of rigid cellular plastics. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
6. ASTM, 1993, D 1708. Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
7. ASTM, 2000, D 1621. Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.
8. ASTM, 1986, D 2240. Standard test method for rubbery property-durometer hardness. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA.

3. KAPITULUA

POLIURETANO TERMOPLASTIKOAK

3. POLIURETANO TERMOPLASTIKOAK

3.1. Helburua

Kapitulu honen helburua % 100 karbono berriztagarri duen P80 makrodiola poliuretano termoplastikoen sintesiarako erabiltzea izan da, MDI diisozianato aromatikoa edo HDI diisozianato alifatikoa eta jatorri berriztagarriko kate luzatzailearekin batera. Sarreran aipatu bezala, makrodiol eta diisozianato bat erabiltzean kate linealak eratzea ahalbidetzen da eta poliuretano termoplastiko bezala ezagutzen diren material motak lortzen dira.

Segmentu zurrun eta malguen proportzioak eta diisozianatoaren izaerak sintetizatutako poliuretano termoplastikoen egitura/propietate erlazioan duten eragina aztertu da, hala nola masa molekularrean, propietate fisikokimiko, mekaniko eta termikoetan nahiz morfologian. Horretarako, eskusio molekularrezko kromatografia, Fourier transformatutun infragorri espektroskopia, ekorketa diferentzialeko kalorimetria, analisi mekaniko-dinamikoa, indar atomikozko mikroskopia eta karakterizazio mekaniko entseguak burutu dira. Deformazioak mikroegituran duen eragina Fourier transformatutun infragorri espektroskopia eta ekorketa diferentzialeko kalorimetria bidez aztertu da.

3.2. Erreaktiboak eta sintesia

Poliuretanoak HDI edo MDI diisozianatoa, P80 makrodiola eta PD kate luzatzailea erabiliz sintetizatu dira. Erabili aurretik, P80 eta PD hutsune bidez lehortu dira 6 orduz 60 °C-tan. HDI eta MDI jaso bezala erabili dira.

Poliuretanoak bi pausoko prepolimero polimerizazio metodoa erabiliz sintetizatu dira, masan. Polimerizazioa hiru ahodun ondo borobileko erreaktore batean burutu da, nitrogeno gas fluxupean eta agitatzaile mekaniko batekin nahastuz. Erreaktorea silikona oliodun bainu batean berotu da. Lehenengo

etapan, P80 makrodiola eta gehiegizko kantitatean dagoen diisozianatotik abiatuz prepolimeroa sintetizatu da, 90 °C-tan MDI diisozianatoa erabili den kasuan eta 100 °C-tan HDI diisozianatoa erabili den kasuan. Bi kasuetan lehenengo etaparen erreakzio denbora 5 ordutan finkatu da. Behin prepolimeroa osatuta, bigarren etapan, kate luzatzailea gehitu da eta bortizki nahastu da 10 minutuz nahaste homogeen bat lortu arte. Amaierako likido biskatsua 1,5 mm-ko tartiaz berezitateko eta Tefloiz[®]-ko estaldura duten bi plater metalikoen artera isuri da. Erreakzioa burutzeko, materiala 10 orduz eta 100 °C-tan prentsa hidrauliko batean mantendu da, 50 bar-eko presiopean.

Sarreraren aipatu bezala (1.1. Ekuazioa), lagin bakoitzaren HS edukia poliuretano masa osoarekiko diisozianato eta kate luzatzailearen masa proportzio bezala definitu da.

Laginak PU-X-Y eran izendatu dira, non X erabilitako diisozianato mota den eta Y poliuretanoari dagokion HS edukia. P80, diisozianato eta PD-ren proportzio molarra, HS edukia, pisuzko batzbesteko masa molekularra eta polidispersitate indizea 3.1. Taulan adierazi dira.

3.1. Taula. Sintetizatutako poliuretano termoplastikoen izendapena, proportzio molarra, HS edukia, pisuzko batezbesteko masa molekularra eta polidispersitate indizea.

Laginen izendapena	Proportzio molarra (P80:diisozianatoa:PD)	HS edukia (% masan)	\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	PI
PU-MDI-20	1:1,5:0,5	20	113782	1,40
PU-MDI-30	1:2:1	30	98601	1,90
PU-MDI-40	1:3:2	40	86486	1,92
PU-MDI-50	1:5:4	50	70228	2,15
PU-HDI-40	1:4:3	40	130248	2,24

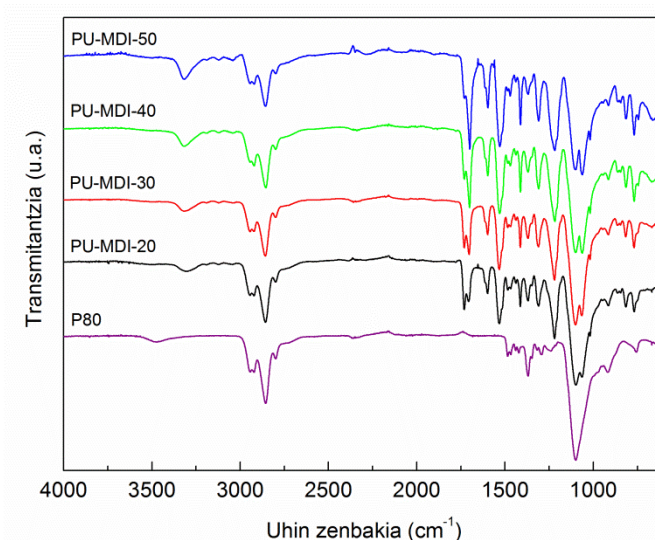
3.3. Emaitzak eta eztabaida

3.3.1. Esklusio molekularrezko kromatografia

Sintetizaturiko laginen SEC emaitzak 3.1. Taulan laburtzen dira. Kromatogrametan ez dira bereizi erreakzionatu gabeko P80 edo masa molekular baxudun osagaiei dagokien piko esanguratsurik. 3.1. Taulan ikusi daitekeen moduan, lagin guztiek masa molekular altua dute. \overline{M}_w balioen jaitiera ikusten da HS edukia igotzen den ahala, diol motz eta isoianato molekula gehiago daudelako formulazio hauetan¹. Gainera, bitrifikazioak kateen luzatzea oztoka dezake PI balioak igoaraziz. PU-HDI-40 laginak PU-MDI-40-k baino \overline{M}_w balio altuagoa izateak bitrifikazioaren eragina MDIn oinarrituriko poliuretanoetan nabarmenagoa dela iradokitzen du, ondoren ikusiko den bezala arrazoa MDI-PD segmentu zurrun puruaren T_g altuagoan egonik.

3.3.2. Fourier transformatutun infragorri espektroskopia

MDIn oinarritutako poliuretano termoplastikoen eta P80 makrodiolaren FTIR espektroak 3.1. Irudian agertzen dira. Poliuretano guztientzat antzeko espektroak lortu dira eta isoianato taldeari dagokion tentsiozko bibrazioik ez da ikusten 2270 cm^{-1} -tan, zeinak polimerizazio prozesuan isoianato talde guztiek erreakzionatu dutela baieztatzen duen. $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ tartean banda zabal bat ikusten da, uretano taldeen N-H loturaren tentsio bibrazioaren ezaugarri dena. Banda honen intentsitatea igo egiten da HS edukiarekin batera. Espektroetan ezin izan dira bereizi hidrogeno zubiz loturiko N-H eta N-H askeei dagozkien piko bereizgarriak, $3275\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ eta 3400 cm^{-1} -etara hurrenez hurren². Hala ere, pikoaren intentsitate handiena 3310 cm^{-1} uhin luzera inguruan detektatu da, zeina N-H talde gehienak hidrogeno zubizko loturak eratzen dituztenaren adierazgarri izan daitekeen.



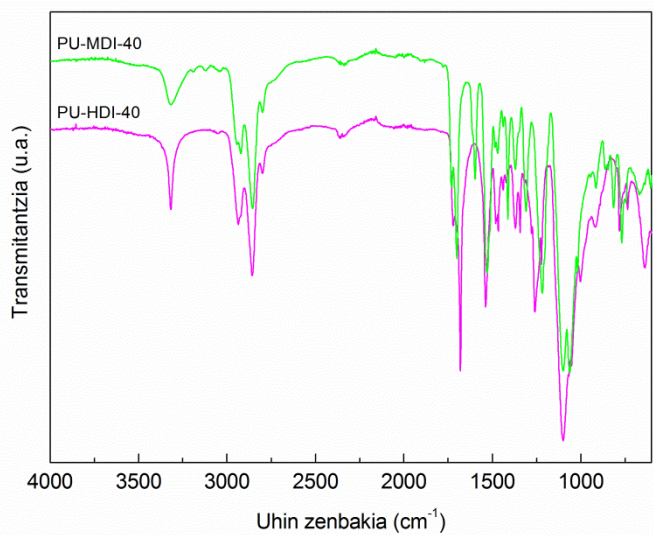
3.1. Irudia. MDIn oinarritutako laginen eta P80 makrodiolaren FTIR espektoak.

Bestalde, amida I zonaldean ($1630\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$) karbonilo taldeei dagozkien tentsio banda bereizgarriak ikusi dira. Jakina da MDIn oinarrituriko poliuretano termoplastikoetan, uretano taldeetako karbonilo askeek absorbantzia bandak agertzen dituztela $1731\text{--}1733\text{ cm}^{-1}$ uhin luzeretan eta aldiz hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeek $1713\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ uhin luzeretan gutxien ordenaturiko erregio amorfoen kasuan eta $1685\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$ uhin luzeretan erregio kristalino ordenatuen kasuan^{3,4}. 3.1. Irudian ikusten den moduan, erregio kristalinoetako hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeei dagokien bandaren intentsitatea (1700 cm^{-1}) igo egiten da HS edukia igotzen den heinean. Era berean, karbonilo askeei dagokien banda bereizgarriaren intentsitatea (1732 cm^{-1}) jaitsi egiten da, segmentu zurrinak domeinu zurrin ordenatuen eraketan parte hartzen dutela iradokiz.

L. Bistričić et al.²-en arabera, polioliaren eter taldeak hidrogeno zubizko loturak era ditzake uretano taldeko N-H loturarekin, zeinak uretano taldeen arteko hidrogeno zubizko loturak baino sendoagoak izan daitezkeen. 3.1. Irudian ikus

daitekeen moduan, P80 makrodiolak eter lotura (C-O-C) askeari dagokion absortzio banda erakusten du 1100 cm^{-1} -tara. Poliuretano laginetan, hala ere, eter loturari dagokion zonaldean bi banda ikusten dira, uhin zenbaki baxuenean kokatzen den banda (1062 cm^{-1}) uretano taldeko N-H loturarekin hidrogeno zubizko loturak eratzen dituen eter taldeari atxiki dakiokelarik. Uretano-eter interkazioak segmentu malguz osaturiko matrizean dispertsaturik dauden segmentu zurrun motzek eratzen dituztela uste da⁵. HS edukia igotzen den heinean, uretano taldeko N-H loturarekin hidrogeno zubiak eratzen dituzten eter taldeei dagokion bandaren intentsitatea handitzen da, segmentu malguzko matrizean dispertsaturik dauden HS kantitatea igotzen dela adieraziz.

Diisozianatoaren izaeraren eragina aztertzeko, PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen espektroak konparatu dira (3.2. Irudia).



3.2. Irudia. PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen FTIR espektroak.

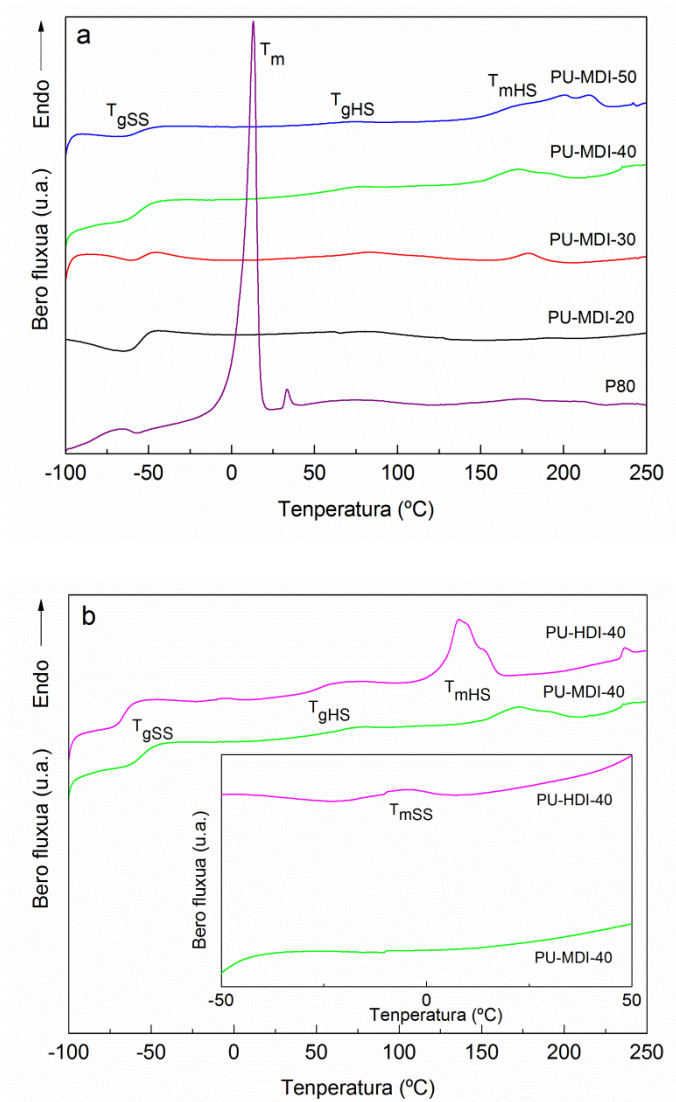
PU-HDI-40 laginak banda estuagoa eta intentsitate handiagokoa erakusten du N-H loturari dagokion absortzio tartean (3320 cm^{-1}). Honek HDIz osaturiko

poliuretanoek interakzio gehiago dituztela eta fase banaketa handiagoa dutela adieraz dezake⁶.

Karbonilo taldeari (C=O) dagokion absortzio tartean, uretano taldeko karboniloa uhin zenbaki ezberdinetan agertzen da amina taldeko elektroi pareak karbonilo taldeko π loturarekin (HDIz osaturiko poliuretanoetan) edo eraztun aromatikoarekin (MDIz osaturiko poliuretanoetan) konjugaturik dagoenaren arabera⁷. PU-HDI-40 laginak hidrogeno zubiz loturiko karbonilo (1682 cm^{-1}) eta karbonilo talde askeen (1723 cm^{-1}) arteko intentsitate erlatibo handiagoa erakusten du, HDIko uretano taldeak hidrogeno zubizko elkarrekintzak sortzeko ahalmen handiagoa dutela adieraziz. Honen ondorioz, fase banaketa altuagoko poliuretanoak lortzen dira⁵. Eter taldearen (C-O-C) absortzio eremuan, PU-HDI-40 lagineko segmentu malguk uretano taldeekin hidrogeno zubi gutxiago eratzen dituela ikus daiteke, PU-MDI-40 laginarekin konparatuz gero PU-HDI-40 laginean aurreikusitako fase banaketa altuagoarekin bat etorriz. HDIn oinarrituriko poliuretanoak uretano segmentu artean hidrogeno zubiak eratzeko joera altuagoa dute, izan ere, HDIren izaera malgu, alifatiko linealak uretano talde guztiak plano berean ordenatzea ahalbidetzen du⁸. MDIren izaera zikliko eta aromatikoak oztopo esterikoak eta kate polimeriko nagusian lotura bikoitz partzialak sortzen ditu, entropia baxu eta ordenazio altuko estruktura sortzea mugatuz⁸.

3.3.3. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

Sintetizaturiko poliuretanoen mikrofase banaketa DSC bidez ere aztertu da. 3.3. Irudian P80, PU-MDI eta PU-HDI sistementzat lortu diren berotze termogramak erakusten dira.



3.3. Irudia. (a) MDIn oinarritutako poliuretano termoplastiko eta P80 eta (b) PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen DSC termogramak. Barruko irudia: temperatura baxuko zonaldearen handipena.

DSC termogramak oinarriztat harturik determinaturiko propietate termiko nagusiak, segmentu malguaren beira trantsizio temperatura (T_{gSS}), segmentu malguaren fusio temperatura (T_{mSS}), segmentu malguaren fusio entalpia (ΔH_{mSS}),

segmentu zurrunaren beira trantsizio temperatura (T_{gHS}), segmentu zurrunaren fusio temperatura (T_{mHS}) eta segmentu zurrunaren fusio entalpia (ΔH_{mHS}) 3.2. Taulan laburbiltzen dira.

3.2. Taula. Poliuretano termoplastikoen eta P80 makrodiolaren propietate termikoak eta MDI-PD eta HDI-PD segmentu zurrun puruen beira trantsizio temperatura.

Lagina	T_{gss} (°C)	T_{mss} (°C)	ΔH_{mss} (J g ⁻¹)	T_{gHS} (°C)	T_{mHS} (°C)	ΔH_{mHS} (J g ⁻¹)
P80	-81,8	13,3	83,1	-	-	-
PU-MDI-20	-55,4	-	-	-	-	-
PU-MDI-30	-53,5			70,1	113,9/185,8	0,8/2,1
PU-MDI-40	-54,8			66,4	172,4/195,4	12,1
PU-MDI-50	-54,2			65,4	199,0/216,0	23,0
PU-HDI-40	-65,4	-4,5	0,8	59,4	143,4	28,3
MDI-PD^a				109,0		
HDI-PD^b				60		

^a 40 °C min⁻¹-ko berotze abiaduran determinatua.

^b Saralegi et al. Polym. Int. **2013**, 62, 106-115⁹

Temperatura altuko portaeran, MDI sistemaren T_{gHS} balioak PU-MDI sistema puruaren T_{gHS} -tik (109 °C) urrunago dagoela ikusi da PU-HDI-40 lagina HDI-PD sistema puruaren T_{gHS} balioan baino (60 °C). Honek MDIn oinarritutako poliuretanoetako segmentu malgu eta zurrunak nahaskorrakoak direla iradokitzen du¹⁰.

PU-MDI seriean, HS edukia handitzen den heinean T_{gHS} balioen jaitsiera bat nabarmendu da, fase nahasketaren igoera bat gertatzen dela adieraziz. Honen arrazoa P80-aren polieter izaera izan daiteke, N-H loturarekin hidrogeno

zubizko loturak eratzeko ahalmen handia duelarik, FTIR analisisian ikusi den bezala¹. Horrela, HS edukia igotzen den heinean eter taldearekin asoziatzeko gai diren uretano talde gehiago sortzen dira poliuretanoan, segmentu malgu eta zurrunen arteko interakzioak handituz eta fase nahasketa sustatuz⁵.

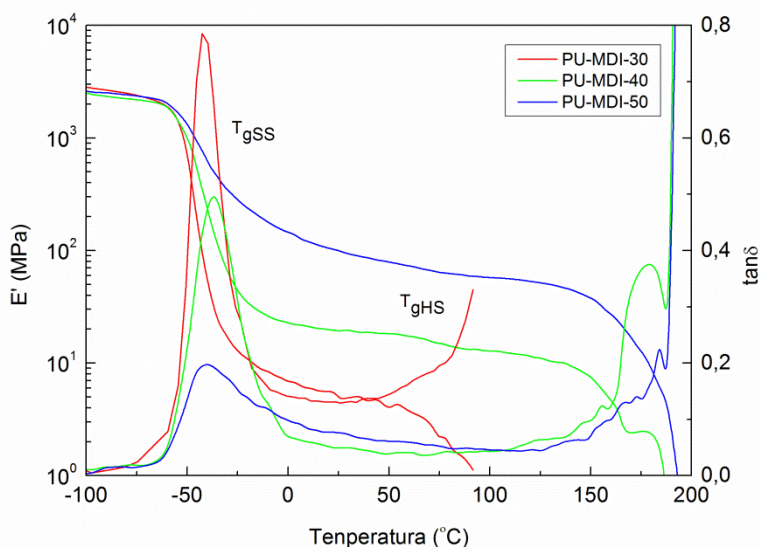
HS edukia igo ahala, T_{mHS} eta ΔH_{mHS} balioak igotzen direla ikusi da kristalgarria den kate luzera igotzen delako eta uretano taldeen artean hidrogeno zubiak eratzeko aukerak igotzen direlako, domeinu zurrunen ordenatzeko aukera eta neurria handituz. PU-HDI-40 laginarekin konparatuz, PU-MDI-40 laginak T_{mHS} altuagoa erakutsi arren, ΔH_{mHS} nabarmen txikiagoa da⁶, MDI taldeen oztopo esterikoak kateen mugikortasuna txikitzen duelako eta hidrogeno zubizko interakzioen eraketa oztopatzen duelako. Gainera, MDIn oinarritutako poliuretanoaren T_{mHS} altuagoa MDI kateen zurruntasun handiagoa dela eta fusio entropian gertatzen diren aldaketa txikiagoekin erlazionatu daiteke. MDI sisteman fusio pikoaren zabalera handiagoa, eraturako kristalaren neurrian ematen diren ezberdintasun handiagoari eta materialean estruktura ordenatuen dispersio handiagoari atxikitzen zaio⁸.

MDIn oinarritutako poliuretanoen tenperatura baxuko portaeran segmentu malguari dagokion fusio pikorik ez da ikusten, P80-a erdikristalinoa izan arren. Honek MDIk P80-ren kristaltzea oztopatzen duela adieraz dezake, MDIren eraztun aromatikoaren zurruntasuna eta lagin hauetan antzeman den fase nahasketa handiagoa direla eta². Hasieran ikusi ez bada ere, PU-HDI-40 laginaren termograman eskala handitu denean, segmentu malguari atxikituriko fusio piko txiki bat ikusi da $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan (3.3.b barruko irudia). Honen arabera, segmentu zurrun kantitate berdinerako, P80 kate batzuk kristaltzeko ahalmena dute PU-HDI-40 laginean, HDI kateen izaera lineal alifatikoa eta segmentu zurrun eta malguen arteko nahaskortasun txikiagoa direla eta¹⁰. Eraitza hauek bat datoz FTIR analisiarekin.

Joera orokor bezala, PU-MDI seriearen T_{gSS} balioak igo egiten direla ikusi da segmentu zurrin kantitatea igotzen den ahala. Honen arabera fase nahasketa igo egingo litzateke segmentu zurrin kantitatea igotzean, temperatura altuko portaeran ikusi den bezala. PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginak konparatuz, MDIn oinarritutako poliuretanoaren T_{gSS} balioa altuagoa dela ikusi da ($-54,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) HDIn oinarritutako poliuretanoarena baino ($-65,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Horrela, segmentu zurrin kantitate berdinerako, PU-HDI sistemak PU-MDI sistemak baino fase banaketa handiagoa duela ondorioztatu da, aurrez FTIR analisisian ikusi bezala.

3.3.4. Analisi mekaniko-dinamiko

DMA analisisian E' eta $\tan\delta$ galera faktoreak temperaturarekin duten eboluzioa azaltzen da. HS edukiaren eragina aztertuz (3.4. Irudia), temperatura baxuetan E' -ren balioa ia konstante mantendu dela ikusi da hiru laginentzat, temperatura tarte honetako mugimendu molekularrak segmentu malguen bibrazio eta ordena motxeko errotazioetara mugaturik baitaude¹¹.

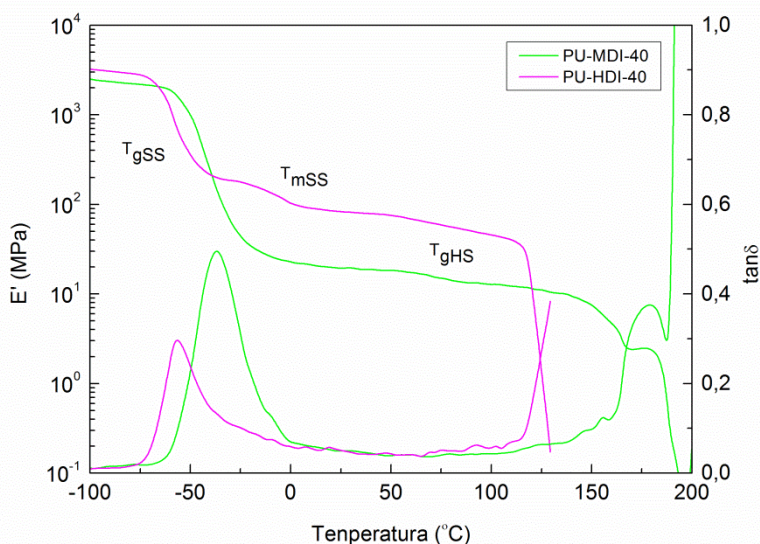


3.4. Irudia. PU-MDI-30, PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginen pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturaren aurrean.

Aurrez aipatu bezala, beira trantsizioa tan δ galera faktorearen kurban piko bat bezala ikusten den α erlaxazioari dagokio. E' kurbak erorketa nabarmen bat erakusten du tenperatura honetan¹². Segmentu zurrun kantitatea igo ahala, tan δ galera faktorearen pikoa zabaldu eta intentsitatea txikitzen dela ikusi da, batetik domeinu zurrun luze eta ordenatuagoek segmentu malguedi ezar dakizkien mugikortasun oztopoak direla eta, eta bestetik domeinu malguedi edukia gutxitzen delako¹³. PU-MDI-40 laginak T_{gss} balioan igoera txiki bat erakusten du, honek segmentu zurrunen segmentu txiki batzuk fase malguedi nahasten direla adieraz dezakeelarik. Hala ere, PU-MDI-50 laginean T_{gss} balioa jaitsi egiten da, mikroegiturak fasetan banatuagoa egon daitekeela adieraziz¹⁴. Tenperatura honetatik gora, E' kautxo plateau batetara iristen da, non bere balioa igo egiten den segmentu zurrun kantitatearekin batera. Honen arrazioa segmentu zurrun luzeago eta domeinu zurrun ordenatu gehiagoren formazioa izan daiteke, zeintzuk errefotzu fisiko bezala joka dezaketen.

Fase zurrunarekin erlazionatutako trantsizioak E' kurbaren bidez aztertu daitezke¹⁵. PU-MDI-30 laginean E'-ren erorketa bat ikusten da 75 °C inguruan, segmentu zurrunez osaturik dauden egitura ordenatuak T_{gHS} ondorengo fluxu biskosoa ekiditeko gai ez direla adieraziko lukeelarik. PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginek egonkortasun termomekaniko nabarmenki altuagoa erakusten dute, segmentu zurrun unitate luzeagoek domeinu zurrun ordenatu gehiago osa ditzaketelako gurutzaketa fisiko puntu gehiago sortuz, DSC analisisian ikusi bezala.

Bestalde, isozianatoaren izaera aromatiko edo alifatikoak poliuretano termoplastikoen propietate termomekanikoetan duen eragina 3.5. Irudian aztertzen da.



3.5. Irudia. Pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturaren aurrean PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen kasuan.

E' -ri dagokionez, temperatura baxuko balioetan PU-HDI-40 laginak agertzen duen balio handiagoa kristalinitate handiagoari atxikitzen zaio. $\tan\delta$ galera faktorearen kurban ikusi bezala, HDIn oinarritutako poliuretanoak T_{gSS} balio baxuagoa erakusten du $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara, MDIn oinarritutakoak baino, $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara. Honen arabera, PU-HDI-40 lagineko fase malguak mugikortasun molekular handiagoa erakusten du HDIren egitura alifatikoa dela eta¹⁶. Gainera, PU-HDI-40 laginaren T_{gSS} balio baxuagoak fase banaketa handiagoa adierazten du. PU-HDI-40 laginaren E' balioak, erorketa bat jasaten du $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan, aurrez DSC bidez ikusitako fase malguaren fusioa dela eta. Giro temperatura inguruan, HDIn oinarritutako laginak modulu altuagoa erakusten du MDIn oinarritutakoarekin konparatuz, segmentu zurrun ordenatu gehiago dituelako, aurrez aipatu bezala. Segmentu zurrunei dagokien beira trantsizioa E' balioaren erorketaren bidez determinatu da, $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan kokatuz PU-HDI-40 laginarentzat eta $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguruan PU-MDI-40 laginarentzat. PU-MDI-40 laginaren

egonkortasun termomekaniko altuagoa, DSC analisisan ikusi den bezala, MDI-n oinarritutako poliuretanoek segmentu zurrunei dagokien fusio tenperatura altuagoarekin erlazionatu daiteke.

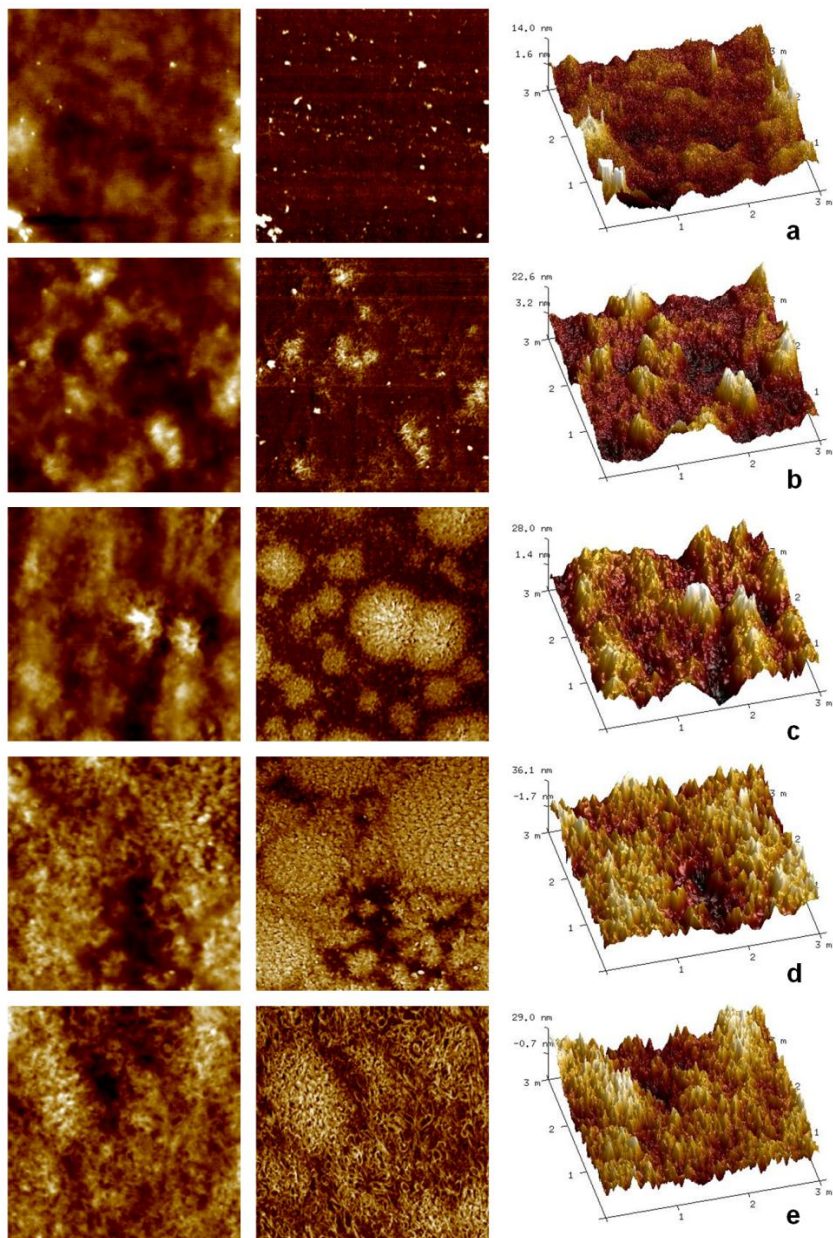
3.3.5. Indar atomikozko mikroskopia

Poliuretano laginen morfologia AFM teknikaren bidez aztertu da (3.6. Irudia).

Material batean dauden fase ezberdinek kantileberrean energia disipazio ezberdina eragiten dute eta honek kontraste bat sortzen du AFMko fase seinalean. Disipazio altuko domeinu malguk kontraste iluna ematen dute, fase kristalinoagoak argiago ikusten diren bitartean¹⁷.

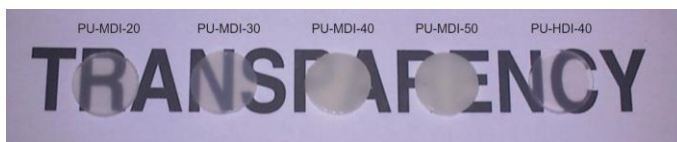
HS edukiari dagokionean, PU-MDI-20 laginean ez da nabari kristalinitate altuko segmentu zurruneekin erlazionatutako domeinurik. Matrize malgu batean dispertsaturiko entitate argiak bereizten dira, baina ez da ordenamendu zantzurik nabari. PU-MDI-30, PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginetan domeinu zurrunen modulu altuko ordenamendu kristalinoekin erlazionatutako esferulitak eratu direla ikus daiteke, hauen neurria handiagoa delarik segmentu zurrun edukia igo ahala. PU-MDI-40 laginean esferulitak elkartzen hasi direla nabari da eta PU-MDI-50 laginean, ia gainazal guztia estruktura kristalino hauekin estalia ikusten da¹⁸. Nanoeskalan, fase banaketa agertzen duen estruktura ikusten da, matrize malguan dispertsaturiko segmentu zurrunez osaturik.

Isozianatoaren izaera alifatiko edo aromatikoari dagokionean, hau da, PU-MDI-40 (3.6.c Irudia) eta PU-HDI-40 (3.6.e Irudia) laginak konparatzean, HDIn oinarritutako laginak segmentu zurruneekin erlazionatu diren domeinuek egitura haritsuagoak erakusten dituela nabari da.



3.6. Irudia. (a) PU-MDI-20, (b) PU-MDI-30, (c) PU-MDI-40, (d) PU-MDI-50 eta (e) PU-HDI-40 laginen altuera (ezkerra), fasea (zentrua) eta topografia (eskuina) AFM irudiak. (Irudien neurria 3 x 3 μm)

Poliuretanoen gardentasunak mikroegituraren informazio kualitatiboa eman dezake. 3.7. Irudian sintetizaturiko material ezberdinen argazkia erakusten da.

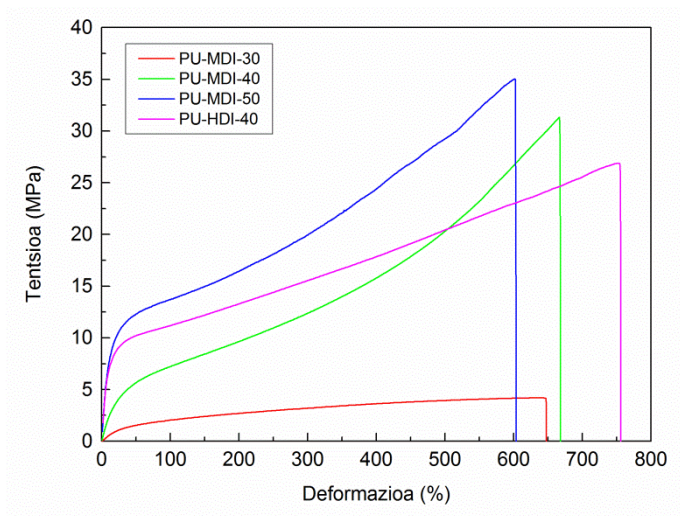


3.7. Irudia. MDIn eta HDIn oinarritutako poliuretano termoplastikoen gardentasun analisia.

PU-MDI seriean materiala opakoa bihurtzen dela ikusi da segmentu zurrun kantitatea igo eta domeinu zurrun handiagoak eratzen diren heinean¹⁹. PU-HDI-40 laginak PU-MDI-40 laginak baino gardentasun handiagoa erakusten du. Ezberdintasun hau HDIn oinarritutako laginak AFM analisisian erakutsitako domeinu zurrunen kristaltxo txikiagoei eta honen ondorioz gertatzen den argi ikuskorraren dispersio txikiagoari atxikitzen zaio.

3.3.6. Propietate mekanikoak

Sintetizaturiko poliuretanoen tentsio-deformazio kurbak 3.8. Irudian agertzen dira.



3.8. Irudia. PU-MDI-30, PU-MDI-40, PU-MDI-50 eta PU-HDI-40 laginen tentsio deformazio kurbak.

Lagin ezberdinentzat giro tenperaturaren kalkulaturiko trakzio erresistentzia, fluentzia tentsioa, haustura deformazioa, modulu elastikoa eta Shore D gogortasuna 3.3. Taulan laburbiltzen dira. PU-MDI-20 laginaren balioak ez dira ageri erakutsi duen portaera mekaniko eskasa dela eta.

3.3. Taula. Sintetizaturiko poliuretano termoplastikoen propietate mekanikoak.

Lagina	σ_t (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)	E_t (MPa)	Shore D gogortasuna
PU-MDI-30	3,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1	562,2 ± 43,3	4,9 ± 0,1	16,0 ± 0,6
PU-MDI-40	26,6 ± 2,4	5,4 ± 0,2	628,0 ± 34,1	20,3 ± 2,5	35,2 ± 1,7
PU-MDI-50	35,3 ± 1,0	12,6 ± 0,3	588,6 ± 31,4	78,0 ± 7,6	50,2 ± 0,5
PU-HDI-40	25,9 ± 1,9	10,0 ± 0,7	704,9 ± 43,6	89,0 ± 9,6	41,6 ± 0,5

3.3. Taulan ikusten den bezala, modulu elastikoa igo egiten da segmentu zurrun kantitatea igotzen denean, hauek eratzen dituzten fisikoki interkonektaturiko domeinu ordenatuen errefortzu efektua handitu egiten delako. Gainera, Auad et al.-ekin²⁰ bat etorritz, sintetizaturiko poliuretanoen modulu elastikoaren logaritmoak segmentu zurrun kantitatearekin erlazio lineala gordetzen duela ikusi da aztertutako balioetan. Laginen trakzio erresistentzia eta fluentzia tentsioa ere hobetu egiten dira segmentu zurrun kantitatea igotzen den heinean. Honek, segmentu malgu eta zurrunen artean adhesio interfazial ona dagoela adierazi lezake. Haustura deformazioari dagokionez, PU-MDI-50 laginak PU-MDI-40 laginak baino balio baxuagoak erakutsi ditu. Honen arrazoia, segmentu kristalinoen kantitatea igotzean eratzen diren domeinu zurrun handiagoek haustura hedaketa puntu bezala joka dezaketela izan daitekeelarik.

Orokorrean, biopoliuretano termoplastikoen petroliotik eratorritako poliuretanoekin propietate konparagarriak erakutsi dituzte^{10,21}.

PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginak konparatuz, HDIn oinarritutako laginak modulu elastiko altuagoa duela ikusi da. Ezaugarri hau segmentu zurrunen ordenazio handiagoari atxikitzen zaio, zeinak fisikoki asoziatuak daudenean kristalinitate handiagoko domeinu zurrunak era ditzaketen FTIR eta DSC tekniketara ikusi den bezala.

PU-HDI-40 laginaren fluentzia tentsioa ere altuagoa da PU-MDI-40 laginarena baino, segmentu zurrunen egiturak materialari ematen dion erresistentziarekin erlazionatu daitekeelarik. Poliuretanoaren deformazio baxuko portaera kristalinitateak zuzentzen du, hau altuagoa izanik PU-HDI-40 laginean. Fluentzia puntua interkonektaturiko domeinu zurrunen sarearen apurketari dagokio, puntu honen ondoren deformazio plastikoa hasten delarik.

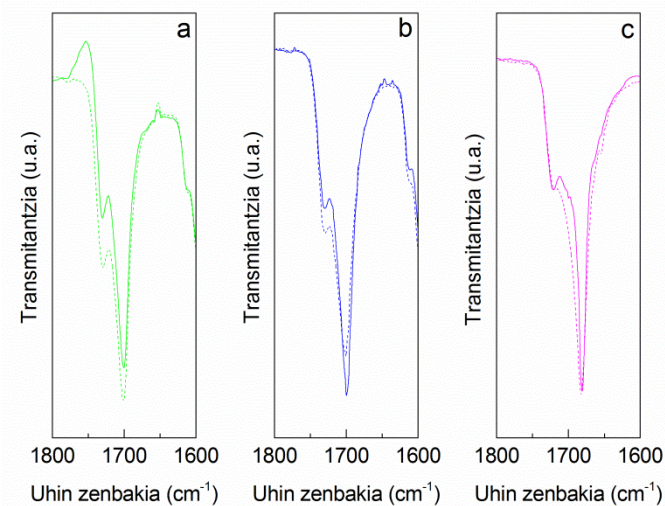
MDI laginen trakzio erresistentzia altuagoa deformazioak induzituriko kristaltzeari atxiki dakiok. Deformazio uniaxiala aplikatzean, domeinu malguetan dispersaturiko segmentu zurrunak kargaren noranzkoan orientatzen dira, era honetan poliuretano kateen arteko interakzioak, hala nola hidrogeno zubiko loturak, handituz eta erresistentzia balio altuagoak lortuz. HDIn oinarrituriko laginaren kasuan, deformazioz induzituriko kristalizazioaren efektua ez da hain nabarmena, lagin honetan fase banaketa altuagoa delako¹. Haustura deformazioari dagokionez, PU-HDI-40 laginak erakutsitako balio altuagoa fase banaketa altuagoari atxikitzen zaio, zeinak segmentu malguei deformagarritasun handiagoa ematen dien.

Portaera makroskopikoan poliuretano termoplastikoen mikroegiturak duen eragina laginen gogortasunean ere islatzen da. Segmentu zurrun kantitatea igotzean laginen gogortasuna igotzen dela ikusi da, domeinu zurrun gehiago eratzen direlako materialean. Diisozianatoaren izaerak gogortasunean duen eragina aztertuz, HDIn oinarritutako lagina gogorragoa dela ikusi da, aurrez ikusi bezala kristalinitate handiagoa erakutsi baitu.

Aurrez aipatu bezala, 3.8. Irudian agertzen diren tentsio-deformazio kurbetan, deformazioa handitzean fluentzia puntutik gorako modulu elastikoa igo egiten dela ikusi da bai PU-MDI-40 eta bai PU-MDI-50 laginetan. Honek laginek deformazioz induzituriko kristaltzea jasaten dutela iradokitzen du. PU-HDI-40 laginean efektu hau ezta hain nabarmena.

Deformazioak poliuretanoaren mikroegituran eragiten dituen aldaketa hauek sakonago aztertzeko, mekanikoki karakterizatu ondorengo PU-MDI-40, PU-MDI-50 eta PU-HDI-40 laginak FTIR eta DSC tekniken bidez aztertu dira.

Deformazioak segmentuen orientazioan duen eragina aztertzeko, hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeen eta karbonilo talde askeen arteko erlazioa kalkulatu da deformazio aurretik eta ondoren, FTIR teknika erabiliz (3.9. Irudia). Pikoaren altuera edo intentsitatea deformazio aurretiko eta ondorengo laginen espektroetatik kalkulatu da, EZ OMNIC™ (Thermo Electron Corporation) softwarea erabiliz. Emaitzak 3.4. Taulan laburbiltzen dira.



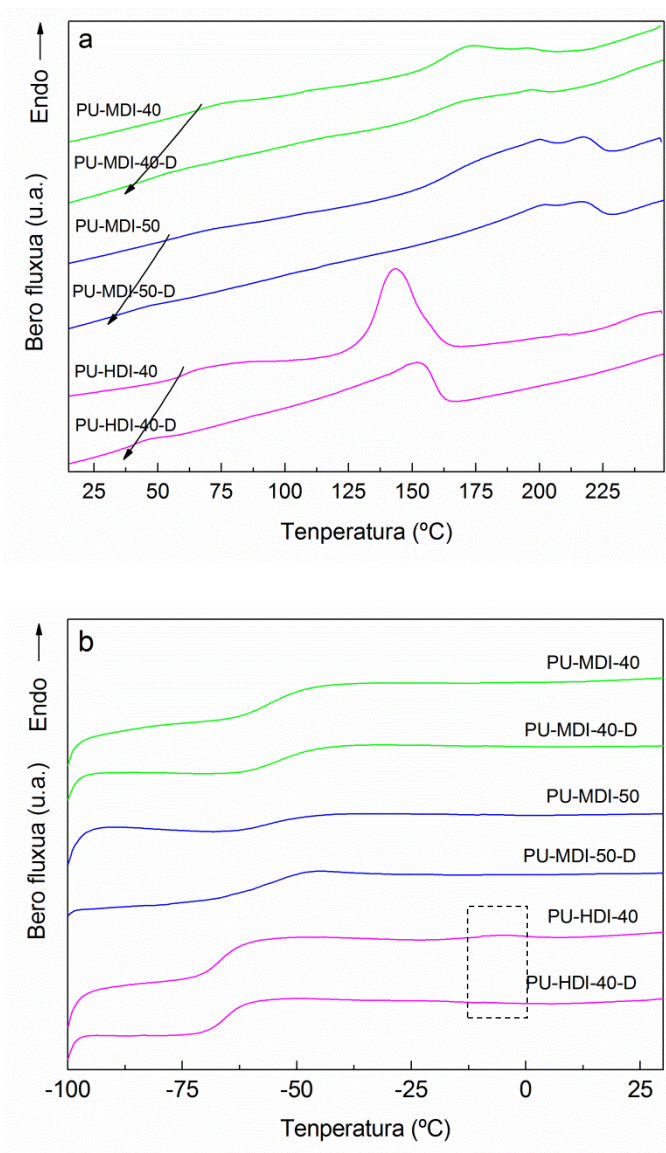
3.9. Irudia. (a) PU-MDI-40, (b) PU-MDI-50 eta (c) PU-HDI-40 laginen deformazio aurreko (marra jarraia) eta deformazio ondorengo (marra etena) FTIR espektuak.

3.4. Taula. Hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeen (H_b) eta karbonilo talde askeen (H_f) intentsitate erlatiboak deformazio aurretik PU-MDI-40, PU-MDI-50, PU-HDI-40 laginentzat, eta deformazio ondoren PU-MDI-40-D, PU-MDI-50-D, PU-HDI-40-D laginentzat.

Lagina	$\frac{C = O(H_b)}{C = O(H_f)}$
PU-MDI-40	1,68
PU-MDI-40-D	1,48
PU-MDI-50	2,13
PU-MDI-50-D	1,66
PU-HDI-40	2,24
PU-HDI-40-D	2,27

PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginek hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeen gutxitze bat erakusten dute deformazio ondoren, PU-HDI-40 laginean erlazioa ia konstante mantentzen den bitartean. Aurrez aipatu bezala, HDIn oinarritutako segmentu zurrunek plano berean ordenatzeko joera dute eta arrazoi honengatik, hidrogeno zubizko loturen berrantolaketa bat gerta daiteke deformazio ondoren. MDIn oinarritutako poliuretanoen emaitzek aldiz ordenamendu txikitze bat iradoki dute.

FTIR analiziaz aparte, DSC teknikaren bidez segmentu malgu eta zurrunen kristalinitateak eta beira trantsizio tenperaturek jasan dituzten aldaketak aztertu dira, deformazio aurretik eta ondoren. PU-MDI-40, PU-MDI-50 eta PU-HDI-40 laginen tenperatura baxu eta altuko tartetan lortu diren termogramak 3.10. Irudian agertzen dira.



3.10. Irudia. Deformatu gabeko PU-MDI-40, PU-MDI-50, PU-HDI-40 eta deformaturiko PU-MDI-40-D, PU-MDI-50-D, PU-HDI-40-D laginen termogramak (a) tenperatura altuko tartean eta (b) tenperatura baxuko tartean.

PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginetan, fase zurrunaren kristalitatea eta beira trantsizio tenperatura jaitsi egiten direla ikusi da laginaren haustura gertatu ondoren. Emaiza hauek bat datoz FTIR teknikaren bidez ikusitako segmentu

zurrunen arteko hidrogeno zubizko interakzioen jaitsierarekin. Tendentzia bera ikusi da oinarri petrokimikoa duten makrodiol amorfo eta MDIn oinarritutako poliuretanoetan²², non portaera hau segmentu zurrunek poliuretanoen prestaketan eratutako energia baxuko estrukturak mantentzeko duten ezintasunari atxikitzen zaion.

DSC analisisian ikusi da MDIk oinarri berriztagarriko P80 semikristalinoaren kristaltzea ekiditen duela. Hau dela eta, makrodiol amorfo baten portaera agertzen du. Temperatura baxuko tartean ez da ikusi beira trantsizio tenperaturarekin erlazionaturiko aldaketa nabarmenik, ezta segmentu malguetan haustura ondoren egitura kristalinoen presentziarik ere.

PU-HDI-40 laginean, segmentu zurrunen fusio entalpiaren eta fusio tenperaturaren igoera bat ikusten da. Honek, lagina deformazio prozesuan eratutako orientazio altuko segmentu zurrun unitateak mantentzeko gai izan dela iradokitzen duelarik. Emaidza hauek FTIR analisiarekin bat datoz. Temperatura baxuko tarteko portaerari dagokionez, deformatu gabeko PU-HDI-40 laginak -8 °C inguruan erakusten duen fusio entalpia desagertu egin dela ikusi da (ikus karratu eten bidez mugaturiko zonaldea 3.10.b Irudian). Honek segmentu malguzko estruktura ordenatuak haustura ondoren galdu egin direla iradokitzen du.

3.3.7. Gainazal portaera

Poliuretanoen gainazal portaera uraren kontaktu angeluaren neurketa bidez karakterizatu da. Aurrez aipatu bezala, uraren kontaktu angeluaren balioa poliuretanoan gertatzen diren interakzioen araberakoa izango da. Emaidzak 3.5. Taulan laburbiltzen dira.

3.5. Taula. Sintetizaturiko poliuretano termoplastikoen uraren kontaktu angelu balioak.

Lagina	Kontaktu angelua (°)
PU-MDI-20	100,3 ± 2,5
PU-MDI-30	94,4 ± 1,8
PU-MDI-40	97,6 ± 2,1
PU-MDI-50	94,6 ± 2,6
PU-HDI-40	90,3 ± 1,5

Joera orokor bezala, kontaktu angelua jaitsi egin dela ikusi da segmentu zurrun kantitatea igotzean, hau da, polaritate handiagoko domeinuen edukia igotzean. Aipatzekoa da PU-MDI-40 laginak kontaktu angelu altuagoa duela PU-HDI-40 laginak baino. Poliuretanoaren mikrodomeinuak dipolo elektrikotzat hartuz gero, FTIR eta DSC tekniken arabera fase banaketa txikiagoa duten MDIn oinarritutako poliuretanoek dipolo gutxiago eta txikiagoak edukiko lituzkete, materialari izaera hidrofoboagoa emanaz.

3.4. Ondorioak

Segmentu zurrun kantitate ezberdina duten MDIn oinarritutako poliuretano termoplastikoak sintetizatu dira bi pausotako polimerizazio bidez, masan. Horretaz gain, HDIn oinarritutako poliuretano bat sintetizatu da.

Diisozianatoaren naturak eragin nabarmena du poliuretanoen mikroegituran eta ondorioz beraien propietateetan. HDIren izaera malgu, lineal alifatikoak uretano taldeak plano berean ordenatzea ahalbidetzen du, era honetan segmentu zurrunen artean interakzio sendoak sortuz eta fase banaketa altuagoko materiala osatuz, FTIR eta DSC tekniken bidez ikusi den bezala. Honek, poliuretanoaren modulu elastiko eta trakzio erresistentzia handitzen ditu. Kapitulu honetan sintetizaturiko poliuretanoek petroliotik eratorritakoekin propietate konparagarriak erakutsi dituzte.

AFM teknikaz ikusi da MDI eta HDIn oinarritutako poliuretanoek morfologia esferulitiko eta haritsuak dituzten mikrodomeinuak osatzen dituztela, hurrenez hurren. MDIn oinarritutako poliuretanoak opakoagoak direla ikusi da segmentu zurrun edukia handitzean eta segmentu zurrun eduki berdineko baina HDIn oinarritutako poliuretanoarekin konparatzean, domeinu zurrunek domeinu malguan dispertsaturiko kristal gero handiagoak eratzen dituztelako.

Segmentu zurrun kantitatea igotzean fusio tenperatura altuagoak neurtu dira, tamaina handiagoko segmentu zurrunak eratzen direla iradokiaz, AFM teknikaren bidez ikusi den bezala. FTIR, DSC eta DMA tekniken emaitzek fase banaketa igo egiten dela erakutsi dute, segmentu zurrun kantitatea % 50-era iristen den arte. Puntu honetan, domeinu malguetan dispertsaturiko segmentu zurrunen uretano-eter interakzioek fase banaketa gutxitu dezakete.

Deformazio mekanikoaren ondorioz mikroegituran gertatzen diren aldaketak diisozianatoaren izaeraren menpekoak direla ikusi da. MDIn oinarritutako poliuretanoak deformazioaren ondorioz eratutako domeinu zurrun ordenatuen

egitura mantentzeko gaitasunik ez dutela ikusi da behin kanpoko karga eteten denean, MDIren egitura aromatikoa dela eta. HDIren egiturak poliuretanoari tentsio entseguaren ondoren domeinu zurrunen arteko interakzioak mantentzeko ahalmena ematen dio.

3.5. Erreferentziak

1. Bueno-Ferrer, C.; Hablot, E.; Perrin-Sarazin, F.; Garrigós, M. C.; Jiménez, A.; Averous, L. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids. *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 777–784.
2. Bistričić, L.; Baranović, G.; Leskovac, M.; Bajsić, E. G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1975–1987.
3. Yu, T. L.; Lin, T. L.; Tsai, Y. M.; Liu, W. J. Morphology of polyurethanes with triol monomer crosslinked on hard segments. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 2673–2681.
4. Han-Do, K.; Tae-Jung, L.; Jae-Ho, H.; Dong-Jin, L. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *37*, 345–352.
5. Lan, P. N.; Corneillie, S.; Schacht, E.; Davies, M.; Shard, A. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes based on amphiphilic polyether diols. *Biomaterials* **1996**, *17*, 2273–2280.
6. Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Saralegi, A.; Martín, M. D.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3677–3685.
7. Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S.; Wilkes, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer* **2008**, *49*, 4248–4258.
8. Fernández-d'Arlas, B.; Rueda, L.; de la Caba, K.; Mondragon, I.; Eceiza, A.

- Microdomain composition and properties differences on biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 519–529.
9. Saralegi, A.; Rueda, L.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: Effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 106–115.
 10. Lee, D. K.; Tsai, H. B. Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 167–174.
 11. Rueda, L.; Saralegui, A.; Fernández d'Arlas, B.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 751–757.
 12. Desai, S.; Thakore, I. M.; Sarawade, B. D.; Devi, S. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 711–725.
 13. Korley, L. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47*, 3073–3082.
 14. Rueda-Larraz, L.; Fernandez d'Arlas, B.; Tercjak, A.; Ribes, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Synthesis and microstructure-mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2096–2109.
 15. Bagdi, K.; Molnár, K.; Sajó, I.; Pukánszky, B. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 417–427.

16. Prisacariu, C. *Polyurethane elastomers. From morphology to mechanical properties*; Springer-Verlag, Ed.; Springer-Verlag: Wien, **2011**; Vol. 1.
17. Schön, P.; Bagdi, K.; Molnár, K.; Markus, P.; Pukánszky, B.; Julius Vancso, G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 692–698.
18. Tocha, E.; Janik, H.; Debowski, M.; Vancso, G. J. Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM. *Macromol. Sci. Part B Phys.* **2016**, *2348*, 37–41.
19. Chen, P. H.; Yang, Y. F. Synthesis and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethanes. *Adv. Polym. Technol.* **2007**, *26*, 33–40.
20. Auad, M. L.; Mosiewicki, M. A.; Richardson, T.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E. Nanocomposites made from cellulose nanocrystals and tailored segmented polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 1215–1225.
21. Rogulska, M.; Kultys, A.; Podkoscielny, W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1402–1414.
22. Fernández-d’Arlas, B.; Ramos, J. A.; Saralegi, A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Molecular engineering of elastic and strong supertough polyurethanes. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3436–3443.

4. KAPITULUA

POLIURETANOZKO ESPUMA MALGUAK

4. POLIURETANOZKO ESPUMA MALGUAK

4.1. Helburua

Kapitulu honen helburua % 35 karbono berriztagarri duen P50 poliola % 100 karbono berriztagarri duen P80 makrodiolarekin ordezkatzea izan da, ahal den ordezkapen maila handiena lortu arte. Era honetan, funtzionalitate baxuko polioli nahasteak erabiliz poliuretano espuma malguak sintetizatu dira.

Ura erabili da ingurunearekiko jasagarria den espumazio agente bezala. Polioli bakoitzaren kantitate erlatiboak espumaren estruktura eta propietateetan duen eragina mikroskopia optikoa, Fourier transformatuko infragorri espektroskopia, analisi termograbitmetrikoa, trakzio eta konpresiozko entsegu mekanikoak, analisi dinamiko mekanikoa eta indar atomikozko mikroskopia teknikak erabiliz aztertu da. *Peak force quantitative nanomechanics* teknika erabili da espumaren gelaxka euskarrietan propietate mekanikoen mapeatze bat egin eta fase ezberdinen purutasuna ebaluatzeko.

4.2. Erreaktiboak eta sintesia

Funtzionalitate baxuko P50 eta P80 poliolen nahaste proportzio ezberdinak erabiliz poliuretanozko espuma malguak sintetizatu dira. Tegoamin® B75 amina katalizatzailea eta Kosmos® 29 eztainu katalizatzailea, Tegostab® B-4900 surfaktantea eta ur destilatua erabili dira formulazioaren B aldean. TDI erabili da diisozianato bezala formulazioaren A aldean. Erreaktibo guztiak jaso bezala erabili dira.

Espumak pauso bateko A aldea eta B aldearen arteko erreakzioaz sintetizatu dira giro tenperaturan. Poliola edo polioli nahastea, katalizatzaileak, ura eta surfaktantea 2 minutuz nahastu dira 2000 bm-tan ebakidura handiko irabiagailu batekin. Gero, finkatutako TDI kantitatea gehitu da eta nahasten jarraitu da 10

segundoz abiadura berdinean. Nahastea molde irekira jariatu da eta aske hazten utzi da. Desmoldatu aurretik espumak giro tenperaturan ondu dira 24 orduz.

Lortutako P80 ordezkatzeko maximoa 20 pphp-koa izan da. Balio altuagoekin ez da oreka ona lortu espumazio eta gelazio erreakzioen artean finkatutako katalizatzaile kantitatearekin eta ez dira espuma onargarriak lortu.

Espumak PFX bezala izendatu dira, non X P50 poliolen pphp balioa den. Sintetizaturiko espumen izendapena eta formulazioa 4.1. Taulan laburbiltzen dira. Tegoamin B-75, Kosmos 29 eta Tegostab B-4900 kantitateak konstante mantendu dira 0,3, 0,4 eta 1,1 pphp balioetan, hurrenez hurren. Isozianato indizea konstante mantendu da formulazio guztietan 120 balioan.

4.1 Taula. Sintetizaturiko poliuretano espuma malguen izendapena eta formulazioa.

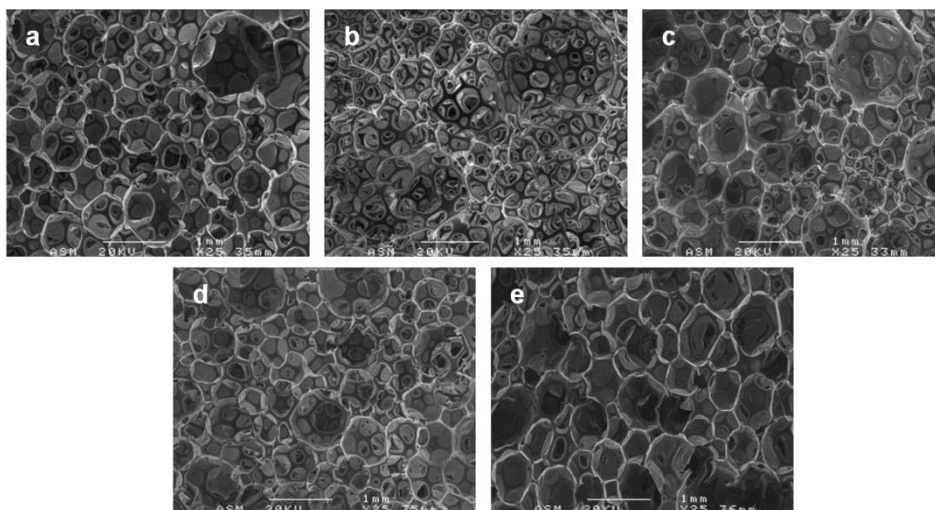
Laginarene izendapena	P50 (pphp)	P80 (pphp)	TDI (pphp)	H ₂ O (pphp)
PF100	100	-	49,3	3,5
PF95	95	5	49,6	3,5
PF90	90	10	50,0	3,5
PF85	85	15	50,3	3,5
PF80	80	20	50,6	3,5

4.3. Emaitzak eta eztabaida

4.3.1. Dentsitatea eta gelaxka tamaina

Dentsitate neurketen emaitzak 4.2. Taulan laburbiltzen dira. Espumen egitura zelularra eta gelaxka tamaina SEM bidez aztertu dira (4.1. Irudia) eta gelaxken neurrien emaitzak ere 4.2. Taulan agertzen dira. Gelaxka tamainaren kalkulua

hauen luzetarako eta zeharkako dimentsioak batezbestekotuz burutu da, espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean.



4.1. Irudia. (a) PF100, (b) PF95 (c) PF90, (d) PF85 eta (e) PF80 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean. (25X handipena)

4.2. Taula. Sintetizaturiko poliuretanozko espumen dentsitate eta gelaxka tamainari dagozkien emaitzak.

Lagina	ρ (kg m^{-3})	Gelaxka tamaina (μm)
PF100	$42,0 \pm 1,0$	$576,4 \pm 102,6$
PF95	$40,7 \pm 1,0$	$493,2 \pm 155,4$
PF90	$38,6 \pm 0,5$	$640,2 \pm 264,1$
PF85	$39,2 \pm 0,7$	$593,6 \pm 164,8$
PF80	$42,4 \pm 0,9$	$540,1 \pm 152,3$

Taulan ikus daitekeenaren arabera, P80-ren eransketarekin dentsitatea txikitu egiten da 10 pphp-ko ordezkapenera arte eta gero balioen handitze bat

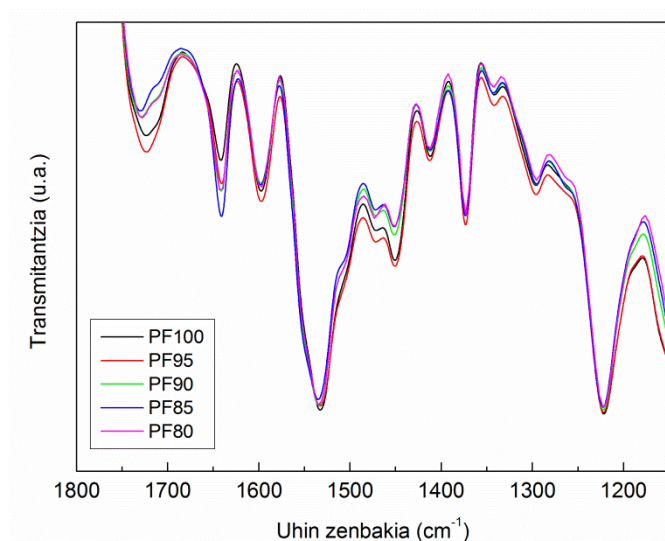
nabaritzen da. Tendentzia berdina ikusi zuten Tu et al.-ek¹ polioli petrokimiko bat hidroxilo zenbaki handiagoko epoxidatutako soia olioarekin ordezkatzean. Hidroxilo zenbakia handitzean, isozianato kantitatea igotzen da formulazioan eta honek matrizearen masa igoko luke. Bestalde, isozianato gehiago egotean karbono dioxido gehiago sortuko litzateke espumaren bolumena handituz. Bigarren efektua nagusia den formulazio tartean, espumaren dentsitatea txikitu egingo litzateke hidroxilo zenbakia handitzean. Minimo batera iristean, lehenengo efektua nagusituko litzateke dentsitatea igoaz. Lim et al.-ek² polioliaren hidroxilo zenbakiaren eragina aztertu zuten poliuretanozko espumen formulazioan. Beraiek ere hidroxilo zenbakia handitzean, isozianato indizea konstate mantendurik, dentsitatea minimo batetara heltzen zela eta gero joera gorakorra erakusten zuela ikusi zuten. Hauen arabera, P80 gehitzean gertatutako masa molekularren jaitsierak nahastearen mugikortasuna hobetuko luke eta honek espumazio prozesuaren eraginkortasuna handituko luke. Balio minimotik gora, isozianato kantitatea handitzean alofanato eta biuret elkargurutzaketa gehiago gertatuko lirateke eta honen ondorioz ematen den biskositate igoerak espumazio erreakzioak oztopatzen dituela uste da. Gainera, P80 ordezkatzeko altuko polioli nahasketetan isozianato talde gehiago egonik uretanoa erreakzioa emateko aukera gehiago egongo lirateke, gelazio erreakzioa lagunduz. Era honetan, espuma guztiz puztu aurretik gelaxka egitura gogortu egingo litzateke³, gelaxka neurria txiki mantenduz.

PF90 laginak ditu dentsitate baxuena eta gelaxka anisotropia handiena, gelaxka tamaina handienarekin batera. Gelaxka tamainak erlazio zuzena erakutsi du espumen dentsitatearekin. Dentsitate altueneko espumek gelaxka tamaina eta gelaxka anisotropia balio baxuagoak erakutsi dituzte.

4.3.2. Fourier transformadun infragorri espektroskopia

Laginen FTIR emaitzek poliuretanozko espumen kimikan parte hartzen duten bi erreakzio nagusiekin bat datozen transmitantzia bandak erakusten dituzte;

uretano eta urea funtzio taldeen loturak hain zuzen ere. 4.2. Irudian sintetizaturiko espumen FTIR espektroa agertzen da 1800-1100 cm^{-1} tartean.

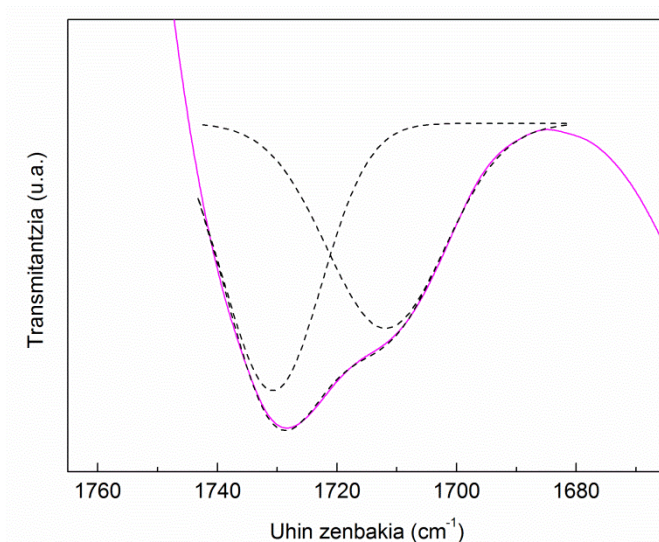


4.2. Irudia. Sintetizaturiko laginen FTIR espektroa 1800–1100 cm^{-1} tartean.

Irudian ikus daitekeen bezala, espektroak nahiko antzekoak diren arren, polioli nahaste konposizioarekin loturiko ezberdintasun txiki batzuk nabaritzen dira.

1597 cm^{-1} balioan kokatzen den banda TDI isoianatoaren fenilo taldeei atxikitzen zaie⁴. 1223 cm^{-1} eta 1730 cm^{-1} balioetan kokaturiko transmitantzia bandak, C-N loturaren eta karbonilo loturaren tentsio bibrazioekin lotu dira, hurrenez hurren⁵. P50 kantitatea gutxitzearekin batera, ester karboniloari dagokion bandaren intentsitatea ere jaitsi egiten da, P80 makrodiola sartzean poliesterra polieter batengatik ordezkatzeko baita.

Amida I eremuan, urea karbonilo askeen (1715 cm^{-1} inguruan) eta uretano karbonilo askeen (1730 cm^{-1} inguruan) bibrazioari dagozkion bandak ikusten dira⁶. Aipaturiko banden dekonboluzioa garatuz, bibrazio mota bakoitzari dagokion azalera erlatiboa kalkulatu da. Dekonboluzioaren adibide bat 4.3. Irudian azaltzen da.



4.3. Irudia. PF80 laginari dagokion karbonilo bandaren dekonboluzioa.

Piko bakoitzari esleitutako azalera, uhin zenbakia eta uretano/urea askeen azaleren erlazioa ($R_{\text{urea/uretano}}$) 4.3. Taulan laburbiltzen dira.

4.3. Taula. PF100, PF90 eta PF80 laginetan uretano eta urea talde askeei esleitutako azalera, uhin zenbakia (U.Z.) eta urea/uretano askeen azaleren arteko erlazioa.

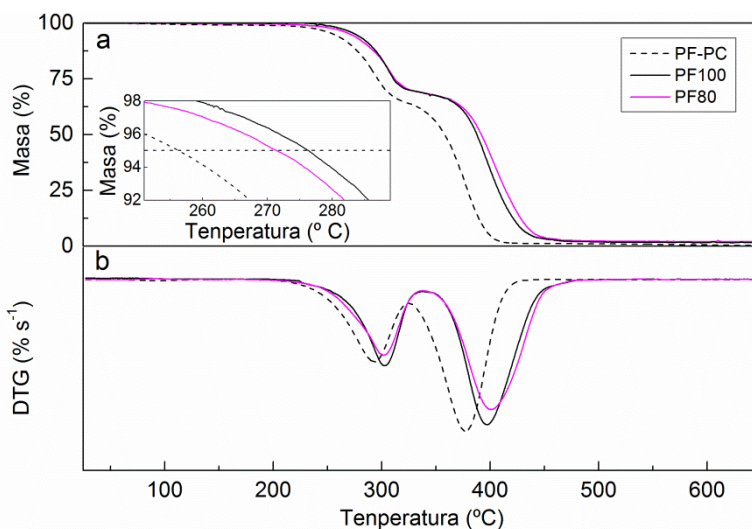
Lagina	Uretano askea		Urea askea		$R_{\text{urea/uretano}}$
	Azalera	U.Z.	Azalera	U.Z.	
PF100	77,2	1734	267,8	1716	3,5
PF90	89,8	1733	145,0	1715	1,6
PF80	108,1	1731	101,9	1712	0,9

P80 kantitatea igotzean, bai urea askea eta uretano askeen bibrazioak uhin zenbaki txikiagotara gertatzen dira eta azalera totalaren balioa ere jaitsi egiten da. Era berean, urea/uretano askeen erlazioari dagokion balioa jaitsi egiten da P80 kantitatea igotzean. Emaitza hauen arabera, pentsatu daiteke formulazioan

P80 gehitzean, urea taldeak domeinu ordenatuak osatzeko gaitasun gehiago dutela, materialean urea aske moduan dauden taldeak jaitsiz, FTIR analisiak erakutsi duen bezala. 1640 cm^{-1} uhin zenbakian kokatzen den banda hidrogeno zubiz loturiko urea bidentatuari atxikitzen zaio, eta domeinu zurrun ordenatuen identifikatzaile bezala erabili daiteke⁷. P80 kantitate gehien duten laginek intentsitate handiagoko pikoak erakutsi dituzte, joera orokor bezala. Emaitzak bat datoz dekonboluzio analisiarekin, P80 makrodiola formulazioan sartzen denean urea ordenatu domeinu gehiago eratzten direla adieraziz.

4.3.3. Propietate termikoak

Degradazio termikoa prozesu garrantzitsua da espumen erabileran eta iturri berriztagarrietan oinarritutako poliuretanozko espumen garapenean garrantzia du material hauen egokitasuna baieztatzerako orduan. Hau horrela izanik, sintetizaturiko poliuretanozko espumen portaera PF-PC espumarekin (poliol petrokimikotatik eratorritakoa eta PF100 espumaren formulazio baliokidea duena) konparatu da TGA bidez. Emaitzak 4.4. Irudian erakusten dira.



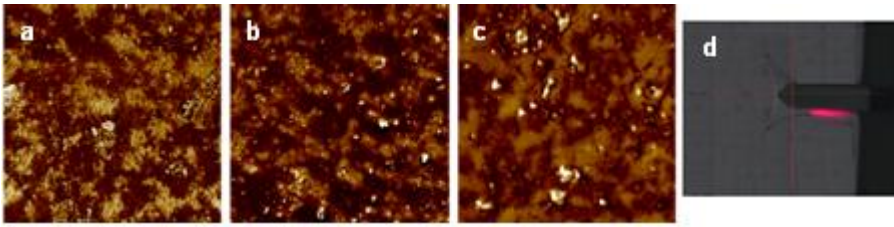
4.4. Irudia. PF-PC, PF100 eta PF80 laginei dagozkien (a) TGA eta (b) DTG termogramak. Barruko irudia: degradazio termikoaren hasierari dagokion etapa.

Aurrez aipatu bezala degradazio termikoaren hasiera finkatzeko %5-eko masa galera ematen deneko puntua hartu da kontutan. Polioli petrokimikoan oinarritutako espuma egonkor mantendu da 256 °C arte, PF100 eta PF80 laginen degradazioa 276 eta 271 °C-tan hasi delarik, hurrenez hurren. Degradazioa bi etapetan gertatzen dela ikusi da. Lehenengo etapa urea eta uretano loturen degradazioari atxikitzen zaio⁸. Kurba termograbitrikoaren lehenengo deribatua (DTG) arabera, urea eta uretano taldeen degradazio abiadura maximoa 290 °C-tara ematen da polioli petrokimikodun espuman eta 300 °C-tara polioli berriztagarriaren espumen kasuan. Bigarren etapa polioliaren degradazioari dagokio⁹. Degradazio abiadura maximoari dagokion tenperatura aztertuz, jatorri berriztagarriaren polioliaren egonkortasun termiko handiagoa (400 °C) ematen duela ikusi da, polioli petrokimikoarekin konparatuz (377 °C). Erraustu formazioa garrantzi gabekoa izan da kasu guztietan, % 2,3-ko balio maximoa lortu delarik PF100 laginaren kasuan.

Eroankortasun termikoari dagokionez, lagin guztiek oso balore antzekoak erakutsi dituzte, 0,069 W m⁻¹-eko batezbesteko balioa lortu delarik. Honek, lagin guztiek gelaxka ireki/itxi erlazio oso antzekoa dutela adierazten du. Hala ere, balio nahiko altuak lortu dira literaturako datuekin konparatuz^{10,11}. Honen arrazoa entsegu egiteko moduan egon daiteke, non material espumatuen kasuan, neurketak egin bitartean tenperatura zundak lagina konprimatu egin baitezake.

4.3.4. Espumaren gelaxka euskarrien morfologia eta modulu elastikoa

AFM teknikaren bidez PF100 eta PF80 laginen fase irudiak lortu dira (4.5. Irudia). Konparaziorako, PF100 laginaren formulazioan oinarrituriko baina 6.5 pphp ur duen lagin bat prestatu da (PF100H bezala izendatua), espuman urea kantitatea igotzeak mikroegituran eta propietate nanomekanikoetan duen eragina aztertzeke.



4.5. Irudia. (a) PF100, (b) PF80, (c) PF100H laginen AFM fase irudiak eta (d) AFM puntaren kokapena gelaxka euskarriaren gainean. (AFM irudien neurria: 5 x 5 μm)

Disipazio altuko fase malguk kontraste iluna ematen dute, zona argiak fase zurrinak bezala identifikatzen diren bitartean. Beraz, ureatan aberatsak diren zonalde zurrinak¹² argiago ikusiko lirateke polioliol kateez osaturiko zonalde malguak baino¹³. Aztertutako irudietan, fase ezberdinen segregazio mikrofasikoa ikusi da, fase ilun jarrai batean dispertsaturik dauden eremu argiak nabarmendu direlarik. Disipazio energia erlatiboan arabera, eremu argiak ureatan aberatsak diren domeinuei dagozkie, poliolean aberatsa den fase batean dispertsaturik aurkitzen direlarik. PF80 laginean, polioliol domeinu malguak puruago direla dirudite, PF100 laginean domeinu txiki argi gehiago ikusi baitira domeinu malguan dispertsaturik. PF100 eta PF100H laginak konparatuz, PF100H laginean urea taldeek sare interkonektatuagoa eratzen dutela ikusi daiteke fase malgu jarraian zehar.

Mikro eta nanoeskanan propietate mekanikoen determinazioa gai interesgarria da materialen propietateen azterketan. Tokiko propietate mekanikoak ebaluatzeko nanoindentazio teknikak erabiltzen dira. Hala ere, metodo hau luzea da eta ziurgabetasunak azaltzen ditu tokiko modulu elastikoa determinatzerako garaian^{14,15}. Polimeroak bezalako material bigunak aztertzeke garaian, materialean gertatzen diren deformazio eta adhesio indar altuak desabantaila garrantzitsuak dira nanoindentazio analisia erabiltzerako orduan¹⁶⁻¹⁸.

PFQNM propietate mekanikoen mapeatzea egitea ahalbidetzen duen teknika berri bat da, non ekorketa mikroskopio bat erabiltzen den tapping moduaren antzeko ekorketa abiaduran. Tapping erako indar atomikozko mikroskopian ez bezala, gainazalari aplikatzen zaion indar maximoa (*peak force*) da kontrolatzen den aldagaia eta konstante mantentzen da ekorketa osoan. *Peak force* vs separazio kurbak lortzen dira puntu bakoitzean eta hauetatik adhesio indarra, modulu elastikoa, deformazio eta disipazioari buruzko informazioa lortu daiteke¹⁹. Modulu elastiko murriztua 4.1. Ekuazioan erakusten den Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) modeloa erabiliz kalkulatu daiteke²⁰.

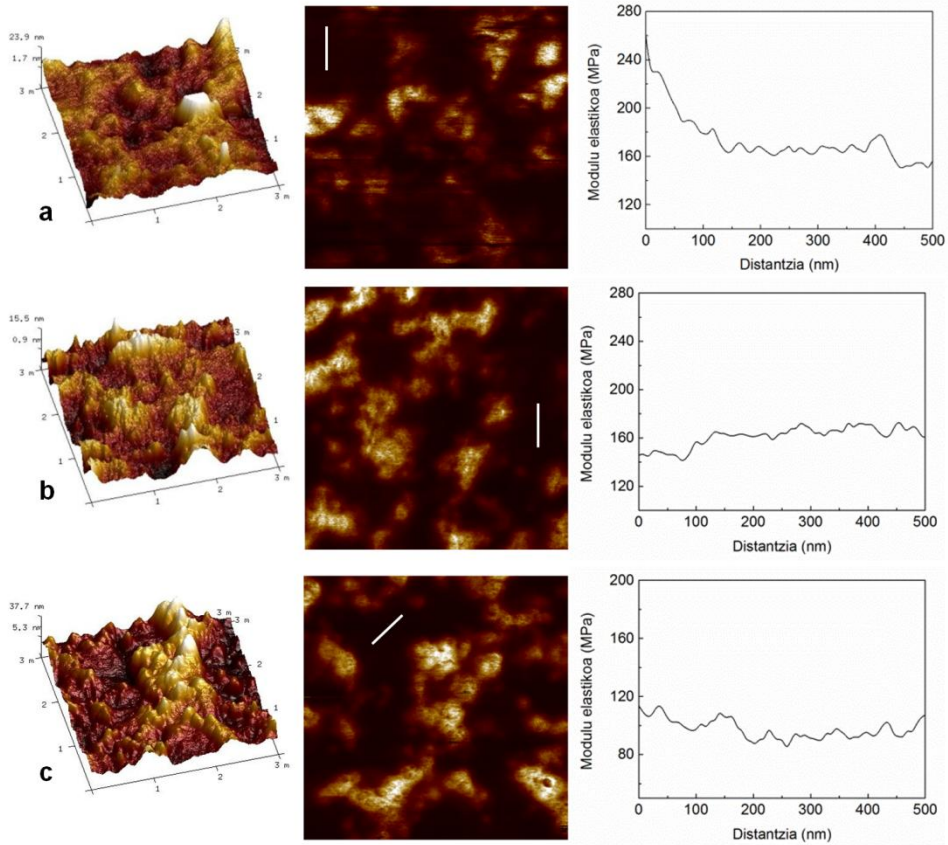
$$F_{\text{interakzio}} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R (d - d_0)^3} \quad (4.1)$$

non $F_{\text{interakzio}}$ punta-lagin indarra, E^* modulu elastiko murriztua, R puntaren erradioa eta $d - d_0$ laginaren deformazioa diren. Modulu elastiko murriztua laginaren moduluarekin 4.2 Ekuazioaren bidez erlazionatzen da.

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_{\text{tip}}^2}{E_{\text{tip}}} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

non ν_s eta ν_{tip} laginaren eta puntaren Poisson koefizienteak eta E_s eta E_{tip} laginaren eta puntaren modulu elastiko balioak diren, hurrenez hurren. E_{tip} -en balioa laginarena baino askoz handiagoa dela kontuan hartuz, laginaren modulu elastikoa (E_s) kalkulatu daiteke ν_s jakinik.

Laginen topografia eta modulu elastikoa PFQNM teknikaren bidez mapeatu dira (4.6. Irudia) epoxian enbutitutako laginak erabiliz.



4.6 Irudia. (a) PF100, (b) PF80 eta (c) PF100H laginen AFM topografia irudiak (irudien neurria: 3 x 3 μm) (ezkerra), modulu elastikoaren irudiak (irudien neurria 3 x 3 μm) (zentrua) eta modulu elastikoaren irudiei dagozkien marra zurietan zehar kalkulaturiko zehar ebakidura profilak (eskuina).

PFQNM teknikan aplikatzen den indarra zehaztasunez kontrolatzen denez, laginaren deformazioa txikia da eta nanoeskan kokatzen da. Horrela, gelaxka paretetan epoxiak eragin dezakeen errefortzu efektua baztergarria da. Modulu elastikoei dagozkien profilak arbitrarioki aukeratu dira modulu baxuko zona ilunetatik, 4.6. irudian marra zuriz irudikatu den moduan. Zonalde hauetako modulu elastikoaren batzbesteko balioa lortzeko, sei profil aztertu dira eta batzbesteko balioa kalkulatu da lagin bakoitzarentzat. Emaitzak, laginen rugositate balioekin batera, 4.4. Taulan laburbiltzen dira.

4.4. Taula. PF100, PF80 eta PF100H laginen rugositatea eta modulu elastikoarentzat lortutako balioak.

Lagina	Rugositatea (nm)		Modulu elastikoa (MPa)
	R _a ¹	R _q ²	
PF100	4,3	5,9	191 ± 44
PF80	3,2	4,1	159 ± 10
PF100H	7,6	9,5	106 ± 12

¹ rugositatearen batzbesteko aritmetikoa

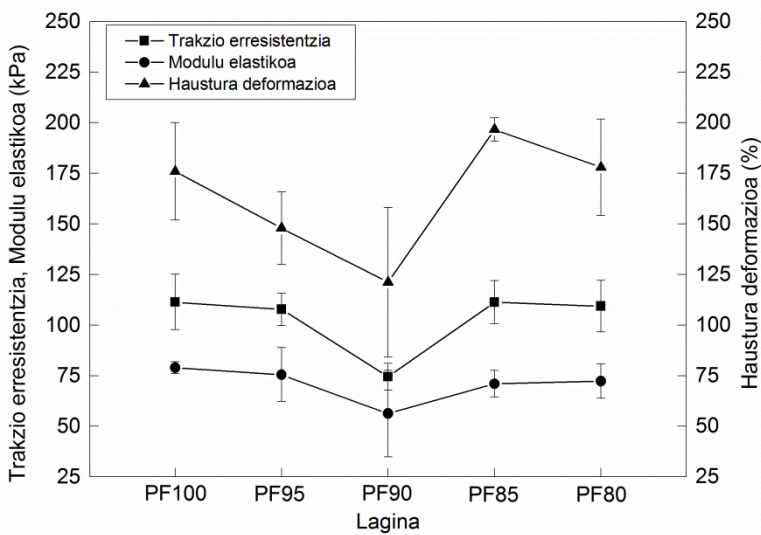
² rugositatearen karratuen batzbestekoaren erro karratua

Modulu elastikoaren mapeatze irudietan, modulu altuko zonalde argiak garbi bereizi dira modulu baxuko zonaldeetatik. Poliureak poliuretano taldeak baino zurrunagoak direla kontutan hartuz¹², zonalde argiak ureatan aberatsak direla ondorioztatu daiteke. Hau horrela izanik, irudiak bat datoz AFM fase irudiekin, non ureatan aberatsak diren domeinuak segmentu malguan aberatsa den matrizean dispersaturik agertzen diren. Lortutako modulu balioak nahiko bat datoz aurreko lanetan lortutakoekin. Adibidez, Schon et al.-ek²¹ segmentaturiko poliuretano termoplastikoen modulu elastikoa PFQNM teknika bidez aztertu zuten. Lortutako balioak magnitude ordena berekoak ziren, nahiz eta espumen kasuan lortutakoak handiagoak izan diren. Moduluaren handitze hau domeinu malguetan dispersaturiko urea domeinuei atxikitzen zaie. PF100-etik PF80-ra gertatzen den moduluaren jaitsierak P80-ren gehitzeak fase banaketa hobetzen duela adieraz dezake. Fase malgu puruagoa edukitzean, urea domeinu zurrun gutxiago egongo lirarteke dispersaturik bertan, poliolean aberatsa den fase malguaren modulua jaitsiz PF80 laginaren kasuan ikusi den bezala. Hau bat dator FTIR analisiarekin. PF100H laginak erakutsi du modulu elastiko balio baxuena fase ilunetan, urea kantitate gehiago edukitzean beraien asoziazioa handitu eta ondorioz fase banaketa hobetu direla adieraziz. Zimurtasun balioak

igo egiten dira P80 kantitatea gutxitzean eta ur kantitatea handitzean, poliuretano espumak duen urea kantitatearen arabekoak direla iradokiz.

4.3.5. Propietate mekanikoak

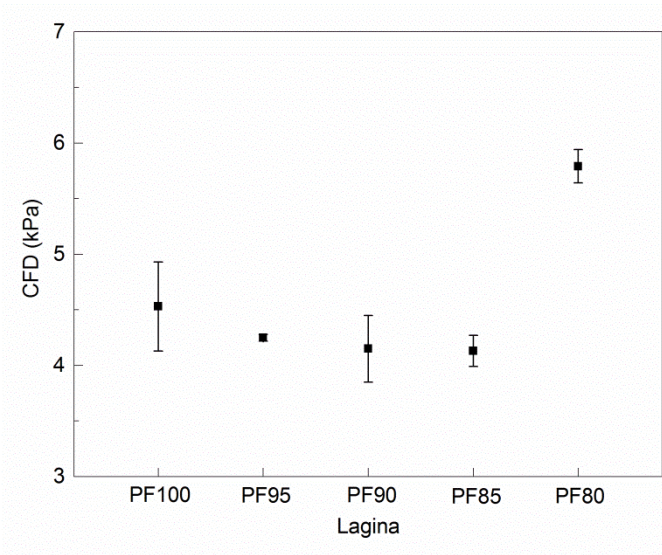
Laginen trakziopeko propietateak entsegu mekaniko bidez aztertu dira. Trakzio erresistentzia, modulu elastikoa eta haustura deformazioari dagozkien emaitzak 4.7. Irudian agertzen dira.



4.7. Irudia. Sintetizaturiko laginen trakzio erresistentzia (■), modulu elastikoa (●) eta haustura deformazioa (▲).

Trakzio propietateek erlazio bat erakutsi dute dentsitatea eta gelaxka neurriekin. Joera orokor bezala, espumaren dentsitatea igo eta gelaxka neurria jaistean, trakzio erresistentzia, modulu elastikoa eta haustura deformazioa hobetu egin direla ikusi da. PF90 laginak erakutsi ditu propietate eskasak, hau dentsitate txikiena, gelaxka neurri handiena eta gelaxka anisotropia handienetakoa dituen espuma izanik.

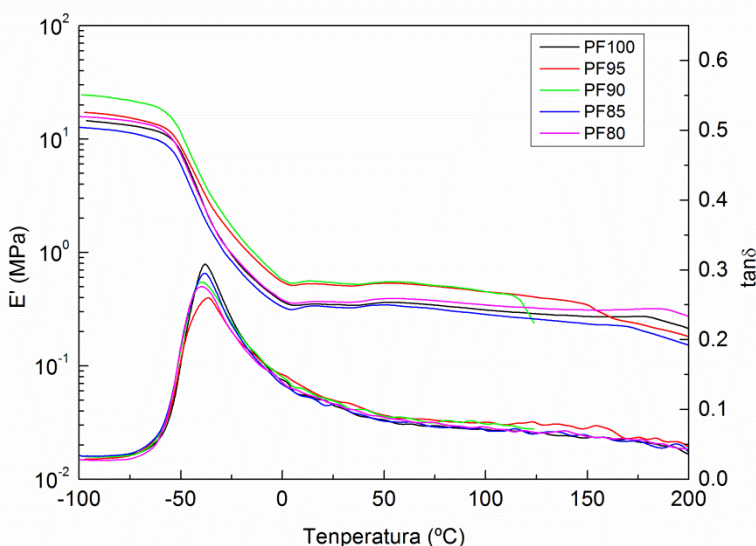
Konpresio indar deflexioari (CFD) dagozkion balioak 4.8. Irudian erakusten dira. Tu et al.-en¹ arabera espumen konpresio propietateak dentsitatearen eta uretano/urea lotura kantitatearen menpeko dira. P80 makrodiolak P50 poliolak baino hidroxilo zenbaki handiagoa duenez, formulazioko hidroxilo talde kantitatea igotzean uretano lotura gehiago sortuko lirateke. Dirudenez, % 10 P80 ordezkapen arte, dentsitatearen jaitsierak uretano talde gehiago egotearen errefortzu efektua konpentsatuko luke eta CFD balioetan ez da hobekuntzarik ikusi. P80 ordezkapen altuko espumetan dentsitatea eta uretano lotura kantitatea igotzen dira, PF80 laginean CFD balioen igoera nabarmena delarik.



4.8. Irudia. Sintetizaturiko laginen CFD balioak.

4.3.6. Analisi mekaniko-dinamikoa

DMA analisiaren bidez E' eta tanδ galera faktorearen balioek temperaturarekin duten eboluzioa aztertu da. Emaizak 4.9. Irudian agertzen dira.



4.9. Irudia. Sintetizaturiko laginen pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen bilakaera tenperaturaren aurrean.

E' -ren eboluzioari dagokion kurban bi plateau eremu erakutsi ditu, tenperatura baxuetan beira egoerari dagokiona eta tenperatura altuetan espumaren kautxo egoerari dagokiona. Lortutako balioak nahiko antzekoak dira, hala ere, espumen natura porotsuak zail egiten du benetako azalera neurtzea eta ondorioz modulu balio fidagarriak lortzea²². Eragozpen hau $\tan\delta$ galera faktorearen analisisian ekiditen da, balioak laginaren azaleraren menpeko ez direlako. Laginek $\tan\delta$ galera faktorearen kurban piko bakarra erakutsi dute -40 °C inguruan, polioli kateetako mugimendu molekularren hasierarekin erlazionatu dena. Lortutako emaitzak jatorri berriztagarriaren poliolekin egindako beste lan batzuekin bat datoz^{22,23}. Joera orokor bezala, beira trantsizio tenperatura balioek desplazamendu txiki bat jasan dute tenperatura baxuetara P80 poliola nahasketara gehitzean, fase banaketa altuagoa dela iradokiz FTIR eta AFM emaitzekin bat etorritik.

4.4. Ondorioak

Poliuretanozko espuma malguen sintesian % 35 karbono berriztagarri duen P50 poliola % 100 karbono berriztagarri duen P80 makrodiolarekin ordezkatu da, 20 pphp-ko ordezkatzeko maila maximoa lortu delarik.

Gelaxka irekiko egitura eta dentsitate onargarriak dituzten espumak lortu dira. Hidroxilo zenbakiak eragina du espumaren dentsitatean. P80-ren inkorporazioz hidroxilo zenbakia igotzean isozianato gehiago sartzen dira formulazioan, honek poliuretanoaren masan eta putze erreakzioan eragiten duelarik. Dentsitatea bi faktore hauen arabera aldatuko da.

Poliol konposizioak erreaktibotasunari eta lortutako hiru dimentsiodun egiturari eragiten dio, horrela espumen propietate mekanikoetan ere eraginez. Emaitzek adierazten dute P80-ren inkorporazioak urea taldeen arteko hidrogeno zubizko loturen eraketan laguntzen duela, fase banaketa handitzen dutela iradokiz.

Jatorri berriztagarriko poliolez sintetizaturiko espumek egonkortasun termiko hobetua erakusten dute. PF100 eta PF80 laginak egonkor mantendu dira 276 eta 271 °C arte, poliol petrokimikotik eratorritako espumaren degradazio termikoa 256 °C-tan hasi den bitartean.

Espumen gelaxka euskarrien analisi morfologikoak fase banatutako mikroegitura baieztatu du. Fase ezberdinen propietate nanomekanikoak PFQNM teknikaren bidez ebaluatu dira eta emaitzak polimeroaren fase banaketa aztertzeko baliagarriak direla erakutsi dute. Polioli nahastean P80 gehitzean fase banaketa handitzen dela ikusi da.

4.5. Erreferentziak

1. Tu, Y.; Suppes, G. J.; Hsieh, F. Water-blown rigid and flexible polyurethane foams containing epoxidized soybean oil triglycerides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 537–544.
2. Lim, H.; Kim, S. H.; Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1729–1734.
3. Kang, S. M.; Lee, S. J.; Kim, B. K. Shape memory polyurethane foams. *EXPRESS Polym. Lett.* **2012**, *6*, 63–69.
4. Modesti, M.; Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 949–954.
5. Singhal, P.; Small, W.; Cosgriff-Hernandez, E.; Maitland, D. J.; Wilson, T. S. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications. *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 67–76.
6. Elwell, M. J.; Ryan, A. J.; Grünbauer, H. J. M.; Van Lieshout, H. C. In-situ studies of structure development during the reactive processing of model flexible polyurethane foam systems using FT-IR spectroscopy, synchrotron SAXS, and rheology. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2960–2968.
7. Heintz, A. M.; Duffy, D. J.; Nelson, C. M.; Hua, Y.; Hsu, S. L.; Suen, W.; Paul, C. W. A spectroscopic analysis of the phase evolution in polyurethane foams. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9192–9199.
8. Ravey, M.; Pearce, E. M. Flexible polyurethane foam . I. Thermal decomposition of a polyether-based , water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 47–74.
9. Allan, D.; Daly, J.; Liggat, J. J. Thermal volatilisation analysis of TDI-based

- flexible polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 535–541.
10. Polyol, P. K. O.; Badri, K. H. Biobased polyurethane from palm kernel oil-based polyol. *Polyurethane* **2012**, 447–470.
 11. Jeong, Y.; Choi, H.; Kim, K.; Choi, G.; Kang, J.; Yang, K. A study on the thermal conductivity of resilient materials. *Thermochim. Acta* **2009**, *490*, 47–50.
 12. Yilgor, I.; Yilgor, E. Structure-morphology-property behavior of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas prepared without chain extenders. *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 487–510.
 13. Aneja, A.; Wilkes, G. L. On the issue of urea phase connectivity in formulations based on molded flexible polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2956–2967.
 14. Miller, M.; Bobko, C.; Vandamme, M.; Ulm, F. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 467–476.
 15. Varam, S.; Rajulapati, K. V; Rao, K. B. S. Strain rate sensitivity studies on bulk nanocrystalline aluminium by nanoindentation. *J. Alloys Compd.* **2014**, *585*, 795–799.
 16. Gupta, S.; Carrillo, F.; Li, C.; Pruitt, L.; Puttlitz, C. Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 448–451.
 17. Kohn, J. C.; Ebenstein, D. M. Eliminating adhesion errors in nanoindentation of compliant polymers and hydrogels. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2013**, *20*, 316–326.

18. Van Landingham, M. R.; Villarrubia, J. S.; Guthrie, W. F.; Meyers, G. F. Nanoindentation of polymers: an overview. *Macromol. Symp.* **2001**, *167*, 15–43.
19. Adamcik, J.; Berquand, A.; Mezzenga, R.; Adamcik, J.; Berquand, A.; Mezzenga, R. Single-step direct measurement of amyloid fibrils stiffness by peak force quantitative nanomechanical atomic force microscopy. **2011**, *193701*, 1–4.
20. Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *53*, 314–326.
21. Schön, P.; Bagdi, K.; Molnár, K.; Markus, P.; Pukánszky, B.; Julius Vancso, G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 692–698.
22. Das, S.; Dave, M.; Wilkes, G. L.; Technologies, B.; Street, N. Characterization of flexible polyurethane foams based on soybean-based polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 299–308.
23. Sonnenschein, M. F.; Wendt, B. L. Design and formulation of soybean oil derived flexible polyurethane foams and their underlying polymer structure/property relationships. *Polymer* **2013**, *54*, 2511–2520.

5. KAPITULUA

POLIURETANOZKO ESPUMA ZURRUNAK

5. POLIURETANOZKO ESPUMA ZURRUNAK

5.1. Helburua

Kapitulu honen helburua % 12 karbono berriztagarri duen funtzionalitate altuko P440 poliola % 100 karbono berriztagarri duen P80 makrodiolarekin ordezkatzea izan da, ahal den ordezkapen maila altuena lortu arte. Poliolen nahasteraren funtzionalitatea balio altuetan mantenduz, poliuretanozko espuma zurrunak sintetizatu dira. Ura erabili da ingurunearekiko jasangarria den espumazio agente bezala.

Poliolen nahaste proportzioaren arabera lortuko den gurutzaketa dentsitateak espuma zurrunen zinetikan, mikroegituran eta azken propietateetan duen eragina aztertu da espumen formazio denbora karakteristikoaren neurketa, ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa, Fourier transformatuaren infragorri espektroskopia, analisi termograbitimetrikoa, eroankortasun termikoa, konpresio entsegu mekanikoen eta analisi dinamiko-mekaniko bidez.

5.2. Erreaktiboak eta sintesia

Espuma zurrunak P440 eta P80 poliolen arteko nahasteak erabiliz sintetizatu dira. Hauetaz gain, Tegoamin[®] B75 amina katalizatzailea, DBTDL, Tegostab[®] 8404 surfaktantea, pMDI eta ur distilatua erabili dira formulazioan. Espumen sintesirako, erreaktibo guztiak, pMDI izan ezik, 2000 bm-tan nahastu dira 2 minutuz ebakidura handiko irabiagailu bat erabiliz. Ondoren, pMDI gehitu da eta nahasten jarraitu da 10 segundoz. Nahasketa molde irekira jarri da eta aske hazten utzi da. Espumak 24 orduz ondu dira giro tenperaturan desmoldatu aurretik.

P80-ren gehienezko inkorporazioa 30 pphp-tan finkatu da. Kantitate altuagoekin eta finkatutako formulazioa erabiliz espumak kontrakzio handia jasaten du.

Espumak PRX bezala izendatu dira, non X P440 pphp kantitatea den. Espumen izendapena, formulazioa eta dentsitate balioak 5.1. Taulan laburbiltzen dira. Tegoamin B[®] 75, DBTDL eta Tegostab 8404 kantitateak konstante mantendu dira 0,45, 0,63 eta 3 pphp balioetan, hurrenez hurren. Isozianato indizea konstante mantendu da formulazio guztietan, 105 balioan.

5.1. Taula. Sintetizaturiko espuma zurrunen izendapena, formulazioa eta dentsitate balioak.

Laginaren izendapena	P440 (pphp)	P80 (pphp)	pMDI (pphp)	H ₂ O (pphp)	ρ (kg m ⁻³)
PR100	100	-	54,7	1	102,6 ± 2,7
PR90	90	10	52,8	1	68,9 ± 3,7
PR80	80	20	50,8	1	66,3 ± 1,7
PR70	70	30	48,7	1	66,0 ± 1,9

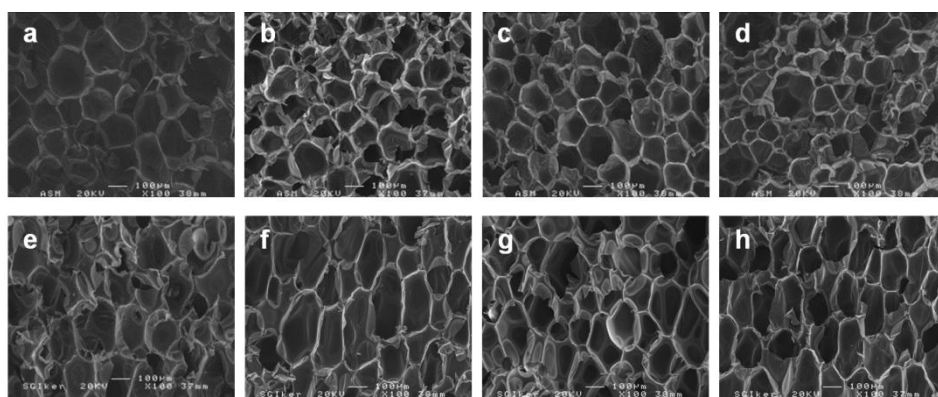
5.3. Emaitzak eta eztabaida

5.3.1. Dentsitatea eta gelaxka tamaina

Espumen dentsitate balioak 5.1. Taulan laburbiltzen dira. Dentsitate balio txikiagoak lortzen dira P80-ren inkorporazioarekin. 4. Kapitulan esan bezala, hidroxilo zenbakia gutxitzean formulazioan isozianato talde gutxiago egongo da. Honek matrizearen masa txikituko luke eta era berean alofanato eta biuret gurutzaketak gutxituko lirateke. Hau dela eta, nahaste errektiboaren biskositateak balio txikiago izango litzuzke P80 inkorporatzean eta espumazio efizientzia hobetuko litzateke dentsitate balio txikiagoak lortuz¹.

Espumen SEM irudiak 5.1. Irudian erakusten dira. Espuma zurrunen ohiko egitura ikusten da, itxura poligonaleko gelaxka itxiek. Espumaren hazte

norabidearekiko gainazal perpendikularren irudietan gelaxka egitura antzekoa ikusten da espuma guztietan. Hala ere, hazkuntzarekiko paraleloa den gainazalaren irudietan garbi ikusi da P80 kantitatea igotzean gelaxken anisotropia handitu egiten dela. Gelaxkak luzatu egiten dira espumaren hazte norabidean. Fenomeno hau aurrez aipatutako espumazio efizientziarekin zuzenki erlazionatuta egon daiteke. PR70 laginak gelaxka tamaina distribuzio irregularrena duela dirudi. Espumen gelaxka tamaina bat dator dentsitate balioekin.



5.1. Irudia. (a) PR100, (b) PR90, (c) PR80 eta (d) PR70 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabideko gainazal perpendikularrean eta (e) PR100, (f) PR90, (g) PR80 eta (h) PR70 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabideko gainazal paraleloan. (100X handipena)

5.3.2. Espumen formazio denbora karakteristikoak

Espumaren formazio erreakzioen zinetika ebaluatzeko, crema denbora, gel denbora eta *tack free* denbora neurtu dira kronometro digital bat erabiliz. Crema denbora burbuilen hazte hasiera puntua bezala definitzen da eta nahaste erreaktiboaren kolorea marroi ilunetik crema kolorera aldatzen da. Gel denbora polimero sare egonkor bat eratzen den puntua bezala definitzen da espumaren putzearen bukaerarekin bat egiten du. *Tack free* denboran, espumaren

gainazalak itsaskortasuna galtzen du eta moldetik atera daiteke. 5.2. Taulan espuma bakoitzarentzat neurtutako denbora karakteristikoak ageri dira.

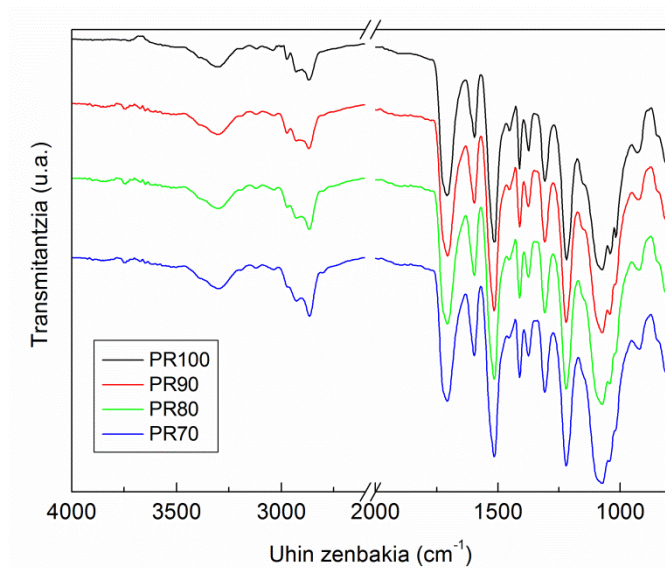
5.2. Taula. Sintetizaturiko espuma zurrunen krema denbora, gel denbora eta *tack free* denbora.

Lagina	Krema denbora (s)	Gel denbora (s)	Tack free denbora (s)
PR100	169	185	190
PR90	148	159	171
PR80	146	157	165
PR70	141	151	153

P80 makrodiola gehitzeak denbora karakteristikoak jaisten dituela ikusten da, hau da, erreakzio abiadura igotzen dela. Denbora luzeenak PR100 laginarentzat neurtu dira, motzenak aldiz PR70 laginarentzat. Faktore nagusia P80 makrodiolaren hidroxilo talde primarioen erreaktibitate handiagoa izan daiteke^{2,3}. P440 poliolak hidroxilo primarioak baino erreaktibitate baxuagoko hidroxilo talde sekundarioak bakarrik ditu. Goreishi et al.-ek⁴ poliolen erreaktibitatea modelatu zuten hidroxilo taldeen primario edo sekundario izaera kontutan hartuz. Lortutako emaitzak egokiak izan ziren hidroxilo talde primarioen erreaktibitatea sekundarioena baino hiru aldiz handiagoa zela kontsideratuz.

5.3.3. Fourier transformatudun infragorri espektroskopia

Poliuretanozko espuma zurrunen FTIR espektroak 5.2. Irudian ageri dira.

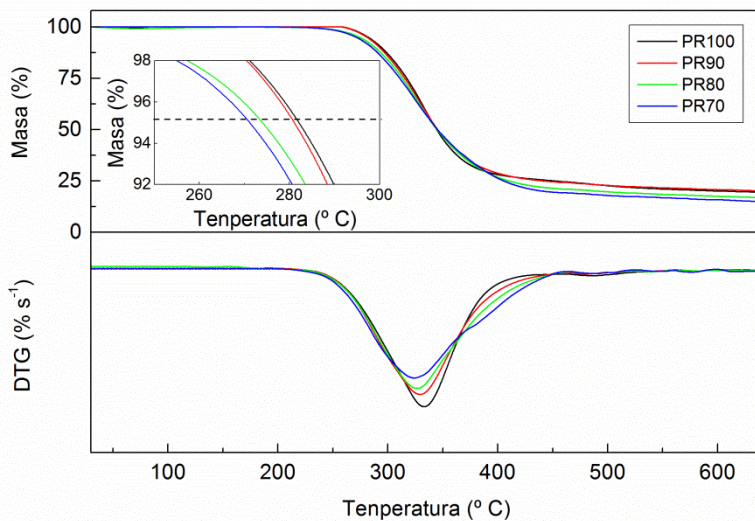


5.2. Irudia. Espuma zurrunen FTIR espektroak.

Lagin guztiek uretano loturak eratu direla baieztatzen duten poliuretanozko espumen ohiko espektroak erakusten dituzte^{2,5}. N-H taldeari (3307 cm⁻¹), CH₂ taldeari (2870 cm⁻¹), uretano eta urearen C=O taldeari (1705 cm⁻¹) eta C-O taldeari (1072 cm⁻¹) dagozkien tentsio bibrazio bandak ikusi dira. Hauetaz aparte, N-H taldearen planoko tolestura bibrazioa (1540 cm⁻¹) eta C-N taldearen bibrazioa (1221 cm⁻¹) ere identifikatu dira. Espektroetan ez da bereiztu urea ordenatuei atxikitzen zaien bibrazio bandarik (1640 cm⁻¹)⁶, espuma zurrunetan eratzen den gurutzaketa dentsitate altuko egiturak fase banaketa oztopatzen duela iradokiz. Isozianatoaren talde aromatikoaren presentzia fenilo taldeei atxikitzen zaien pikoaren bidez nabarmendu da (1597 cm⁻¹)⁷. Bi poliolek polieter izaera dutenez, ez da hauen talde karakteristikoak dagozkien bibrazio bandetan aldaketa nabarmenik ikusi. Karbonilo taldearen bibrazio intentsitatea jaitsi egin dela ikusi da P80 makrodolaren gehitzearekin, hau espumaren gurutzaketa dentsitatea jaistean ematen den uretano eta urea loturen gutxitzearekin bat etorritz.

5.3.4. Propietate termikoak

Poliolen nahaste proportzio ezberdinek poliuretanozko espuma zurrunen propietate termikoetan duten eragina TGA bidez aztertu da (5.3. Irudia).



5.3. Irudia. Sintetizatutako poliuretanoen TGA eta DTG kurbak. Barruko irudia: degradazio termikoaren hasierari dagokion etapa.

TGA kurbetan, piko nagusi bat identifikatu da, FTIR analisisian ikusi bezala espumak fase banaketarik aurkezten ez duela iradokiz. Ez da nabari lan batzuetan 110-190 °C inguruan ikusi den piko txikirik^{8,9}, gehienbat uraren ebaporazioari atxikia. Degradazio termikoaren hasierari dagokionez, TGA kurban % 5-eko masa galerari dagokion puntuan finkatua (5.3 Irudia, barruko irudia), degradazioa termikoarekiko erresistentzia gutxitu egiten da P80 makrodiol kantitatea igotzean. Izan ere, hidroxilo zenbaki txikiagoa duenez, gurutzaketa dentsitate txikiagoko egitura bat eratzen da uretano lotura gutxiagorekin eta aktibazio energia baxuagoak beharko lirateke degradazio termikoa hasteko. DTG kurba aztertuz, poliolen nahastearen heterogeneotasuna degradazio pikoaren zabaltzeak jartzen du agerian. Era honetan, P440 poliolen

bakarrik osatutako PR100 laginak erakutsi du piko estuena 333,5 °C-tan. Pikoa zabaldu egiten da P80 makrodiola gehitzen den heinean, izan ere, sorbalda bat ikusi da PR70 laginaren kasuan. Degradazio abiadura maximoko puntua temperatura baxuagoetara mugitu da P80 makrodiolaren kantitatea igotzearen ondorioz espumaren gurutzaketa dentsitatea jaistearekin batera. Hala ere, dagokion masa galera gutxitu egin da, uretano lotura edukiaren jaitzierarekin erlazonaturik egon daitekeelarik. Amaierako errauts edukiari dagokionez, % 20 eta % 15 bitarteko balioak neurtu dira, balio altuenak pMDI eta P440 kantitate handiena duten laginetan ikusi direlarik. Honen arrazoia sare polimerikoan aurkitzen diren egitura aromatiko kantitatearekin erlazonatu daiteke^{10,11}. Aurreko lan batean ere, non espuma zurrunen sarearen gurutzaketa dentsitatea igotzeko glizerola bezalako masa molekular txikiko modifikatzaileak gehitu ziren, sortzen zen errauts kantitatea formulazioan gehituriko pMDI kantitatearekiko proportzionala zela ikusi zen¹².

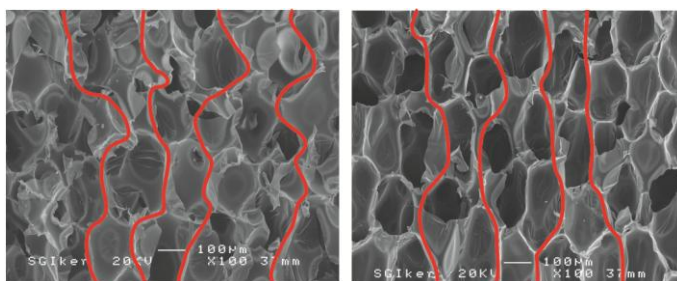
Espumen eroankortasun termikoa fase polimerikoaren eroankortasunak, fase gaseosoaren eroankortasunak eta erradiazio termikoak determinatzen du¹³. Fase gaseosoan zeharreko kondukzioak bero transferentzia osoaren % 65-80 suposatzen du, fase solidoan zeharreko kondukzioak eta erradiazio bidezko bero transferentziak % 35-20 suposatzen duten bitartean¹⁴. Mekanismo bakoitza ondoren aipatzen diren faktoreen menpekoa da¹⁵. Kondukzio gaseosoa erabilitako puzte gasaren araberkoa da, kasu honetan ura eta isozianatoaren arteko erreakzioz sortzen den karbono dioxidoa erabili da formulazio guztietan. Erradiazio bidezko bero transferentzia gelaxka tamainaren menpekoa da. Gelaxka tamaina jaisten den heinean, erradiazioa inhibitzen duten gelaxka pareta kantitatea igotzen da. Fase solidoan zeharreko kondukzioa dentsitatearen menpekoa da. Dentsitatea jaisten den heinean, beroa transmititzeko solido kantitatea txikiagoa da eta ondorioz bero transmisioa zaildu egiten da.

Espuma zurrun laginentzat neurtutako eroankortasun termiko faktoreak
 5.3. Taulan laburbiltzen dira.

5.3. Taula. Poliuretanozko espuma zurrunen eroankortasun termiko faktoreak (λ).

Lagina	λ ($\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
PR100	35,4
PR90	36,0
PR80	36,4
PR70	36,4

Balioak nahiko bat datoz literaturan jasotakoekin^{16,17}. Eroankortasun termiko faktore antzekoak neurtu dira nahiz eta P80 makrodiola duten laginak dentsitate baxuagoa izan. Dentsitate ezberdinek fase solidoan zeharreko kondukzioan eragingo lukete, balioen jaitsiera bat espero zitekeelarik P80 gehitzean. Ikusitako portaera bero transmisioa aztertu den norabidean bide polimerikoak duen bihurritasuna dela eta azal daiteke¹⁸. Nahiz eta dentsitate txikiagoko laginek material gutxiago duten bero transmisiorako, beraien gelaxkak luzatuta daude aztertutako norabidean, honekin polimero bidearen bihurritasuna jaitsi daitekeelarik eta bero transferentzia erraztu (5.4. Irudia).

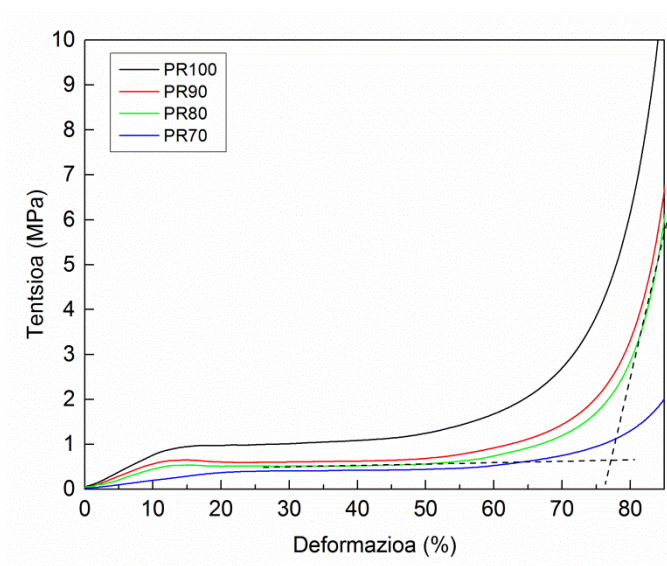


5.4. Irudia. PR100 (ezkerra) eta PR70 (eskuina) laginen SEM irudietan (100X handipena) polimero bidearen bihurritasunaren adierazpena.

Hau horrela izanik, esan daiteke dentsitate jaitsieraren efektua konpentsatu egin dela PR90, PR80 eta PR70 laginetan polimero solidoan zehar bero transmisiorako bidea zuzenagoa delako. Gainera, PR100 laginean ikusitako gelaxka tamaina txikiagoak erradiazio bidezko bero transmisioaren jaitsieran lagunduko luke.

5.3.5. Propietate mekanikoak

Espumen konpresiozko tensio-deformazio kurbak 5.5. Irudian agertzen dira.



5.5. Irudia. Sintetizaturiko espuma zurrunen konpresiopeko tensio-deformazio kurbak. Marra etenak: dentsifikazio deformazioaren kalkulua PR80 laginaren kasuan.

Kurbak aztertuz, ikusi da modulu elastikoa eta deformazio jakin batentzat tentsioaren balioa jaitsi egiten direla P80 makrodiol kantitate altuagoa duten laginetan. Literaturan jasota dago bai modulu elastikoa eta bai konpresio erresistentzia espumaren dentsitatearekiko zuzenki proportzionalak direla¹⁹. Dentsitate baxua eta gelaxka tamaina handiago duten espumak gelaxka pareta finagoak izango dituzte eta horrek konpresio propietateetan eragina izango

luke. Dentsitatearen efektua ekiditeko, propietate espezifikoak aztertu dira. Laginen konpresio propietate espezifikoak 5.4. Taulan laburbiltzen dira.

5.4. Taula. Sintetizaturiko espuma zurrunen modulu elastiko espezifikoa (E_c/ρ), konpresio erresistentzia espezifikoa (σ_c/ρ), dentsifikazio deformazioa (ϵ_D), errekupeazioa 10 minutu ondoren (R_{10}) eta errekupeazioa 24 ordu ondoren (R_{24}).

Lagina	E_c/ρ (kPa m ³ kg ⁻¹)	σ_c/ρ (kPa m ³ kg ⁻¹)	ϵ_D (%)	R_{10} (%)	R_{24} (%)
PR100	96,1 ± 19,8	9,9 ± 1,3	68,2 ± 2,8	3,5 ± 0,4	12,9 ± 0,8
PR90	73,5 ± 23,4	9,1 ± 0,6	72,5 ± 1,3	6,3 ± 0,3	15,5 ± 0,7
PR80	58,9 ± 10,4	7,5 ± 0,5	75,7 ± 1,8	7,9 ± 0,5	19,8 ± 1,1
PR70	35,1 ± 4,7	6,0 ± 0,3	82,1 ± 1,1	10,3 ± 0,5	23,7 ± 1,7

Taulako emaitzak aztertuz, P440 eta P80 poliolen nahaste proportzioak modulu elastiko eta konpresio erresistentzia espezifikoetan eragina duela ikusi da, beraien balioa jaitsi egin delarik P80 kantitatea igotzean. Formulazioan P80 makrodiola gehitzeak poliolen kate luzeagoak izatea suposatzen du eta gurutzaketa dentsitate txikiagoa. Era berean, formulazioan isozianato talde gutxiago sartzen dira eta ondorioz, uretano lotura kobalente zurrunen kantitatea jaitsi egiten da polimero sarean²⁰.

Konparaketa bat egin da lan honetan sintetizaturiko eta antzeko formulazioa duten poliolen petrokimikoetan oinarrituriko poliuretanozko espuma zurrunen konpresiopeko portaeraren artean²¹⁻²³. Kasu guztietan konpresio propietateak oso antzekoak izan dira, sintetizaturiko laginek konpresio propietate onak erakusten dituztela kontsideratu delarik.

5.5. Irudian marra etenen bidez adierazi den bezala, dentsifikazio deformazioaren balioa tentsio plateau-a eta dentsifikazio lerroaren arteko gurutzaketa puntua bezala hartu da. Espumen errekupeazio denborak

ebalutzeko, hauen lodiera neurtu da konpresio entsegu ondoren 10 minutu eta 24 ordutara. Errekuperazio balioak 5.1. Ekuazioaren arabera kalkulatu dira.

$$R = \frac{t_f - t_0}{t_0} \times 100 \quad (5.1)$$

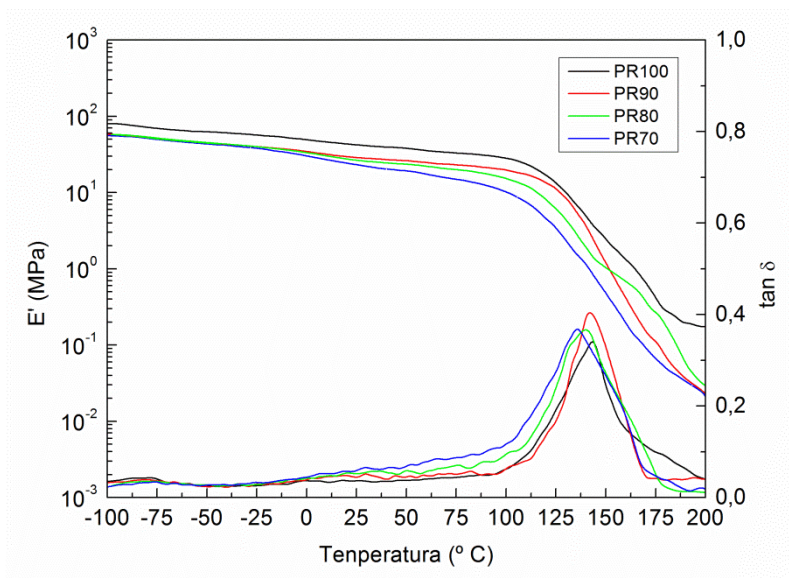
non R errekupeazioa dagokion denboran (%), t_f dagokion denboran neurtutako lodiera (mm) eta t_0 konpresio entseguaren amaieran neurtutako lodiera (mm) diren. Dentsifikazio deformazio balioak % 68-82 balio tartean kokatu dira, % 1eko desbideraketa balioekin. Laginen zurruntasuna igo ahala, dentsifikazio balioak jaitsi egin dira, gelaxka paretan kolapsoa eta kontaktua deformazio baxuagoetan gertatzen direla adieraziz. Espumen dentsitateak dentsifikazio fenomenoarekin erlazio zuzena duela esan daiteke²⁴, non espuma dentsitatea handiagoak eta ondorioz gelaxka tamaina txikiagoak dentsifikazio balio baxuagoa izatea suposatzen duen. Era berean, polimero sarearen zurruntasuna jaisten den heinean errekupeazio balio altuagoak lortu dira, bai 10 minutu eta bai 24 ordu ondoren eginiko neurketetan.

5.3.6. Analisi mekaniko-dinamikoa

DMA bidez pilaketa moduluak eta $\tan\delta$ galera faktoreak temperaturarekin duten eboluzioa aztertu da (5.6. Irudia).

DMA entsegua trakziopean egin den arren, emaitzek konpresio propietateetan erakutsitako joera berdina jarraitzen dutela ikusi da. Aurrez aipatu bezala, laginen beira trantsizio temperatura $\tan\delta$ galera faktorearen kurbako maximoa bezala definitu daiteke²⁵. P80-ren gehitzeak beira trantsizio temperaturaren jaitsiera bat eragiten duela ikusi da (143,5, 142,4, 140,5 eta 135,8 °C PR100, PR90, PR80 eta PR70 laginentzat, hurrenez hurren), bai P80 makrodiolaren kate luzeagoek polimero sare kobalentean eragiten duten mugikortasun igoeragatik eta bai gurutzaketa dentsitatearen jaitsieragatik izan daitekeelarik. Polioli

nahastearen heterogeneotasuna igo ahala, $\tan\delta$ kurba zabaldu egin dela ere ikusi da²⁶. Pilaketa moduluaren balioei dagokionez, PR100 lagainak erakutsi ditu balio altuenak temperatura tarte osoan. P80 makrodiola duten lagainen kasuan, E' balioak linealki jaitsi dira P80 gehitzearekin. E' kurban erorketa txiki bat ikusi da 10 °C inguruan, P80 kantitatea handiagoa den heinean erorketa handiagoa delarik. Hau P80 makrodiolean ematen diren mugimendu molekularren hasierarekin erlazionatuta egon daiteke²⁷. Behin beira trantsizio temperaturara iritsita, E' balioen erorketa nabarmena gertatu da lagain guztietan.



5.6. Irudia. Poliuretanozko espuma zurrunen pilaketa moduluaren eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturaren aurrean.

5.4. Ondorioak

Poliuretanozko espuma zurrunak sintetizatu dira, % 12 karbono berriztagarri duen funtzionalitate altuko P440 poliola % 100 karbono berriztagarri duen P80 makrodiolarekin ordezkaturaz, 30 pphp-ko ordezkatzeko maximoa lortu delarik.

Espumek gelaxka itxizko egitura erakutsi dute, gelaxka itxura ezberdina delarik hazte norabidearen paraleloki edo perpendikularki aztertzen denaren arabera. P80 makrodiolak espumaren puzte erreakzioa laguntzen du, gelaxka tamaina handiago eta dentsitate baxuagoko espumak lortuz.

Hidroxilo taldeen erreaktibitatea faktore nagusia dela determinatu da erreakzio abiadurari dagokionean, hau azkarragoa izanik hidroxilo talde primarioak dituen P80 makrodiola gehitzen den heinean.

P80 makrodiolaren hidroxilo zenbaki baxuagoak dakarren gurutzaketa dentsitatearen eta uretano taldeen jaitsierak zuzenki eragiten du espumen propietate mekanikoetan. Gurutzaketa dentsitatea jaitsi ahala, modulu elastiko eta konpresio erresistentzia txikiagoko baina dentsifikazio deformazio eta errekupeazio balio altuagoko espumak lortu dira. Sintetizaturiko espuma zurrunek poliol petrokimikoetan oinarritutako espuma zurrunen antzeko konpresio propietateak erakutsi dituzte.

P80 kantitate gehiago eta gurutzaketa dentsitate txikiagoko espumek degradazio termikoarekiko erresistentzia baxuagoa erakutsi dute. Eroankortasun termikoa poliuretanozko espumaren dentsitatea eta polimero bidearen bihurritasunaren menpekoea da. Jatorri berriztagarriaren polioletatik eratorritako beste espuma zurrun batzuen maila bereko eroankortasun termiko balioak lortu dira.

Emaitzen arabera, poliolen nahaste proportzioarekin jokatzuz zurruntasun ezberdineko espumak diseinatu ahalko liriateke. Gainera, espumek isolamendu termikorako gaitasuna mantenduko lukete.

5.5. Erreferentziak

1. Lim, H.; Kim, S. H.; Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1729–1734.
2. Septevani, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *66*, 16–26.
3. Hu, Y. A. N. H.; Gao, Y. U. N.; Wang, D. E. N.; Hu, C. P. U.; Zu, S.; Vanoverloop, L.; Randall, D. Rigid polyurethane foams prepared from a rape seed oil based polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 591–597.
4. Ghoreishi, R.; Zhao, Y.; Suppes, G. J. Reaction modeling of urethane polyols using fraction primary secondary and hindered-secondary hydroxyl content. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40388 (1–6).
5. Hakim, A. A. A.; Nassar, M.; Emam, A.; Sultan, M. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 301–307.
6. Heintz, A. M.; Duffy, D. J.; Nelson, C. M.; Hua, Y.; Hsu, S. L.; Suen, W.; Paul, C. W. A spectroscopic analysis of the phase evolution in polyurethane foams. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9192–9199.
7. Modesti, M.; Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 949–954.
8. Jiao, L.; Xiao, H.; Wang, Q.; Sun, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2687–2696.

9. Singh, H.; Sharma, T. P.; Jain, A. K. Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1014–1023.
10. Einhorn, I. N.; Mickelson, R. W. Char formation in rigid urethane foam. *Pap. Present. Meet. - Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem.* **1968**, *28*, 291–310.
11. Wang, S.; Chen, H.; Zhang, L. Thermal decomposition kinetics of rigid polyurethane foams and ignition risk by a hot particle. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *131*, 39359 (1–9).
12. Calvo-Correas, T.; Mosiewicki, M. A.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A.; Aranguren, M. I. Linseed oil-based polyurethane rigid foams: synthesis and characterization. *J. Renew. Mater.* **2015**, *3*, 3–13.
13. Jarfelt, U.; Ramnäs, O. Thermal conductivity of polyurethane foam-best performance. In *10th International Symposium on District Heating and Cooling*; **2006**; pp 1–11.
14. Lee, S. T.; Scholz, D. P. K. *Polymeric foams: technology and developments in regulation, process and products*; CRC Press: Boca Raton, FL, **2009**.
15. Biedermann, A.; Kudoke, C.; Merten, A.; Minogue, E.; Rotermund, U. Heat-transfer mechanisms in polyurethane rigid foam. *High Temp. - High Press.* **2001**, *33*, 699–706.
16. Cateto, C.; Barreiro, F.; Rodrigues, A.; Belgacem, N. Rigid polyurethane foams from lignin based-polyols. *AIP Conf. Proc. (IVth Int. Conf. Times Polym. Compos.* **2008**, *1042*, 243–245.
17. Kacperski, M.; Sychaj, T. Rigid polyurethane foams with poly (ethylene terephthalate)/triethanolamine recycling products. *Polym. Adv. Technol.*

- 1999, 10, 620–624.
18. Barrios, M. Material characterization of rigid foam insulation for aerospace vehicles, Ph. D. Dissertation, Florida State University, 2011.
 19. Tu, Y.; Kiatsimkul, P.; Suppes, G.; Hsieh, F. Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 453–459.
 20. Kumar, M.; Kaur, R. Effect of different formulations of MDI on rigid polyurethane foams based on castor oil. *Int. J. Sci. Res. Rev.* **2013**, 2, 29–42.
 21. Seo, W. J.; Jung, H. C.; Hyun, J. C.; Kim, W. N.; Lee, Y.; Choe, K. H.; Kim, S. Mechanical, morphological, and thermal properties of rigid polyurethane foams blown by distilled water. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 12–21.
 22. Seo, W. J.; Park, J. H.; Sung, Y. T.; Hwang, D. H.; Kim, W. N.; Lee, H. S. Properties of water-blown rigid polyurethane foams with reactivity of raw materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 2334–2342.
 23. Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Manjunath, B. S.; Naik, Y. P. Effect of a nanoclay on the mechanical, thermal and flame retardant properties of rigid polyurethane foam. *J. Macromol. Sci. Part A* **2009**, 46, 704–712.
 24. Courtney, T. H. *Mechanical behavior of materials. Chapter 14: Cellular solids*, 2nd ed.; Waveland Press: Long Grove, IL, 2005.
 25. Gupta, R. K.; Ionescu, M.; Radojicic, D.; Wan, X.; Petrovic, Z. S. Novel renewable polyols based on limonene for rigid polyurethane foams. *J. Polym. Environ.* **2014**, 22, 304–309.
 26. Suresh, K. I. Rigid polyurethane foams from cardanol: synthesis,

- structural characterization, and evaluation of polyol and foam properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *1*, 232–242.
27. Ugarte, L.; Saralegi, A.; Fernández, R.; Martín, L.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *62*, 545–551.

6. KAPITULUA

POLIURETANOZKO ESPUMA
MALGU/ZELULOSA NANOKRISTAL
NANOKONPOSITEAK

6. POLIURETANOZKO ESPUMA MALGU/ZELULOSA NANOKRISTAL NANOKONPOSITEAK

6.1. Helburua

Kapitulu honen helburu nagusia 4. Kapituluaren sintetizaturiko poliuretanozko espuma malgu eta zelulosa nanokristalekin poliuretanozko espuma nanokonpositeak sintetizatzea izan da. Zelulosa nanokristalek errefortzu bezala duten eragina aztertu da, poliuretanozko espumen azken propietateetan, gelaxka morfologian eta mikro/nanoegituraren ikuspuntutik. Zelulosa nanokristalak jatorri berriztagarria izanik, materialen karbono berriztagarri kantitatea igotzea ahalbidetzen dute. Gainera, nanoerrefortzu bezala lan eginez, zurruntasun jakin bat lortzeko isoianato kantitate gutxiago duten formulazioak erabiltzea ahalbidetuko lukete, ingurumen-eragina gutxituz.

Zelulosa nanokristalak hidrolisi azido bidez isolatu dira zelulosa mikrokristalinotik abiatuz eta, espumen sintesirako, suspentsio akuosoan inkorporatu zaizkie jatorri berriztagarriko poliolei. Zelulosa nanokristalaren kantitateak duen eragina aztertu da ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa, indar atomikozko mikroskopia, Fourier transformatadun infragorri espektroskopia, konpresiopeko entsegu mekanikoak, histeresi eta erresilientzia entseguak eta analisi mekaniko-dinamiko bidez. Espumaren gelaxka euskarrietan zelulosa nanokristalaren presentzia baieztatzeke eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optikoa eta nanoeskalako Fourier transformatadun infragorri espektroskopia analisiak burutu dira.

6.2. Erreaktiboak eta sintesia

6.2.1. Zelulosa nanokristalen isolamendua

MCCri azido sulfuriko bidezko hidrolisi prozesua ezarri zaio parte amorfoa erauzteko helburuarekin^{1,2}. MCCri H₂SO₄ (% 64ko kontzentrazioan) gehitu zaio eta 45 °C-tan 30 minutuz mantendu da. Ur desionizatua gehitu da hidrolisi prozesua geratzeko. Lortutako suspentsio diluituak 4000 bm-tan zentrifugatu dira 20 minutuz eta CNCtan aberatsa den hauspeakina banatu da. Azkenik, pH-a 5-6 balioen tartean egonkortu da ur desionizatu bidezko dialisi bidez. Hidrolisi prozesuaren ondoren % 0,5 CNC masan duen suspentsio akuoso bat lortu da.

6.2.2. Poliuretanozko espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeen sintesia

Espumak pausu bateko metodo bidez sintetizatu dira, 4. Kapituluan azaldu bezala. Espumazio prozesuaren aurretik, CNC suspentsioa polioli nahastean inkorporatu da ondoren azaltzen den moduan. CNC suspentsioa bainu ultrasonikoan sonikatu da 30 minutuz eta poliolari gehitu zaio. Ura hutsune bidez kendu da nahastea etengabe irabiatu den bitartean. Uraren eliminazioa masa diferentzia eta TGA bidez konprobatu da. Polioli/CNC nahaste lehorra lehenik bainuan sonikatu da 30 minutuz eta ondoren ebakidura altuko irabiagailu batekin nahastu da 2000 bm-tako abiaduran 10 minutuz. Espumaziorako, ura, katalizatzaileak eta surfaktantea gehitu dira polioli/CNC nahastera eta 90 segundoz nahastu da 2000 bm-tan. Azkenik TDI gehitu da eta 10 segundoz nahastu da abiadura berean. Nahasketa molde irekira jariatu da eta aske hazten utzi da. Desmoldatu aurretik espumak giro tenperaturan ondu dira 24 orduz.

Espumak PFX-Y bezela izendatu dira, non X P50 polioliaren pphp balioa den eta Y CNC kantitatea (% masan). Espuma nanokonpositeen izendapena eta

formulazioa 6.1. Taulan laburbiltzen dira. Formulazio guztietan ur, katalizatzaile (Tegoamin® B75 amina katalizatzailea eta Kosmos® 29 eztaing katalizatzailea) eta surfaktante (Tegostab® B-4900) kantitateak konstante mantendu dira 3,5, 0,7 eta 1,1 pphp balioetan, hurrenez hurren. Isozianato indizea konstante mantendu da formulazio guztietan, 120 balioan.

6.1. Taula. Sintetizaturiko espuma matrize eta nanokonpositeen izendapena eta formulazioa.

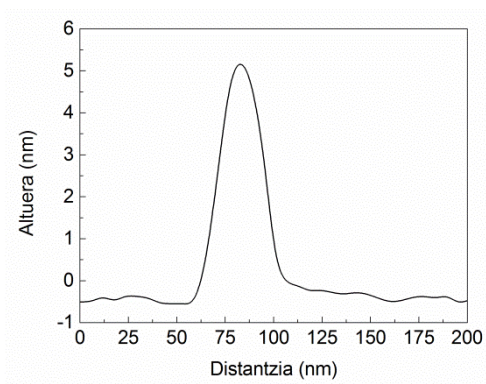
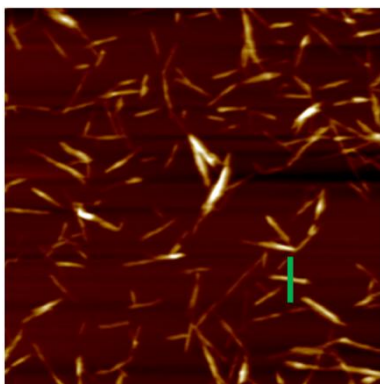
Laginaren izendapena	P50 (pphp)	P80 (pphp)	TDI (pphp)	CNC (% masan)
PF100	100	-	49,3	-
PF100-0,5	100	-	49,3	0,5
PF100-0,75	100	-	49,3	0,75
PF100-1,5	100	-	49,3	1,5
PF80	80	20	50,6	-
PF80-0,75	80	20	50,6	0,75
PF80-1,5	80	20	50,6	1,5

6.3. Emaitzak eta eztabaida

6.3.1. Zelulosa nanokristalen morfologia

AFM bidez lortutako CNC altuera irudietan hagaxka itxurako nanoentitateak ikusi dira (6.1. Irudia, ezkerra), nanokristalak isolatzeko erabilitako hidrolisi azidoa eraginkorra izan dela frogatuz. Isolatutako CNCen itxura-erlazioa 100 neurketa eginez kalkulatu da. CNCen luzera AFM altuera irudietatik kalkulatu da. Diametroa altuera profiletatik kalkulatu da, AFM puntaren erradio efektuak

ekiditeko³. Marra berdean zehar kalkulaturako zehar-ebakidura profilaren adibide bat 6.1. Irudia, eskuinean agertzen da. Batezbesteko 167 ± 31 nm-ko luzera eta $5,4 \pm 1,5$ nm-ko diametro balioak lortu dira, era honetan 31 itxura-erlazioa (L/D) kalkulatu delarik.



6.1. Irudia. Isolaturiko CNCen AFM altuera irudia (ezkerra) eta marra berdean zehar kalkulaturiko zehar-ebakidura profila (eskuina).

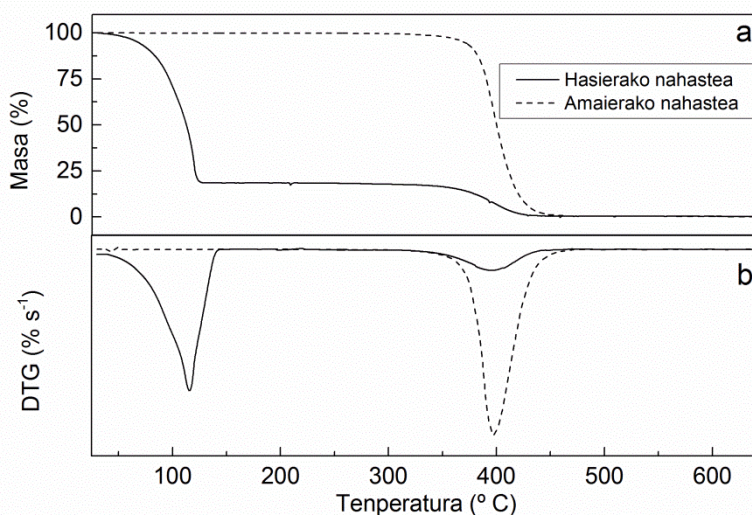
6.3.2. Zelulosa nanokristalen sufre edukia

Azido sulfurikoa erabiliz egindako hidrolisi azidoaren ondorioz, sulfato taldeak ezartzen dira CNCen gainazalean ester loturen bidez. Sulfato taldeen kontzentrazioa balorazio konduktometriko bidez kalkulatu da^{4,5}, % 1,22 sufre edukia lortuz. Emaiza hau berresteko CNCen oinarritzko analisia burutu da % 1,28 sufre edukia lortuz. Emaiza hauetan oinarrituz, azido sulfuriko bidezko hidrolisi azidoaren bidez CNCen gainazalean sulfato taldeak ezarri direla baieztatzen da.

6.3.3. Poliol/zelulosa nanokristal nahasteen lehortzea

Urak isozianatoarekin erreakzionatzen du urea eta karbono dioxidoa, zeinak espumatze agente bezala lan egiten duen, emateko. Gehitu den ur kantitatea kontrolatu eta formulazio guztietan konstante mantentzeko asmoz, espumazio

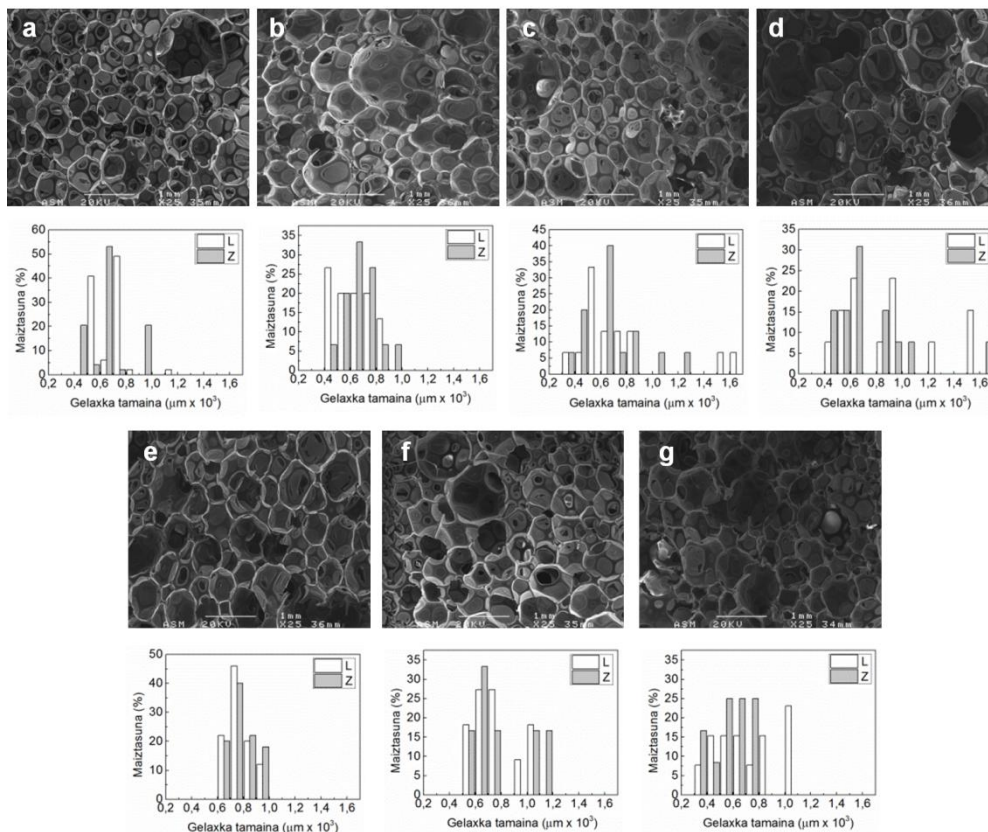
aurretik polioli/CNC nahasteak lehortu egin dira. Lehorketa prozesua masa diferentzia bidez jarraitu da eta baieztapena TGA bidez egin da. Polioli/CNC nahastea lehortu dela kontsideratu da TGA termogrametan uraren lurruntze pikorik ikusi ez denean. Polioli/CNC nahastearen lehortze termogramen adibide bat 6.2. Irudian erakusten da, non 100 °C inguruan kokatutako pikoaren desagertu egiten den amaierako nahastean.



6.2. Irudia. PF100-0,5 laginaren polioli/CNC nahasteari dagozkion (a) TGA eta (d) DTG kurbak.

6.3.4. Espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeen dentsitatea eta gelaxka tamaina

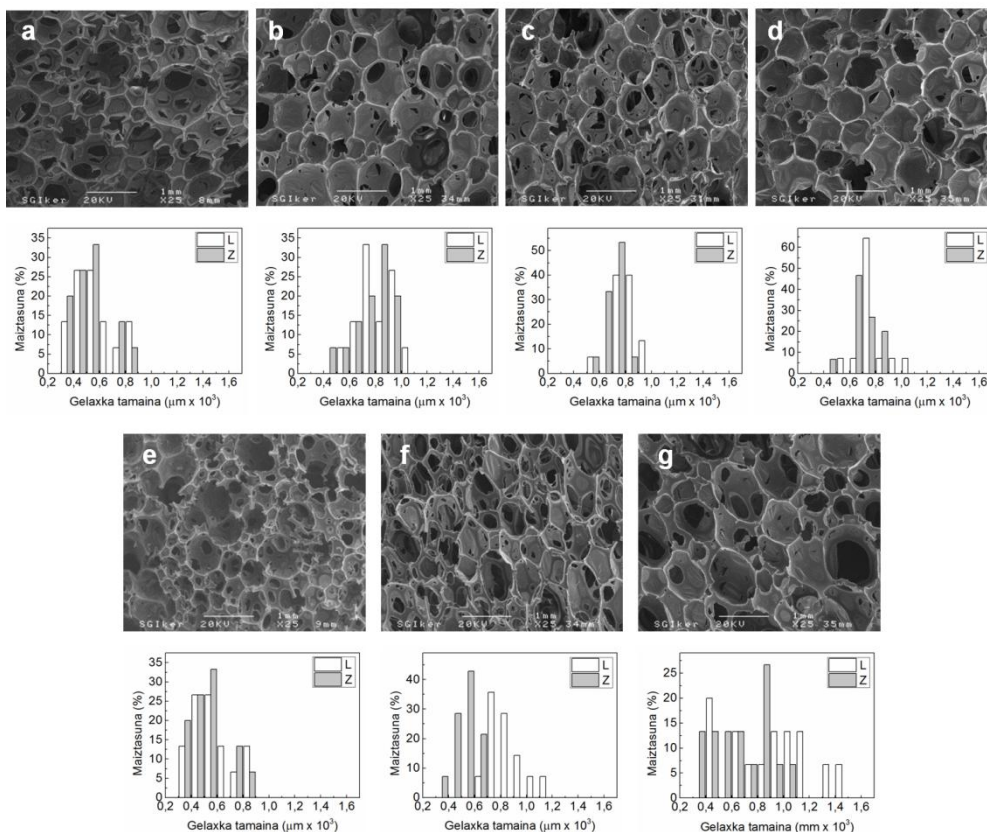
Matrize eta nanokonpositeen morfologia, espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean eta paraleloan aztertu da. 6.3. Irudian norabide perpendikularrean lorturiko SEM irudiak eta hauetan oinarrituz kalkulatu diren gelaxken luzetarako eta zeharkako tamainen distribuzioa agertzen dira.



6.3. Irudia. (a) PF100, (b) PF100-0,5, (c) PF100-0,75, (d) PF100-1,5, (e) PF80, (f) PF80-0,75 eta (g) PF80-1,5 laginei dagozkien SEM irudiak (25X handipena) espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean eta lagin bakoitzari dagokion gelaxka tamainaren distribuzioa luzetarako (L) eta zeharkako (Z) norabidean.

Norabide perpendikularri dagokionean, CNCen gehitzeak gelaxka heterogeneotasuna handitzen duela ikusi da PF100 seriean gelaxka handien presentzia dela eta. Hau dela eta gelaxka tamainaren distribuzioa zabaldu egin da. PF80 seriean gelaxka handi batzuk ikusi diren arren, efektua ez da PF100 seriean bezain nabarmena izan eta gelaxka morfologia homogeneoagoa erakutsi dute. 6.4. Irudian norabide paraleloan lorturiko SEM irudiak eta gelaxken luzetarako eta zeharkako tamainen distribuzioa agertzen dira.

Norabide paraleloan, gelaxken anisotropia handitu egin da CNCen gehitzearekin bereziki PF80 seriean, non gelaxken luzetarako eta zeharkako tamainen arteko ezberdintasunak handitu egin diren.



6.4. Irudia. (a) PF100, (b) PF100-0,5, (c) PF100-0,75, (d) PF100-1,5, (e) PF80, (f) PF80-0,75 eta (g) PF80-1,5 laginei dagozkien SEM irudiak (25X handipena) espumaren hazte norabidearekiko norabide paraleloan eta lagin bakoitzari dagokion gelaxka tamainaren distribuzioa luzetarako (L) eta zeharkako (Z) norabidean.

SEM analititik ondorioztatu da CNCen gehitzeak espumen morfologian eragina duela gelaxka tamaina handituz, gelaxka estrukturan eraketa mekanismoan izango luketen eragina dela eta. Zehazki, gelaxka tamainen handitzea ikusita, CNCek surfaktante partikulatu bezala jokatzen dutela suposatu daiteke, nukleazio agente bezala jokatu beharrean^{6,7}. P80 makrodiolaren inkorporazioak

ere gelaxka estrukturaren eraketan eragina izan dezake, bere erreaktibitatea handiagoa dela eta⁸.

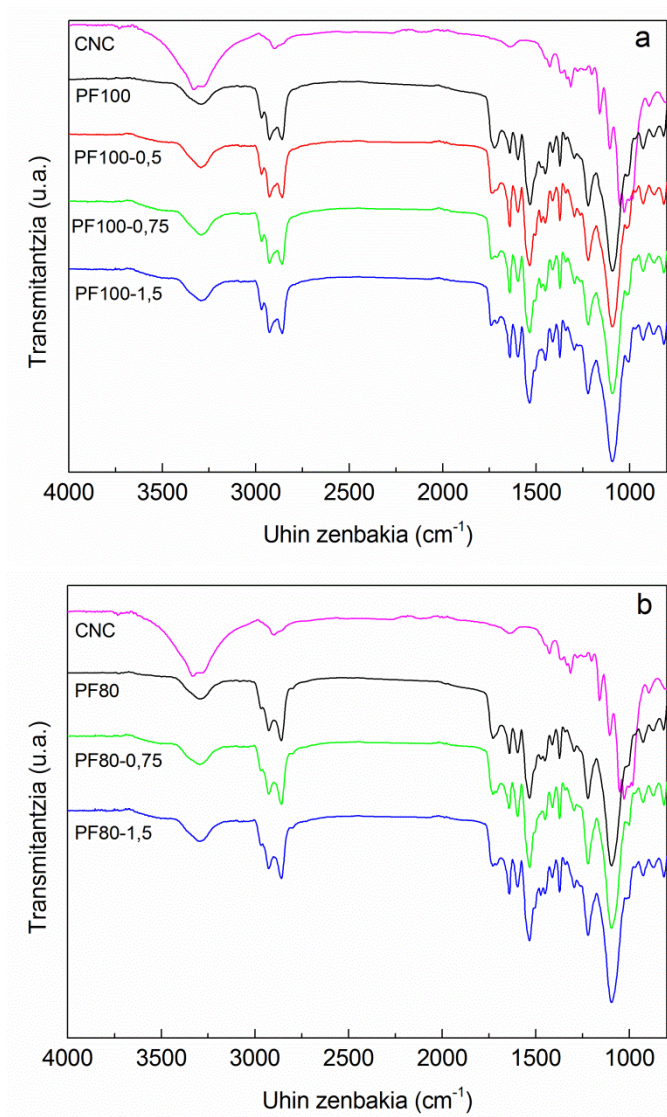
Lagin bakoitzarentzat gutxi gorabeherako gelaxka bolumena kalkulatu da batezbesteko gelaxka erradio baliotik abiatuz eta balioak 6.2. Taulan jasotzen dira. Erradioa gelaxken luzetarako dimentsio eta dimentsio transbertsaletatik kalkulatu da, bai SEM irudi perpendikular eta paraleloetatik. Nahiz eta espumaren dentsitatea ez den gelaxka tamainaren araberkoa bakarrik, eta gelaxka dentsitatea eta pareta eta euskarrien lodiera ere kontuan hartzeko parametroak diren, emaitzek erlazio ona erakutsi dute 6.2. Taulan erakusten diren dentsitate balioekin.

6.2. Taula. Lagin bakoitzaren batezbesteko gelaxka erradioa ($\bar{r}_{gelaxka}$), kalkulaturiko gelaxka bolumena ($\bar{V}_{gelaxka}$) eta dentsitatea .

Lagina	$\bar{r}_{gelaxka}$ (μm)	$\bar{V}_{gelaxka}$ ($\text{mm}^3 \times 10^3$)	ρ (kg m^{-3})
PF100	304,8 ± 54,1	119	42,0 ± 1,0
PF100-0,5	360,3 ± 39,5	196	41,2 ± 0,2
PF100-0,75	369,0 ± 25,2	211	38,6 ± 1,2
PF100-1,5	389,1 ± 37,5	247	33,9 ± 1,0
PF80	303,2 ± 52,2	117	42,4 ± 0,9
PF80-0,75	370,7 ± 75,4	214	34,3 ± 0,6
PF80-1,5	358,3 ± 57,2	193	41,7 ± 0,3

6.3.5. Fourier transformadun infragorri espektroskopia

Sintetizaturiko espuma nanokonpositeen eta CNCen FTIR espektroak 6.5. Irudian agertzen dira.



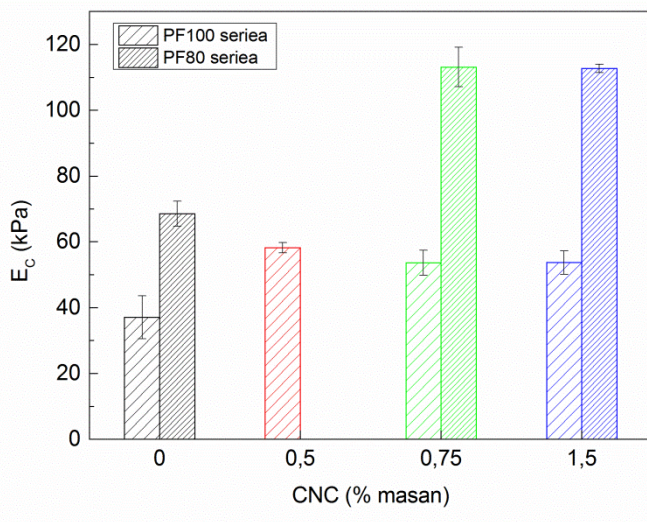
6.5. Irudia. (a) PF100 seriea eta (b) PF80 serieri dagozkien FTIR espektroak.

Lagin guztiek poliuretanozko espumen espektro infragorri tipikoak erakutsi dituzte. N-H (3292 cm^{-1}), C=O (1724 cm^{-1}) eta C-O (1220 cm^{-1}) loturen tentsio bibrazoekin erlazionatutako pikoak identifikatu dira. Ez da ikusi isoziato taldeari dagokion bandarik (2270 cm^{-1}), espumazio erreakzioa lagin guztietan osatu dela adieraziz. N-H loturari dagokionez, espuma matrizeekin alderatuz,

espuma nanokonpositeetan sorbalda bat ikusi da uhin zenbaki altuagoetan, CNCen presentziari atxikitu zaiona⁹. Karbonilo loturaren erregioan, uretano ordenatu edo urea talde askeekin erlazionaturik egon daitekeen piko txiki bat agertu da 1710 cm^{-1} inguruan. Honetaz aparte, urea bidentatuaren (1640 cm^{-1}) intentsitatean aldaketak ikusi dira. Emaitza hauek iradokitzen dutenez CNCen gehitzeak espumen mikro/nanoegituran eragiten du uretano eta ureatan aberatsak diren faseen arteko interakzioak aldatuz, poliuretanozko espuma/CNC nanokonpositeak ikertzen dituzten beste lan batzuetan ikusi den bezala⁶.

6.3.6. Propietate mekanikoak

Sarreran aipatu bezala, zelulosa nanokristalak nanoerrefotzu bezala lan egin dezakete propietate mekanikoak hobetuz. Poliuretanozko espuma matrize nahiz nanokonpositeen konpresio modulu balioak 6.6. Irudian jasotzen dira.

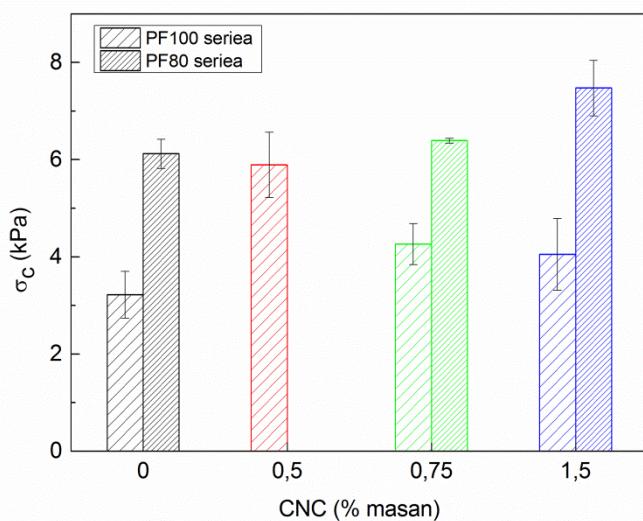


6.6. Irudia. Poliuretanozko espuma matrize eta nanokonpositeen konpresio modulu

CNCen inkorporazioak konpresio modulu hobetu du bai PF100 eta bai PF80 serietan espuma matrizeekin alderatuz. % 57,1 eta 64,8-ko hobekuntzak lortu

dira PF100-0,5 eta PF80-0,75 laginetan, hurrenez hurren. PF100 seriean, % 0,5 CNC edukiaren gainera moduluak plateau batetara iristen direla ikusi da, kantitate altuagoetan errefortzu efektua arinki txikitzen duten CNC agregatuak eratzen direla iradokitzen duelarik. Espuma nanokonposite hauentzat SEM irudietan ikusi diren gelaxka handiek ere portaera honetan eragina izan dezakete. PF80 seriean modulu balio altuagoak lortu dira bai matrize eta nanokonpositeentzat.

Kompresio erresistentziari dagozkion balioak 6.7. Irudian agertzen dira.



6.7. Irudia. Poliuretanozko espuma matrize eta nanokonpositeen konpresio erresistentzia.

Kompresio erresistentzia balioak ere hobetu egin dira CNCen gehitzearekin. % 45,3 eta 22-ko hobekuntzak lortu dira PF100-0,5 eta PF80-1,5 laginentzat, hurrenez hurren. PF80 serieak tendentzia gorakor bat erakutsi du CNCen gehitzearekin, aldiz, PF100 seriean % 0,5 CNC baino CNC eduki handiagoekin erresistentzia txikitu egin dela ikusi da. Izan ere, konpresio erresistentzia SEM

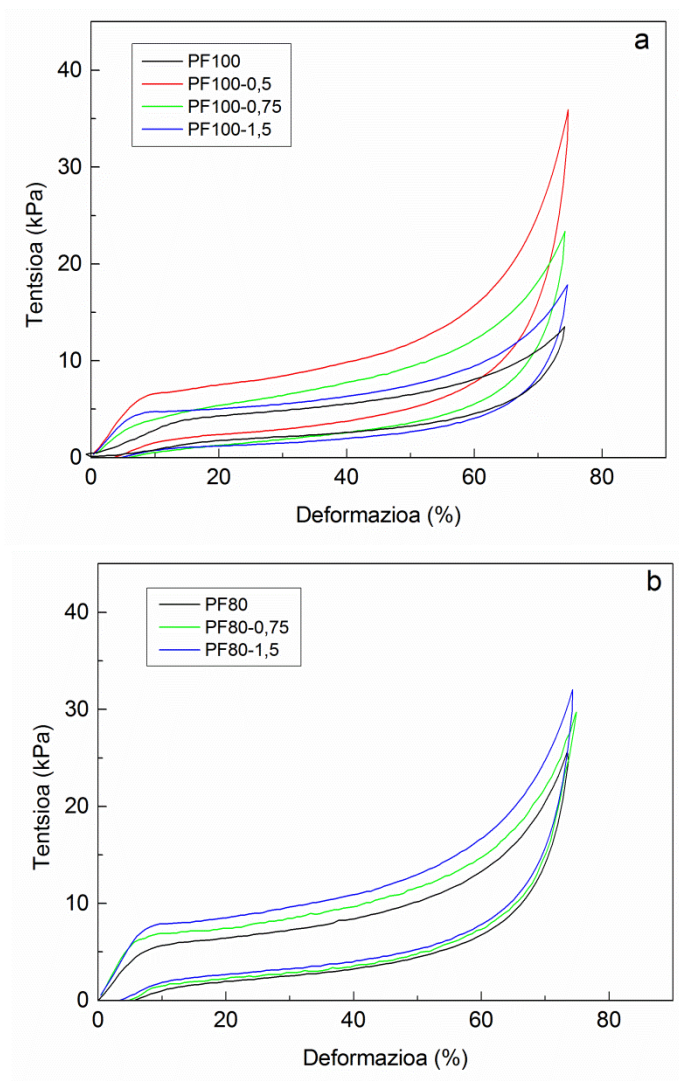
analisian PF100 seriean ikusi diren gelaxka handiekiko sentikorra dela dirudi, 6.7 Irudian ikusten den moduan.

Tien et al.-en¹⁰ arabera propietate mekanikoen hobekuntza nanoentitateen errefortzu efektua eta honek polimeroaren morfologian duen eraginaren arteko oreka bat da. Honen arabera, nanoentitate kantitate txikietan dispersio hobeak lortu ahal izan dira eta CNC eta polimeroaren artean interakzio gehiago sortu dira, propietate mekanikoak hobetuz. Nanoentitate kantitate altuagoetan, dispersio ona lortzea gehiago kostatzen da eta CNCek polimeroaren morfologian gutxiago eragiten dute. Matrizea eta nanoentitateen arteko azalera interfazial txikiagoak propietate mekanikoen hobekuntza oztopatzen du. Honetaz aparte, espuma nanokonpositeetan gelaxka egituraren morfologiak propietate mekanikoetan eragin nabarmena duela ikusi da.

6.3.7. Histeresi galera eta erresilientzia

Histeresi galerak deformazio ziklikoan gertatzen den energiaren disipazioa islatzen du eta material biskoelastikoen karakteristikoa da^{11,12}. Koltxoi edo antzeko aplikazioetan adierazle garrantzitsua da konfort maila zehazteko orduan, materialaren presioa arintzeko ahalmena neurtzen baitu. PF100 eta PF80 serieen histeresi kurbak 6.8. Irudian agertzen dira.

Gelaxka irekiko espuma malguetan, histeresi galera materialak gordetzen duen airearen fluxu biskosoa eta polimeroaren histeresiaren araberakoa da¹³. Horrela, dentsitatea eta gelaxka egitura, polimeroaren morfologiarekin batera parametro garrantzitsuak dira histeresi portaeran⁷. Konkretuki, histeresi galera balioak dentsitatearekiko normalizatuz (6.3. Taula), balioak nahiko bat datozela ikusi da CNC kantitatearekin, polimeroaren morfologian CNCak direla ematen diren aldaketek ere materialaren portaeran eragina dutela baieztatuz.



6.8. Irudia. (a) PF100 seriea eta (b) PF80 serieari dagozkien histeresi kurbak.

Lehenengo konpresio zikloan ematen den histeresi galera kalkulatu da eta emaitzak 6.3. Taulan laburbiltzen dira.

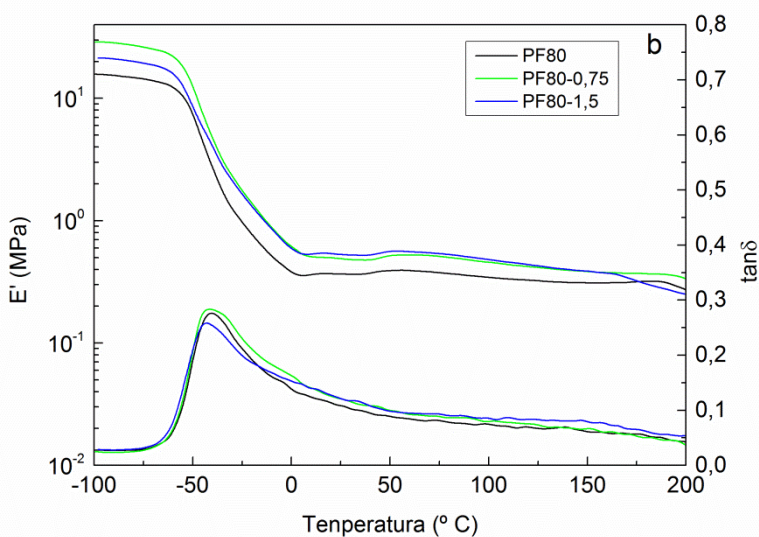
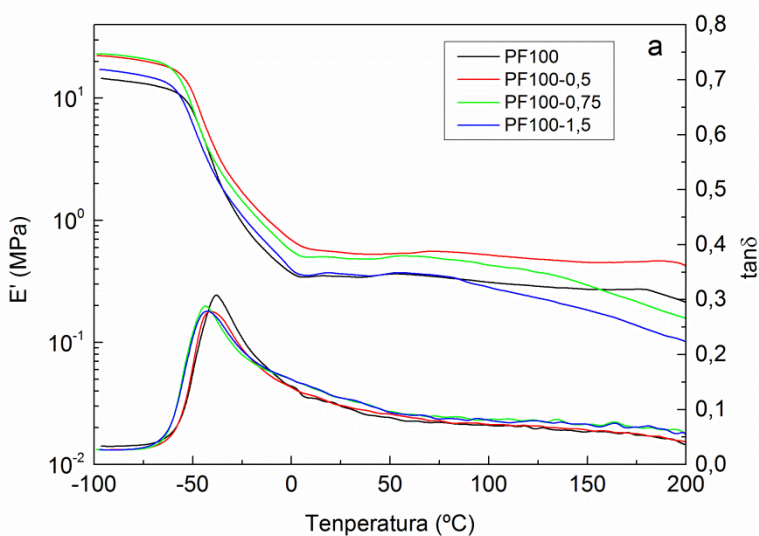
6.3. Taula. Sintetizaturiko laginentzat kalkulaturiko histeresi galera, histeresi galera espezifikoa eta erresilientzia balioak.

Lagina	Histeresi galera (%)	Histeresi galera espezifikoa (% m ³ kg ⁻¹)	Erresilientzia (%)
PF100	47,4 ± 0,7	1,1	41,7 ± 1,2
PF100-0,5	59,5 ± 1,4	1,4	32,9 ± 0,7
PF100-0,75	58,0 ± 1,2	1,5	37,9 ± 0,5
PF100-1,5	60,9 ± 1,1	1,8	31,97 ± 1,2
PF80	49,3 ± 3,0	1,2	39,47 ± 0,8
PF80-0,75	59,3 ± 1,1	1,7	30,6 ± 1,2
PF80-1,5	57,3 ± 1,1	1,4	36,17 ± 1,4

Histeresiak energia disipatzeko ahalmena neurtzen duen bitartean, erresilientziak energia gordetzeko ahalmena neurtzen du. 6.3. Taulan erakusten den bezala, histeresi balioak ez bezala, erresilientzia balioak jaitsi egiten dira espuma nanokonpositeetan, portaera biskoelastikoagoa erakutsiz. Literaturan antzeko portaera ikusi da espuma polimerikozko nanokonpositeetan¹⁴.

6.3.8. Analisi mekaniko dinamikoa

PF100 eta PF80 serieen laginentzat tentsio eran lortutako DMA kurbak 6.9. Irudian erakusten dira.



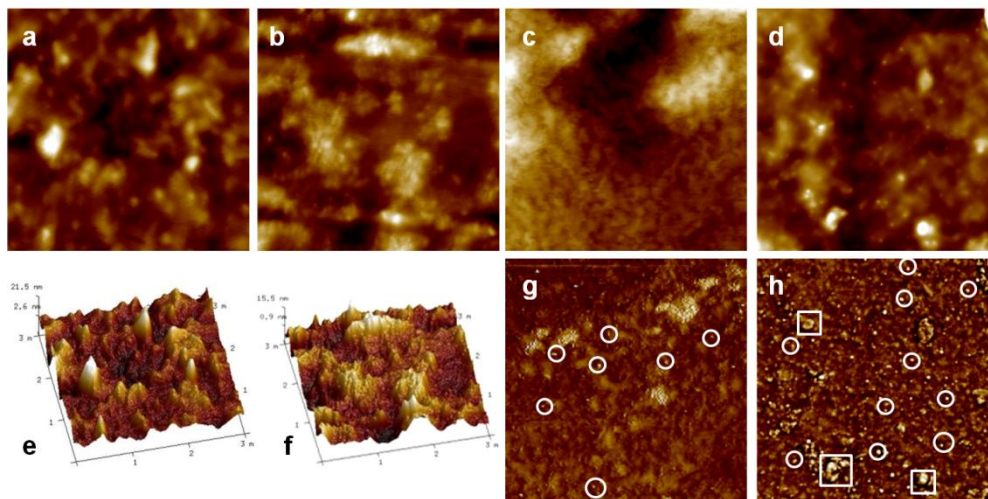
6.9. Irudia. Pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturarekin (a) PF100 eta (b) PF80 serieentzako.

$\tan\delta$ galera faktorearen maximoa hartu da laginen T_g balioaren indikatzaile bezala. 6.8. Irudian ikusten den bezala, T_g balioaren txikitze bat gertatu da CNCen inkorporazioarekin. FTIR emaitzek iradokitako CNC eta segmentu zurrunen arteko interakzioak direla eta, segmentu malguen mugikortasunaren handitzearen indikatzaile bat izan daiteke¹⁵. Pilaketa modulu balioak igo egin

dira CNCen gehitzearekin tentsio eran ere, bai T_g -tik behera bai giro tenperaturan, T_g -tik gora. Orokorrean, E' balioek konpresio moduluaren tendentzia berdina jarraitu dute. CNC kantitate altuko espuma nanokonpositeek egonkortasun termomekanikoan galera bat erakutsi dute, E' -ren erorketa bat ikusi delarik 100 °C inguruan PF100 seriean eta 150 °C inguruan PF80 seriean. Portaera hau CNC kantitate altuetan sortu daitezkeen eta deformazioaren norabidean akats bezala jokatu dezaketen nanoentitate aglomeratuengatik izan daiteke.

6.3.9. Indar atomikozko mikroskopia

AFM analisiaren bidez matrizearen formulazioak eta CNC kantitateak espumaren mikro/nanoegituran duen eragina ikusi nahi izan da. Emaitzak 6.9. Irudian jasotzen dira.



6.10. Irudia. (a) PF100 eta (b) PF80, (c) PF80-0,75 eta (d) PF80-1,5 laginen AFM altuera irudiak, (e) PF100 eta (f) PF80 laginen topografia irudiak, (g) PF80-0,75 eta (h) PF80-1,5 laginen AFM fase irudiak. Zirukulu txuriek dispersaturiko CNCak izan daitezkeen egiturak adierazten dituzte. Karratu txuriek aglomeratutako CNCak izan daitezkeen egiturak adierazten dituzte. (Irudien neurria 3 x 3 μm)

Poliuretanozko espuma matrizeei dagozkien altuera irudiek (6.9.a Irudia eta 6.9.b Irudia) nahiz irudi topografikoek (6.9.e Irudia eta 6.9.f Irudia) antzeko egiturak erakutsi dituzte, zonalde argi eta ilunez konposatuak. Zonalde argiak poliuretanozko espuman dauden ordenaturiko urea fase zurrunean erlazionatzen dira¹⁶. Honen arabera, fase zurrun kantitatearen igoera bat ikusten da PF80 laginean, 4. Kapituluaren FTIR eta AFM analisiko emaitzekin bat etorritik. PF80-0,75 laginak (6.9.c Irudia) estruktura finagoa erakusten du PF80 matrizearekin konparatuz. Entsegu mekaniko eta DMA emaitzen arabera, PF80-0,75 laginean ikusten den propietate mekaniko eta termomekanikoen hobekuntza CNCen dispersio onarekin eta honek espuma morfologian duen eraginarekin erlazionatuta egon daiteke. PF80-1,5 laginari dagokionez (6.9.d Irudia), nanoegitura PF80 matrizearen antzekoagoa da, dispersaturiko CNCaz gain espumaren morfologian eragiten ez duten CNC aglomeratuak sor daitezkeela iradokitzen duelarik. Espuma nanokonpositeen fase irudiak aztertuz (6.9.g Irudia eta 6.9.h Irudia) dispersaturiko CNCak (zirkulu txurien bidez adieraziak) eta CNC aglomeratuak izan daitezkeen zonalde argiak (karratu txurien bidez adieraziak) ikusi dira. PF80-1,5 laginean tamainaz handiagoak diren puntuak ere ikus daitezke, lagin honek duen CNC kantitate altuagoarekin bat etorritik. Espumaren gelaxka euskarrietan CNCen presentzia baieztatzeko, nano-FTIR eta IR s-SNOM analisiak burutu dira.

6.3.10. Nano-FTIR espektroskopia eta IR s-SNOM ekorketa

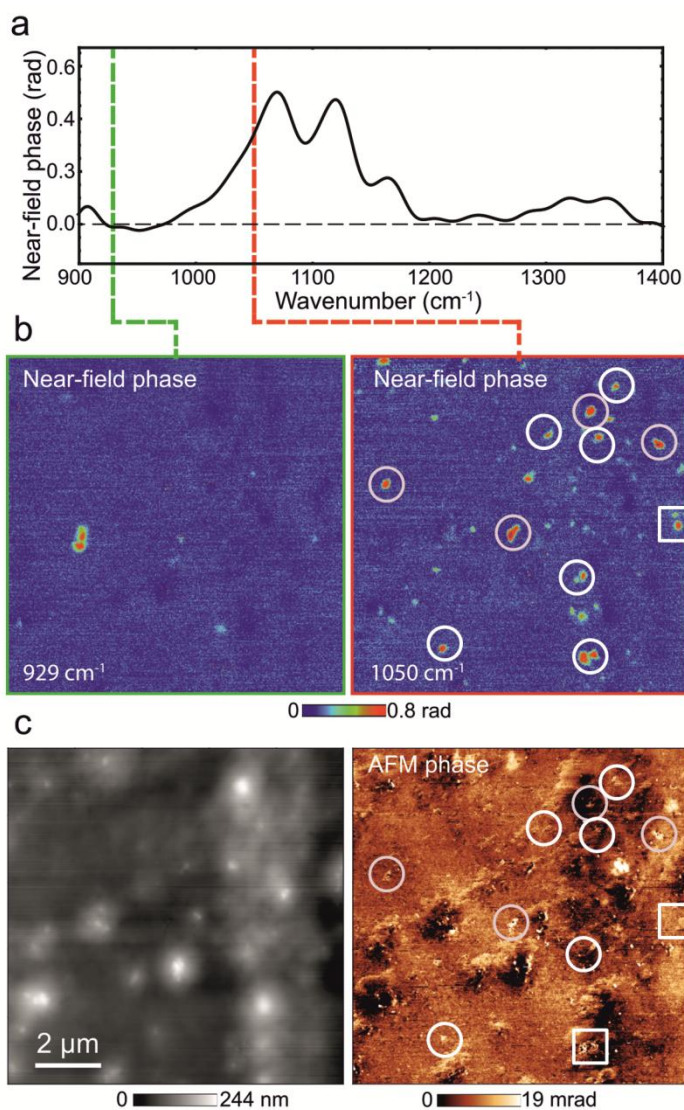
Nano-FTIR espektroskopiak eta IR s-SNOM ekorketak¹⁷⁻¹⁹ nanoeskalako erresoluziodun infragorri ekorketa eta espektroskopia egitea ahalbidetzen dute, laginaren infragorri absortzioa eta, ondorioz, konposizio kimikoari buruzko informazioa emanez¹⁹⁻²¹. IR s-SNOM ekorketa AFM teknikan oinarritzen da, non infragorri laser erradiazio monokromatiko bidez argiztaturiko punta metalizatu bat erabiltzen den. Puntak antena bezala lan egiten du eta eremu infragorria punta muturrean kontzentratzen da. Eremu lokalizatu honek laginaren

gainazalarekin sortzen duen eremu gertuko interakzioa dela eta, puntak dispertsatzen duen eremuak laginaren propietate infragorrien informazioa gordetzen du. Puntak dispertsaturiko argiaren detekzio interferometrikoak (AFM topografiarekin batera) nanoeskalako anplitude eta fase infragorri irudiak sortzen ditu, hemendik laginaren gainazalaren propietate kimikoen mapak lortu daitezkeelarik.

Nano-FTIR teknika IR s-SNOM-en oinarritzen da. Punta banda-zabaleko erradiazio infragorriarekin argizatzen da. Laginaren posizio jakin batean, puntak dispertsaturiko argia Fourier transformatutun espektrometro asimetriko batekin jasotzen da, anplitude eta fase erresoluzioko infragorri espektroak lortuz.

IR s-SNOM eta nano-FTIR tekniken erresoluzio espazialak puntaren diametroaren menpeko bakarrik dira eta hau punta komertzial arruntetan nanometro hamarreko gutxi batzuen ordenakoa da²⁰. Era honetan, 100eko faktorea baina gehiagoko hobekuntza lortzen da FTIR epektroskopia estandarrekin alderatuz.

Nano-FTIR espektroskopia eta IR s-SNOM ekorketa erabili dira PF80-1,5 laginean CNCen presentzia baieztatzeko eta analisiaren emaitzak 6.10. Irudian agertzen dira. Horretarako, lehenik CNC puruaren nano-FTIR espektro bat jaso da (6.10.a Irudia). Piko adierazgarriak ikusi dira 1100 cm^{-1} inguruan, 6.5. Irudiko FTIR espektroarekin bat etorritik. Espektrotik CNC absortziorik ez dagoen uhin luzera (929 cm^{-1}) eta absortzioa sendoa den uhin luzera (1050 cm^{-1}) determinatu dira.



6.11. Irudia. (a) CNC lagin puruaren nano-FTIR espektroa, (b) PF80-1,5 lagin zehar-ebakiaren IR s-SNOM irudiak 929 eta 1050 cm^{-1} -tan lortuak, (c) PF80-1,5 laginaren AFM altuera eta fase irudiak IR-s-SNOM irudiekin batera lortuak.

PF80-1.5 lagina s-SNOM bidez ekortu da bi uhin luzera hauetan eta emaitzak 6.10b Irudian azaltzen dira. 1050 cm^{-1} balioan, fase kontraste altua erakusten duten puntu txikien distribuzio homogeneo bat ikusi da, zeinak ez diren 929 cm^{-1} balioan ikusten. CNC puruaren nano-FTIR fase espektroan oinarrituz,

1050 cm⁻¹ balioan fase kontraste altua erakusten duten puntuak CNCak direla ondorioztatu daiteke. Bestalde, 929 cm⁻¹ balioan fase kontraste altua erakusten duten punturen bat laginaren kutsadurari atxikitzen zaio. AFM fase irudiarekin konparatuz (6.10.c Irudia, eskuina) infragorri kontraste altuko puntuak AFM fase kontraste altuko puntuekin bat datozela ikusten da. Nahiz eta 6.9.h Irudia eta 6.10.c Irudia laginaren zonalde desberdinetan lortu diren, zirkulu bidez adierazitako puntu argien distribuzioa antzekoa da bi laginetan. Honek *tapping* erako AFM 6.9.h Irudian agertzen diren puntu argiak CNCak izango lirakeela iradokitzen du.

6.4. Ondorioak

Poliuretanozko espuma malgu/CNC nanokonpositeak sintetizatu dira, CNCak suspentsio akuosoan zuzenean gehituz polioli nahasteari. Hagaxka itxurako CNCak hidrolisi azido bidez isolatu dira zelulosa mikrokristalinetik abiatuz.

CNCen presentzia dela eta aldaketak ikusi dira maila ezberdinetan, hau da, mikro/nanoegitura, espumaren gelaxka morfologia eta azken propietateetan.

SEM irudien bidez CNCen gehitzeak espumaren gelaxka morfologian eragina duela ikusi da. Konpresio propietate mekanikoak hobetu egin dira CNCen gehitzearekin, bereziki CNC kantitate baxuko formulazioetan. Zehazki, % 57,1 eta 64,8-ko hobekuntzak lortu dira konpresio moduluan PF100-0.5 eta PF80-0.75 laginentzat eta % 45,3 eta 22,0-ko hobekuntzak lortu dira konpresio erresistentzian PF100-0.5 eta PF80-1.5 laginentzat. Errefortzu maila CNCen dispersio on baten eta espumaren gelaxka morfologiaren menpekoea dela ikusi da.

Laginen energia disipazio ahalmena eta portaera biskoelastikoa handitu egiten dira CNCen presentzian. DMA analisisian pilaketa moduluaren igoera bat ikusi da espuma matrizeekin konparatuz. Galera faktorearen kurbek, FTIR analisiarekin batera, iradoki dute CNCek segmentu zurrunen interakzioetan eragina dutela.

AFM emaitzen arabera CNCek polimero matrizearen mikro/nanoegituran eragin dute. Nano-FTIR eta s-SNOM tekniken bidez AFM irudietan ikusiriko puntu argiak CNCak bezala identifikatu ahal izan dira.

6.5. Erreferentziak

1. Saralegi, A.; Gonzalez, M. L.; Valea, A.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*, 27–33.
2. Rueda, L.; Saralegi, A.; Fernández-d’Arlas, B.; Zhou, Q.; Alonso-Varona, A.; Berglund, L. A.; Mondragon, I.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. In situ polymerization and characterization of elastomeric polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. Cell response evaluation. *Cellulose* **2013**, *20*, 1819–1828.
3. Kvien, I.; Tanem, B. S.; Oksman, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3160–3165.
4. Dong, X. M.; Revol, J.-F.; Gray, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Water* **1998**, *5*, 19–32.
5. Espinosa, S. C.; Kuhnt, T.; Foster, E. J.; Weder, C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 1–27.
6. Cordero, A. I.; Amalvy, J. I.; Fortunati, E.; Kenny, J. M.; Chiacchiarelli, L. M. The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *134*, 110–118.
7. Malewska, E.; Bak, S.; Prociak, A. Effect of different concentration of rapeseed-oil-based polyol and water on structure and mechanical properties of flexible polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*,

- 42372 (1–11).
8. Ugarte, L.; Gómez-Fernández, S.; Peña-Rodríguez, C.; Prociak, A.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Tailoring mechanical properties of rigid polyurethane foams by sorbitol and corn derived biopolyol mixtures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 3382–3387.
 9. Santamaria-Echart, A.; Ugarte, L.; Arbelaiz, A.; Gabilondo, N.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Two different incorporation routes of cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2016**, *76*, 99–109.
 10. Tien, Y. I.; Wei, K. H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer*, **2001**, *42*, 3213–3221.
 11. Brinson, H. F.; Brinson, L. C. *Polymer engineering science and viscoelasticity. An introduction*; Springer: New York, NY, **2008**.
 12. Alzoubi, M. F.; Tanbour, E. Y. Compression and hysteresis curves of nonlinear polyurethane foams under different densities, strain rates and different environmental conditions. In *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE2011*; **2011**; pp 1–9.
 13. Eaves, D. *Handbook of polymer foams*; Rapra Technology: Shrewsbury, UK, **2004**.
 14. Kynard, K. PMMA carbon nanotube nanocomposite foams for energy dissipation. Ph. D. Dissertation, Florida State University, Tallahassee, FL, **2011**.
 15. Bernal, M. M.; Molenberg, I.; Estravis, S.; Rodriguez-Perez, M. A.; Huynen,

- I.; Lopez-Manchado, M. A.; Verdejo, R. Comparing the effect of carbon-based nanofillers on the physical properties of flexible polyurethane foams. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5673–5679.
16. Ugarte, L.; Saralegi, A.; Fernández, R.; Martín, L.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *62*, 545–551.
17. Keilmann, F.; Hillenbrand, R. *Nano-optics and near-field optical microscopy*; Richards, D., Zayats, A., Eds.; Artech House: Boston/London, **2009**.
18. Huth, F.; Schnell, M.; Wittborn, J.; Ocelic, N.; Hillenbrand, R. Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. *Nat. Mat.* **2011**, *10*, 352–356.
19. Huth, F.; Govyadinov, A.; Amarie, S.; Nuansing, W.; Keilmann, F.; Hillenbrand, R. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3979–3978.
20. Govyadinov, A. A.; Mastel, S.; Golmar, F.; Chuvilin, A.; Carney, P. S. Recovery of permittivity and depth from near-field data as a step toward infrared nanotomography. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6911–6921.
21. Govyadinov, A. A.; Amenabar, I.; Huth, F.; Carney, P. S.; Hillenbrand, R. Quantitative measurement of local infrared absorption and dielectric function with tip-enhanced near-field microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1526–1531.

7. KAPITULUA

POLIURETANOZKO ESPUMA
ERDIZURRUN/GRAFENO
NANOKONPOSITEAK

7. POLIURETANOZKO ESPUMA ERDIZURRUN/GRAFENO NANOKONPOSITEAK

7.1. Helburua

Atal honen helburua funtzionalitate altuko P440 poliola HDI diisozianato alifatikoarekin konbinatzeak duen eragina aztertzea izan da, espumaren zurruntasunean eragin eta polimeroaren beira trantsizio tenperatura giro tenperatura inguruan kokatzea bilatu delarik. Era honetan poliuretanozko espumak estimulu termiko bidezko forma-oroimen aplikazioetarako potentziala izango luke.

Era berean, grafenoa inpregnazio metodo bidez erantsiz, espumari propietate elektrikoak ematea bilatu da. Grafenoa grafitoaren exfoliazio likido bidez lortu eta xafla tamainaren araberako banaketa egin da zentrifugazio bidez. Grafeno xaflen morfologia Raman espektroskopia, AFM eta TEM bidez aztertu da eta propietate elektrikoak EFM teknikaren bidez baieztatu dira.

Poliuretanozko espuma erdizurrun eta nanokonpositeen mikroegitura eta propietateak analisi mekaniko-dinamikoa, analisi termograbitmetrikoa, Fourier transformatadun infragorri espektroskopia, ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa eta propietate elektrikoen bidez karakterizatu dira.

7.2. Erreaktiboak eta sintesia

7.2.1. Matrizearen sintesia

Espuma erdizurrun matrizea (PSR) P440 poliola erabiliz sintetizatu da. Honetaz gain, Tegoamin B75 amina katalizatzailea, DBTDL, Tegostab 8404 surfaktantea, HDI diisozianatoa eta ur destilatua erabili dira formulazioan. Espumen sintesirako, erreaktibo guztiak, HDI izan ezik, 2000 bm-tan nahastu dira 2 minutuz ebakidura handiko irabiagailu bat erabiliz. Ondoren, HDI gehitu da eta

4 minutuz nahasten jarraitu da. Nahastea molde irekira jariatu da eta libre hazten utzi da, desmoldatu aurretik 24 orduz ontzen utzi delarik.

Sintesarako 100 pphp P440, 1 pphp H₂O eta 43,3 pphp HDI erabili dira, PR100 espuma zurrunaren formulazioan oinarrituz (5.1. Taula). Tegoamin B-75, DBTDL eta Tegostab 8404 kantitateak 0,45, 0,63 eta 3 pphp-ko balioetan gehitu dira, hurrenez hurren.

7.2.2. Grafenoaren exfoliazioa eta tamainaren araberako banaketa

Grafitoa (20 g) 100 orduz sonikatu da NMPn (1,5 L) bainu ultrasoniko bat erabiliz. Lorturiko grafeno dispersioa 4000 bm-ko abiaduran zentrifugatu da eta goiko fasea (bolumen totalaren % 80 gutxi gorabehera) jaso da. Hauspeakinari 50 mL NMP gehitu zaizkio eta bainu ultrasonikoan berdispertsatu da 15 minutuz. Zentrifugazio eta berdispertsio pausuak errepikatu dira 3000, 2000, 1000 eta 500 bm-ko zentrifugazio abiadurentzako literaturan deskribaturiko prozesuaren arabera¹, tamaina desberdinetako grafeno xaflak lortzeko helburuarekin. Lorturiko goiko faseei dagozkien dispersioak poliamidazko filtroak erabiliz (Sartorius, poro tamaina: 0,2 µm) filtratu dira. Lorturiko grafeno solidoa azetonarekin garbitu da NMP hondarrak kentzeko eta 48 orduz lehortu da giro tenperaturan.

Grafeno frakzioak S1, S2, S3, S4 eta S5 bezala izendatu dira, 4000, 3000, 2000, 1000 eta 500 bm-ko azken zentrifugazio abiaduraren arabera, hurrenez hurren.

7.2.3. Nanokonpositeen prestaketa

Nanokonpositeen prestaketarako, S1 grafeno frakzioaren dispersio bat prestatu da ziklohexanoan 1 mg mL⁻¹ kontzentrazioan, eta 30 minutuz bainuan sonikatu da. Disolbatzailearen aukeraketa espumaren erresistentzia kimikoaren arabera egin da. Horretarako espumak ziklohexanotan murgildu dira ordubetez eta ondoren lehortu egin dira hutsunezko labean 24 orduz 35 °C eta 500 mbar-etara.

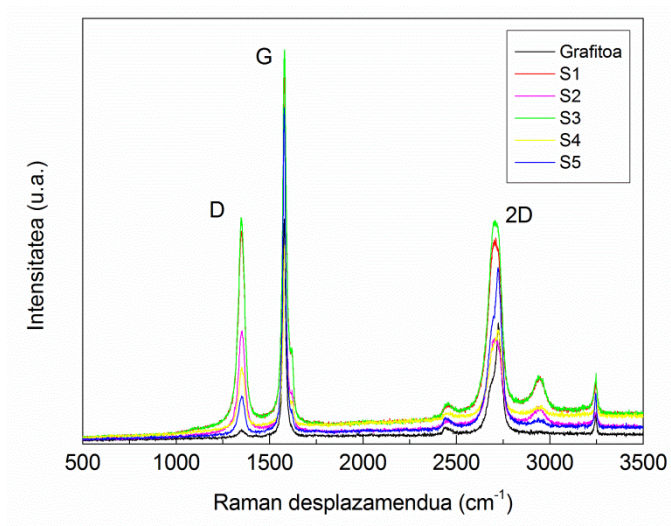
Laginak pisatuz % $0,6 \pm 0,27$ -ko masa galera jasan dutela determinatu da, espuma ziklohexanotan egonkorra dela ondorioztatuz.

Espuma laginak banan-banan suspentsioan murgildu dira eta 15, 10 eta 5 minutuz sonikatu dira. Kasu bakoitzean haserako kontzentrazioa eta sonikazio denbora desberdinak izanik, lagin bakoitzak xurgatu duen grafeno kantitatea ere desberdina izango da. Disolbatzailea lurruntzeko, nanokonpositea $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan eta 500 mbar-etara mantendu da 15 orduz. Nanokonpositeak PSRG1, PSRG2 eta PSRG3 bezala izendatu dira 15, 10 eta 5 minutuko sonikazio denborekin bat etorritz, hurrenez hurren.

7.3. Emaitzak eta eztabaida

7.3.1. Grafenoaren Raman espektroskopia

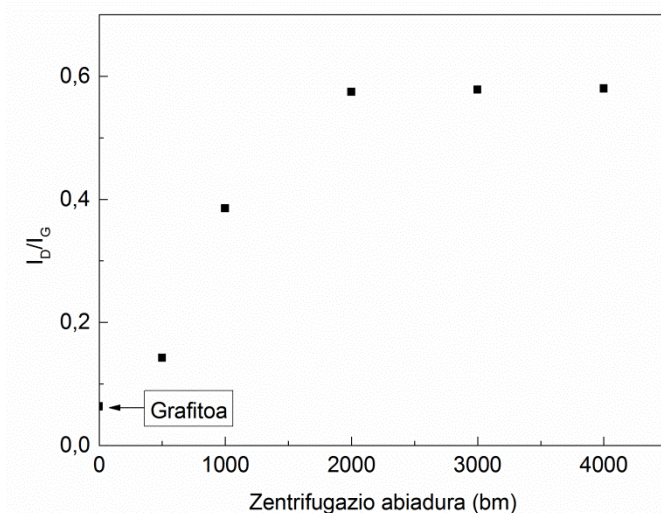
Grafeno laginen eta grafitoaren Raman espektroak 7.1. Irudian erakusten dira.



7.1. Irudia. Grafitoa eta grafeno frakzioen Raman espektroak.

Espektro guztiek karbono materialen banda tipikoak erakusten dituzte: G banda (1580 cm^{-1}), 2D banda (2700 cm^{-1}) eta D banda (1350 cm^{-1}). G banda plano barruko bibrazioarekin erlazionatuta dago sp^2 karbono pareen loturak direla eta², eta 2D banda fonoiaren bigarren ordenako gaintonuari dagokio³. D bandaren aktibazioa materialaren akatsen presentziari atxikitzen zaio eta xafla ertzekin erlazionaz da^{4,5}. Grafito eta grafeno espektroen arteko ezberdintasunek grafitoaren exfoliazioa eman dela konfirmatuko lukete. 2D bandan forma eta intentsitate aldaketak ikusi dira grafenoa eta grafitoa konparatzean^{2,5}. Gainera, D pikoaren intentsitatea oso txikia da grafitoaren kasuan, grafeno laginetan igo egiten den bitartean.

D eta G banden intentsitate erlazioa, I_D/I_G , xaflaren planoko tamainaren adierazle ona da, sonikazioz xafla tamaina txikitzearekin sortzen diren ertz berriekin erlazonaturik baitago^{4,6,7}. Zentrifugazio abiaduraren aldaketaren ondorioz gertatzen den I_D/I_G erlazioaren aldaketa 7.2. Irudian adierazten da.

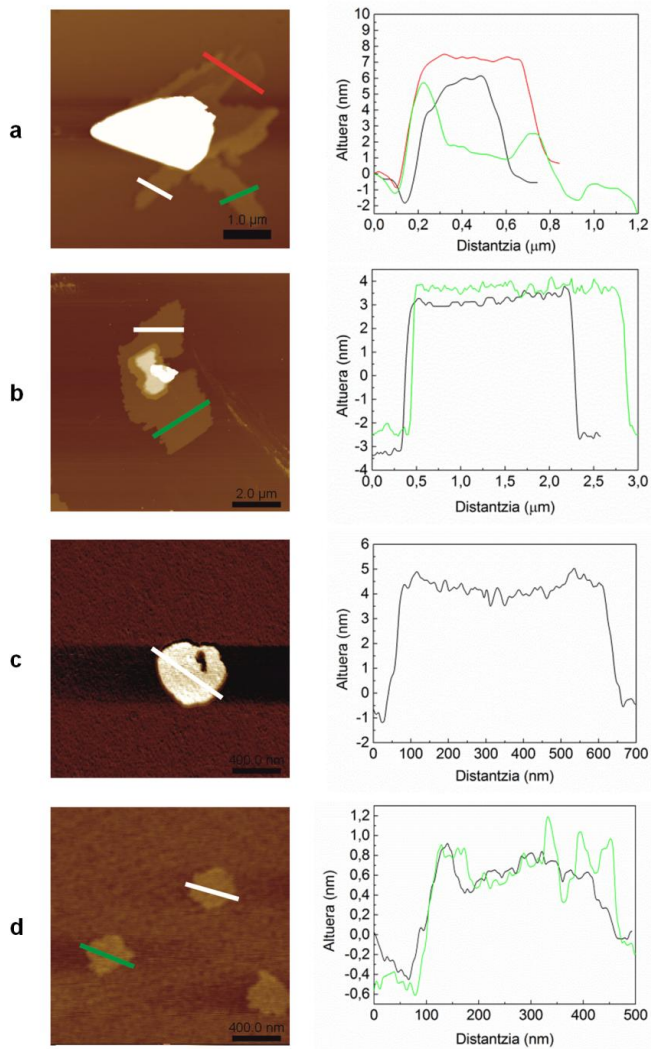


7.2. Irudia. Grafitoa eta grafeno frakzioen I_D/I_G erlazioa.

Esandakoaren arabera, emaitzek grafenoan ertz berrien sorrera adieraziko lukete, zentrifugazio abiadura igotzean xafla tamainaren jaitsiera iradokiz.

7.3.2. Grafeno xaflen indar atomikozko mikroskopia

Raman I_D/I_G erlazioa eta xafla tamaina arteko korrelazioa AFM bidez aztertu da. S2 lagina ez da aztertu, S1 eta S3 frakzioen I_D/I_G erlazio oso antzekoa erakutsi baitu. AFM altuera irudiak eta dagozkien zehar-ebakidura profilak 7.3. Irudian agertzen dira.



7.3. Irudia. (a) S5, (b) S4, (c) S3 eta (d) S1 grafeno frakzioen AFM altuera irudiak (ezkerra) eta marran zehar kalkulaturiko zehar-ebakidura profilak (eskuina).

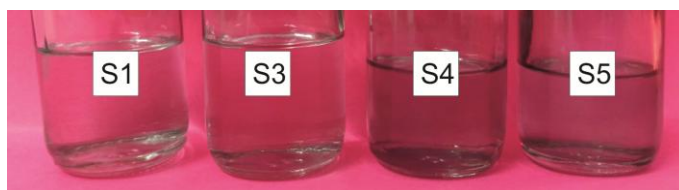
Xafla tamainaren txikitze bat ikusten da azken zentrifugazio abiadura igotzen den heinean. S5 eta S4 frakzioek 5 μm arteko xafla tamainak erakutsi dituzte (7.3.a Irudia eta 7.3.b Irudia). Abiadura altuagoetan zentrifugatutako frakzioetan xafla tamainaren txikitzea nabaria da, 500-400 nm arteko xafla tamainak ikusi direlarik S3 eta S1 frakzioetan (7.3.c Irudia eta 7.3.d Irudia). Emaidza hauek Raman analisiarekin erlazio egokia erakutsi dute. AFM altuera irudiek iradokitzen dutenez, aglomeratuak eratu dira S4 eta S5 frakzioetan, hauek zentrifugazio abiadura baxuak direla eta gutxi exfoliatutako grafitoarenak izan daitezkeelarik, batez ere S5 laginean. Honekin erlazonaturik egon daiteke S5 frakzioak erakusten duen I_b/I_G erlazio baxua.

AFM bidezko grafeno xaflen geruza kopuruaren determinazioa grafeno-sustratu eta grafeno-punta interakzioen menpekoa da⁹. Geruza kopurua (N) 7.1. Ekuazioaren bidez estimatu daiteke⁹:

$$N = \frac{t_{\text{AFM}} - 0,4}{0,335} \quad (7.1)$$

non t_{AFM} AFM bidez neurtutako lodiera (nm), 0,4 grafeno-sustratu eta grafeno-punta interakzioak kontuan hartzeko balio arbitrarioa (nm) eta 0,335 grafitoaren plano arteko distantzia (nm) diren. S5 eta S4 frakzioen zehar-ebakidura profilen arabera, 6 eta 8 nm-ko lodiera balioak kalkulatu dira, hurrenez hurren. S3 grafenoaren lodiera 4-5 nm inguruan egongo litzateke, multigeruza grafenoaren balioekin bat etorririk. S1 frakzioaren sekzio profilen arabera, grafeno xaflek 1,5 nm inguruko lodiera dute, geruza gutxiko grafenoa lortu dela iradokitzen duelarik. Lortutako xafla tamaina eta lodiera balioak literaturan jasotako balioen tartean kokatzen dira^{1,10}. Xafla tamainarekin batera, lodiera balioen txikitze bat ikusi da azken zentrifugazio abiaduraren igoerarekin, abiadura altuetan zentrifugatus txikiagoak diren baina hobeto exfoliatuak dauden grafeno xaflak lortu direlarik. Dispersioen ebaluazio bisualak, 7.4. Irudia, S4 eta S5 dispersioetan partikula tamaina handiagoa dela

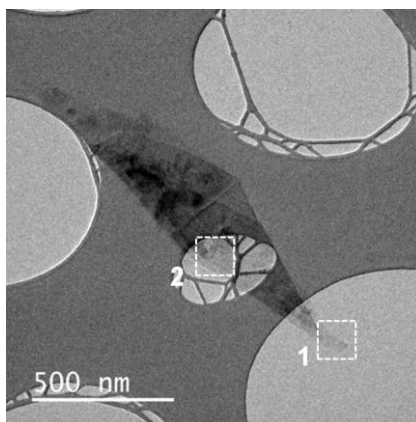
iradokitzen du, lagin hauen uhertasun handiagoa dela eta. Konparazio bat egin ahal izateko, dispersio guztiak $0,005 \text{ mg mL}^{-1}$ kontzentrazioan prestatu dira.



7.4. Irudia. S1, S3, S4 eta S5 dispersioak, ziklohexanoan $0,005 \text{ mg mL}^{-1}$ kontzentrazioan prestatuak.

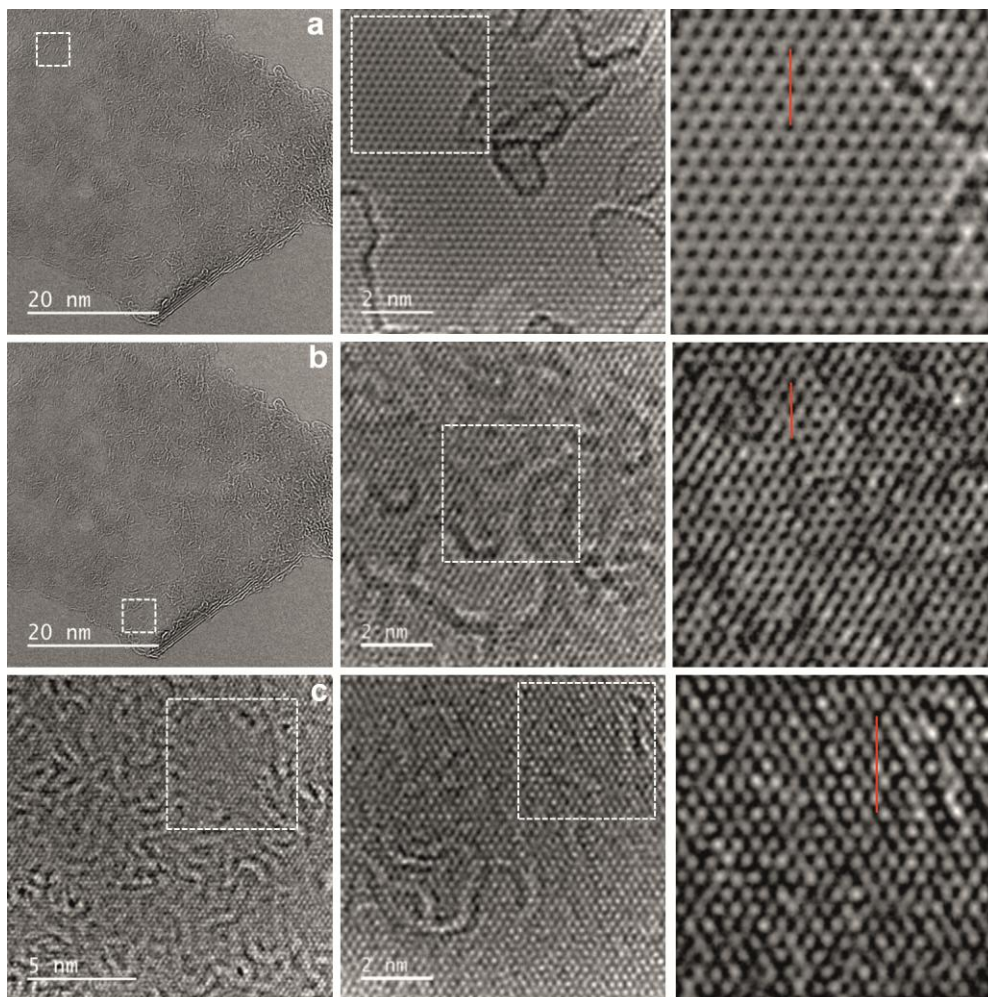
7.3.3. Grafeno xaflen transmisiozko mikroskopia elektronikoa

AFM emaitzen arabera, S1 frakzioan geruza gutxiko grafenoa lortu da. Grafeno frakzio honen geruza kantitatearen analisi sakonago bat egiteko, lagina TEM teknikaren bidez aztertu da. Aztertutako xaflaren TEM irudia 7.5. Irudian agertzen da.



7.5. Irudia. S1 grafeno xaflaren TEM irudia.

Irudian karratu etenez adierazitako “1” eta “2” zonaldeen analisiak, grafenoaren geruza kantitatearen analisisa egitea ahalbidetu du (7.6. Irudia).

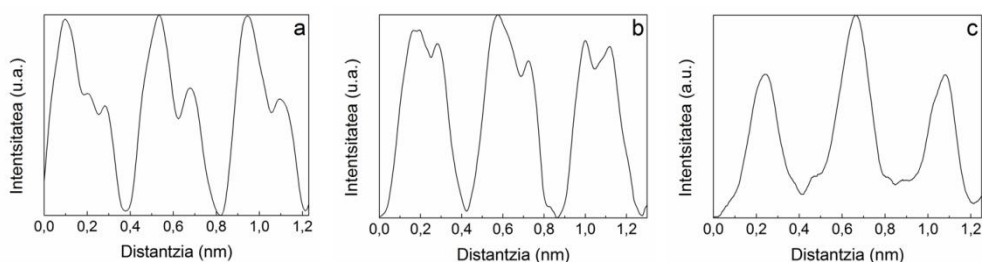


7.6. Irudia. Aurreko irudian finkatutako “1” zonaldean (a eta b) eta “2” zonaldean (c) lorturiko TEM irudiak (ezkerra), ezkerreko irudietan karratu etenez adierazitako zonaldeen handipena (erdia) eta erdiko irudietan karratu etenez adierazitako zonaldeen handipena (eskuina).

7.6. Irudiko ezkerreko irudiek “1” zonaldean egindako handipenak (7.6.a eta 7.6.b Irudiak) eta “2” zonaldean egindako handipena (7.6.c. Irudia) erakusten dituzte. 7.6. Irudiko erdiko irudiek ezkerreko irudietan karratu etenez adierazi diren zonaldeen handipenak erakusten dituzte. Era berean, 7.6. Irudiko eskuineko irudiek erdiko irudietan karratu etenez adierazi diren zonaldeen

handipenak erakusten dituzte. Ezkerreko eta erdiko irudietan zentratuz, hiru zonaldeetan karbonozko egiturak nabarmendu dira. Zonalde bakoitzak patroizberdina erakutsi du, non patroiz bakoitza geruza kantitatearen adierazgarri izango litzatekeen¹¹. Warner et al.-en¹¹ lanean oinarrituz, 7.6. Irudia, eskuinean ikusitako patroiak geruza kantitatearekin erlazionatu dira. Honen arabera, 7.6.a Irudian ikusitako patroiz triangeluarra 3 edo 5 geruzako grafenoaren ezaugarri izango litzateke. 7.6.b Irudian patroiz hexagonal nabaritu daiteke, non karbono atomoek kontraste argia erakusten duten. Patroiz hau geruza kopuru bikoitia edo 7 eta 9 geruzako grafeno xafletan agertzen da. Hala ere, ez da posible izan patroiz hauek geruza kopuru jakin batekin erlazionatzea. 7.6.c Irudian ere patroiz hexagonal bat bereizi da, non karbono atomoek kontraste iluna erakutsi duten. Fokuratze negatiboekin lan egitean, kasu honetan bezala, geruza bakarrek grafenoan dauden karbono atomoek kontraste iluna erakusten dute¹².

Patroizetan oinarritutako analisisiaz aparte, 7.6. Irudiko eskuineko irudietako marra gorrietan zehar kalkulaturiko intentsitate profilak aztertu dira geruza kantitatea kuantifikatzeko asmoz. Profilak 7.7. Irudian agertzen dira.



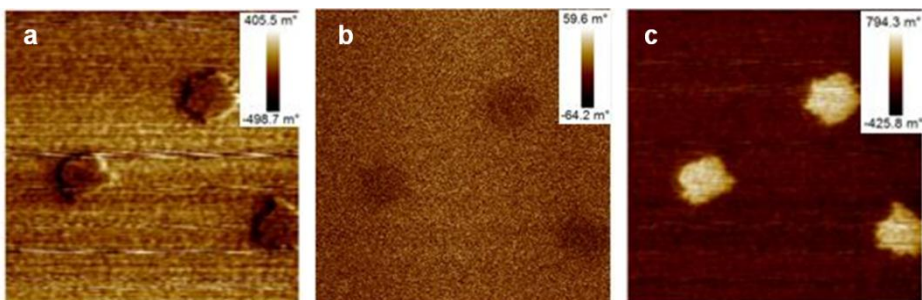
7.7. Irudia. Aurreko irudian adierazitako marra gorrietan zehar kalkulaturiko intentsitate profilak.

7.7.a Irudian eta 7.7.b Irudian piko nagusiaren banaketa bat ikusi da, bi karbono atomoen zutabea asimetrikoa dela adieraziz. Asimetrikotasuna Warner et al.-en¹¹ metodoa jarraituz aztertu da. Era honetan 1,69, 1,57, eta 1,74 balioak lortu dira 7.6.a Irudian eta 1,1, 1,3 eta 1,03 balioak 7.6.b Irudian. Eraitza

hautan oinarrituz, 7.6.a Irudian aztertutako zonaldea 5 geruzako grafenoz osatuta legoke eta 7.6.b Irudian aztertutako zonaldea 9 geruzaz. Azkenik 7.6.c Irudian sartugune txiki bat nabaritu daiteke profilean, hau geruza bakarreko grafenoaren adierazgarri izanik.

7.3.4. Grafeno xaflen propietate elektrikoak

Geruza gutxiz osaturiko S1 grafeno xaflen eroankortasun propietateak EFM analisi bidez aztertu dira. EFM analisisian eremu elektrostatiko bat sortzen da punta eta sustratuaren artean. Lagina van der Waals interakzioak ekiditeko altuera egoki batean eskaneatzen denean (100-200 nm) kantileberraren deflektzioa punta eta sustratuaren artean eratzen diren indar elektrostatikoen eraginpekoa da¹³. EFM neurketak egiteko, bi pasaldiko eskaneoa egiten da. Lehenengo eskaneoa laginaren informazio topografikoa biltzen da AFM *tapping* moduan. Bigarrenengo eskaneoa punta altuera jakin batera igotzen da, interakzioak propietate elektrikoaren menpeko bakarrik izan daitezkeen. Puntan korrante zuzeneko tentsio bat aplikatzen da eta eskaneoa punta-lagin separazio konstante bat mantenduz egiten da lehenengo eskaneoa jasotako datu topografikoetan oinarrituz. Kantileberraren fase aldaketak aztertuz laginaren alde eroankor eta isolatzaileak bereiz daitezke^{14,15}. S1 grafeno frakzioaren EFM karakterizazioa 7.8. Irudian agertzen da.

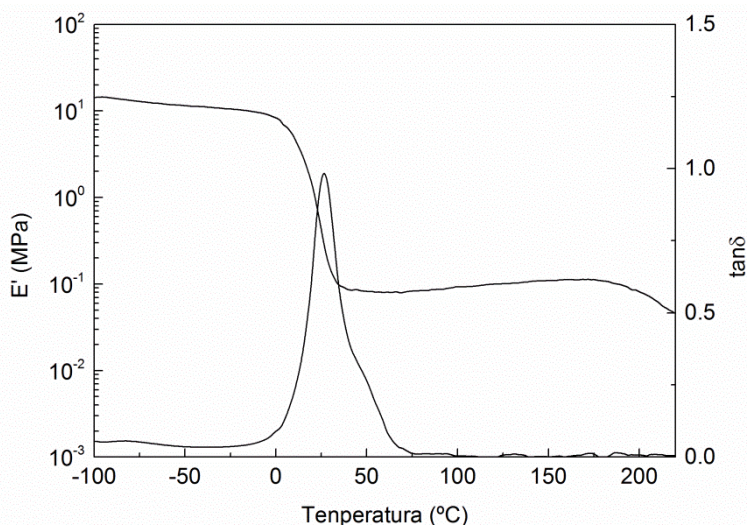


7.8. Irudia. S1 frakzioaren EFM fase irudiak (a) -6 V, (b) 0 V eta (c) 6 V-ko tentsiopean lortuak. Punta-lagin separazioa: 100 nm. (Irudien neurria: 2 x 2 μm)

Laginean 0V-tako tentsioa aplikatzen denean ez da erantzunik ikusten, emaitzak topografiaren menpeko ez direla eta aplikatutako punta-lagin separazio altuera egokia dela adieraziz, aurrez aipatu bezala. Puntan potentzial diferentzia bat aplikatzean grafeno xaflak bereiz daitezke. - 6V-tako tentsioa aplikatzean kontraste ilun bat nabari da fase irudian, punta eta laginaren artean erakarpen indarrak sortzen direla adieraziz. Alderantziz, 6V-ko tentsioa aplikatzean, grafeno xaflek kontraste argi bat sortzen dute punta eta laginaren artean aldarapen indarrak sortzen direla adieraziz. Portaera hau positiboki kargatutako laginen tipikoa da, non Coulomb interakzioak nagusi diren polarizazio induzitu efektuen aurrean^{16,17}.

7.3.5. Matrizearen analisi mekaniko-dinamikoa

Aurrez aipatu bezala, HDI diisozianato alifatiko lineala erabiltzearen helburuetako bat poliuretanozko espumaren T_g balioa giro temperatura inguruan kokatzea da. Honek, materiala termikoki aktibatutako forma oroimen aplikazioetarako erabiltzea ahalbidetuko luke, aplikazio biomedikoetan, adibidez. PSR matrizearen DMA kurba 7.9. Irudian agertzen da.

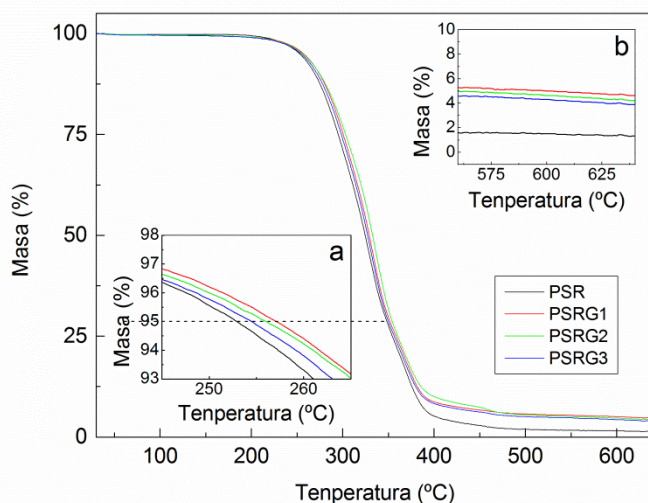


7.9. Irudia. PSR matrizearen pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa tenperaturaren aurrean.

DMA analisiaren arabera, PSR matrizearen beira trantsizioko temperatura 26 °C inguruan kokatuko litzateke, tanδ galera faktorearen maximoarekin bat etorriz.

7.3.6. Nanokonpositeen propietate termikoak

Poliuretano espuma erdizurrun (PSR) eta nanokonpositeen (PSRG) TGA analisiaren emaitzak 7.10. Irudian agertzen dira.



7.10. Irudia. Sintetizatutako laginen TGA kurbak. (Barruko irudiak: (a) degradazio hasiera, (b) degradazio amaierako errautsa)

Degradazio termikoaren hasierari dagokionez, % 5-eko masa galerari dagokion puntuan finkatu da (Barruko a irudia). Nanokonpositeek matrizeak baino erresistentzia handiagoa erakutsi duten arren aldaketa txikia izan da. Matrizea 5. Kapituluuan aztertutako PR100 espuma zurrunarekin konparatuz, ikus daiteke PR100 espumak erresistentzia termiko handiagoa duela, % 5-eko masa galera puntua 30 °C gorago hasten delarik. HDI diisozianatoa lineala izanik, polimero sarearen gurutzaketa dentsitatearen jaitsiera eta egituraren talde aromatikorik ez egotea izango lirateke honen arrazoi nagusiak¹⁸. Degradazioaren azken etapan zentratuz (Barruko irudia b), nanokonpositeen errauts kantitatea altuagoa dela ikusi da, diferentzia grafeno kantitatea izango litzatekeelarik. Aipatzekoa da TGA analisisan antzeko azalera duten eta antzeko zonaldeko espuma

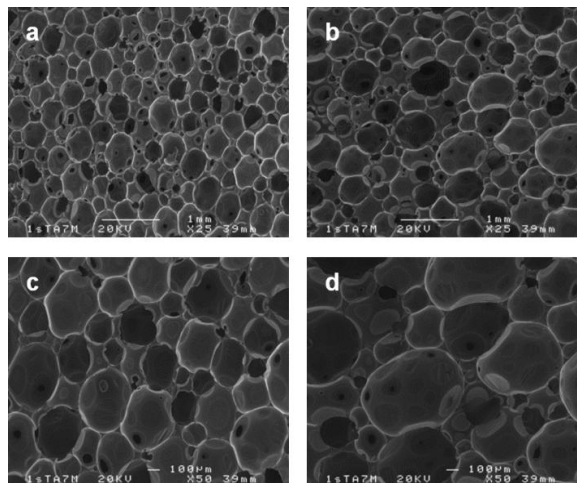
nanokonposite zatiak erabili direla. Emaiza hauen arabera, nanokonposite bakoitzean atxikitutako grafeno kantitatea kalkulatu da (7.1. Taula). Bestalde eta 5. Kapituluaz aztertu bezala aromatikotasunak erraus formazioan eragiten duenez, PSR laginak PR100 laginak baino erraus kantitate txikiagoa sortzen du, % 1,4 eta % 20, hurrenez hurren.

7.1. Taula. Lagin bakoitzari atxikitutako grafeno kantitatea.

Lagina	Grafenoa (% masan)
PSRG1	3,3
PSRG2	2,8
PSRG3	2,5

7.3.7. Nanokonpositeen dentsitatea eta gelaxka tamaina

Matrizearen gelaxka egitura SEM teknikaren bidez aztertu da eta emaitzak 7.11. Irudian erakusten dira.



7.11. Irudia. PSR matrizearen SEM irudiak espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean ((a) 25X eta (c) 50X handipenak) eta espumaren hazte norabidearekiko norabide paraleloan ((b) 25X eta (d) 50X handipenak).

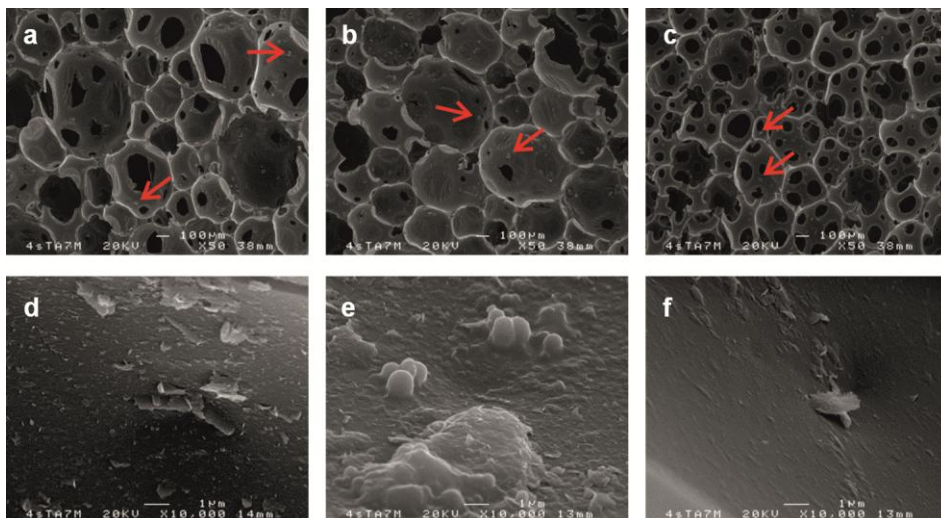
Gelaxka tamainaren kalkulua hauen luzetarako eta zeharkako dimentsioak batezbestekotuz burutu da, bai espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean eta norabide paraleloan (7.2. Taula).

7.2. Taula. Poliuretanozko espuma erdizurrun matrizearen gelaxka tamainaren analisia.

Norabidea	Gelaxka tamaina (μm)
Perpendikularra	$425,2 \pm 111,0$
Paraleloa	$439,9 \pm 176,9$

Lortutako balioetatik PSR matrizeak egitura erregularra aurkezten duela esan daiteke, norabide perpendikular eta paraleloan antzeko gelaxka tamainak lortu direlarik.

Nanokonpositeen gainazalean lortutako SEM irudiak 7.12. Irudian agertzen dira.



7.12. Irudia. (a) PSRG1, (b) PSRG2, (c) PSRG3 nanokonpositeen SEM irudiak 50X handipenetara lortuak eta (d) PSRG1, (e) PSRG2, (f) PSRG3 nanokonpositeen SEM irudiak 10000X handipenetara lortuak.

Gelaxka egituran erreparatuz gero, hauen paretak PSR matrizearen kasuan baino urratuago daudela ikusten da eta gelaxka ireki kantitatea ere handiagoa da. Grafenoa atxikitzeke erabilitako sonikazio teknikak eragina izan dezake efektu honetan. Honetaz aparte, 50X handipenetara lortutako irudietan pilatutako grafeno xaflak izan daitezkeen partikula batzuk ikusten dira gelaxka paretetan. Gelaxka paretak handipen gehiagotara aztertuz (10000X handipena) grafenoa izan daitekeen xaflak bereiz daitezke. Hauen itxura bat dator grafeno/polimero nanokonpositeak aztertzen dituzten beste lan batzuetan ikusitako egiturekin¹⁹⁻²¹.

Matrize erdizurrun eta nanokonpositeen dentsitateari dagozkion emaitzak 7.3. Taulan laburbiltzen dira. Grafeno nanokonpositeen kasuan lagin bat bakarrik lortu denez ez da desbideratze baliorik kalkulatu.

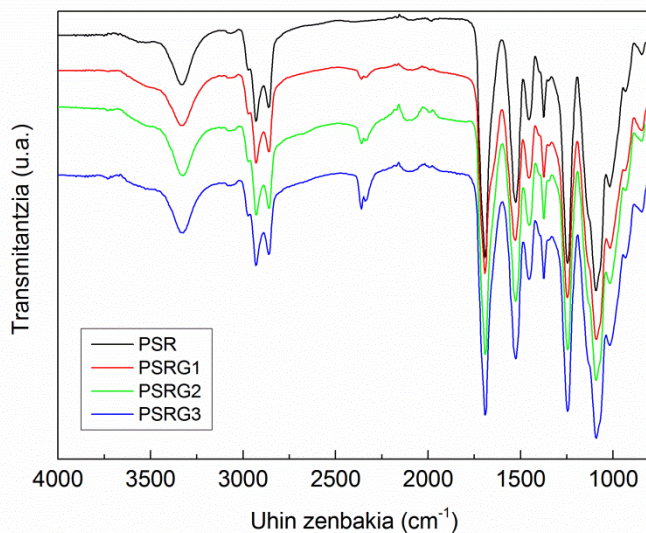
7.3. Taula. Laginen dentsitate balioak.

Lagina	ρ (kg m⁻³)
PSR	76,3 ± 2,1
PSRG1	77,2
PSRG2	76,7
PSRG3	77,7

Matrizearekin konparatuz, nanokonpositeen dentsitatea errore marjinen barruan dagoela esan daiteke.

7.3.8. Nanokonpositeen Fourier transformatudun infragorri espektroskopia

Poliuretanozko espuma matrize nahiz poliuretanozko espuma/grafeno nanokonpositeen FTIR espektroak 7.13. Irudian ageri dira.



7.13. Irudia. PSR eta PSRG serieen FTIR espektroak.

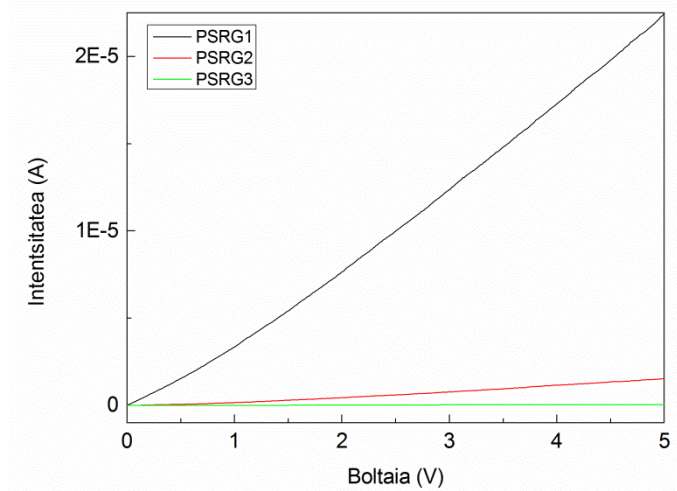
Matrizeari dagokionez, espumen ohiko espektroa erakusten du²²⁻²⁴. 3336 eta 1527 cm⁻¹-tara kokatutako bandak N-H taldeen tentsio eta deformazio bibrazioei atxikitu zaizkie, hurrenez hurren. 2980-3000 cm⁻¹ tartean agertzen diren pikoak C-H loturen bibrazioarekin erlazionatu dira. Karbonilo taldearekin erlazionatuta dagoen piko bat ikusi da 1693 cm⁻¹ uhin zenbakian, hidrogeno zubizko loturak eratzen dituzten uretano talde edo urea talde askeei atxiki dakiokena²⁵. Hauetaz aparte, C-N (1221 cm⁻¹) eta C-O (1072 cm⁻¹) taldeei dagozkien tentsio bibrazio bandak ere identifikatu dira. Kasu honetan isozianato alifatikoa erabilienez, ez da fenilo taldeari dagokion bibrazio bandarik ikusi (1597 cm⁻¹)²⁶. Fase banaketaren ezaugarritzat hartzen den urea ordenatuen pikorik (1640 cm⁻¹)²⁷ ez da bereizi, isozianato alifatikoa erabili arren

poliolaren funtzionalitate altuaren ondorioz sortutako polimero sareak segmentu zurrunen ordenamendua oztopatzen duela iradokiz.

Nanokonpositeei dagokionez, ez da grafenoari dagokion banda berririk antzeman.

7.3.9. Nanokonpositeen propietate elektrikoak

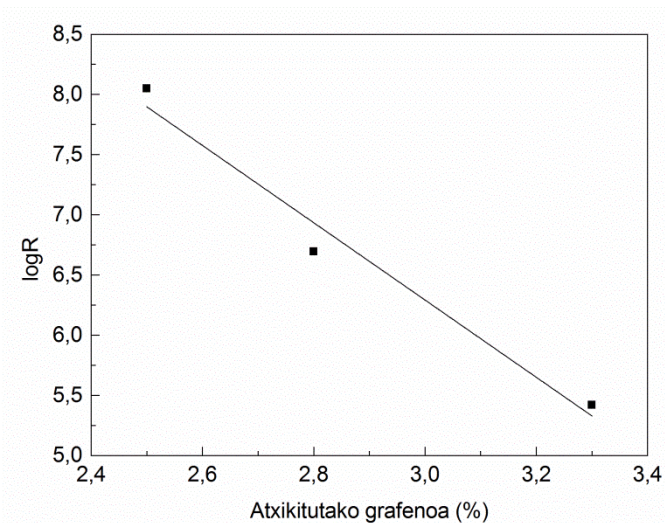
Nanokonpositeen intentsitate-boltaia makurrak, Keithley semikonduktoreen analisirako ekipoa lortuak, 7.14. Irudian agertzen dira.



7.14. Irudia. Espuma erdizurrun nanokonpositeen intentsitate vs tentsio makurrak.

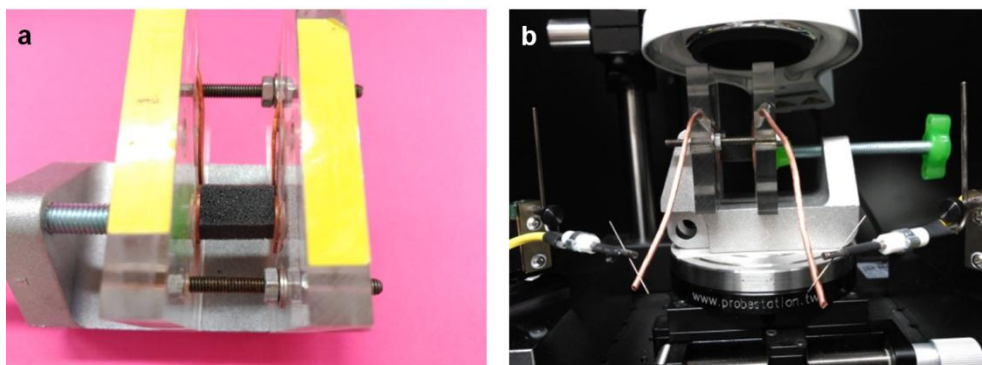
Nanokonpositeek intentsitate vs tentsio erlazio lineala erakutsi dute eta erresistentzia elektrikoa ohm-en legea aplikatuz kalkulatu da. Nanokonposite ezberdinei dagozkien makurrek malda ezberdina erakusten dute, laginen erresistentzia elektrikoa ezberdina dela iradokiz.

Nanokonposite bakoitzean atxikitutako grafeno kantitateak erresistentzia elektrikoan duen eragina aztertuz, erresistentzia elektrikoaren logaritmoa eta grafeno kantitateak erlazio zuzena dutela ikusi da, 7.15. Irudian agertzen den bezala.



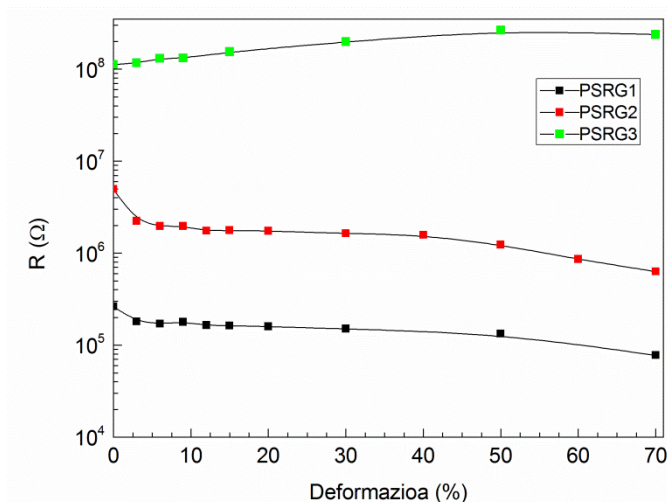
7.15. Irudia. Nanokonpositeen erresistentzia elektrikoa atxikitutako grafenoaren funtzioan.

Atxikitutako grafeno edukiaz aparte, erresistentzia elektrikoak konpresiopeko deformazioarekin jasaten dituen aldaketak aztertu dira. Nanokonposite bakoitza % 70-eko balioa arte deformatu da (7.16.a Irudia) eta erresistentzia elektrikoak deformazio ezberdinetan jasaten duen aldaketa neurtu da (7.16.b Irudia).



7.16. Irudia. (a) Espumaren erresistentzia elektrikoaren deformazioarekiko eboluzioa neurtzeko diseinatu den gailua eta (b) muntaiaren kokapena.

Erresistentzia balioak deformazioarekiko duen sentikortasuna 7.17. Irudian irudikatu da.



7.17. Irudia. Nanokonpositeen erresistentzia elektrikoaren aldaketa deformazioarekiko.

PSRG1 eta PSRG2 laginek antzeko portaera erakutsi dute. Lagina deformatzean erresistentzia elektrikoaren gutxitze bat ikusten da bi kasuetan. Kurbetan portaera ezberdineko zonaldeak nabarmentzen dira. Deformazio oso baxuetan (% 5-6 ingurura arte) erresistentziaren jaitsiera nabarmena da. Deformazio ertainetan plateau itxurako portaera azaltzen dute nanokonpositeek. Deformazio altuetan (% 40 inguruko balioetatik gora) berriro ere erresistentziaren jaitsiera nabarmena da. Hiru zonalde hauek poliuretanozko espumen konpresiopeko tentsio-deformazio makurreko zonaldeekin bat datozela ikusi da²⁸. Honen arabera, lehenengo zonaldea gelaxka euskarrien kurbatze elastikoari dagokio. Plateau zonaldean gelaxka euskarriak mazatu egiten dira, non tentsio aldaketa txikiekin deformazioa igotzen den. Azken zonaldean, gelaxkak kolapsatuta egongo lirateke eta tentsioa azkar igotzen da deformazio txikiekin (ikus 5.5 eta 6.8 Irudiak). Propietate elektrikoetara itzuliz, badirudi gelaxka euskarrien kurbatze eta kolapso ondorengo egiturak grafeno

xaflen arteko kontaktua hobetzen duela baina mazatze etapak ez duela horrelako eraginik.

PSRG3 laginak ez du horrelako portaerarik erakutsi. Ez da ikusi erresistentzia elektrikoaren jaitsierarik deformazioarekin, igoera bat baizik. Deformazio altuetan badirudi portaera aldaketa bat dagoela eta erresistentzia elektrikoaren jaitsiera arin bat ikusten da, nahiz eta ez den PSRG1 eta PSRG2 laginetan bezain nabarmena.

Portaera hauek grafenodun nanokonpositeen erresistentzia elektrikoa aplikaturiko deformazioarekiko menpekoa dela erakusten dute.

7.4. Ondorioak

HDI diisozianato alifatikoa eta funtzionalitate altuko P440 poliola erabiliz, beira trantsizio tenperatura giro tenperatura inguruan duen gurutzaketa dentsitate altuko espuma erdizurruna lortu da.

Grafeno xaflak grafitotik abiatuz exfoliazio likido teknika erabiliz eta NMP disolbatzailearekin lortu dira. Ondoren aplikaturiko zentrifugazio prozedura egokia izan da zentrifugazio abiaduraren arabera xafla tamainaren bereizketa bat egiteko. AFM analisiaren arabera, xafla tamaina balioak 5-0,4 μm artean eta xafla lodiera balioak 8-1,5 nm artean aldatzen dira azken zentrifugazio abiadura 500 bm -tik 4000 bm -ra aldatzen denean, hurrenez hurren. S1 frakzioaren geruza kantitate txikia TEM analisi bidez baieztatu da.

S1 grafenoaren eroankortasun propietateak EFM analisi bidez baieztatu dira. Lortutako grafeno xaflak egokiak izan daitezke poliuretanozko espuma/grafeno nanokonposite eroankorrak prestatzeko.

Ultrasoinu bidezko inpregnazioa erabiliz grafeno xaflak atxikitu dira poliuretanozko espuma erdizurrun matrizean. Grafeno xaflen presentzia SEM

bidez baieztatu da. Gainazalean atxikitutako grafeno kantitatea TGA bidez determinatu da eta grafeno dispertsioaren kontzentrazioaren eta sonikazio denboraren araberakoa dela ikusi da.

Grafenoak eroankortasun elektrikoa ematen dio poliuretanozko espuma matrizeari. Grafeno kantitateak eragin handia du erresistentzia elektrikoaren balioetan. Bestalde, nanokonpositeen erresistentzia elektrikoa konpresiopeko deformazio mekanikoarekiko sentikorra dela ikusi da, gelaxka euskarrien kurbatze elastikoarekin eta kolapso ondorengo kontaktuarekin txikitzen delarik.

7.5. Erreferentziak

1. Khan, U.; O'Neill, A.; Porwal, H.; May, P.; Nawaz, K.; Coleman, J. N. Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon* **2012**, *50*, 470–475.
2. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
3. Gayathri, S.; Jayabal, P.; Kottaisamy, M.; Ramakrishnan, V. Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. *AIP Adv.* **2014**, *4*, 0–12.
4. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys* **2010**, *1*, 89–108.
5. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 1–4.
6. Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small* **2010**, *6*, 864–871.
7. O'Neill, A.; Khan, U.; Nirmalraj, P. N.; Boland, J.; Coleman, J. N. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5422–5428.
8. Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564–589.
9. Shearer, C. J.; Slattery, A. D.; Stapleton, A. J.; Shapter, J. G.; Gibson, C. T.

- Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 125704 (1–10).
10. Zhu, L.; Zhao, X.; Li, Y.; Yu, X.; Li, C.; Zhang, Q. High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137*, 984–990.
 11. Warner, J. H. The influence of the number of graphene layers on the atomic resolution images obtained from aberration-corrected high resolution transmission electron microscopy. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 255707 (1–5).
 12. Bachmatiuk, A.; Zhao, J.; Gorantla, S. M.; Gonzalez Martinez, G. I.; Wiedermann, J.; Lee, C.; Eckert, J.; Rummeli, M. H. Low voltage transmission electron microscopy of graphene. *Small* **2015**, *11*, 515–542.
 13. Etxeberria, H.; Tercjak, A.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; Kortaberria, G. Electrostatic force microscopy measurements of CdSe-PS nanoparticles and CdSe-PS/poly (styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 229–234.
 14. Peponi, L.; Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Cardinali, M.; Kenny, M.; Valentini, L.; Civile, I. Mapping of carbon nanotubes in the polystyrene domains of a polystyrene-*b*-polyisoprene-*b*-polystyrene block copolymer matrix using electrostatic force microscopy. *Carbon* **2010**, *8*, 2590–2595.
 15. Bachtold, A.; Fuhrer, M. S.; Plyasunov, S.; Forero, M.; Anderson, E. H.; Zettl, A.; Mceuen, P. L. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 6082–6085.
 16. Gruverman, A. *Nanoscale phenomena in ferroelectric thin films. Chapter III*; Hong, S., Ed.; Springer: New York, **2004**.

17. Kim, J.; Jasper, W. J.; Hinestroza, J. P. Charge characterization of an electrically charged fiber via electrostatic force microscopy. *J. Eng. Fiber. Fabr.* **2006**, *1*, 30–46.
18. Vitkauskienė, I.; Makuška, R.; Stirna, U.; Cabulis, U. Thermal properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on poly(ethylene terephthalate) waste. *Mater. Sci.* **2011**, *17*, 249–253.
19. Devnani, H.; Satsangee, S. P.; Jain, R. A novel graphene-chitosan-Bi₂O₃ nanocomposite modified sensor for sensitive and selective electrochemical determination of a monoamine neurotransmitter epinephrine. *Ionics* **2016**, *22*, 943–956.
20. Nuvoli, D.; Alzari, V.; Sanna, R.; Scognamillo, S.; Alongi, J.; Malucelli, G.; Mariani, A. Synthesis and characterization of graphene-based nanocomposites with potential use for biomedical applications. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*, 1512 (1–8).
21. Sahoo, S.; Bhattacharya, P.; Hatui, G.; Ghosh, D.; Das, C. K. Sonochemical synthesis and characterization of amine-modified graphene/conducting polymer nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1476–1483.
22. Septevani, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *66*, 16–26.
23. Hakim, A. A. A.; Nassar, M.; Emam, A.; Sultan, M. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 301–307.
24. Elwell, M. J.; Ryan, A. J.; Grünbauer, H. J. M.; Van Lieshout, H. C. In-situ studies of structure development during the reactive processing of

- model flexible polyurethane foam systems using FT-IR spectroscopy, synchrotron SAXS, and rheology. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2960–2968.
25. Elwell, M. J.; Ryan, A. J. An FT i.r. study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. *Polymer* **1996**, *37*, 1353–1361.
26. Modesti, M.; Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 949–954.
27. Heintz, A. M.; Duffy, D. J.; Nelson, C. M.; Hua, Y.; Hsu, S. L.; Suen, W.; Paul, C. W. A spectroscopic analysis of the phase evolution in polyurethane foams. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9192–9199.
28. de Vries, D. V. W. M. Characterization of polymeric foams, Eindhoven University of Technology, **2009**.

8. KAPITULUA

ONDORIO OROKORRAK, ETORKIZUNERAKO
LAN ILDOAK ETA ARGITALPENAK

8. ONDORIO OROKORRAK, ETORKIZUNERAKO LAN ILDOAK ETA ARGITALPENAK

8.1. Ondorio orokorrak

Biomasatik, bai iturri berriztagarrietatik eta bai hondakinetatik, eratorritako produktuak egokiak dira poliuretanozko material ezberdinen sintesirako. Hauen egitura kimikoa eta funtzionalitatearen arabera poliuretano mota ezberdinak lortu daitezke, jatorri ez berriztagarriaren produktuekiko dependentzia gutxituz.

Poliolen arteko masa erlazio ezberdinen erabilerak propietate eremu zabala betetzen duten poliuretanoak lortzea ahalbidetzen du, poliuretano termoplastiko, espuma malgu, erdizurrun eta zurrunak sintetizatu direlarik. Era berean, isozianatoaren egiturak eragina du sintetizaturiko poliuretanoen zurruntasunean.

Hainbat polimerotan errefortzu bezala erabiltzen den iturri berriztagarrietatik eratorritako zelulosa, poliuretanozko espuma malguetan gehitu da. Zelulosa nanokristalek espuma malguen propietate mekanikoak eta biskoelastikoak modelatzeko gaitasuna erakutsi dute. Honek, karbono berriztagarri kantitatea igo edo zurruntasun berdina lortzeko isozianato kantitate gutxiago erabiltzeko aukera ere zabaltzen du, materialaren jasangarritasuna igoz.

Grafenoa espumei eroankortasun elektrikoa bezalako propietate funtzionalak emateko gai dela ikusi da, non erresistentzia elektrikoa materiala jasaten ari den deformazio mekanikoaren arabera aldatuko den. Ultrasoinu bidez grafitoaren exfoliazioa eta espumen grafenoazko inpregnazioa burutu dira. Teknika erraza, ekonomikoa eta moldagarria izanik, potentzial handia duela ikusi da grafenodun espumen prestaketan.

8.2. Etorkizunerako lan ildoak

Hemen egin den lanari jarraipena eman asmoz, interesgarria litzateke sintetizatu diren espuma ezberdinen aplikazio posibleak ikertzea. Honekin erlazonaturik eta grafenoak duen potentziala ikusirik, espuma malgu, erdizurrun eta zurrunetan gehitzea proposatzen da, ondoren aipatzen diren alor ezberdinak aztertuz.

- Alde batetik, parametro ezberdinek grafeno estalduraren barneratze mailan duten eragina aztertzea proposatzen da. Espumaren gelaxka ireki edo itxiko egitura edo gelaxka tamaina ezberdinen eragina ebaluatzea proposatzen da. Era berean, sonikazio denbora berdinerako grafeno dispertsioaren haserako kontzentrazioak duen eragina eta grafeno dispertsioaren haserako kontzentrazio berdinerako sonikazio denborak duen eraginaren analisi bat burutzea aurreikusten da.
- Era berean, grafenoak poliuretanozko espumei ematen dion eroankortasun elektrikoa eta propietate honek deformazio mekanikoarekiko erakutsi duen menpekotasunean oinarrituz, lagin hauek sentsoire elektriko bezala izango luketen aplikagarritasuna aztertzea aurreikusten da. Bestalde, grafenoaren gainazal handia dela eta, talde funtzional ezberdinekin dituen interakzio espezifikoak aztertzea proposatzen da, sentsoire kimiko bezala erabili ahal izateko.
- Grafenozko estaldura duten forma-oroimen propietatedun espumak sintetizatzeke aukeran oinarrituz, espumek biomedikuntzan izango luketen potentziala ebaluatzea proposatzen da. Horretarako, forma-oroimen azterketez aparte, material hauen biokonpatibilitatea aztertuko litzateke.

Bestalde, taldean erabiltzen diren biomasatik eratorritako isozianatoen erabilerak espumen prestaketan izango lukeen bideragarritasuna aztertzea proposatzen da, batez ere balio erantsi altuko aplikazioetan.

Azkenik, karbono berriztagarri kantitate altuko molekula motzak erabiliz zurruntasun ezberdineko espumak sintetizatzea aurreikusten da, hala nola, biodieselaren lorbidearen hondakina den glizerola.

8.3. Argitalpen eta kongresuen zerrenda

8.3.1. Argitalpenen zerrenda

Autoreak: Lorena Ugarte, Agnieszka Tercjak, Ana Martínez-Amesti, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Morphological and electrical conductivity assessment of graphene flakes obtained by liquid exfoliation.

Aldizkaria: CARBON. Berrikuspenean

Urtea: 2016

Inpaktu-faktorea: 6,198 (JCR 2015)

Posizioa: 24/144 (Chemistry, Physical) (JCR 2015)

27/271 (Materials Science, Multidisciplinary) (JCR 2015)

Autoreak: Lorena Ugarte, Arantzazu Santamaría-Echart, Stefan Mastel, Marta Autore, Rainer Hillenbrand, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: An alternative approach for the incorporation of cellulose nanocrystals in flexible polyurethane foams based on renewably sourced polyols

Aldizkaria: Industrial Crops and Products. Berrikuspenean

Urtea: 2016

Inpaktu-faktorea: 3,449 (JCR 2015)

Posizioa: 2/14 (Agricultural Engineering) (JCR 2015)

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Cristina Peña-Rodríguez, Aleksander Prociak, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Tailoring mechanical properties of rigid polyurethane foams by sorbitol and corn derived biopolyol mixtures.

Aldizkaria: ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Urtea: 2015

Inpaktu-faktorea: 5,267 (JCR 2015)

Posizioa: 4/29 (Green & Sustainable Chemistry & Technology) (JCR 2015)

Autoreak: Lorena Ugarte, Ainara Saralegi, Raquel Fernández, Loli Martín, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyol.

Aldizkaria: Industrial Crops and Products

Urtea: 2014

Inpaktu-faktorea: 3,449 (JCR 2015)

Posizioa: 2/14 (Agricultural Engineering) (JCR 2015)

Autoreak: Lorena Ugarte, Borja Fernández-d'Arlas, Angel Valea, Maria Luz González, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza.

Izenburua: Morphology-properties relationship in high renewable content polyurethanes.

Aldizkaria: Polymer Engineering and Science

Urtea: 2014

Inpaktu-faktorea: 1,714 (JCR 2015)

Posizioa: 61/135 (Chemical Engineering) (JCR 2015)

8.3.2. Kongresuen zerrenda

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Size-selected graphene obtained by liquid exfoliation and the incorporation in polyurethane foams.

Kongresua: ANM 2016. 7th International conference on Advanced Nanomaterials, 2nd International conference on Graphene Technology, 1st International conference on spintronic materials

Parte-hartzea: Posterra

Urtea: 2016

Lekua: Aveiro, Portugal

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Flexible polyurethane foams reinforced with cellulose nanocrystals.

Kongresua: BioPoli 2015. II Workshop Polímeros Biodegradables y Biocompuestos and III Workshop on Biobased Polyurethane Composites and Natural Fillers, Biopurfil

Parte-hartzea: Posterra

Urtea: 2015

Lekua: Buenos Aires, Argentina

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: High renewable carbon content polyols effect on network stiffness in rigid polyurethane foams.

Kongresua: Biopol 2015. 5th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers

Parte-hartzea: Ahozko aurkezpena

Urtea: 2015

Lekua: Donostia, Spain

Autoreak: Lorena Ugarte, Tamara Calvo-Correas, Arantzazu Santamaría-Echart, Sandra Gómez-Fernández, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Modifying rigid polyurethane foam mechanical properties by high renewable carbon content polyol mixtures.

Kongresua: 6th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry

Parte-hartzea: Posterra

Urtea: 2015

Lekua: Bragança, Portugal

Autoreak: Lorena Ugarte, Borja Fernández-d'Arlas, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Introduction of high renewable carbon content components in flexible polyurethane foams

Kongresua: Bipoco 2014. 2nd International Conference on Bio-based Polymers and Composites

Parte-hartzea: Posterra

Urtea: 2014

Lekua: Visegrád, Hungary

Autoreak: Lorena Ugarte, Loli Martín, Cristina Marieta, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Peak Force Quantitative Nanomechanics applied to bio-based flexible polyurethane foams

Kongresua: 5th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry.

Parte-hartzea: Ahozko aurkezpena

Urtea: 2014

Lekua: Donostia, Spain

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Loli Martín, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Poliuretanozko espuma malguen sintesia karbono berriztagarrien kantitate altuko poliolak erabiliz.

Kongresua: MZT II. II Materialen Zientzia eta Teknologia Kongresua.

Parte-hartzea: Posterra

Urtea: 2014

Lekua: Donostia, Spain

Autoreak: Lorena Ugarte, Sandra Gómez-Fernández, Cristina Peña, Maria Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza

Izenburua: Vegetable oil based polyols with different functionalities for polyurethane products synthesis

Kongresua: 4th Workshop in Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry

Parte-hartzea: Ahozko aurkezpena

Urtea: 2013

Lekua: Pisa, Italy

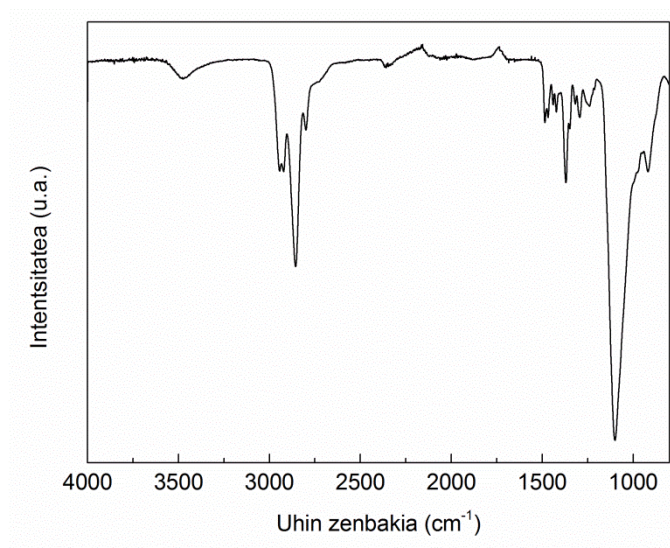
ERANSKINAK

POLIOLEN KARAKTERIZAZIOA

Lan honetan erabili diren poliolak ^1H NMR eta ^{13}C NMR nahiz FTIR espektroskopiaz aztertu dira.

- **P80 makrodiola**

P80 makrodiolaren FTIR espektroa E.1. Irudian azaltzen da.



E.1. Irudia. P80 makrodiolaren FTIR espektroa.

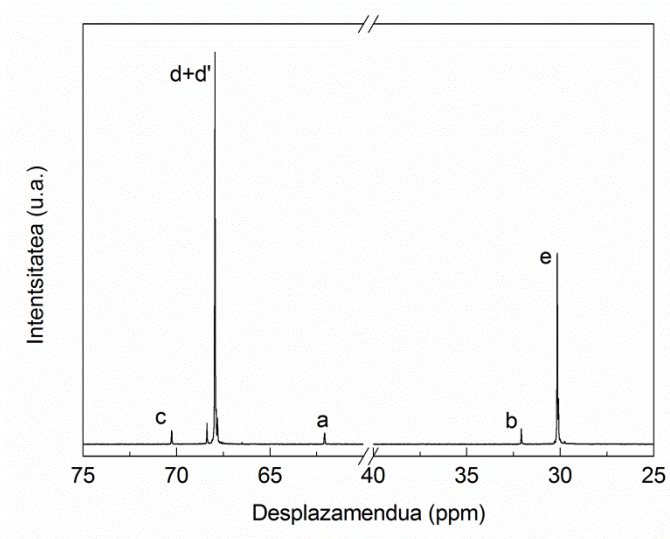
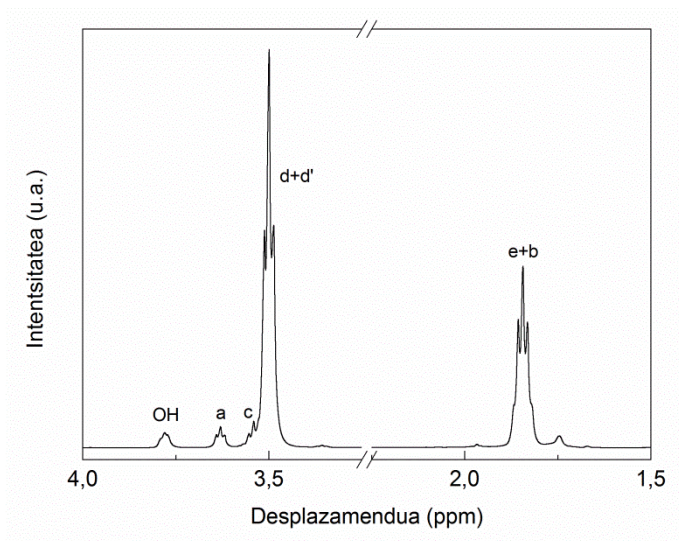
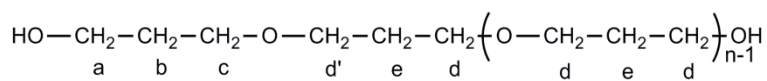
FTIR espektroan identifikatu diren piko adierazgarrien esleipena egin da molekulan dauden funtzio taldeen bibrazio-modu ezberdinak bereiziz, hala nola: tentsiozko bibrazioa, ν eta planoko deformazio-bibrazioa, δ . Emaitzak E.1. Taulan jasotzen dira.

E.1. Taula. P80 makrodiolaren FTIR espektroko piko adierazgarrienen esleipena.

Uhin zenbakia (cm ⁻¹)	Esleipena
3600-3350	v (O-H)
2943, 2860, 2804	v (-CH ₃ , -CH ₂ -, -CH-)
1475-1450	δ(-CH ₂ -, -CH ₃ (as))
1370	δ (-CH ₃ (si))
1190-960	v (C-O), eter eta -CH ₂ -OH taldean

Lorturiko espektroak hidroxilo taldeak dituen eter erako poliol batekin bat dator.

P80 makrodiola NMR bidez ere aztertu da. Makrodiolaren egitura kimikoa eta ¹H NMR eta ¹³C NMR espektroak nahiz adierazgarriak diren pikoen esleipena E.2. Irudian eta E.2. Taulan azaltzen dira, hurrenez hurren.



E.2. Irudia. P80 makrodiolaren egitura kimikoa eta ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektoak.

E.2. Taula. P80 makrodiolaren ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektroko pikoaren esleipena.

^1H NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	^{13}C NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	Esleipena
1,78-1,89	29,95-30,32 + 32,02-32,13	e + b
3,44-3,56	67,69-68,42	d + d'
3,54	70,18-70,32	c
3,59-3,65	62,00-62,14	a
3,75-3,81	-	-OH

^1H NMR-z, P80 makrodiolaren masa molekularra neurtu da. Kate polimeriko batetan, egitura unitateko talde batek ez du ingurune berdina, baldin kate nagusian edo kate amaieran aurkitzen bada, beraz talde berdina izan arren, espektroan, desplazamendu kimiko ezberdinarekin azaltzen da. Kate nagusiko talde bati dagokion pikoaren azalera, kate amaierako talde berdinen pikoaren azaleraren balioarekiko igorri ezker, batez besteko polimerizazio-maila, \bar{n} , kalkula daiteke, eta egitura unitatearen masa molekularra ezagutuz, m_{eu} , polimeroaren batez besteko masa molekularra kalkula daiteke.

Kate nagusian eta kate amaieran egitura unitatearen erdiko metileno taldeei dagokien seinalea (e+b pikoak), kate amaieran hidroxilo taldeari elkartua dagoen metileno taldeari dagokionarekiko (a pikoak), ^1H NMR espektroan ikus daitezkeen bezala ongi berezitua agertzen da. Metileno talde horien hidrogeno atomoen seinaleak honela azaldu daitezke:

$$(e + b) \propto (\bar{n} (2\text{H})_{\text{kate nagusian}} + (4\text{H})_{\text{kate amaieran}})$$

$$a \propto (4\text{H})_{\text{kate amaieran}}$$

Batezbesteko polimerizazio-mailaren balio hurbildua ondorengo espresioaz kalkula daiteke:

$$\bar{n} = \frac{2(e + b)}{a}$$

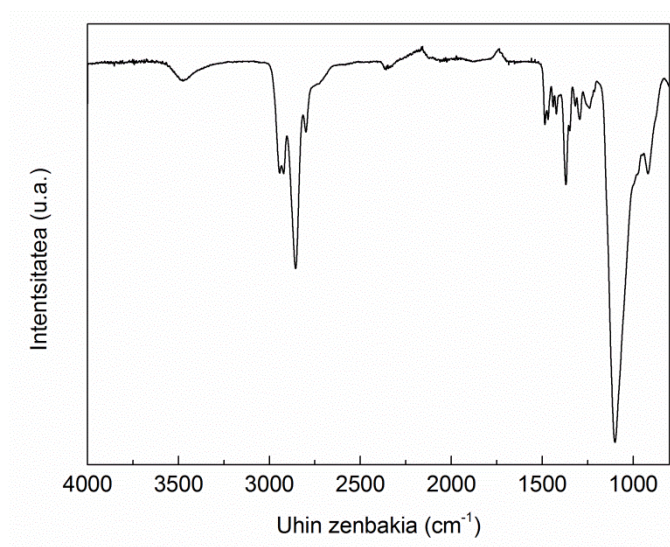
Batezbesteko polimerizazio-maila lortu ondoren, batezbesteko zenbakizko masa molekularra ondorengo moduan kalkula daiteke:

$$\bar{M}_n = \bar{n} (m_{eu}) + \text{kate amaierako masa molekularra}$$

P80 makrodiolarentzat era honetan kalkulaturiko masa molekularra 1433 g mol⁻¹-ekoa izan da.

- **P50 poliola**

P50 poliolaren FTIR espektroa eta adierazgarriak diren pikoen esleipena E.3. Irudian eta E.3. Taulan azaltzen dira, hurrenez hurren.

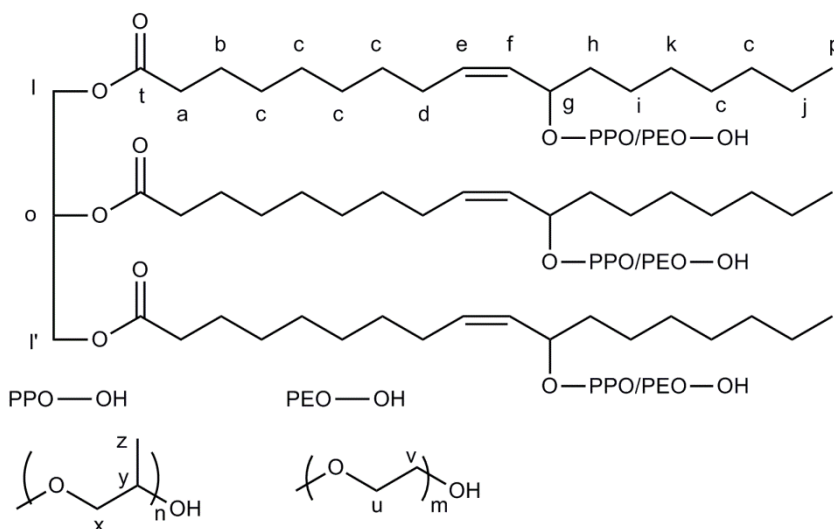


E.3. Irudia. P50 poliolaren FTIR espektroa.

E.3. Taula. P50 poliolen FTIR espektroko piko adierazgarrienen esleipena.

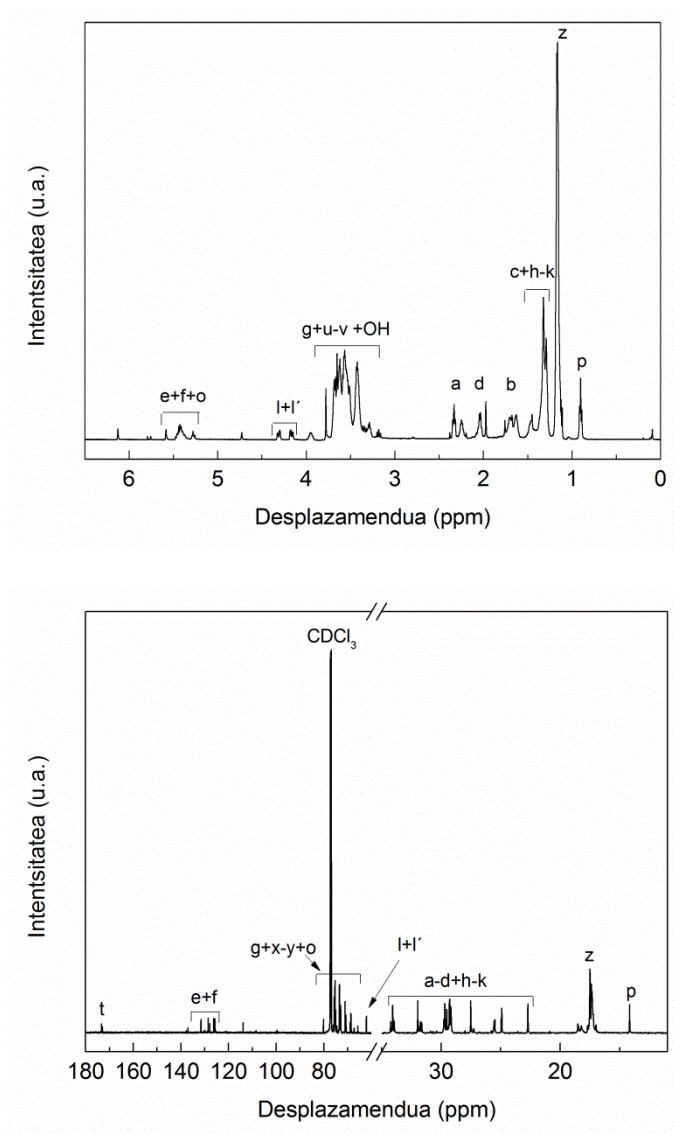
Uhin zenbakia (cm ⁻¹)	Esleipena
3600-3350	$\nu(\text{O-H})$
2965, 2920, 2863	$\nu(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH}-)$
1740	$\nu(\text{C=O})$
1475-1450	$\delta(-\text{CH}_2-, -\text{CH}_3(\text{as}))$
1369	$\delta(-\text{CH}_3(\text{si}))$
1324-1210	$\nu(\text{C-O}), \text{ester taldean}$
1210-1000	$\nu(\text{C-O}), \text{eter eta } -\text{CH}_2-\text{OH} \text{ taldean}$

Lorturiko espektroan hidroxilo, karbonilo eta eter taldeak identifikatu dira, polieter batekin modifikaturiko triglizerido batean oinarrituriko poliolen batekin bat egiten duenak (E.4. Irudia)



E.4. Irudia. P50 poliolen egitura kimikoa.

P50 poliolen ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektoak eta adierazgarriak diren pikoien esleipena E.5. Irudian eta E.4. Taulan azaltzen dira, hurrenez hurren.



E.5. Irudia. P50 poliolen ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektoak.

E.4. Taula. P50 poliolenaren ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektroko pikoen esleipena.

^1H NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	^{13}C NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	Esleipena
0,86-0,95	14,06-14,19	p
1,08-1,23	16,84-18,70	z
1,24-1,52	22,55-34,35	h - k
1,24-2,38	22,55-34,35	a - d
3,13-4,00	65,19-80,45	g+u-y
4,12-4,35	61,67-62,54	l+l'
5,31-5,60	124,89-132,19	e+f
5,23-5,31	-	o
-	65,19-80,45	o
-	172,65-173,98	t
3,15-4,00	-	-OH
-	76,41-77,66	CDCl_3

P50 poliolenaren espektroek P80 makrodiolenarenak baino konplexutasun handiagoa erakusten duten arren, gutxi gorabeherako masa molekularra estimatu da. ^1H NMR-z P50 poliolean PPO katearen batez besteko polimerizazio-maila, \bar{n} , neurtu da. Horretarako PPO egitura unitateko metilo taldeei dagokien z pikoa eta triglizeridoaren kate amaierako 3 metilo taldeei dagokien p pikoa erabili dira. Metilo talde horien hidrogeno-atomoen seinaleak honela azaldu daitezke:

$$z \propto (\bar{n} (3H)_{\text{PPO egitura unitatean}})$$

$$p \propto (9H)_{\text{Triglizerido kate amaieran}}$$

Batezbesteko PPO katearen polimerizazio-maila ondorengo espresioaz hurbildu daiteke:

$$\bar{n} = \frac{3z}{p}$$

Bestalde, 3,13-4,00 ppm bitartean PPO eta PEO unitatetan eter taldeko oxigeno atomoari lotuta dauden metileno eta metino taldeen seinaleak (u-y) eta gantz azido katean oxigeno atomoari lotuta dagoen metileno taldearen seinalea (g) agertzen dira. Triglizeridoko g seinalea p seinalearekin erlaziona daiteke. PEO unitateari dagokion batez besteko polimerizazio-maila, \bar{m} , seinale horretan PPO-ko metileno eta metino eta triglizeridoko g seinaleen kontribuzioa kenduta kalkula daiteke. Eter taldeko oxigeno atomoari lotutako metileno eta metino talde horien hidrogeno-atomoen seinaleak honela azaldu daitezke:

$$g \propto (3H)_{\text{Triglizeridoan}} = p/3 (9H)_{\text{Triglizerido kate amaieran}}$$

$$\begin{aligned} u-y + g &\propto (\bar{n} (3H)_{\text{PPO egitura unitatean}}) + (\bar{m} (4H)_{\text{PEO egitura unitatean}}) + (3H)_{\text{Triglizeridoan}} = \\ &= z + (\bar{m} (4H)_{\text{PEO egitura unitatean}}) + p/3 \end{aligned}$$

PEO katearen batezbesteko polimerizazio-maila ondorengo espresioaz estimatu daiteke:

$$\bar{m} = \frac{((u-y) + g + OH - z - p/3)/4}{p/9}$$

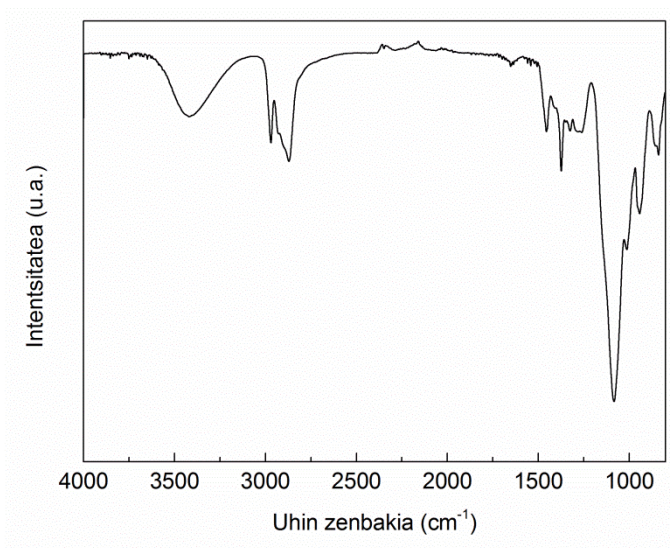
Batezbesteko 34 eta 7 \bar{n} eta \bar{m} balioak lortu dira, hurrenez hurren. Batez besteko zenbakizko masa molekularra ondorengo moduan hurbildu daiteke:

$$\bar{M}_n = \bar{n}(PPO m_{eu}) + \bar{m}(PEO m_{eu}) + \text{Triglizerido masa molekularra}$$

Horrela, 3170 g mol⁻¹-eko masa molekularra kalkulatu da P50 poliolarentzat.

- **P440 poliola**

P440 poliolaren FTIR espektroa eta adierazgarriak diren pikoaren esleipena E.6. Irudian eta E.5.Taulan azaltzen dira, hurrenez hurren.



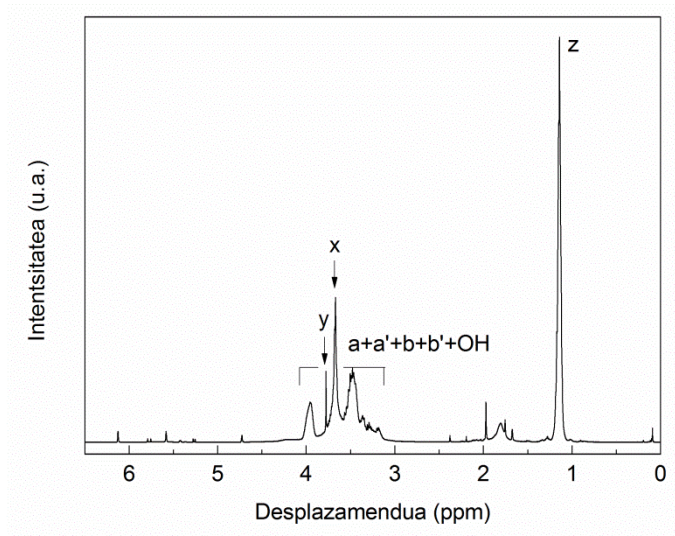
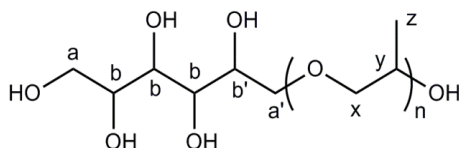
E.6. Irudia. P440 poliolaren FTIR espektroa.

E.5. Taula. P440 poliolaren FTIR espektroko piko esanguratsuenen esleipena.

Uhin zenbakia (cm ⁻¹)	Esleipena
3630-3100	$\nu(\text{O-H})$
2910, 2920, 2863	$\nu(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH}-)$
1475-1450	$\delta(-\text{CH}_2, -\text{CH}_3(\text{as}))$
1369	$\delta(-\text{CH}_3(\text{si}))$
1210-1000	$\nu(\text{C-O}), \text{eter}, -\text{CH}_2-\text{OH}$ eta $-\text{CH}-\text{OH}$ taldean

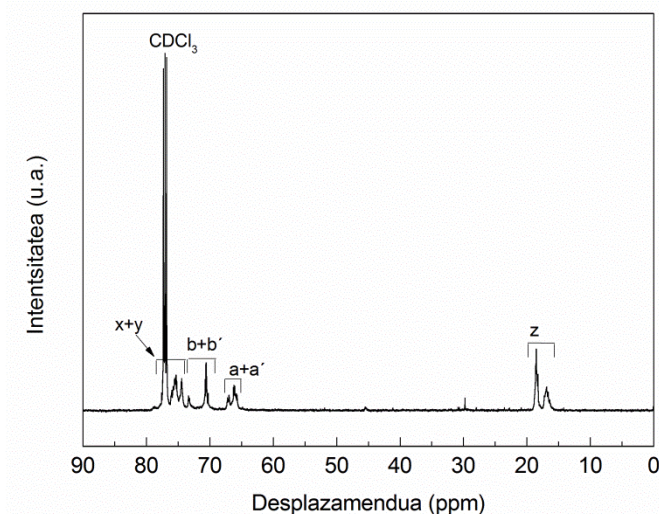
P440 espektroak hidroxilo eduki altuko polieter erako polioler batekin bat egiten du.

P440 poliolararen egitura kimikoa eta ^1H NMR espektroa E.7. Irudian agertzen dira.



E.7. Irudia. P440 poliolararen egitura kimikoa eta ^1H NMR espektroa

Poliolararen ^{13}C NMR espektroak eta adierazgarriak diren pikoen esleipena E.8. Irudian eta E.6 taulan azaltzen dira, hurrenez hurren.



E.8. Irudia. P440 poliolen ^{13}C NMR espektroa.

E.6. Taula. P440 poliolen ^1H NMR eta ^{13}C NMR espektroko pikoien esleipena.

^1H NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	^{13}C NMR-ko desplazamendu kimikoak (ppm)	Esleipena
1,05-1,22	15,73-19,15	z
3,14-4,04	65,07-67,69	a + a'
3,14-4,04	69,84-73,70	b+b'
3,66+3,77	73,71-78,24	x+y
7,30	76,41-77,66	CDCl_3
3,14-4,04		-OH

P440 poliolen masa molekularra ^1H NMR-z egiaztatu da. Horretarako PPO-rekin modifikatutako sorbitolean PPO-ren batez besteko polimerizazio-maila, \bar{n} , neurtu da. PPO-ren egitura unitateko metilo taldeei dagokien z pikoak, 3 H-ri dagokiona, eta 3,14-4,04 ppm-tan agertzen diren PPO-ren metileno eta metino taldeen seinaleak (x+y), 3 H-ri ere dagozkienak, berdin integratuko

lukete. Hori kontutan izanik 3,14-4,04 ppm tartean agertzen diren pikoetan sorbitolaren 14 H-en kontribuzioa ezagutu daiteke. PPO-an eta sorbitolean H bakoitzaren kontribuzioa ezagutuz, PPO katearen batz besteko polimerizazio-maila kalkulatu daiteke. Aipatutako seinaleei dagokien hidrogeno-atomoak honela azaldu daitezke:

$$z \propto (\bar{n}(3H)_{\text{PPO egiturako -CH}_3 \text{ protoiak}}) = x + y \propto (\bar{n}(3H)_{\text{PPO egiturako -CH}_2 \text{ eta -CH- protoiak}})$$

$$a + a' + b + b' + OH + x + y \propto (14H)_{\text{Sorbitol}} + (\bar{n}(3H)_{\text{PPO egiturako -CH}_2 \text{ eta -CH- protoiak}})$$

Batez besteko PPO katearen gutxi gorabeherako polimerizazio-maila ondorengo espresioaz kalkula daiteke:

$$\bar{n} = \frac{\frac{z}{3}}{\frac{(a + a' + b + b' + OH + x + y) - z}{14}}$$

Espresio hau kontutan harturik, batezbesteko 6,9 \bar{n} balioa lortu da eta batez besteko zenbakizko masa molekularra ondorengo moduan kalkula daiteke:

$$\bar{M}_n = \bar{n}(PPO m_{eu}) + \text{Sorbitolaren masa molekularra}$$

P440 poliolarentzat kalkulaturiko gutxi gorabeherako masa molekularraren balioa 600 g mol^{-1} -ekoa izan da.

TAULEN ZERRENDA

1. Kapituluua: Sarrera

1.1. Taula. Poliuretanoen sintesian erabiltzen diren isoizianatoen egitura kimikoak. 8

2. Kapituluua: Materialak eta teknika esperimentalak

2.1. Taula. Poliuretanoen sintesian erabilitako poliolen ezaugarri nagusiak. 38

3. Kapituluua: Poliuretano termoplastikoak

3.1. Taula. Sintetizatutako poliuretano termoplastikoen izendapena, proportzio molarra, HS edukia, pisuzko batezbesteko masa molekularra eta polidispersitate indizea. 56

3.2. Taula. Poliuretano termoplastikoen eta P80 makrodiolaren propietate termikoak eta MDI-PD eta HDI-PD segmentu zurrun puruen beira trantsizio tenperatura. 62

3.3. Taula. Sintetizaturiko poliuretano termoplastikoen propietate mekanikoak. 70

3.4. Taula. Hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeen (H_b) eta karbonilo talde askeen (H_f) intentsitate erlatiboak deformazio aurretik PU-MDI-40, PU-MDI-50, PU-HDI-40 laginentzat, eta deformazio ondoren PU-MDI-40-D, PU-MDI-50-D, PU-HDI-40-D laginentzat. 73

3.5. Taula. Sintetizaturiko poliuretano termoplastikoen uraren kontaktu angelu balioak. 76

4. Kapituluua: Poliuretanozko espuma malguak

- 4.1. Taula.** Sintetizaturiko poliuretano espuma malguen izendapena eta formulazioa. 86
- 4.2. Taula.** Sintetizaturiko poliuretanozko espumen dentsitate eta gelaxka tamainari dagozkien emaitzak. 87
- 4.3. Taula.** PF100, PF90 eta PF80 laginetan uretano eta urea talde askeei esleitutako azalera, uhin zenbakia (U.Z.) eta uretano/urea askeen azalaren arteko erlazioa. 90
- 4.4. Taula.** PF100, PF80 eta PF100H laginen rugositatea eta modulu elastikoarentzat lortutako balioak. 96

5. Kapituluua: Poliuretanozko espuma zurrinak

- 5.1. Taula.** Sintetizaturiko espuma zurrunen izendapena, formulazioa eta dentsitate balioak. 108
- 5.2. Taula.** Sintetizaturiko espuma zurrunen krema denbora, gel denbora eta *tack free* denbora. 110
- 5.3. Taula.** Poliuretanozko espuma zurrunen eroankortasun termiko faktoreak (λ). 114
- 5.4. Taula.** Sintetizaturiko espuma zurrunen modulu elastiko espezifiko (E_c/ρ), konpresio erresistentzia espezifiko (σ_c/ρ), dentsifikazio deformazio (ε_D), errekupeazioa 10 minutu ondoren (R_{10}) eta errekupeazioa 24 ordu ondoren (R_{24}). 116

6. Kapituluua: Poliuretanozko espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeak

- 6.1. Taula.** Sintetizaturiko espuma matrize eta nanokonpositeen izendapena eta formulazioa. 129
- 6.2. Taula.** Lagin bakoitzaren batezbesteko gelaxka erradioa (\bar{r}_{gelaxka}), kalkulaturiko gelaxka bolumena (\bar{V}_{gelaxka}) eta dentsitatea. 134
- 6.3. Taula.** Sintetizaturiko laginentzat kalkulaturiko histeresi galera, histeresi galera espezifikoa eta erresilientzia balioak. 140

7. Kapituluua: Poliuretanozko espuma erdizurrun/grafeno nanokonpositeak

- 7.1. Taula.** Lagin bakoitzari atxikitutako grafeno kantitatea. 165
- 7.2. Taula.** Poliuretanozko espuma matrizearen gelaxka tamainaren analisisa. 166
- 7.3. Taula.** Laginen dentsitate balioak. 167

IRUDIEN ZERRENDA

1. Kapituluua: Sarrera

- 1.1. Irudia.** Isozianato eta hidroxilo taldeen arteko adizio erreakzioa. 4
- 1.2. Irudia.** Urea funtzio-taldearen eraketa erreakzio nagusiak. 5
- 1.3. Irudia.** Isozianatoen gurutzaketa erreakzio nagusiak. 6
- 1.4. Irudia.** Trigliceridoen egitura orokorra (ezkerra) eta azido rizinoleikoaren egitura (eskuina). 10
- 1.5. Irudia.** Glizerola, glukosa eta sorbitolaren egitura kimikoa. 11
- 1.6. Irudia.** Prepolimero sintesi teknikan ematen den erreakzio segidaren adierazpen eskematikoa. 13
- 1.7. Irudia.** Poliuretano termoplastikoen segmentu zurrunen arteko elkarrekintza fisikoen adierazpena (ezkerra) eta mikrofase banaketaren adierazpen eskematikoa (eskuina). 15
- 1.8. Irudia.** Gurutzaketa dentsitate txikiko (ezkerra) eta gurutzaketa dentsitate altuko (eskuina) egituren adierazpen eskematikoa. Kate beltzek segmentu malguak adierazten dituzte eta gorriek segmentu zurrinak. 16
- 1.9. Irudia.** Poliuretanozko espumetan aurki daitezkeen gelaxka egitura nagusiak, gelaxka irekitzeko unean nahasteak duen biskositatearen arabera. 17
- 1.10. Irudia.** Zelulosa nanozuntzak, zelulosa nanokristalak eta zelulosaren egitura kimikoa, hurrenez hurren. 20
- 1.11. Irudia.** Grafeno xafla baten egitura bidimentsionala. 21

2. Kapituluua: Materialak eta teknika esperimentalak

2.1. Irudia. Eroankortasun elektrikoaren analisirako (a) Keithley semikonduktoreen analisi ekipoa muntaiaren kokapena eta (b) espumaren kokapena muntaian. 51

3. Kapituluua: Poliuretano termoplastikoak

3.1. Irudia. MDIn oinarritutako laginen eta P80 makrodiolaren FTIR espektroak. 58

3.2. Irudia. PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen FTIR espektroak. 59

3.3. Irudia. (a) MDIn oinarritutako poliuretano termoplastiko eta P80 eta (b) PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen DSC termogramak. Barruko irudia: temperatura baxuko zonaldearen handipena. 61

3.4. Irudia. PU-MDI-30, PU-MDI-40 eta PU-MDI-50 laginen pilaketa modulua eta $\tan \delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturaren aurrean. 64

3.5. Irudia. Pilaketa modulua eta $\tan \delta$ galera faktorearen eboluzioa temperaturaren aurrean PU-MDI-40 eta PU-HDI-40 laginen kasuan. 66

3.6. Irudia. (a) PU-MDI-20, (b) PU-MDI-30, (c) PU-MDI-40, (d) PU-MDI-50 eta (e) PU-HDI-40 laginen altuera (ezkerra), fasea (zentrua) eta topografia (eskuina) AFM irudiak. (Irudien neurria $3 \times 3 \mu\text{m}$) 68

3.7. Irudia. MDIn eta HDIn oinarritutako poliuretano termoplastikoen gardentasun analisia. 69

3.8. Irudia. PU-MDI-30, PU-MDI-40, PU-MDI-50 eta PU-HDI-40 laginen tentsio deformazio kurbak. 69

3.9. Irudia. (a) PU-MDI-40, (b) PU-MDI-50 eta (c) PU-HDI-40 laginen deformazio aurreko (marra jarraia) eta deformazio ondorengo (marra etena) FTIR espektruak. 72

3.10. Irudia. Deformatu gabeko PU-MDI-40, PU-MDI-50, PU-HDI-40 eta deformaturiko PU-MDI-40-D, PU-MDI-50-D, PU-HDI-40-D laginen termogramak (a) temperatura altuko tartean eta (b) temperatura baxuko tartean. 74

4. Kapitulua: Poliuretanozko espuma malguak

4.1. Irudia. (a) PF100, (b) PF95 (c) PF90, (d) PF85 eta (e) PF80 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean. (25X handipena) 87

4.2. Irudia. Sintetizaturiko laginen FTIR espektroa 1800–1100 cm^{-1} tartean. 89

4.3. Irudia. PF80 laginari dagokion karbonilo bandaren dekonboluzioa. 90

4.4. Irudia. PF-PC, PF100 eta PF80 laginei dagozkien (a) TGA eta (b) DTG termogramak. Barruko irudia: degradazio termikoaren hasierari dagokion etapa. 91

4.5. Irudia. (a) PF100, (b) PF80, (c) PF100H laginen AFM fase irudiak eta (d) AFM puntaren kokapena gelaxka euskarriaren gainean. (Irudien neurria: 5 x 5 μm) 93

4.6. Irudia. (a) PF100, (b) PF80 eta (c) PF100H laginen AFM topografia irudiak (irudien neurria: 3 x 3 μm) (ezkerra), modulu elastikoaren irudiak (irudien neurria 3 x 3 μm) (zentrua) eta modulu elastikoaren irudiei dagozkien marra zurieta zehar kalkulaturiko zehar ebakidura profilak (eskuina). 95

4.7. Irudia. Sintetizaturiko laginen trakzio erresistentzia (■), modulu elastikoa (●) eta haustura deformazioa (▲). 97

4.8. Irudia. Sintetizaturiko laginen CFD balioak. 98

4.9. Irudia. Sintetizaturiko laginen pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen bilakaera tenperaturaren aurrean. 99

5. Kapituluak: Poliuretanozko espuma zurrinak

5.1. Irudia. (a) PR100, (b) PR90, (c) PR80 eta (d) PR70 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabideko gainazal perpendikularrean eta (e) PR100, (f) PR90, (g) PR80 eta (h) PR70 laginen SEM irudiak espumaren hazte norabideko gainazal paraleloan. (100X handipena) 109

5.2. Irudia. Espuma zurrunen FTIR espektroak. 111

5.3. Irudia. Sintetizatutako poliuretanoen TGA eta DTG kurbak. Barruko irudia: degradazio termikoaren hasierari dagokion etapa. 112

5.4. Irudia. PR100 (ezkerra) eta PR70 (eskuina) laginen SEM irudietan (100X handipena) polimero bidearen bihurritasunaren adierazpena. 114

5.5. Irudia. Sintetizaturiko espuma zurrunen konpresiopeko tentsio deformazio kurbak. Marra etenak: dentsifikazio deformazioaren kalkulua PR80 laginaren kasuan. 115

5.6. Irudia. Poliuretanozko espuma zurrunen pilaketa moduluaren eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa tenperaturaren aurrean. 118

6. Kapitulum: Poliuretanozko espuma malgu/zelulosa nanokristal nanokonpositeak

- 6.1. Irudia.** Isolaturiko CNCen AFM altuera irudia (ezkerra) eta marra berdean zehar kalkulaturiko zehar-ebakidura profila (eskuina). 130
- 6.2. Irudia.** PF100-0,5 laginaren poliol/CNC nahasteari dagozkion (a) TGA eta (d) DTG kurbak. 131
- 6.3. Irudia.** (a) PF100, (b) PF100-0,5, (c) PF100-0,75, (d) PF100-1,5, (e) PF80, (f) PF80-0,75 eta (g) PF80-1,5 laginei dagozkien SEM irudiak (25X handipena) espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean eta lagin bakoitzari dagokion gelaxka tamainaren distribuzioa luzetarako (L) eta zeharkako (Z) norabidean. 132
- 6.4. Irudia.** (a) PF100, (b) PF100-0,5, (c) PF100-0,75, (d) PF100-1,5, (e) PF80, (f) PF80-0,75 eta (g) PF80-1,5 laginei dagozkien SEM irudiak (25X handipena) espumaren hazte norabidearekiko norabide paraleloan eta lagin bakoitzari dagokion gelaxka tamainaren distribuzioa luzetarako (L) eta zeharkako (Z) norabidean. 133
- 6.5. Irudia.** (a) PF100 seriea eta (b) PF80 serieri dagozkien FTIR espektroak. 135
- 6.6. Irudia.** Poliuretanozko espuma matrize eta nanokonpositeen konpresio modulua 136
- 6.7. Irudia.** Poliuretanozko espuma matrize eta nanokonpositeen konpresio erresistentzia. 137
- 6.8. Irudia.** (a) PF100 seriea eta (b) PF80 serieari dagozkien histeresi kurbak. 139

6.9. Irudia. Pilaketa modulua eta tanδ galera faktorearen eboluzioa temperaturarekin (a) PF100 eta (b) PF80 serieentzako. 141

6.10. Irudia. (a) PF100 eta (b) PF80, (c) PF80-0,75 eta (d) PF80-1,5 laginen AFM altuera irudiak, (e) PF100 eta (f) PF80 laginen topografia irudiak, (g) PF80-0,75 eta (h) PF80-1,5 laginen AFM fase irudiak. Zirukulu txuriek dispertsaturiko CNCak izan daitezkeen egiturak adierazten dituzte. Karratu txuriek aglomeratutako CNCak izan daitezkeen egiturak adierazten dituzte. (Irudien neurria 3 x 3 μm) 142

6.11. Irudia. (a) CNC lagin puruaren nano-FTIR espektroa, (b) PF80-1,5 lagin zehar-ebakiaren IR s-SNOM irudiak 929 eta 1050 cm⁻¹-tan lortuak, (c) PF80-1,5 laginaren AFM altuera eta fase irudiak IR-s-SNOM irudiekin batera lortuak. 145

7. Kapituluak: Poliuretanozko espuma erdizurrun/grafeno nanokonpositeak

7.1. Irudia. Grafitoa eta grafeno frakzioen Raman espektroak. 155

7.2. Irudia. Grafitoa eta grafeno frakzioen I_D/I_G erlazioa. 156

7.3. Irudia. (a) S5, (b) S4, (c) S3 eta (d) S1 grafeno frakzioen AFM altuera irudiak eta marran zehar kalkulaturiko zehar-ebakidura profilak. 157

7.4. Irudia. S1, S3, S4 eta S5 dispertsioak, ziklohexanoan 0,005 mg mL⁻¹ kontzentrazioan prestatuak. 159

7.5. Irudia. S1 grafeno xaflaren TEM irudia. 159

- 7.6. Irudia.** Aurreko irudian finkatutako “1” zonaldean (a eta b) eta “2” zonaldean (c) lorturiko TEM irudiak (ezkerra), ezkerreko irudietan karratu etenez adierazitako zonaldeen handipena (erdia) eta erdiko irudietan karratu etenez adierazitako zonaldeen handipena (eskuina). 160
- 7.7. Irudia.** Aurreko irudian adierazitako marra gorrietan zehar kalkulaturiko intentsitate profilak. 161
- 7.8. Irudia.** S1 frakzioaren EFM fase irudiak (a) -6 V, (b) 0 V eta (c) 6 V-ko tentsiopean 162
- 7.9. Irudia.** PSR matrizearen pilaketa modulua eta $\tan\delta$ galera faktorearen eboluzioa tenperaturaren aurrean. 163
- 7.10. Irudia.** Sintetizatutako laginen TGA kurbak. (Barruko irudiak: (a) degradazio hasiera, (b) degradazio amaierako errautsa) 164
- 7.11. Irudia.** PSR matrizearen SEM irudiak espumaren hazte norabidearekiko norabide perpendikularrean ((a) 25X eta (c) 50X handipenak) eta espumaren hazte norabidearekiko norabide paraleloan ((b) 25X eta (d) 50X handipenak). 165
- 7.12. Irudia.** (a) PSRG1, (b) PSRG2, (c) PSRG3 nanokonpositeen SEM irudiak 50X handipenetara lortuak eta (d) PSRG1, (e) PSRG2, (f) PSRG3 nanokonpositeen SEM irudiak 10000X handipenetara lortuak. 166
- 7.13. Irudia.** PSR eta PSRG serieen FTIR espektroak. 168
- 7.14. Irudia.** Espuma erdizurrun nanokonpositeen intentsitate vs tentsio makurrak. 169
- 7.15. Irudia.** Nanokonpositeen erresistentzia elektrikoa atxikitutako grafenoaren funtzioan. 170

7.16. Irudia (a) Espumaren erresistentzia elektrikoaren deformazioarekiko eboluzioa neurtzeko diseinatu den gailua eta (b) muntaiaren kokapena. 170

7.17. Irudia. Nanokonpositeen erresistentzia elektrikoaren aldaketa deformazioarekiko. 171

LABURDUREN ZERRENDA

HS	Segmentu zurruna
SS	Segmentu malgua
MDI	4-4' Difenilmetano diisozianatoa
pMDI	4-4' Difenilmetano diisozianato polimerikoa
TDI	Tolueno diisozianatoa
HDI	1,6-Hexametileno diisozianatoa
P80	Politrimetileno eter glikola
P50	Lupranol Balance [®] 50
P440	Lupranol [®] 3423
PD	1,3-Propanodiola
pphp	Ehun polioli parteko masa parteak
DBTDL	Dibutiltin dilauratoa
MCC	Zelulosa mikrokristalinoa
NMP	N-metil pirrolidona
¹ H NMR	Protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearra
¹³ C NMR	Karbonoaren erresonantzia magnetiko nuklearra
FTIR	Fourier transformatudun infragorri espektroskopia
PI	Polidispertsitate indizea
SEC	Esklusio molekularrezko kromatografia
THF	Tetrahidrofuranoa
DMF	Dimetilformamida

IR s-SNOM	Eremu hurbileko infragorri ekorketazko mikroskopia optikoa
nano-FTIR	Nanoeskalako Fourier transformatudun infragorri espektroskopia
CNC	Zelulosa nanokristalak
DSC	Ekorketa diferentzialeko kalorimetria
TGA	Analisi termograbitrikoa
DMA	Analisi mekaniko-dinamiko
AFM	Indar atomikozko mikroskopia
bm	Bira minutuko
SEM	Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa
TEM	Transmisio elektronikozko mikroskopia
CFD	Konpresio indar deflexioa
PFQNM	Peak force quantitative nanomechanics
EFM	Indar elektrostatikozko mikroskopia
U.Z.	Uhin zenbakia
PF-PC	Poliol petrokimikotik eratorritako espuma malgua
DTG	Kurba termograbitrikoaren lehenengo deribatua
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov modeloa
L	Luzetarako norabidea
Z	Zeharkako norabidea

IKURREN ZERRENDA

n	Segmentu zurrunen polimerizazio maila
I_{OH}	Hidroxilo zenbakia
M_b	Masa baliokidea
\overline{M}_w	Pisuzko batezbesteko masa molekularra
T_g	Beira trantsizioko temperatura
T_m	Fusio temperatura
ΔH_m	Fusio entalpia
$\tan\delta$	Galera faktorea
E'	Pilaketa modulua
λ	Eroankortasun termiko faktorea
E_t	Trakzio modulu elastikoa
σ_y	Fluentzia puntua
σ_t	Trakzio erresistentzia
ε_b	Haustura deformazioa
E_c	Kopresio modulu elastikoa
σ_c	Konpresio erresistentzia
T_{gSS}	Segmentu malguen beira trantsizio temperatura
T_{mSS}	Segmentu malguen fusio temperatura
ΔH_{mSS}	Segmentu malguen fusio entalpia
T_{gHS}	Segmentu zurrunen beira trantsizio temperatura
T_{mHS}	Segmentu zurrunen fusio temperatura

ΔH_{mHS}	Segmentu zurrunen fusio entalpia
$C=O(H_b)$	Hidrogeno zubiz loturiko karbonilo taldeak
$C=O(H_f)$	Karbonilo talde askeak
$R_{urea/uretano}$	Urea/uretano askeen azalaren arteko erlazioa
E^*	Modulu elastiko murriztua
$F_{interakzio}$	Punta-lagin indarra
$d-d_0$	Laginaren deformazioa
ν_s	Laginaren Poisson koefizientea
ν_t	Puntaren Poisson koefizientea
E_s	Laginaren modulu elastikoa
E_t	Puntaren modulu elastikoa
R_a	Rugositatearen batezbesteko aritmetikoa
R_q	Rugositatearen karratuen batezbestekoaren erro karratua
ρ	Dentsitatea
ϵ_D	Dentsifikazio deformazioa
R_{10}	Errekuperazioa 10 minutu ondoren
R_{24}	Errekuperazioa 24 ordu ondoren
t_f	Dagokion denbora ondoren neurtutako lodiera
t_0	Konpresio entsegu amaieran neurtutako lodiera
L/D	Itxura erlazioa
$\bar{\Gamma}_{gelaxka}$	Gelaxkaren batezbesteko erradioa
$\bar{V}_{gelaxka}$	Gelaxkaren batezbesteko bolumena

I_D/I_G	Raman espektruko D eta G banden intentsitateen arteko erlazioa
N	Geruza kopurua
t_{AFM}	Indar atomikozko mikroskopia bidez neurtutako lodiera
R	Erresistentzia elektrikoa

