

Forma-memoria ehun biobateragarrien ekoizpena (Biocompatible shape-memory textile production)

Ane Martín, Antonio Veloso-Fernández*

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea FCT/ZTF,
Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU Sarriena auzoa z/g, 48940, Leioa, Bizkaia

LABURPENA: Material berrien ikerketak material adimenduen sorkuntza ekarri du. Material horiek, modu itzulgarrian beren propietate bat edo gehiago aldatzeko gai dira kanpo estimulu baten eraginean. Talde zabal honen barruan, forma-memoria poliuretanoak daude, zeinak forma-memoria efektua duten. Efektu honen bidez, poliuretanoak berotzean hasierako forma aldatzeko aukera dute; behin forma berrian izanda, hoztuz, forma berrian finkatzen dira; eta azkenik, birberotuz jatorrizko forma berreskuratzeko gaitasuna dute. Lan honetan forma-memoria poliuretanoak (SMPU) sintetizatu dira poli(tetrametilen) glikola, isoforona diisozianatoa eta hexametilen diisozianatoa erabiliz eta, kate-hedatzaile moduan errizino olioia eta 1,4-butanodiola erabiliz. SMPU biobateragarriak lortzeko, sintesian jatorri naturala duen errizino-olioa erabili da. Sintetizatu diren poliuretano guztiak Fourieren-transformatu bidezko espektroskopia infragorri (FTIR), analisi dinamikiko-mekaniko (DMA) eta analisi termomekaniko (TMA) bidez karakterizatu dira propietate fisiko-kimikoak ezagutzeko. FTIR bidez erreakzioa monitorizatu da eta isozianato-taldeak guztiz erreakzionatu dutela ziurtatzeko erabili da. DMAren bidez beira-trantsizio tenperatura determinatu da, non, poliuretanoaren pisu molekularra txikitzean edo estekiometria balioa igotzean, beira-trantsizio tenperatura igotzen dela determinatu den. Azkenik TMA bidez, poliuretano guztiek memoria-forma dutela ziurtatu da. Poliuretanoak aplikazio anitzetan erabili daitezke; hala ere, helburua ehun biobateragarri adimendunak diseinatzea izan da. Ehunak egiteko, sintetizatzen diren polimerotik zuntzak lortu behar dira. Horretarako, zuntzak prestatzeko elektrobiraketa (*electrospinning*) edo estrusio teknikak burutu dira. Azkenik, zuntzak ehotuz ehunak lortu dira, modu desberdinetan.

HITZ GAKOAK: Material adimentsuak, forma-memoria, poliuretanoak, ehunak eta biobateragarritasuna.

ABSTRACT: The study of new materials has led to the creation of smart materials. These materials can reversely change one of their property when are exposed to external stimulus. Inside this wide group, shape-memory polyurethanes can be found which possess shape-memory effect. Thanks to this effect, when they are exposure to a heat source their original shape is change into a temporary one. Once the new shape is achieved, the heat source is removed in order to fix them in the new shape. Finally, reheating again their original shape is recovered. In this work, shape-memory polyurethanes (SMPU) have been synthesised using poly(methyl ether)glycol, isophorone diisocyanate and hexamethylene diisocyanate, and castor oil and 1,4-butanediol as chain-extenders. Biocompatible SMPUs were achieved using natural origin castor oil reagent during the synthesis. All polyurethanes have been characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermomechanical analysis (TMA) in order to know their physical-chemical features. FTIR technique was used for monitoring the reactions and to confirm that the isocyanate groups had completely reacted. DMA was used to know the glass transition temperature. It was check that decreasing the poliol molecular weight or increasing the stoichiometry value the glass-transition temperature value increases. Finally with TMA was evaluated that all synthesised polyurethanes had shape-memory effect. Polyurethanes can be applied in many application, thus, the objective has been the process of making biocompatible smart-textile. The process of getting textile started transforming the polymer into fibres. Due to this, electrospinning and extrusion techniques have been applied to process the fibres. Finally, fibres are woven to get textile using different methods.

KEYWORDS: Smart materials, shape-memory, polyurethanes, textile and biocompatibility.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Antonio Veloso-Fernández. Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa). – antonio.veloso@ehu.eus – <https://orcid.org/000-0003-1309-2373>

Nola aipatu / How to cite: Martín, Ane; Veloso-Fernández, Antonio (2021). «Forma-memoria ehun biobateragarrien ekoizpena». *Ekaia*, 41, 2021, 225-241. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.22876>).

Jasotze-data: 2021, maiatzak 31; Onartze-data: 2021, uztailak 19.

ISSN 0214-9753 - eISSN 2444-3581 / © 2021 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

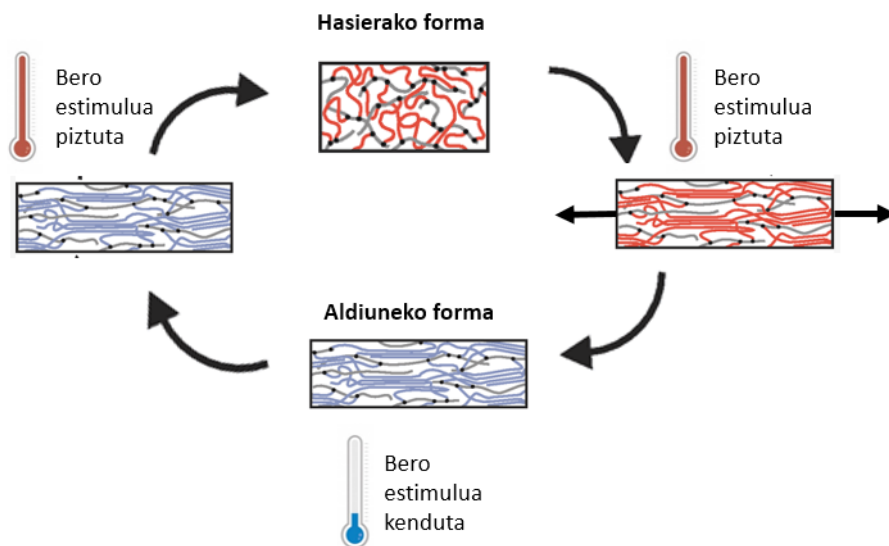
Zuntz bat ehunak eratzeko gaitasuna duen hari bilakatutako edozein material moduan definitzen da. Ehun-materialak era askotarikoak izan daitezke, eta haien artean elkarri lotzeko moduak hain dira askotarikoak, ezen mota guztietako ehunak konta baititzakegu, hala nola zurrunkak, iragazgaitzak, lodiak, finak eta abar. Hau dela eta, ehunak era guztietako aplikazioetan aurkitu ditzakegu, adibidez errezel erako dekorazio-elementuetan edo zauriak sendatzeko bendetan, baina, erabilera hedatuena janzkeraren arloan da [1].

Ehunen erabilera jantziak egiteko historiaurrean hasi zen. Gizakia hoztetik babesteko, animalien larruak erabiltzen hasi ziren, harrapakin berberen tendoiekin eta hezurrezko orratzekin josten zirenak. Une horretatik aurrera, landare eta animalien zuntzak aurkitu ziren, esate baterako, kotoia edo artilea. Zuntz horien erabilerari esker lehenengo joste-ekipoa garatu zen, ehungailua. Aurrerapen teknologikoez iraultza industrialak ekarri zuten, eta ehungintzaren industria sortzea ahalbidetu zuten. Gaur egun, ehungintzak material berrien ikerketa eta garapena bultzatzen jarraitzen du. Hau dela eta, material adimendunak diseinatu dira, zeinak herritarren ongizatea eta aurrerabidea molda baitezakete datozen hamarkadetan [1, 2].

Material bat adimendu (ingelesez *smart-material*) modura definituko da, baldin eta kanpoko estimuluen ondorioz (beroa, pH-a, eremu magnetikoa edo eremu elektrikoa izan daitekeena) modu itzulgarrian propietate bat edo gehiago aldatzeko gaitasuna badu. Beste modu batean esanda, hautemandako estimuluen arabera materialek gaitasuna daukate forma, isolatzeko ahalmena, kolorea edo elastikotasuna eraldatzeko [3]. Gaur egun, hainbat material adimendu garatu dira, adibidez material kromoaktiboak edo termokromikoak. Material kromoaktiboak argiaren presentzian kolorez aldatzeko gaitasuna dute. Material horiek oso erabiliak dira sektore optikoan, zehazki eguzkitako betaurrekoetan aurkitu daitezke. Material termokromikoak, berriz, berotzean/hotzean kolorez aldatzeko gaitasuna daukate. Material hauek pigmentu, margo edo tindaketetan aurkitu daitezke. Mota ezberdinen artean, hemendik aurrera, arreta forma-memoria materialetan (ingelesez *shape-memory materials*, SMMs) jarriko da [4].

SMMek daukaten forma-memoria efektuari esker (ingelesez *shape-memory effect*, SME), materiala bero-iturri baten eraginpean jartzean hasierako forma aldiuneko forma berri batera alda dezake, hoztean forma berriari finkatu, eta berriz berotzean jatorrizko formara itzultzeko gaitasuna dauka [5]. Hortaz, efektu hori daukaten ehunak prozesatuz, forma-memoria ehun adimentsuak lor daitezke. Forma-memoria materialak ehunetan prozesatzeko, lehendabizi SMEa gauzatu dezakeen materiala bilatu behar da. Material polimerikoen artean, gehien erabili dena forma-memoria poliuretanoa da (ingelesez *shape-memory polyurethane*, SMPU). Polimero honek

duen SMEa sakonago ulertzeko, 1. irudia erabiliko dugu, jarraitu beharreko mekanismoa eta poliuretanoa (PU) gauzatzen dituen aldaketak irudikatuz. Lehenik, poliuretanoa sintetizatu behar da, eta hasierako forma ematen zaio (1. irudian, hasierako forma kate motz gorrien bitartez irudikatu da). Ondoren, berotzean eta indarra aplikatzen den bitartean, kate gorriak luzatuz doaz, forma berria eskuratuz. Behin forma berrian izanda, polimeroa hoztuz forma berrian finkatzen da, 1. irudian kolore urdineko kateen bidez adierazi dena. Azkenik, berriz berotuz baina indarririk aplikatu gabe, kateak jatorrizko formara bueltatzeko gaitasuna berreskuratzen dute [6].



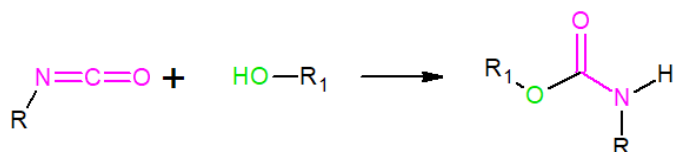
1. irudia. Forma-memoria efektuaren eskema, beroa estimulu moduan erabiliz. Polimeroaren kateen koloreek honako hau adierazten dute: gorritz, hasierako forma eta berotzearen ondoko forma-aldaketa; eta urdinez, hoztearen bidezko aldiuneko forma-finkapena eta berriz berotzea.

Forma-memoria efektua lortzeko PUa zer tenperaturaraino berotu eta hoztu behar den beira-trantsizioko tenperaturak definitzen du (T_g). T_g -a polimero baten propietate mekanikoak aldatzen duen tenperatura da, kate polimerikoen barne-mugimenduen ondorioz. Polimeroa bere T_g -tik beherako tenperaturan dagoenean, kate polimerikoen mugimendua murrizten da; hortaz, materialak portaera zurruna eta hauskorra hartzen du. Kontrara, bere T_g -tik gorako tenperaturetan, kate polimerikoen mugimenduak gora egiten du, eta materialak portaera elastikoa dauka. Efektu hori SME-arekin lotuz, poliuretanoa T_g -a baino tenperatura altuagoetan dagoenean kateek mugikortasuna dutenez, deformatzea errazagoa da, forma berria ematen dio. Ai-

tzitik, forma finkatzeko T_g baino tenperatura baxuagoak bilatzen dira ka-teak zurrinak izateko eta horrela forma mantentzea ahalbidetzeko [7].

Orain arte, SMPUen forma-memoria efektua azaldu eta ikertu da, baina efektu horren funtsa poliuretanoek duten egitura bereziaren ondoriozkoa da. PUak, isozianato eta hidroxilo taldeen arteko polikondentsazioaren bi-tartez sintetizatzen dira, eta horrela uretano taldea monomero unitate mo-duan lortzen dute (2. irudia) [8]. Poliuretano guztiek ez dute memoria-efektua gauzatzeko ahalmena; horregatik, efektu hori lortzeko sintesian, aurretik adierazitako errektiboez gainera, kate-hedatzaile izenez ezagutzen den beste errektiboa gehitu beharra dago. Oro har, kate-hedatzailea amina eta hidroxilo molekula txikiek osatzen dute; ohikoenak 1,4-butanodiol eta dietilamina dira.

Hiru errektibo horiek nahastean, poliuretanoaren egiturari disolbae-zinak diren segmentu gogorra (SG) eta biguna (SB) sortzen dira. SB pisu molekular altuko poliolek osatzen dute, eta egiturari biguntasuna, malgu-tasuna eta mugikortasuna ematen dio. Segmentu horri esker, poliuretanoak forma aldatzeko eta berreskuratzeko gaitasuna erakuts dezake. Kontrara, SG, isozianato eta kate-hedatzailearen arteko erreakzioaren bidez osatzen da, eta gogortasuna ematen dio poliuretanoari. Bi errektibo horiek hidro-geno lotura eta dipolo-dipolo interakzioen bidez segmentu mugiezina iza-tea ahalbidetzen dute. Bi segmentu horien proportzioak eragingo du poliur-etanoak forma aldatzeko eta mantentzeko gaitasuna [9].

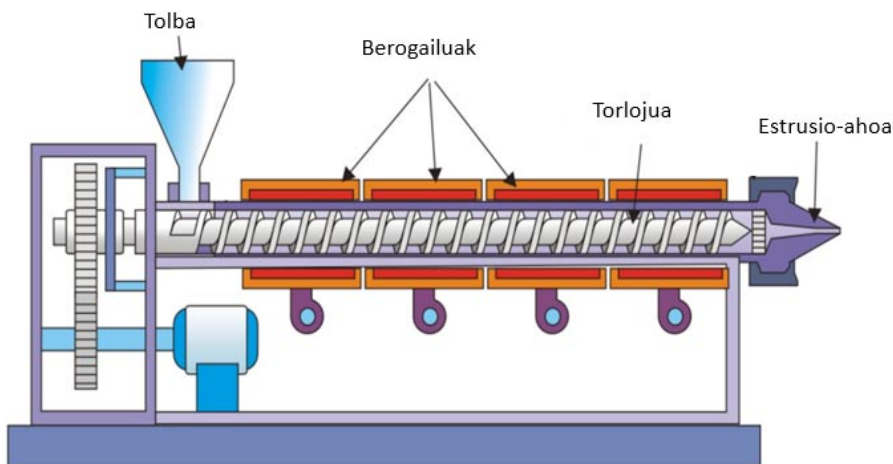


2. irudia. Isozianato (arrosa) eta hidroxilo (berdea) taldeen arteko erreakzioa uretano taldea lortzeko.

Polimeroak ehun bilakatu arte, oro har, hiru pauso jarraitu behar dira. Lehena polimeroa sintetizatzean datza, bigarrena, polimeroa zuntz bihurtzea, eta azkenekoa zuntzak ehotzea ehunak lortzeko. Poliuretanoen sintesia azaldu denez, hurrengo ataletan zuntzak sortzeko teknikak aztertuko di-tugu.

Polimeroak zuntz bihurtzeko teknika erabilienean artean, estrusio eta elektrobiraketa (ingelesezt, *elektrospinning*) teknikak aurkitzen dira. Estru-sio metodoan, polimeroa zuzenean estrusio-ekipo baten barruan urtzen da, eta zuntzak eskuratzen dira. 3. irudian estrusio-sekzio bakoitzaren atal ga-

rrantzitsuenak nabarmendu dira honen funtzionamendua azaltzeko. Prozesua elikatze-etapan hasten da, non aldeaz aurretik hauts bihurtu den polimeroa tolban sartzen baita. Polimeroa estrusio-ekipoaren barruan dagoenean, berogailuen bidez urtzen da, eta horrela masa trinkoa bihurtzen da. Torloju baten laguntzaz material trinkoa zilindro moduko estrusio-ahotik pasaratzen da, eta polimero-zuntzak lortzen dira. Zuntzak ekipotik bero ateratzen direnez, aire hotzaren bitartez edo likido batetik pasaraziz hozten dira. Azkenik, zuntzak bobina baten inguruan kiribiltzen dira, eta prest daude ehunduak izateko [10]. Ehunak izateko, zuntzak banan-banan josteko makina edo chungailu bidezko ehuntze-ekipoen laguntzaz, trikotatuz lortzen dira.

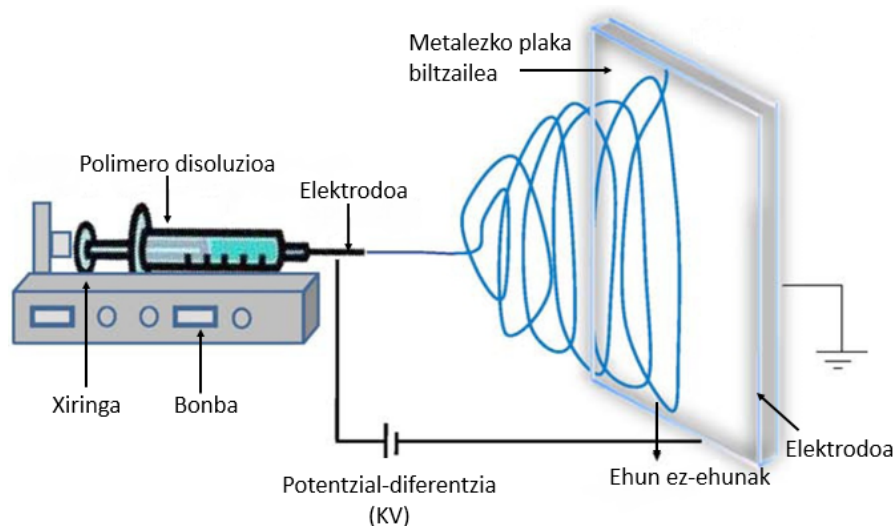


3. irudia. Estrusio-prozesuaren eskema orokorra, non prozesuko zatirik garrantzitsuenak adierazten baitira [11].

Bestalde, elektrospinning teknikaren bitartez zuntzak ere eskuratu daitezke, baina ez ehundutako ehun (EEE, ingelesez *non woven fabric*, NWT) moduan. Horrek esan nahi du polimeroa prozedura mekaniko, termiko eta kimikoen ondoren hari bihurtzen dela, eta hariak haien artean elkarri lotzen zaizkie sare bat osatuz. EEEen eta estrusio-zuntzen bidez lortutako ehunen arteko desberdintasun nagusia da EEEek zuntzak ehuntzeko prozesurik ez dutela behar, horregatik ezin dira zirpildu; estrusio-zuntzen kasuan, berriz, lehen aipatu den moduan zuntzak banan-banan trikotatzen dira [12].

Elektrospinning teknikan, polimero-disoluzioaren eta aluminiozko plakaren artean aplikatzen den potentzial diferentzialaren bitartez hariak eskuratu dira. 4. irudian teknika honek dituen atalak eta funtzionamendua azaltzen da. EEEa lortzeko, lehenik eta behin polimeroa disolbatu behar da, xiringa baten barruan kargatzeko. Xiringa bonbara konektatzen da eta honen punta aluminiozko plaka biltzailera zuzentzen da. Bonbaren bidez,

xiringa barruan dagoen polimero-disoluzioa aluminiozko plakara finkatzen den fluxuan bidaltzen da. Polimero-disoluzioa zuntz bilakatzen, elikatze-iturriaren bidez aplikatzen den potentzial diferentziaren bitartez lortzen da. Elikatze-iturria bi elektrodoz osaturik dago, elektrodo bat xiringaren puntara konektatzen da, eta bestea, aluminiozko plaka biltzailera. Potentzial diferentziaren bitartez, xiringaren puntan sortzen den tanta Taylor konoaren forman deformatzen da, eta aluminiozko plakara garraiatzen da, eta ehun ez-ehunak lortzen dira [13].



4. irudia. Elektrospraying teknika burutzeko beharrezkoak diren atalen irudikapena [14].

Gaur egun, material biobateragarriak lortzeko helburuarekin animalie-tatik edo landareetatik eratorritako bio-baliabideen erabilera sustatzen ari da. Biobateragarritasuna da material batek ingurune biologiko jakin batean (gizaki batean edo beste izaki bizidun batean) modu egokian erantzuteko duen gaitasun. Termino hori, gorputzaren barruko ehun eta jariakinekin (zundak, xiringak, protesiak, eta abar) kontaktua duten material medikoe-kin erabiltzen da.

Hori kontuan edukita, SMPU biobateragarriak izateko kate hedatzaile eta isozianato erreaktibo egokiak aukeratuz lor daiteke. Kate hedatzailearekin hasiz, jatorri naturala duten landare-olioen erabilera proposatu da. SMPUak lortzeko olio-landare ohikoen artean *ricinus communis* hazitik lortzen den errizino-olioa aurkitzen da, lan honetan erabilia izan dena [15]. Beste aldetik, isozianato-taldea duten molekulak bi taldetan banatzen dira:

aromatikoak eta alifatikoak. Aromatikoen artean ohikoenak toluen-2,4-diisozianatoa (TDI) edo difenilmetano-4,4-diisozianatoa (MDI) dira, eta alifatikoen kasuan, hexametileno diisozianatoa (HDI) edo isoforona diisozianatoa (IPDI) [16]. Biobateragarriak diren SMPUak lortzeko, guztiz debekatuta dago isozianato aromatikoak erabiltzea, konposatu kantzerigenoetan deskonposatzen direlako. Horregatik, isozianato alifatikoak bakarrik erabil daitezke [17].

Lan honen hasieran, ehunak aplikazio zabalak ahalbidetzen dituztela adierazi da, baina prozesaturiko ehunak funtzio medikoetan eta ehungintzako aplikazioetan erabiliko dira. Ehungintzako aplikazioekin hasiz, ehun adimendunak suhiltzaileen jantzietan eta kirol jardunetarako jantzietan erabiliz, jantzi adimendunak era daitezke. Suhiltzaileak lan-jardueretan muturreko bero-egoerak jasaten dituzte, eta erredurak izateko arriskua dute. Hortaz, erabiltzen duten jantziari forma-memoria ehun adimendunak txertatuz gero, babes gehigarria berma dakieke. Jantziak inguruneko tenperaturan ohiko forma izango dute. Sutan dagoen etxe baten barruan sartzean, forma-memoria ehuna duen jantziaren atala larruazalari egokituko litzaioke, eta gainera, ehunari suaren kontrako materiala gehitzen bazaio, suhiltzailearen azala ez da erreko. Behin sua dagoen ingurunetik ateratzean, ehunek inguruneko tenperatura baxuagoa dela nabarituko dute, eta, hortaz, jantzia larruazaletik bananduko da, eta lan-jardueraren aurretik daukan forma berreskuratuko du. Beste adibide bat kirol-jardueretan datza, non oreka egokia behar baita gorputzak sortutako beroaren eta girora askatutako beroaren artean. Gorputzak sortutako beroa gehiegi atxikitzen bada, gehiegizko izerdia izatea eragingo du, eta horrek gorputzeko tenperatura igoarazten du. Aitzitik, jarduerarik gabeko aldietan bero gutxiago sortzen dugunez, bero gehigarria behar dugu hotzik ez izateko. Kirol-jarduerako arropetan forma-memoria ehunak txertatuz gero, iragazkortasun egokia lor daiteke. Ehunek trantsizio-tenperatura baino tenperatura altuagoak nabaritzean, bibrazio termikoak gertatzen dira mintzaren molekulen egiturari, eta horrela izerdia mintzetik pasatzea ahalbidetzen da, eta ondorioz, iragazkortasuna handitzea. Kontrara, tenperatura trantsizio-tenperatura baino baxuagoa denean bibrazioak ez dagoenez, iragazkortasuna murriztu egingo da [18].

Gainera, ehunak biobateragarriak izanik, biomaterial moduan joka dezakete medikuntzako aplikazioetarako. Forma-memoria efektua dela eta, poliuretanozko *stentak* egitea proposatu da. *Stenta* hodi itxura duen sare bat da, odol-hodietan zehar, hau da, arteria edo zainetan, ezartzen dena, estutzeak zuzentzeko eta buxadurak saihesteko. *Stent* idealak malgutasun ona izan beharko luke, indar erradial bizia, eta, batez ere, biobateragarriak izan behar dute. Lehengo *stentak* altzairu herdoilgaitzezkoak ziren, baina material hori erabiltzearen arazoa da gorputzak arbuia egiten dituela, kasu batzuetan, arteriak berriz estutzen dituelako. Hori dela eta, beste aukera batzuk ikertu dira, hala nola, aipatutako forma-memoria poliuretanoen era-

bilera. *Stentak* batez ere tronbosia saihesteko erabiltzen dira. Tronbosian, zainetatik zehar doan odola koagulatu egiten da, eta bihotzera itzultzea eragozten da, eta iktusa edo bihotzekoa izateko arriskua sortzen da. Hortaz, forma-memoria poliuretano *stentak* gorputzeko tenperaturara programatuz, zaina zabaltu dezakete, eta tronboa sortzea saihestu [19, 20].

Forma-memoria poliuretanoen ezaugarriak eta erabilera aztertu ondoren, lan honen helburua izan da forma-memoria poliuretanoen sintesia, karakterizazioa eta prozesatzea azaltzea ehun biobateragarri eta adimendunak sortzeko. Modu honetan, material hauek ehungintzako aplikazioetan erabilgarriak izan daitezke.

2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

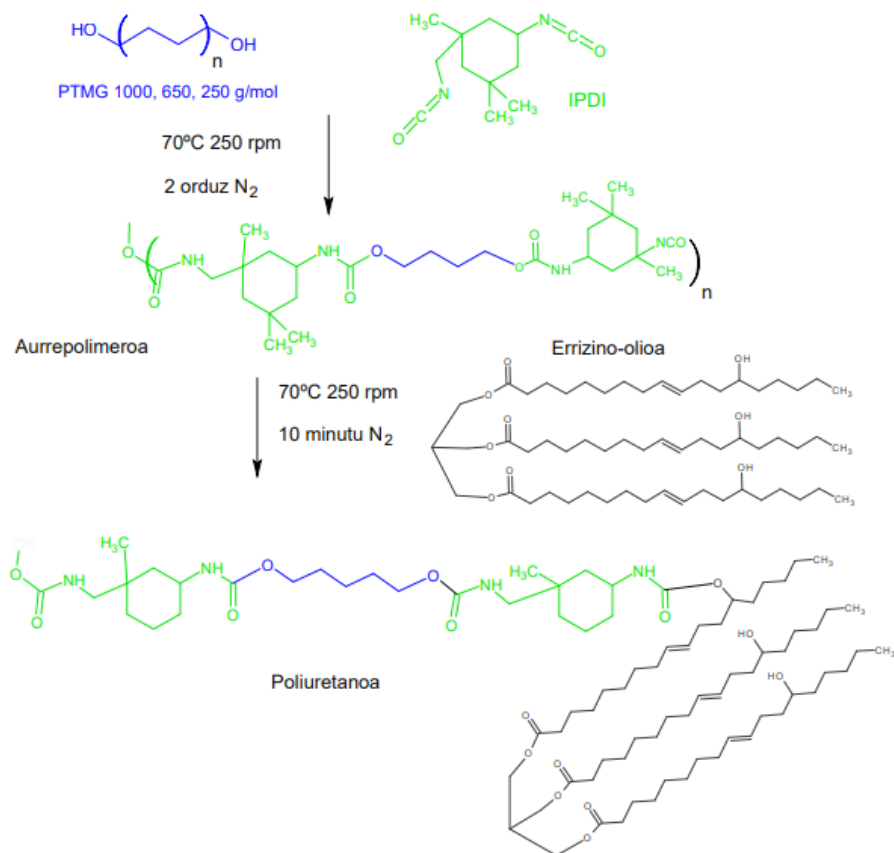
Atal honetan, lanean erabilitako poliuretanoen sintesi eta karakterizazio-teknikak erakutsiko dira. SMPUetatik ehunetan nola prozesatu diren ere azalduko da.

2.1. Erreaktiboak

Poliuretanoen sintesian polioli moduan poli(tetrametilen)glikola (PTMG) hiru pisu molekular desberdinetan (1000, 650 eta 250 g·mol⁻¹) erabili da. Beraz, amaierako SMPUa izendatzeko, dagokion PTMGa ize-nean adieraziko da: PTMG 1000, PTMG 650 edo PTMG 250. Isozianato moduan, alifatikoak diren isoforona diisozianatoa (IPDI) eta hexametileno diisozianato (HDI) erabili dira. Azkenik, errizino-olioa (*castor oil*, CO) eta 1,4-butanodiola (BD) erabili dira kate-hedatzaile moduan.

2.2. Sintesia

PUen sintesia bi etapako aurrepolimerizazio-metodoari jarraituz burutu da (5. irudia). Lehenengo urratsean, poliola (PTMG) eta isozianatoa (IPDI edo HDI) bost ahoko erreaktorean (250 mL) olio-bainuan berotzen dira, 70°C, 250 rpm, 2 orduz ingurune geldoan N₂ erabiliz -NCO talde aske terminalak dituen aurrepolimerizazio egitura lortuz. Bigarren pausoan, CO edo BD kate-hedatzaileak gehitzen dira aurreko egoera berean, baina 10 minutuz PUak lortuz. Behin polimeroa sintetizatuta, silikonazko moldeetan isuri eta mufla labean sartzen da 100°C-an 24 orduz, presiorik gabe. Sintesian jarraitutako estekiometria polioli (1): isozianato (N+1): kate-hedatzaile (N) izan da, non N estekiometria balioa 4-6 bitartean egon baita propietate fisiko-kimiko desberdinak izango dituzten polimeroak sintetizatuz. Arrazoi horregatik, karakterizazio-emaizak azaltzeko orduan izendapen berari jarraituko zaio, PTMG 1000-650-250/IPDI/CO eta PTMG 1000/HDI/BD, estekiometria N zenbaki desberdinetan.



5. irudia. Aurrepolimero-metodoaren mekanismoa: PTMGa urdinez, IPDIa berdez eta errizino-olioa beltzez.

2.3. Karakterizazio-teknikak

Karakterizazio-teknikak sintetizatutako poliuretanoen propietate fisiko-kimikoak determinatzeko erabiltzen dira, ziurtatzeko materiala egokia dela nahi den helbururako. Erreflektantzia orokor moteldua - Fourieren transformatu bidezko espektroskopia infragorri (ingelesez *attenuated total reflection - Fourier transform infrared spectroscopy*, ATR-FTIR) bidez erreakzioa jarraitzeko erabili da; analisi dinamiko-mekanikoa (ingelesez *dynamic mechanical analysis*, DMA), beira-trantsizioko-tenperatura (T_g) kalkulatzeko eta analisi termomekanikoaren (ingelesez *thermomechanical analysis*, TMA) bidez, forma-memoria efektua ikertu da.

ATR-FTIR teknika Nicolet Nexus FTIR espektrofotometroan egin da, eta espektroak eskuratu dira $500\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$ tartean, 4 cm^{-1} bereizme-

nean eta 32 eskaner espektroko. Monitorizazioaren bitartez, hidroxilo eta isozianato taldeen arteko erreakzioari jarraitu zaio, eta ikusi da poliuretanoaren banda ohikoenak sortzen direla; horrela, jakingo dugu erreakzioa noiz dagoen bukatuta. DMA entseguak METTLER TOLEDO 822° ekipoen bidez egin dira: laginak esfortzu periodiko baten menpean jartzen dira berotzen diren bitartean. Ekipo honen bidez T_g balioa kalkulatzeko da biltegitarte (E') eta galera-moduluen (E'') bitartez. E' laginak deformazioaren kontra jartzen duen erresistentzia kalkulatu du, eta E'' , berriz, galdutako energia bero moduan. Bi moduluen arteko erlazioari galtze-faktorea edo galtze-tangentea ($\tan\delta = E''/E'$) deritzo, fase trantsizioaren berri emango duena, hau da, T_g balioa. Analisiaren hasieran, polimeroa -100°C -ra hozten da; ondorioz, E' balio altuak erakutsiko ditu, deformazioaren kontra jartzen duen erresistentzia altua delako. 150°C -ra berotuz, $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ berotze-abiaduran, 1 Hz-ko deformazio-frekuentzietan eta $20\ \mu\text{m}$ desplazamenduaz, E' balioa jaitsiz doa, polimeroa beira-trantsizioko tenperaturara hurbilduz doalako. Hau dela eta, E'' balioak igo egiten dira. Bi moduluek balioa berbera dutenean ($\tan\delta = 1$) beira-trantsizioko tenperatura lortzen da. Hortik aurrera, E'' balioak igotzen jarraituko du bildutako energia guztia galdu arte, eta horrela analisisia bukatuko da [21].

Behin T_g -ak kalkulatu, TMA teknika bidez poliuretanoen SME azter daiteke. TMA ekipoen lehen aipaturako METTLER TOLEDO 822° ekiporean burutu dira. Lehenik poliuretano-lagina 100°C -raino berotzen da, T_g -a baino tenperatura altuagoan egoteko. Hurrengo pausoa, tenperatura 100°C -tik -50°C -ra jaisten da indarra ($F = 2\ \text{N}$) aplikatzen den bitartean, lagina forma berri batera deformatzeko. -50°C dagoela, tenperatura eta indarra konstante mantenduko dira 30 minutuan zehar emandako aldiuneko forma berrian finkatuz. Prozesu horren ondoren, poliuretano-laginari indarra kentzen zaio ($F = 0\ \text{N}$) eta -50°C -tik 100°C -ra berriz berotzen da hasieran zeukan forma berreskuratzeko.

Laginen biobateragarritasuna neurtzeko, zelulen hazkundera neurtzen da. Biobateragarritasun frogak bromuro-3-(4,5 dimetiltiazol-2-il)-5-(2-karboximetofenil)-2H-tetrazoilo gatzaren (MTS gatzak) bidezko entsegu kolorimetrikoaren bidez burutu dira. Analisisan, kolore horia duen MTS gatzak, fenazina metosulfatota (PMS) (% 5 v/v, Mg^{2+} eta Ca^{2+} dituen diluitutako fosfato tanpoian (PBS)) inkubatzen da, eta deshidrogenasa mitokondrialekin erreakzionatzean kolore urdineko formazan konposatua eratzen da. Formazanak absorbantzia-gailur maximoa 490 nm-an dauka, bizirik dauden zelula kopuruarekiko proportzionala dena.

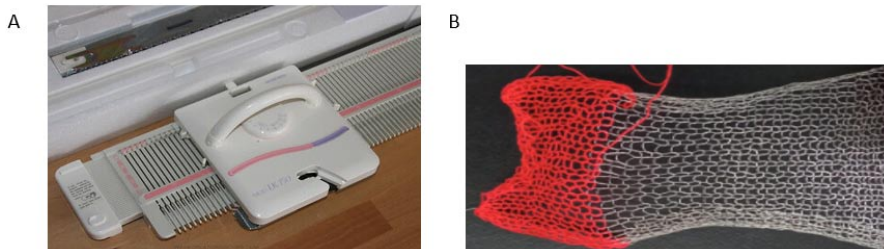
Prestaturako poliuretano-laginak 6 mm-ko diametroan eta 1,5 mm-ko lodieran moztu dira, eta ondoren, 96 hobi dituen kultibo plakan sartu dira. Hek-293 zelulak (giza giltzurrunaren zelula enbrionarioak) erein egiten dira, eta 20.000 zelula/hobi dentsitatearekin kokatzen dira. Hobi bakoi-

tzean 20 μL MTT:PMS gehitzen dira, eta 2 orduko inkubazioaren ondoren 490 nm-an neurtzen da absorbantzia. Laginak 48 eta 72 orduz inkubatu ostean ugaritzea kontrolatu egin da, biobateragarritzat hartuz zelula ugaritzea % 50-a edo altuagoa denean [22].

2.4. Prozesaketa

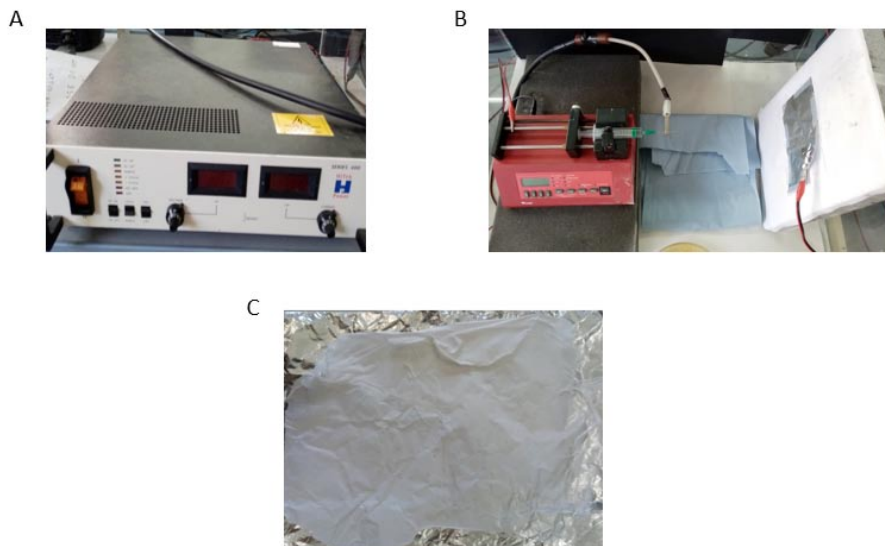
Propietate mekanikoen analisiaren ondoren, propietate fisiko-kimiko onenak erakusten dituzten laginak prozesatu dira zuntzak eskuratzeko, eta horiekin ehunak lortzeko. Medikuntzako aplikazioetan erabiltzeko sintetizatu diren lagin guztien artean aukeratzeko honako irizpide hauei jarraitu zaie: beira-trantsizioko tenperatura, gorputzeko tenperaturara (37°C) hurbiltzea; (ii) SMEan deformazio-, finkapen- eta berreskurapen-ehuneko altuenak erakusten dituztenak; eta (iii) biobateragarrienak direnak. Arropen artean txertatuko diren ehunetan, aurreko irizpideak ere bilatu dira, baina T_g balio altuenak erakusten dituzten PUen artean aukeratu dira.

Estrusio bidezko zuntzak lortzeko, PU hautsa 175-180°C-an dagoen torloju koniko bikoitzeko Thermo-scientific-Haake-minilab II estrusio-makinan sartu da, eta 0.5 mm-ko diametroko zuntzak eskuratu dira. Ondoren, zuntzak LK-150 ehuntze-ekipoaren bidez banan-banan trikotatuz (6A. irudia), forma-memoria poliuretanozko ehunak lortu dira (6B. irudia).



6. irudia. (A) Laborategian erabilitako LK-150 ehuntze-ekipoa eta (B) trikotatutako zuntzak ehunak lortzeko.

Elektrospinning teknikan, PUa dimetil formamidano (DMF) disolbatu eta 10 mL xiringan kargatzen da (7A. irudia). Ekipoaren parametroak optimizatu dira 1.5 mL \cdot ordu⁻¹-ko fluxuan, HiTek Power elikatze-iturrian 10 kV-ko potentzial diferentzian eta 20 cm-ko distantzia bonbaren eta plaka biltzailearen artean EEEda (7B. irudia) lortzeko.



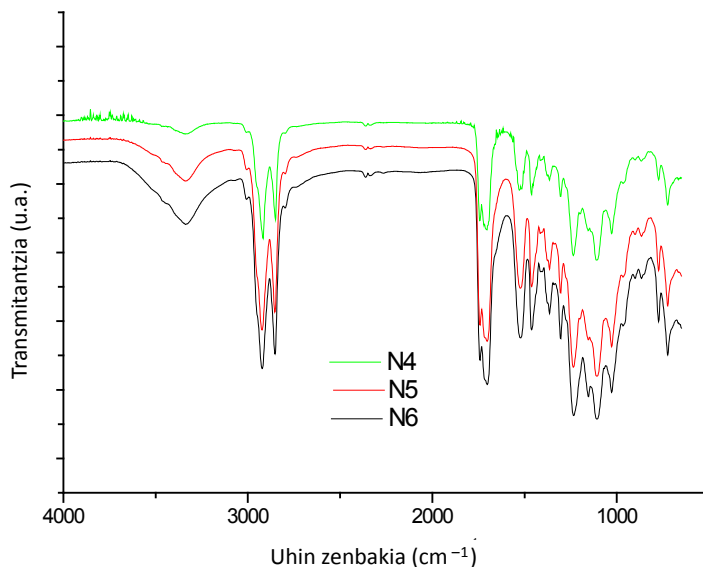
7. irudia. Laborategian erabilitako elektrospinning ekipoa (A) elikatze-iturria, (B) polimero disoluzioz kargaturiko xiringa, kolore gorriko bonba eta aluminiozko plaka biltzailea eta, (C) aluminiozko plakara ($6 \times 10 \text{ mm}^2$) bidalitako zuntzak EEE egitura sortzeko.

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Aztertuko den lehenengo teknika ATR-FTIR izango da, ea poliureta-noa sintetizatu den ikusteko. 8. Irudian, ATR-FTIR espektroa erakusten da PTMG 1000/IPDI/CO N = 4-6 tartean. Han, uretano-taldea sintetizatu dela determinatu da, agerturiko banden artean 3.320 cm^{-1} V(NH), 1.730 cm^{-1} V(C=O) eta 1.100 cm^{-1} V(C-O-C) ikusi direlako. Gainera, 2.245 cm^{-1} -tan isozianato-talderi dagokion bibrazio-banda agertzen ez denez, erreakzioa bukatutzat eman daiteke. Azken aipamenarekin lotuz, espektroan -NCO banda agertuko balitz, biobateragarritasun-balio txikiagoak lortuko ziren, erabili diren erreaktibo guztien artean, isozianatoa osasunerako arrisku-tsuen delako [23].

DMA teknikaren bidez bi parametro desberdin ebaluatu dira T_g -an efektua duten ikusteko. Lehen, PTMG pisu molekular berdinean N este-kiometria balioa aldatzea ($N = 4-6$ igoz); eta bigarrena, N balioa finko ba-terako PTMG pisu molekularra txikitzea (PTMG $1.000-650-250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Lehen aipatu den moduan, T_g balioa ikusteko $\text{Tan}\delta = 1$ deneko puntua, ma-ximoa alegia, begiratzen da. Lehenengo efektua aztertzen bada (9A. irudia), N eta T_g -aren artean erlazioa lineala dagoela aurkituko da. N estekiometria

balioa handitzen denean, % SG ere igotzen da, T_g -an balio altuagoak eskuratzuz. Joera hori zentzuzkoa da, % SG igotzean hidrogeno-lotura gehiago daudelako poliuretano kateen artean PUak gogortuz, balio altuena N6 laginean eskuratzuz. Bigarren efektua aztertzen bada PTMG pisu molekularra jaistean N6 balio finkorako, T_g balio altuenak PTMG 250 laginean lortuko dira. PTMG-aren pisu molekularra murriztean, mikrodomeinuen arteko distantzia ere txikitzen da; hortaz, PUek malgutasuna galtzen dute [24].

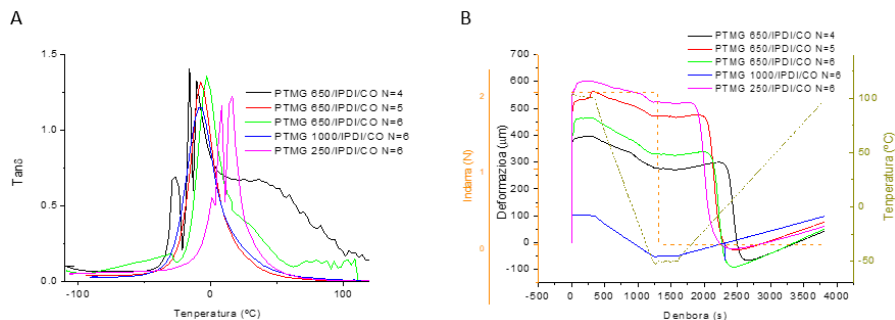


8. irudia. ATR-FTIR espektroaren bidezko erreakzioaren monitorizazioa PTMG 1000/IPDI/CO N = 4-6 bitarteko poliuretanoan.

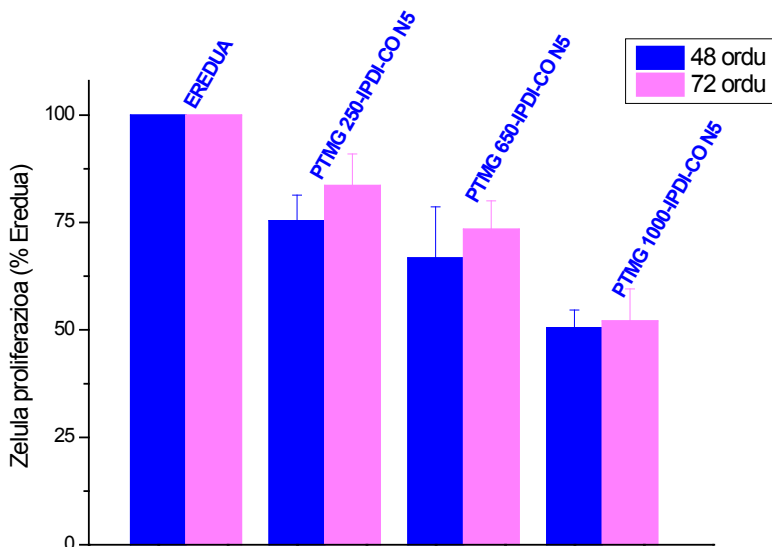
TMA teknikaren bidez, polimeroaren forma-memoria efektua aztertzen da (9B. irudia). Sintetizatutako polimero guztiak forma-memoria PUak direla ziurta daiteke, batzaz besteko deformazioa % 80, finkapena % 90 eta berreskurapena % 90 izan delako. N balioa handitzean edo PTMG pisu molekularra jaistean SME-an efekturik ez daukala aurkitu da, balioak oso antzekoak lortzen direlako lagin guztietan.

Biobateragarritasun emaitzak PTMG 1000-650-250/IPDI/CO N5 eta PTMG 1000/HDI/BD N1 laginetan 48 ordu eta 72 ordu pasa ondoren aztertu dira. CO eta BD kate hedatzaileen efektua aztertzen bada, CO daukaten laginen zelula-hazkundera % 60-65 bitartekoa izan da, eta BD daukaten laginetan % 50-30 lortu da 48 eta 72 ordu ondoren [25]. Ondorioz, errizino-olioa erabiliz zelula hazkundera nabarmen handitzen da. Gainera, 10. irudian ikusten den bezala, IPDI isozianato berdina mantenduz eta

PTMG pisu molekular desberdinak erabiliz, biobateragarritasunean eragina dauka. PTMG-aren pisu molekularra txikitzean, bizirik dauden zelulen ehunekoa igotzen da. Hala ere, zelula-hazkundera % 50 baino altuagoa izan da lagin guztietan; beraz, IPDI eta CO erabiliz sintetizatutako SMPU guztiak biobateragarriak direla esan daiteke.



9. irudia. PTMG 650/IPDI/CO N = 4-6 eta PTMG 1000-250/IPDI/CO N = 6 poliuretanoetan (A) DMA teknikaren termogramak, non gailurra T_g balioa den; eta (B) TMA teknikaren bidezko memoria efektua: neurtutako indarra laranja, tenperatura horiz eta deformazioa beltzez denboran zehar.



10. irudia. PTMG 1000-650-250/IPDI/CO N5 zelula-hazkundera 48 ordu (urdina) eta 72 ordu (arrosa) pasatu ondoren.

4. ONDORIOAK

Ikerketa honetan biobateragarriak diren forma-memoria ehunak prozesatu dira. Sintetizatu diren poliuretano guztiek forma-memoria efektua gauzatzeko gai direla erakutsi dute. Halaber, T_g -ak ikertzen badira, oraindik gorputzeko tenperatura baino balio baxuagok lortu dira. Hala ere, PTMG aren pisu molekularra txikitzean edo N balioa igotzen bada, T_g -ak igo egiten dira.

Gainera, PTMG/HDI/BD edo PTMG/IPDI/CO poliuretanoak erabiliz biobateragarriak diren poliuretanoak sintetiza daitezke. Kate-hedatzailea eta poliolen pisu molekularrak materialaren analisi zitotoxikoan eragina dutela aurkitu da. Hortaz, bilatzen den medikuntzako aplikazioetan erabiliak izateko laginak pisu molekular baxuko poliolen bidez eta errizino-olioa erabiliz sintetizatuko dira.

Azkenik, poliuretanozko zuntzak prozesa daitezke bai estrusio bai elektrospinning tekniken bidez, eta haien bitartez, forma-memoria ehunak eratu. Ehunak bi teknikaren bitartez eratu direnez, propietate fisiko-kimikoak desberdinak izango dituztela espero da. Hau dela eta, propietate mekaniko, termiko eta iragazkortasun-entseguen bidezko karakterizazioa burutu beharko zaie ehun bakoitza aplikazio egokienean erabiltzeko.

5. ESKER ONAK

Artikulu hau LabQuiMac-ri eskertu nahi genioke bertan lana burutzea ahalbidetzeagatik. Ohorezko aipamena egin nahi nioke Dr. José Manuel Lazari lan honetan agertzen diren teknika guztien erabilera azaltzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Universidad de Burgos: Los textiles a través del tiempo <https://historiamateriales.ubuinvestiga.es/textiles/#A-lo-largo-del-tiempo> (Sarrera 2021/05/20).
- [2] Universidad de Palermo: creacion y produccion en diseño y comunicación en materiales inteligenentes https://fido.palermo.edu/servicios_dyc/publicacionesdc/vista/detalle_articulo. (Sarrera 2021/05/21).
- [3] SPILLMAN JR, W. B.; SIRKIS, J. S.; GARDINER, P. T. 1996. «Smart materials and structures: what are they?». *Smart materials and structures*, **5**, 247.
- [4] SÁNCHEZ MARTÍN, J. R. 2007. «Los Tejidos Inteligentes y El Desarrollo Tecnológico de La Industria Textil». *Técnica Ind.* **268**, 38-45.
- [5] SUN, L.; HUANG, W. M. 2010 «Mechanisms of the Multi-Shape Memory Effect and Temperature Memory Effect in Shape Memory Polymers». *Soft Matter*, **6**, 4403-4406.

- [6] PEPONI, L.; NAVARRO-BAENA, I.; SONSECA, A.; GIMENEZ, E.; MARCOS-FERNANDEZ, A.; KENNY, J. M. 2013 «Synthesis and Characterization of PCL – PLLA Polyurethane with Shape Memory Behavior». *Eur. Polym. J.* **49**, 893-903.
- [7] OHKI, T.; NI, Q. Q.; OHSAKO, N., & IWAMOTO, M. 2004. «Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer». *Composites Part A: applied science and manufacturing*, **35**, 1065-1073.
- [8] AKINDOYO, J. O.; BEG, M. D. H.; GHAZALI, S.; ISLAM, M. R.; JEYARATNAM, N.; YUVARAJ, A. R. 2016. «Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a» *RSC Adv*, **6**, 114453-114482.
- [9] KLINEDINST, D. B.; YILGÖR, I.; ZHANG, M.; WILKES, G. L. 2012 «The Effect of Varying Soft and Hard Segment Length on the Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes Based on a Linear Symmetric Diisocyanate, 1,4-Butanediol and PTMO Soft Segments». *Polymer (Guildf)*, **53**, 5358-5366.
- [10] MIRABEDINI, A.; FOROUGH, J.; WALLACE, G. G. 2016. «Developments in Conducting Polymer Fibers: From Established Spinning Methods toward Advanced Applications». *RSC Adv*, **6**, 44687-44716.
- [11] Universidad de Alicante. Extrusión. *Tecnología de los Polímeros*. <http://hdl.handle.net/10045/16897> (Sarrera 2020/05/09).
- [12] Todo polímeros: textiles no-tejidos <https://todoenpolimeros.com/2019/05/06/textiles-no-tejidos> (Sarrera 2021/05/04).
- [13] BHATTACHARJEE, P. K., & RUTLEDGE, G. C. 2011. *Electrospinning and polymer nanofibers: process fundamentals*. In *Comprehensive biomaterials*. Elsevier, Amsterdam.
- [14] BELEM, A. 2019. «Efecto de la adición de sales en las características físicas de nanofibras electrohiladas» *Doktorego-tesi lana*.
- [15] CARBONELL-BLASCO, P. 2013. «Adhesivos de Poliuretano Termoplásticos Potencialmente Biodegradables Obtenidos Con Derivados de Productos Naturales» *Doktorego-tesi lana*.
- [16] SÁNCHEZ-ADUSAR, M. 1996. «Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos: Aplicación a la formulación de Adhesivos». *Doktorego-tesi lana*.
- [17] USCATEGUI, Y.L.; DIAZ, L.E.; VALERO, M.F. 2018. «Aplicaciones Biomédicas de Poliuretanos». *Quim. Nova*, **41**, 434-445.
- [18] Mitsubishi Corporation Fashion Co., Ltd: Diaplex <https://www.mcf.co.jp/en/service/diaseries/diaplex.html> (Sarrera 2021/05/26).
- [19] News medical life science: Riesgos y efectos secundarios de los stents del corazón <https://www.news-medical.net/health/Risks-and-Side-Effects-of-Heart-Stents.aspx> (Sarrera 2021/05/26).
- [20] Clínica universidad de navarra: trombosis <https://www.cun.es/enfermedades-tratamientos/enfermedades/trombosis> (Sarrera 2021/05/26).

- [21] AÍS, F. A. 2000. «Síntesis y Caracterización de Poliuretanos Termoplásticos Que Contienen Resinas de Colofonia y Su Aplicación». *Doktorego-tesi lana*.
- [22] SIERRA, S. 2019. «Forma-Memoria Duten Poliuretano Biobateragarrien Sintesia Eta Propietate Mekanikoen Karakterizazioa». *Gradu Amaierako Lana*.
- [23] BARRIENDO, L. H.; JOVANIC, P. 2017 «Formulación, Extrusión, Caracterización y Procesado Por Impresión 3D de Un Poliuretano Con Memora de Forma Para La Fabricación de Tejidos Funcionales Con Memoria de Forma». *Doktorego-tesi lana*.
- [24] MONDAL, S.; HU, J. L. 2007. «Water Vapor Permeability of Cotton Fabrics Coated with Shape Memory Polyurethane». *Carbohydr. Polym.*, **67**, 282-287.
- [25] TAGUADO, M. 2020. «Síntesis y caracterización de poliuretanos biocompatibles con memoria de forma». *Gradu Amaierako Lana*.

