*Ekaia, 2025, 47, 187-203*
*https://doi.org/10.1387/ekaia.26321*

ekaia
ZIENTZIA eta TEKNOLOGIA ALDIZKARIA

*ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255*

# Bitrimeroak: aldi berean termoplastikoak eta termoegonkorrak diren polimeroak

*Vitrimers: thermoplastics and thermoset polymers*

*Peio Martinez[1], Leyre Pérez-Álvarez[1,2] eta Antonio Veloso-Fernández[1,*]*

[1] Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea FCT/ZTF, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU

[2] BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures

**LABURPENA:** Izaeraren arabera polimero termoegonkor, termoplastiko eta elastomeroak aurkitzen dira. Horietatik birziklatzeko arazo handienak sortzen dituztenak lehenak dira. Alde batetik, polimero termoegonkorren egitura oso gurutzatua denez, propietate fisiko eta kimiko onak aurkezten dituzte, baina ez dira tenperaturarekin biguntzen, ezta urtzen ere, degradatu baizik. Beste alde batetik, termoplastikoek bigundu eta urtzeko aukera dute, haien propietate fisiko-kimikoak termoegonkorrenak baino okerragoak izanik. Horren aurrean, termoplastikoen birziklagarritasuna eta termoegonkorren propietate mekaniko onak lortzeko, bitrimeroak garatu dira. Bitrimeroak sare kobalente moldagarri batez osatutako material polimerikoak dira. Horrela, erresistentzia mekanikoa birziklatze-zikloetan zehar mantentzeko gaitasuna lortzen da. Horretarako kateen arteko lotura kobalenteek itzulgarriak izan behar dute; adibidez, Schiff base baten imina taldeen kasua. Lan honetan, produktu naturaletik abiatuta eta biobateragarria den soja-olio epoxidatuaren bitartez termoegonkorra den bitrimero bat sintetizatu da. Horretarako, lehendabizi Schiff basea sintetizatu da bi produktu natural erabilita: 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehidoa (banilina) eta 1,4-butanodiamina (putresina), eta ondoren, soja-olio epoxidatuarekin gurutzatu da. Konposatu horrekin hainbat karakterizazio egin ondoren (termiko eta mekanikoak), haren propietate bitrimerikoak egiaztatu dira, eta erretxina termoegonkorrak ordezkatzeko erabil daitekeela frogatu da.

HITZ GAKOAK: bitrimeroak, Schiff basea, termoegonkorra, termoplastikoa, bio-oinarritua, birziklagarritasuna.

***ABSTRACT:*** *Polymers can be thermosets, thermoplastics or elastomers when classified by nature, the first being the most difficult to recycle. On the one hand, being the structure of thermostable polymers highly crosslinked, they present good physical-chemical properties, but they degrade in presence of heat, instead of melting or softening. On the other hand, thermoplastics have the possibility of softening and melting, and their physical-chemical properties are worse than thermostable ones. In sight of this, in an effort to get the thermoplastics recyclability and thermosets good mechanical-properties, vitrimers have been developed. Vitrimers are polymeric materials with adaptive covalent networks, which make possible to retain mechanical properties through several recycling cycles. For this purpose, the covalent bonds between chains must be reversible, for example, the case of the imine groups of a Schiff base. Taking this into account, the vitrimer was synthesized from natural products and biocompatible epoxidized soy oil. For this purpose, the Schiff base has first been synthesized from two natural products: 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin) and 1,4-butanediamine (putrescine) and subsequently crossed with epoxidized soybean oil. After performing several characterizations (thermal and mechanical) with this compound, its vitrimeric properties have been tested and it has been shown that it can be used to replace thermostable epoxy resins.*

*KEYWORDS: vitrimers, Schiff base, thermoset, thermoplastics, biobased, recyclability.*

**** Harremanetan jartzeko/Corresponding author:*** Antonio Veloso Fernández, Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea FCT/ZTF, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Sarriena auzoa z/g, 48940, Leioa, Bizkaia. https://orcid.org/0000-0003-1309-2373, antonio.veloso@ehu.eus

***Nola aipatu/How to cite:*** Martinez, Peio; Pérez-Álvarez, Leyre; Veloso-Fernández, Antonio (2025). «Bitrimeroak: aldi bereko termoplastikoak eta termoegonkorrak diren polimeroak», *Ekaia*, 47, 2025, 187-203. (https://doi.org/10.1387/ekaia.26321).

Jasoa: maiatzak 15, 2024; Onartua: uztailak 11, 2024

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © UPV/EHU Press

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

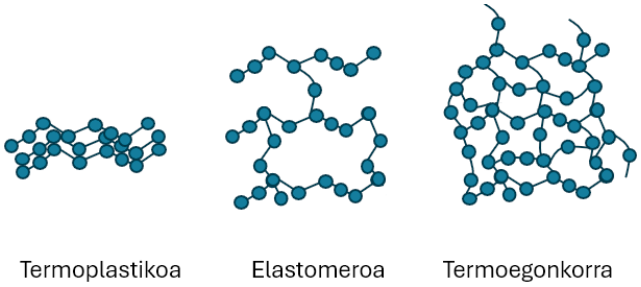
## 1. SARRERA

Polimeroak pisu molekular handiko konposatu makromolekularrak dira, katean zehar errepikatzen diren molekula txikien, monomero deritzenen, elkarketaz osatuak. Polimeroak polimerizazio-erreakzioen bidez sintetizatzen dira —dela etapaka, dela gehituz—, eta monomero horien artean lotura kobalenteak sortzen dituzte, beren talde funtzionaletatik abiatuta. Gaur egun, konposatu horiek nonahi aurki ditzakegu gure eguneroko bizitzan, ematen dizkiguten propietate erakargarriei esker: dentsitate txikia, iraunkortasun handia, erresistentzia handia eta, sarritan, antzeko propietate mekanikoak dituzten beste material batzuen aldean kostu txikiagoa. Konposatu polimeriko bakoitzaren berariazko propietateak, ordea, monomeroen, polimerizazio-mekanismo eta -baldintzen, abiarazlearen, luzeraren eta katearen amaierako taldeen ondorio dira.

Polimeroak hiru irizpide hauen arabera sailka daitezke: jatorria, kateen egitura edo polimeroaren izaera. Jatorriaren arabera, polimeroak naturalak (biopolimeroak) edo sintetikoak izan daitezke; lehenengoen artean zelulosa, hemoglobina edo almidoia ditugu, eta sintetikoen adibideak poliuretanoak, poliesterrak edo polikarbonatoak dira. Egituraren arabera, polimero linealak, adarkatuak edo gurutzatuak bereizten ditugu (**1. irudia**).




**1. irudia.** Polimeroak egituraren arabera sailkatuta.




**2. irudia.** Polimeroen sailkapena izaeraren arabera.

Polimeroak, izaeraren arabera, termoplastiko, termoegonkor eta elastomerotan banatuta daude (**2. irudia**). Termoplastikoen kasuan, kate polimerikoen arteko elkarrekintza gutxi egonik, material bigunak eta plastikotasun altukoak lortzen dira. Elastomeroek, bestetik, kateen arteko gurutzamendu kobalenteak dituzte, eta material bigunak baina elastikoak ematen dituzte. Azkenik, termoegonkorrak sare kobalente batez osatuak daude, zurruntasun eta egonkortasun kimiko handiak emanez.

Polimero termoplastikoak kate linealez edo adarkatuz osatuta daude, elkarri lotuta elkarreragin fisiko ahulen bidez (hala nola Van der Waals indarrak edo hidrogeno-zubiak). Tenperatura igotzean, kate horien arteko elkarreraginak ahuldu egiten dira, eta polimeroek trantsizio termikoa jasaten dute, eta, hala, errazago aldatzen da konformazioa. Horri esker, kateek batzuk besteetatik jariatzen dituzte, eta portaera likatsua hartzen dute. Trantsizio termiko hori lehen edo bigarren mailakoa izan daiteke kateen antolamenduaren arabera, hau da, solido kristalino, amorfo edo erdikristalino gisa badaude (azken hori da ohikoena). Bi trantsizio termikoak prozesu itzulgarriak dira, eta polimeroaren konposizio kimikoari ez diote eragiten, nahiz eta haren egitura (forma eta kristalinitatea) aldatu egiten den haren historia termikoan zehar [1].

Solido kristalino baten (edo solido amorfo baten kristal-eskualdearen) egitura molekularrean kateak guztiz ordenatuta daude, eta osaerarik egonkorrenean, molekulen errotazio- eta translazio-energiak ia zero dira. Tenperatura eta, beraz, energia termikoa handitzean, mugimendua sortzen da sarea ezegonkortzen duten atomoen artean, eta horrek lehen mailako trantsizio termikoa eragiten du, hau da, materialaren fusioa. Hori jauzi handia da materialaren bolumen espezifikoan eta entalpian [2].

Bestalde, polimero amorfo bat (edo polimero erdikristalino baten ingurune amorfoa) biskositate infinituko likidotzat har daiteke, non kateak, ordenatuta egon ordez, izoztuta egoten baitira, zorizko espiral bat osatuz; espiral hori kate-ehun desordenatu bat besterik ez da, non kateen segmentuak zorizko posiziotan dauden, elkarren artean bolumen aske deritzegun hutsuneak uzten dituztenak. Kate polimeriko linealak eta adarkatuak malguak dira, eta beren loturen inguruko biraketei esker konformazio-aukera zabala lor lezakete, baina egoera solidoan efektu esteriko eta elektrostatikoengatik ezinduta daude. Materialaren tenperatura igotzen dugunean (energia ematen diogu sistemari), berriz ere mugimenduak sortzen ditugu kateak osatzen dituzten atomoen artean, baina, kristal-solidoetan ez bezala, bolumen libreak kateen konfigurazio-aldaketa etengabeak ahalbidetzen ditu. Espiral bakoitza banan-banan behatuko bagenu, ikusiko genuke espiral hori etengabe aldatzen dela, eta materiala bigundu egiten dela baina urtu gabe. Horrela, gomazko egoeran dagoen solido bat lortzen da, material leuna, malgua eta moldagarria. Kasu horretan gertatzen den trantsizio termikoa

bigarren mailako trantsizio bat da, beira-trantsizio deritzona, eta hedapen-koefizientearen eta materialaren bero-ahalmenaren bat-bateko aldaketa gisa agertzen da [3].

Trantsizio termiko itzulgarri horiei esker, materiala disolba eta birzikla daiteke, baina garrantzitsua da kontuan hartzea hurrengoko birziklatuek material baten hasierako propietate mekaniko eta termikoak galtzea eragiten dutela. Gainera, polimero termoplastikoek polimero termoegonkorrek baino propietate mekaniko eta egonkortasun kimiko eta termiko txikiagoak dituzte.

Polimero termoegonkor batean, elkarrekin gurutzatutako kateak elkarri lotuta daude alboko kateen bidez (adarkatzeak, **2. irudia**). Kateok modu kobalentean lotzen dira beste kate nagusi batzuekin, eta, hala, hiru dimentsioko egitura eratzen dute, pisu molekular handiko makromolekula batek bakarrik osatua, eta pisu molekular hori da polimero-masa osoaren erantzulea. Polimero horien eraketa prozesu itzulezina da, eta soluzio likido bat material solido bihurtzen du, normalean berotzearen bidez hasitako sendatze-etapa baten bidez; hala ere, ohikoa da argi ultramorea erabiltzea. Prozesu hori gerta dadin, erreakzio-monomeroetako batek gutxienez 2 (gehitze bidezko polimerizazioan) edo 3 (etapako polimerizazioan) zentro aktibo izan behar ditu.

Materiala urtzeko, sendatzean sortutako lotura kobalenteak hautsi beharko lirateke, eta horrek materiala degradatzea eragingo luke. Horren ondorioz, polimero termoegonkorrak ezin dira urtu edo disolbatu, eta, beraz, ezin dira birziklatu eratu ondoren. Hala ere, material horiek propietate interesgarri ugari dituzte; dimentsio-egonkortasun onarekin batera, honako hauek nabarmentzen dira: talkarekiko, isurpenarekiko, dilatazio termikoarekiko eta eraso kimikoekiko erresistentzia handia.

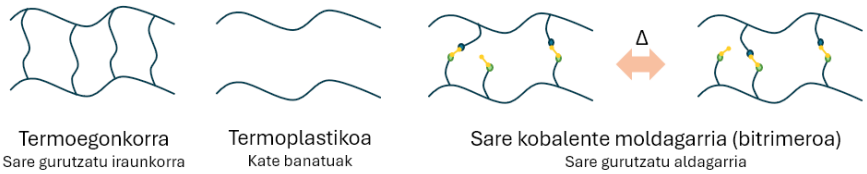
Erretxina termoegonkor ugarien artean, epoxi erretxinak dira aplikazio gehienetan gogokoenak (polimero termoegonkorren merkatuaren %70 inguru); izan ere, aipatutako propietateei portaera dielektriko eta termiko onak, korrosioarekiko erresistentzia eta ontze-prozesuko uzkurdura txikia gehitzen zaizkie. Propietate horiek direla eta, epoxi erretxinak ohiko aplikazioetan erabiltzen dira, hala nola estalduretan, korrosioaren aurkako estalduretan, osagai elektrikoetan, industria aeroespazialeko egitura arinetan edo doitasunezko piezen fabrikazioan [4].

### 1.1. **Sare kobalente moldagarriak**

Sare kobalente moldagarriak (*Covalent Adaptable Networks*, CANs) polimero termoegonkorren propietate bikainak eta polimero termoplastikoen birziklagarritasuna konbinatzen dituzten materialak lortzeko intere-

setik sortu ziren 1990eko hamarkadan, baina 2011. urtera arte ez zen sortu lan honetan hizpide den *bitrimero* terminoa [5].

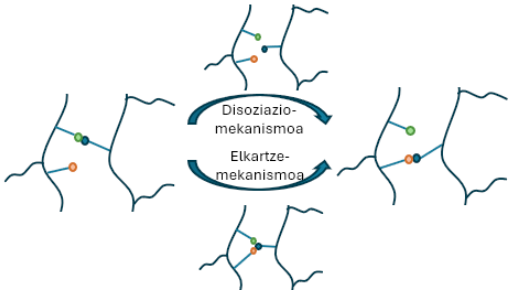
CANak kate gurutzatuz osatutako polimeroak dira, eta kate horien kate nagusiak elkarrekin lotuta daude, ez lotura kobalente iraunkorren bidez, dinamikoki itzulgarriak diren loturen bidez baizik (**3. irudia**). CANak osatzen dituzten loturak nagusiki kobalenteak dira, baina beste lotura-mota batzuen bidez ere gerta daitezke, hala nola lotura ionikoen edo koordinazio metalikoko loturen bidez. Lotura horiek zenbait estimuluren eraginpean molekulak berrantolatzeko erreakzio itzulgarriak izan ditzakete, eta, hala, polimero termoegonkorretan jariakortasun makroskopikoa eta tentsioen erlaxazioa gauzatzeko mekanismoa lortzen da. Hori ezinezkoa izan da orain arte. Modu horretan, zurruna den polimero termoegonkorrari plastikotasuna eman ahal izango litzaioke; hala, polimero termoplastikoen eta termoegonkorren arteko ezberdintasunak txikituko lirateke, orain arte berriro birziklatzeak ekarri duen hesia ezabatuz. Gainera, autoparekatzeko gaitasuna eta lotura itzulgarrien aktibazioa kanpoko estimulu zehatzekin lotzeko gaitasuna gehituz gero, material adimendun mota berri bat lor daiteke.




**3. irudia.** Sare kobalente moldagarrien barne-egituraren eta polimero tradizionalen arteko konparazioa.

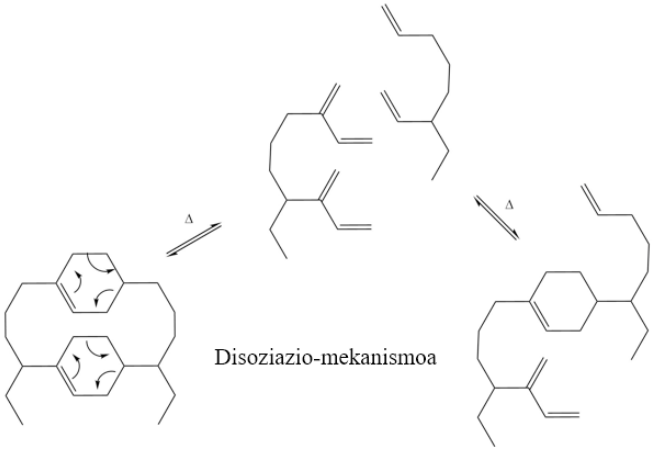
Sarean sortutako tentsioak lasaitzeko, loturak trukatzeko duten gaitasuna funtsezko ezaugarrietako bat da; hala ere, ez litzateke praktikoa izango etengabe gertatzea, gure materiala egoera «gomatsu» antzeko batean egongo bailitzateke, eta horrek asko mugatuko luke haren erabilgarritasuna. Benetan erabilgarria da propietate horiek banatzea, aktibatzen dituen kanpoko estimulu bati lotuz. Kasu gehienetan, estimulu hori tenperatura da, baina argia edo pH-a izan daiteke [6-8].

Bestalde, formarik oinarrizkoenean, sare kobalente moldagarriak bi kategoriatan banatzen dira, loturen trukea gertatzen den mekanismoaren arabera: sare kobalente moldagarri disoziatiboak eta sare asoziatibo edo endekatuak. Azken horiei bitrimero deritze (**4. irudia**). Badira, halaber, sare kobalente moldagarri dualak, bi mekanismoak erreakzio desberdinen bidez konbinatzen dituztenak, baina ez dira artikulu honetan landuko [9].




**4. irudia.** CAN baten barruan loturak trukatzeko mekanismoak.

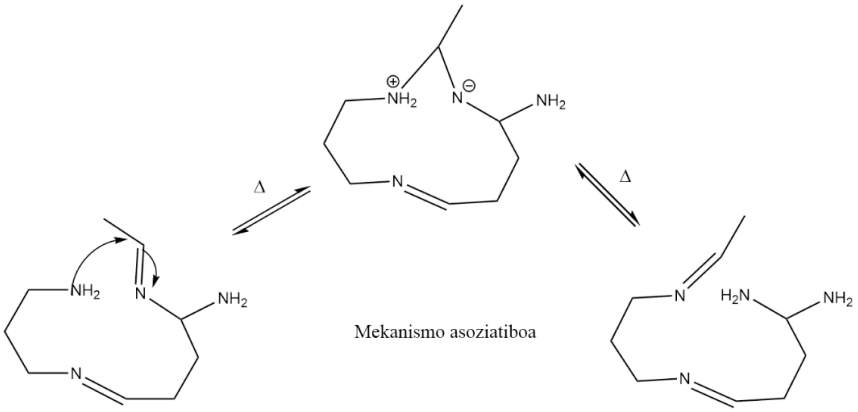
Disoziazio-mekanismoa ezabatze-erreakzio bat da, eta, ondoren, batuketa bat (**5. irudia**). Hau da, lehenik, sareko lotuneak hausten dira, eta, ondoren, atomo desberdinen artean eratzen dira. Mekanismoaren lehen etapa endotermikoa da, beraz, tenperaturaren araberakoa, sareak energia behar baitu loturak bereizteko. Izaera endotermiko horren ondorioz, oreka bat dago lotura disoziatu eta elkartuen kopuruaren artean. Horrek esan nahi du sarearen gurutzatze-maila tenperaturaren araberakoa dela, eta tenperatura igo ahala txikiagotu egiten dela, oreka lotura disoziatuetara eramaten baitu. Gurutzatze-maila gehiegi txikitzen bada, sarearen egitura arriskuan egongo da, eta termoplastikoaren edo elastomeroaren antzeko portaera izango du. Lotura berriak materiala hozten denean sortzen dira, eta prozesuan sarearen jatorrizko propietate fisikoak berrezartzen dira.




**5. irudia.** Disoziazio-mekanismoari jarraitzen dion bitrimero baten adibidea.

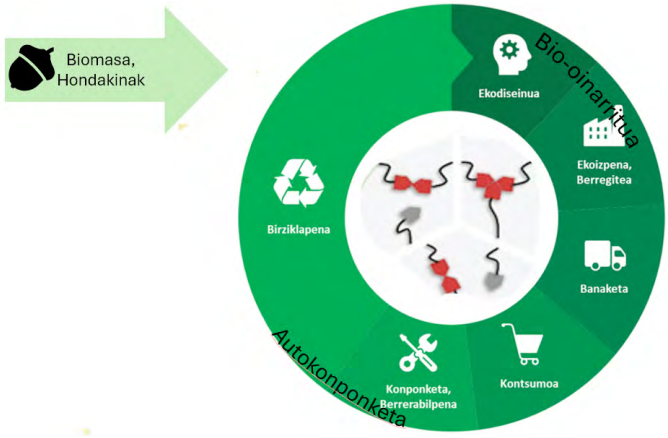
Bestalde, elkartze-mekanismoak batuketa-erreakzioa eta ezabatze-erreakzioa eragiten ditu (**6. irudia**). Lehenengo, mutur libre bat, zintzilikatzen ari den talde funtzional bat (lotura bat eratzen ari ez dena) edo katee-

tako baten talde funtzional bat beste lotura kobalente dinamiko bati gehitzen zaio, termodinamikoki abiapuntuko espeziearen antzeko bitarteko bat sortuz. Horri esker, prozesua tenperaturarekiko independentea da. Bitarteko hori hausteak endekapen-prozesuan parte hartzen duten bi espezie kimikoak askatzen ditu. Oro har, tartekoaren bizi-denbora baztergarria da, eta, beraz, mekanismo horren bidez berrantolatzen diren sareek gurutzatze-maila (eta propietateak) konstantea eta tenperaturarekiko independentea dute [9].




**6. irudia.** Mekanismo-asoziatiboa jarraitzen duen bitrimero baten adibidea.

Lan honetan, ekonomia zirkularra (**7. irudia**) bultzatzen duten iturri naturaletatik abiatuta sintetizatzen den polimero bitrimerikoaren adibide bat jaso da. Hala, epoxi erretxinak edo fenoliko konbentzionalak erabiltzea saihestu da, eta material termoegonkor birziklagarri bat lortu.




**7. irudia.** Ekonomia zirkularraren eskema.

https://doi.org/10.1387/ekaia.26321

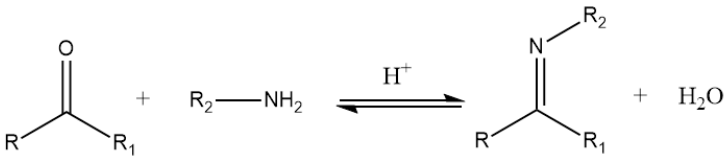
## 2. **BITRIMEROEN SINTESIA**

Transesterifikazio bidez sintetizatutako epoxi/azido eta epoxi/anhidrido poliesterretan oinarritutako sare bitrimerikoak aurkitu ziren lehenak dira, eta landa-eremuan gehien aztertu zirenak. Transesterifikazio-mekanismoan oinarrituta, jatorri biologikoko konposatu asko aztertu dira, bitrimero naturalak fabrikatzeko oinarrizko monomero gisa; horien artean, epoxidatutako soja-olioa (*Epoxidized Soybean Oil*, ESO) azpimarratu behar da, lehengai berriztagarria, ugaria, merkea eta merkatuan eskuragarri dagoena; gainera, biodegradagarria da, biobateragarritasun ona du, eta, epoxi taldetan aberatsa denez, gurutzatze-maila handiak sor ditzake [10].

Berez, ESO, monomero gisa, polimero termoegonkor biodegradagarriak eratzeko polimerizatu daiteke, adibidez eraztuna irekitzearen bidezko polimerizazioaren bidez [11], baina bitrimero bat sortzeko beharrezkoa da lotura kobalente itzulgarriak dituen sendatze-agente bat sartzea, hala nola Schiff baseak [12].

### 2.1. **Schiff baseak**

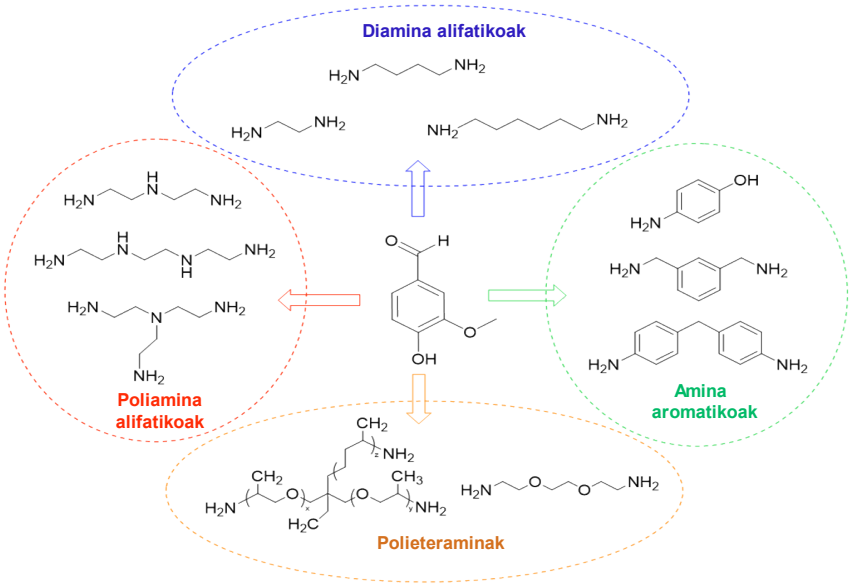
Schiff base bat amina primario baten eta zetona baten edo aldehido baten kondentsazioaren ondoriozko imina da, karboniloarekiko gehitze nukleofilo baten bidez gertatzen dena [12]. **8. irudian** ageri da erreakzio horren mekanismo orokorra.




**8. irudia.** Schiff baseak eratzeko orekaren mekanismo orokorra: R hidrogenoa edo kate alifatikoa izan daiteke, $R_1$ eta $R_2$ kate alifatikoak.

Bitrimeroa sortzeko, Schiff basearen egiturak hidroxilo talde funtzional bat behar du epoxido batekin erreakzionatzeko. Gainera, kateari zurruntasuna emateko, egitura horrek talde aromatikoa behar du [12]. Horregatik guztiagatik, banilina aukeratzen da Schiff basea sintetizatzeko (**9. irudia**, erdian). Gainera, konposatu hori iturri naturaletatik lortzen da.

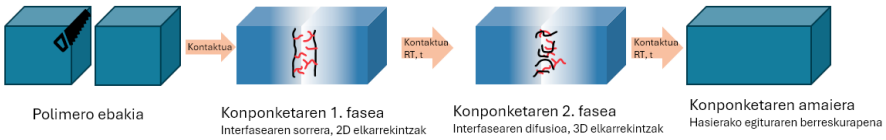
Bestalde, Schiff base difuntzional bat sortzeko eta gurutzaketa gertatzeko diamina edo poliamina primario bat erabili behar da (**9. irudia**). Erakusten diren molekulen artean, putresina (1, 4, diaminobutanoa) (**9. irudia**, goian) sintesirako aukeratu da, amina naturala eta oso sinplea delako eta konformazio-biraketa nahiko mugatuak dituen kate labur samarra duelako.




**9. irudia.** Banilinatik eratorritako Schiff basea (*Vanillin-derived Schiff Base*, VSB) eratzeko molekula posibleak. Erdian, banilinaren egitura ageri da, egitura desberdinek inguratua, aldehido-taldearekin erreakzionatzeko eta VSB eratzeko aukera ematen duena.

Material bitrimerikoak oso interesgarriak dira polimero birziklagarrien eta ekonomia zirkularraren arloan, polimero termoegonkorren propietateak imitatzeko eta, aldi berean, haien erabilerarekin lotutako arazoak konpontzeko duten ahalmenari esker. Termoegonkorren egonkortasun handiak ingurumenean metatzea eragiten du, bereziki ur-ingurunean edo zabortegietan, eta horiek erretzea, $CO_2$-a eta besste kutsatzaile batzuk atmosferara askatuz. Gainera, eta helburu horrekin berarekin, polimero termoegonkorren beiraztatzea aztertzen ari dira birziklatzeko estrategia gisa, nahiz eta oraindik ez den lortu zenbait birziklatu ondoren materialak bere propietate mekanikoei eustea [13,14].

Itsasgarriak eta material autokonpongarriak formulatuz gero (itxura makroskopikoa berreskuratzeaz gain, propietate mekanikoak ere berreskuratuko lirateke), polimeroen (materialaren akatsak eragin lezakeen higadura jasateko joera duten konposatuen) bizitza erabilgarria luzatu ahal izango litzateke. Zenbait ikertzailek termikoki aktibatutako bitrimeroetan aztertu dute prozesu hori, eta ikusi dute kateen mugikortasuna aktibatzeko behar bezain tenperatura altuetatik gora materiala guztiz konpontzea lortzen dela eta nahi diren propietate mekanikoak lortzen direla (**10. irudia**) [15,16].




**10. irudia.** Bitrimeroa automatikoki konpontzeko mekanismoaren eskema [17].

Lehen esan den bezala, lotura itzulgarrien aktibazioa kanpoko estimulu zehatzekin lotzeko aukerari esker, material adimendunak eta forma-memoriadunak sor daitezke, biomedikuntzan, robotikan edo elektronikan aplika daitezkeenak.

Ohiko 3Dko inprimaketak forma geometriko konplexuak lortzeko balio badu ere, erresistentzia mekaniko oso txikiko objektuak sortzen ditu, geruza bakoitza ia bakarka egiten baita, eta horrek zaildu egiten du teknologia- eta ingeniaritza-gaietan aplikatzea. Bitrimeroak 3D inprimaketarako tinta modura erabiliz, **10. irudian** ikusten den mekanismoaren antzekoa jarraituz, arazo horri konponbidea eman dakioke, eta, hala, produktua birzikla daiteke haren bizitza baliagarria amaitzean [18].

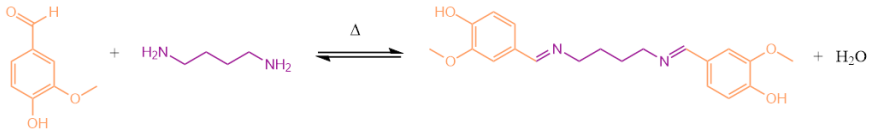
Gaur egun, aplikazio horietako gehienak mundu osoko laborategietan aztertzen dira, eta ez dira eskala handian aplikatzen. Industrian aplikazio interesgarria litzateke konpositeen sintesian matrize polimeriko gisa erabiltzea, polimero tradizionalen ordez. Hala, matrize polimeriko termoegonkorreko konpositeen goi-mailako propietateak dituzten konpositeak lortuko lirateke, baina, horrez gain, egitura konplexuak eraiki litezke beroketa (edo beste edozein estimulu) lokalizatuaren bidez, forma-memoriarekin konpositeak egin eta birziklatu [17].

Lan honetan VSB sintetizatu da bitrimeroa sortzeko; zehazki, putresina diamina molekula eta banilina erabili dira. Sintesiaren ondoren, VSBren egitura eta propietate termikoak karakterizatu dira protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearraren ($^1$H-RMN) eta ekorketa-kalorimetria diferentzialaren (DSC) bidez. VSB lortu ondoren, bitrimeroaren sintesia egin da ESO unitate monomeriko gisa erabiliz eta VESOV (VSB-ESO bitrimeroa) birziklatzeko posibilitatea aztertu da. Azkenik, bitrimero honen karakterizazio termikoa eta mekanikoa egin eta aztertu da DSC, analisi dinamiko mekaniko (DMA), analisi termograbimetriko (TGA) eta trakzio-saiakuntzen bidez.

## 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

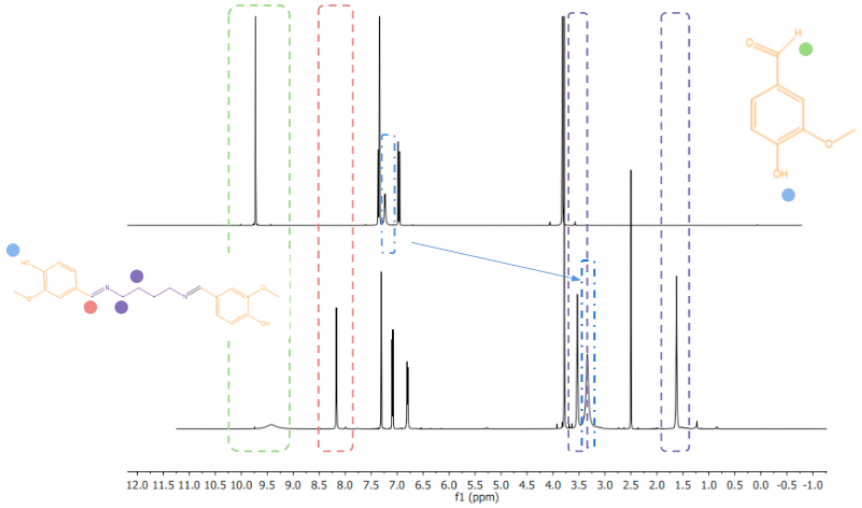
### 3.1. Schiff basearen sintesia eta karakterizazioa

**11. irudian** burutu den erreakzioa ikus daiteke. Lortutako produktua banilinan oinarritutako Schiff basea (VSB) da, hauts hori argi eta distiratsua.



**11. irudia.** Schiff basearen (VSB) sintesia banilina (laranjaz) eta putresina (morez) erabilita.

Erreakzioaren eboluzioa aztertzeko eta lortutako molekularen egitura baieztatzeko $^{1}$H-RMN analisia egin da. **12. irudian**, banilinarako eta VSBrako lortutako espektroen konparazioa ikus daiteke.

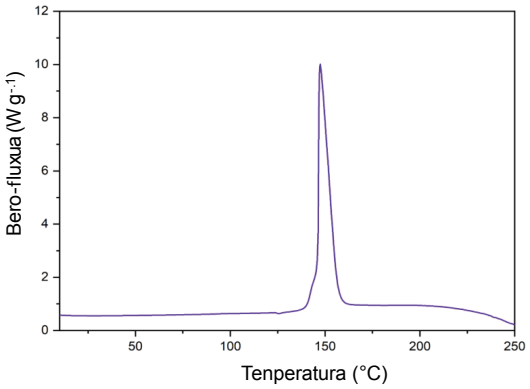



**12. irudia.** Banilinaren eta VSBren $^{1}$H-RMN espektroen konparazioa.

Espektroetan ikusten den bezala, aldehido multzoari dagokion protoia (hasieran 9,73 ppm-ko desplazamenduarekin) ia erabat desagertu da produktuaren espektroan. Aldehido horren karboniloak jasaten du, hain zuzen ere, usteltzearen eraso nukleofiloa, imina bat sortuz, eta imina hori VSBren espektroan agertzen da 8,17 ppm-ko seinale gisa. Bi seinale ere agertzen dira 3,53 eta 1,63 ppm-an, putresinaren metileno baliokideen hidrogenoei dagozkienak. Gainera, hidrogeno aromatikoen seinaleen desplazamendu txiki bat hautematen da, ariloaren funtzio-taldearen aldaketak eraginda.

Ondoren, DSC bidezko VSBren termograma egiten da, fusio-tenperatura eta ezpurutasun esanguratsuak zehazteko. **13. irudian**, 150 ºC inguruko fusio-puntu bakar bat ikus dezakegu. Horrek erakusten du erreakzioa behar bezala gertatu dela, eta ia ez dagoela ezpurutasunik azken produk-

tuan, horrela izango ez balitz, 80 ºC eta 27 ºC inguruko tontorrak ikusiko baitziren, banilinari eta putresinari dagozkienak, hurrenez hurren.

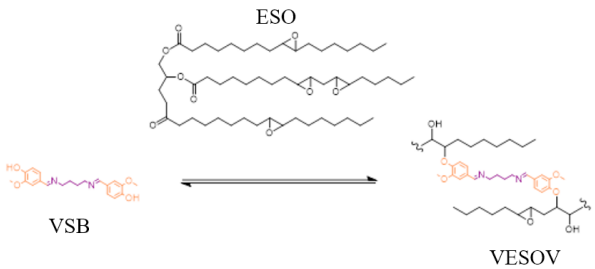



**13. irudia.** VSB sintetizatuaren termograma.

Beraz, prozedura honen bidez lortu nahi den konposatua ezpurutasunik gabe lortzen dela ondorioztatzen da. Ondoren, produktu hau erabiliko da ESOrekin bitrimeroa sintetizatzeko.

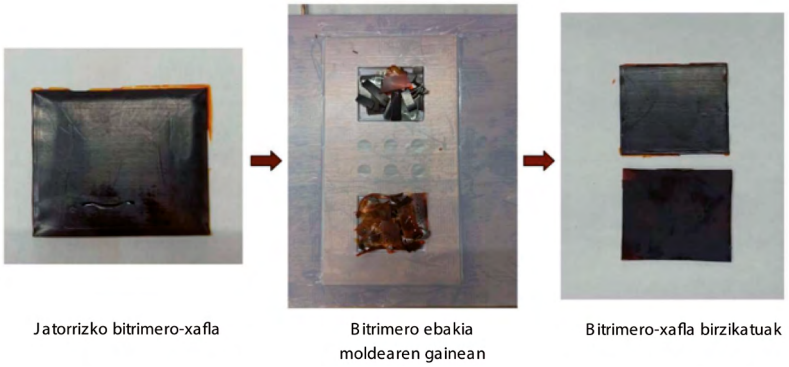
## 3.2. **Bitrimeroaren sintesia eta karakterizazioa**

Aurreko atalean ontze-agente dinamiko modura eragiten duen sintetizatutako eta isolatutako VSBri ESO gehitu zaio. Soja-olio molekula bakoitzak hainbat asegabetasun ditu, eta, beraz, ESOko molekula bakoitzak epoxi talde batzuk izango ditu, VSBko alkohol batekin erreakzionatzeko gai diren kateetan banatuta. Epoxi taldeek izan ditzaketen arazo esterikoak direla eta, VSBrekin erreakzionatzen duten taldeak ezin dira kontrolatu, olio-kateen konformazioak zoriz lortuz. **14. irudian**, ESO VSBren bidez gurutzatzeko modu bat ageri da, non $SN_2$-aren bidez alkohol baten eraso nukleofiloak epoxidoa irekitzen duen.




**14. irudia.** ESOren eta VSBren arteko gurutzatze-erreakzioaren eskema orokorra.

Bitrimeroa film zeharrargi gorri ilun gisa lortzen da. Karakterizazio termiko eta mekanikoa egin aurretik, birziklatu eta karakterizatu egin behar da, birziklatzeak propietateetan eraginik duen aztertzeko. Birziklatze-prozesua lagina presiopean eta tenperatura altuetan mantentzean datza, lotura kobalenteen berrantolaketa bultzatuz eta jatorrizko materialaren egitura zein propietateak berreskuratuz. **15. irudian** ikus dezakegu jatorrizko bitrimeroa eta birziklatu ondokoa itxuraz berdinak direla, zeinak materialaren portaera bitrimerikoa egiaztatzen duen.




**15. irudia.** Sintesiaren eta birziklatu ondoren lortutako jatorrizko bitrimero-xaflaren lagina (ezkerraldean), bitrimero ebakia moldearen gainean (erdian), eta, birziklatu ondoren, bitrimero-xafla birziklatuak (eskuinaldean).

### 3.2.1. *Karakterizazio termikoa*

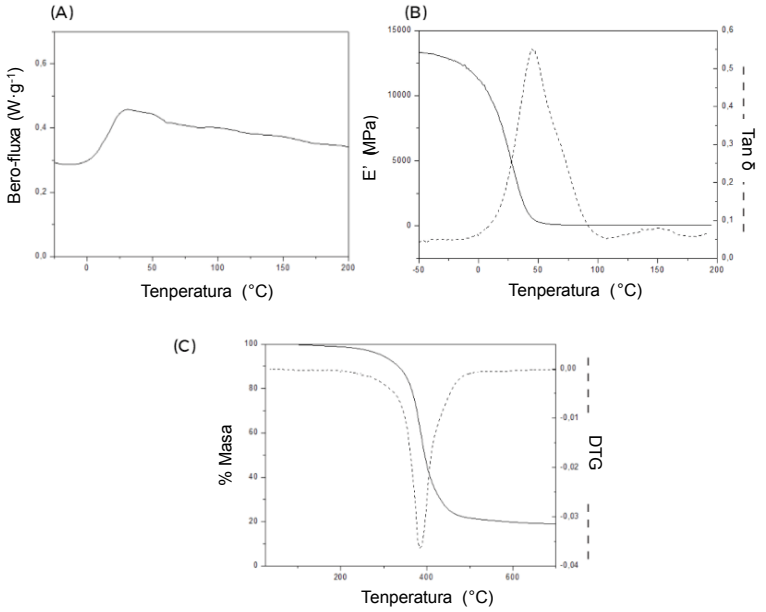
Bitrimero sintetizatuaren ezaugarri termikoak DSCren, DMAren eta TGAren bitartez aztertu dira. **15. irudian** ageri dira lortutako emaitzak.

DSCan (**16(A). irudia**), VSB aztertzean lortzen genuen 150 ºC inguruko fusio argia desagertu dela ikusten da, eta, orain, 30 ºC eta 40 ºC arteko kurba-jauzia ikusten da, beira-trantsizioko tenperaturari ($T_g$) dagokiona. Beira-trantsizioko tenperatura polimero-sistemen (amorfoen) ezaugarria da, eta horrek argi adierazten du VSBren eta ESOren artean polimerizazio-erreakzioa gertatu dela. Termogramaren norabide endotermikoan gailurrik ez izateak, hau da, urtze-punturik ezak, sintetizatutako bitrimeroa erabat amorfoa dela adierazten du. Gainera, termograma horretan ez da ezpurutasun adierazgarririk hauteman.

Bestalde, DMA bidezko analisian (**16(B). irudia**), marra eteneko tontorrak $T_g$ 44,5 °C dela adierazten du. DSC eta DMA tekniken arteko alde hori sentikortasun-diferentziaren emaitza da. Gainera, DSCan ez bezala, galera-moduluaren tangentean (Tan δ) 150 °C inguruko bigarren gailurra ikus daiteke. Tenperatura hori bat dator VSBren urtze-tenperaturarekin,

eta, beraz, bitrimeroak erreakzionatu gabeko VSB du (proportzio oso txikikoa eta horregatik DSC bidez ez da ikusten), eta bere egituran erreakzionatu gabe harrapatuta geratu da.

Azkenik, TGA teknika degradazio-tenperatura zehazteko erabili da. Tenperatura hori masaren %5eko galerarekin batera gertatzen da, kasu honetan 290 ºC inguruan, degradazio-abiadura maximoaren tenperatura (deribatuaren gailurrari dagokiona, DTG) 385,5 ºC izanik (**16(C). irudia**).




**16. irudia.** (A) DSC, (B) DMA eta (C) TGA bidez lortutako VESOV bitrimeroaren grafikoak.

Beira-trantsizioko tenperatura baxua izan arren eta klimak berak polimero horren erabilera mugatuko balu ere, bitrimero hori epoxi erretxinen ordezko aukera izan liteke tenperatura baxuetan aplikatzeko, non sendotasunari eutsiko lioketen, edo plastifikatzaile bat erabiliko litzateke $T_g$ are gehiago txikitzeko; material hori goma-egoeran egongo litzateke erretxinen erresistentzia kimikoaren eta mekaniko handiagoaren onuradun izan daitezkeen eguneroko aplikazioetan.

### 3.2.2. *Karakterizazio mekanikoa*

Karakterizazio mekanikoa egiteko trakzio-saiakuntzak egin dira bai jatorrizko bai birziklatutako bitrimeroekin. Teknika honekin elastikotasun-

modulua, deformazio maximoa ($e_{max}$) eta esfortzu maximoa ($s_{max}$) kalkulatu eta konparatu dira. **1. taulan** ikus daitezke lortutako emaitzak.

**1. taula.** Jatorrizko eta birziklaturiko bitrimeroaren trakzio-saiakuntzen emaitzak.

| VESOV bitrimeroa | E Modulua (MPa) | $e_{max}$ (%) | $s_{max}$ (MPa) |
|---|---|---|---|
| Jatorrizkoa | 0,7 | 24 | 6,5 |
| Birziklatua | 0,8 | 22 | 6,0 |

Ikusten den moduan, jatorrizko eta birziklatutako bitrimeroen propietate mekanikoak antzekoak dira, materialaren birziklagarritasuna eta VSBk gurutzatze dinamikoko agente gisa duen portaera berretsiz, bitrimeroa lortu dela egiaztatuz. Bi laginen elastikotasun-modulua eta trakzio-esfortzu maximoa alderatuz gero, oso antzeko emaitzak lortu dira; hain zuzen, bitrimeroak, gainera, denbora gutxian estimulu termikoaren pean autoparekatzeko gaitasun ona erakusten du, alegia, materialak propietate mekanikoak galdu gabe birziklatzeko duen gaitasuna.

Emaitzak hobeto ulertzeko, **2. taulan** beste ikerkuntza batean lortutako bitrimero baten eta haren birziklatutakoaren propietate mekanikoak erakusten dira [14]. Ikusten denez, lan honetan sortutako bitrimeroaren antzeko joera erakusten du; birziklatzerakoan ezberdintasun txikiarekin E modulua handitu eta $\varepsilon_{max}$ txikitzen dira.

**2. taula.** Jatorrizko eta birziklaturiko bitrimeroaren trakzio-saiakuntzen emaitzak, [14]-tik moldatuta.

| Bitrimeroa | E Modulua (MPa) | $e_{max}$ (%) | $s_{max}$ (MPa) |
|---|---|---|---|
| Jatorrizkoa | 1860 | 7.9 | 63 |
| Birziklatua | 1940 | 7.8 | 65 |

## 4. **ONDORIOAK**

Lan honek frogatzen du bideragarria dela epoxi erretxinak ordezkatzea bitrimeroen bidez, baina, ikusten den bezala, gaur egungo epoxi erretxina polimerikoekin konparatuta, bitrimeroaren propietate termiko eta mekanikoak ez dira hain onak. Hala ere, lan honetan sintetizatutako bitrimeroa alternatiba erabilgarri ekologikoagoa izan liteke zenbait elementu fabrikatzeko, hala nola estaldurak edo isolatzaileak, tenperatura baxuetan erabil-

tzen badira. Ildo horretan aurrera egiteko, interesgarria litzateke $T_g$ altuagoa izango duten bitrimero-formulazio berriak ikertzea. Esate baterako, soja-olioa kate hidrokarbonatu motzagoko batekin ordezkatzea, edo poliol molekula txikiekin (epoxidatua), adibidez kateari zurruntasun handiagoa ematen dioten D-sorbitolarekin.

## ESKER ONAK

Egileek eskerrak eman nahi dizkiote Eusko Jaurlaritzari laguntza finantzarioagatik (Ikerketa Taldeak, IT1756-22), Elkartek Programa IDEA III proiektuaren bidez (Elkartek KK-2023/00056).

## 5. BIBLIOGRAFIA

[1] SOROUSH, M.; GRADY, M. 2019. «Polymers, Polymerization Reactions, and Computational Quantum Chemistry». Computational Quantum Chemistry: Insights into Polymerization Reactions. Elsevier Inc., Amsterdam, 1-16.

[2] ODIAN, G. 2004. Principles of Polymerization. Wiley-Interscience, New York. 29-33.

[3] HEATH, F. E.; COOPER, S. L.in: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., 2013. « Classes of Materials used in Medicine ». *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Inc., Oxford, 64.

[4] PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. 2013. « Thermosetting Polymers » . *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Wiley-Interscience, New York, 519-533.

[5] Wikipedia contributorsVitrimers, https://es.wikipedia.org/wiki/Vitr%C3%ADmero (azken kontsulta: 2023-05-21).

[6] ZOU, W.; DONG, J.; LUO, Y.; ZHAO, Q.; XIE, T. 2017. «Dynamic Covalent Polymer Networks: from Old Chemistry to Modern Day Innovations». *Advanced Materials* ,**29**, DOI: 10.1002/adma.201606100.

[7] DENISSEN, W.; WINNE, J. M.; DU PREZ, F. E. 2016. «Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity». *Chemical Science* ,**7**, 30-38.

[8] KLOXIN, C. J.; BOWMAN, C. N. 2013. «Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems». *Chem. Soc. Rev.* ,**42**, 7161-7173.

[9] HAMMER, L.; VAN ZEE, N. J.; NICOLAŸ, R. 2021. «Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds». *Polymers* ,**13**, 396.

[10] YANG, X.; GUO, L.; XU, X.; SHANG, S.; LIU, H. 2020. «A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange». *Materials & Design* ,**186**, 108248.

[11] LI, W.; ZHAN, Q.; YANG, P. 2023. «Facile Approach for the Synthesis of Performance-Advantaged Degradable Bio-Based Thermoset via Ring-Opening Metathesis Polymerization from Epoxidized Soybean Oil». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* ,**11**, 1200-1206.

[12] YUGUEROS, I. 2022. *Vitrimeros En Base Epoxi a Partir de Aceite de Soja Epoxidado, Vanilina y Diaminas Alifáticas*. Trabajo de fin de grado, UPV/EHU, Leioa, BIL.

[13] YUE, L.; BONAB, V. S.; YUAN, D.; PATEL, A.; KARIMKHANI, V.; MANAS-ZLOCZOWER, I. 2019. «Vitrimerization: A Novel Concept to Reprocess and Recycle Thermoset Waste via Dynamic Chemistry». *Global Challenges* ,**3**, DOI: 10.1002/gch2.201800076.

[14] YUE, L.; GUO, H.; KENNEDY, A.; PATEL, A.; GONG, X.; JU, T.; GRAY, T.; MANAS-ZLOCZOWER, I. 2020. «Vitrimerization: Converting Thermoset Polymers into Vitrimers». *ACS Macro Letters* ,**9**, 836-842.

[15] JIANG, L.; LIU, Z.; LEI, Y.; YUAN, Y.; WU, B.; LEI, J. 2019. «Sustainable Thermosetting Polyurea Vitrimers Based on a Catalyst-Free Process with Reprocessability, Permanent Shape Reconfiguration and Self-Healing Performance». *ACS Applied Polymer Materials* ,**1**, 3261-3268.

[16] WANG, Z.; GU, Y.; MA, M.; CHEN, M. 2020. «Strong, Reconfigurable, and Recyclable Thermosets Cross-Linked by Polymer-Polymer Dynamic Interaction Based on Commodity Thermoplastics». *Macromolecules* ,**53**, 956-964.

[17] ZHENG, J.; PNG, Z. M.; NG, S. H.; THAM, G. X.; YE, E.; GOH, S. S.; LOH, X. J.; LI, Z. 2021. «Vitrimers: Current research trends and their emerging applications». *Materials Today* ,**51**, 586-625.

[18] GAO, H.; SUN, Y.; WANG, M.; WANG, Z.; HAN, G.; JIN, L.; LIN, P.; XIA, Y.; ZHANG, K. 2021. «Mechanically Robust and Reprocessable Acrylate Vitrimers with Hydrogen-Bond-Integrated Networks for Photo-3D Printing». *ACS Applied Materials & Interfaces* ,**13**, 1581-1591.