

Bitrimeroak: aldi berean termoplastikoak eta termoeonkorak diren polimeroak

Vitrimers: thermoplastics and thermoset polymers

Peio Martínez¹, Leyre Pérez-Álvarez^{1,2} eta Antonio Veloso-Fernández^{1,*}

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

²BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures

LABURPENA: Izaeraren arabera polimero termoeonkor, termoplastiko eta elastomeroak aurkitzen dira, hauetatik birziklatzeko arazo handienak sortzen dituztenak lehenak dira. Alde batetik, polimero termoeonkorren egitura oso gurutzatua izatean, propietate fisiko eta kimiko onak aurkezten dituzte, baina ez dira tenperaturarekin biguntzen ezta urtzen ere, degradatu baizik. Beste aldetik, termoplastikoak, bigundu eta urtzeko aukera dute, beraien propietate fisiko-kimikoak termoeonkorrenak baino okerragoak izanik. Honen aurrean, termoplastikoen birziklagarritasuna eta termoeonkorren propietate mekaniko onak lortzeko, bitrimeroak garatu dira. Bitrimeroak, sare kobalente moldagarri batez osatutako material polimerikoak dira, horrela erresistentzia mekanikoa birziklatze zikloetan zehar mantentzeko gaitasuna lortuz. Honetarako kateen arteko lotura kobalenteak itzulgarriak izan behar dira, adibidez, Schiff base baten imina taldeen kasua. Lan honetan, produktu naturaletik abiatuta eta biobateragarria den soja-olio epoxidatuaren bitartez termoeonkorra den bitrimeroa sintetizatu da. Horretarako, lehendabizi Schiff basea sintetizatu da bi produktu natural erabilita: 4-hidroxibenzaldehidoa (banilina) eta 1,4-butanodiamina (putresina) eta ondoren, soja-olio epoxidatuarekin gurutzatu da. Konposatu honekin hainbat karakterizazio egin ondoren (termiko eta mekanikoak), bere propietate bitrimeroak egiaztatu dira eta erretxina termoeonkorrek ordezkatzeko erabil daitekeela frogatu da.

HITZ GAKOAK: bitrimeroak, Schiff basea, termoeonkorra, termoplastikoa, bioinarrtua, 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.

1

***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 Martínez, Peio; Pérez-Álvarez, Leyre; Veloso-Fernández, Antonio (2024) << Bitrimeroak: aldi bereko termoplastikoak eta termoeonkorak diren polimeroak >>, Ekaia, 47, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.xxxx>)

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

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2024 UPV/EHU

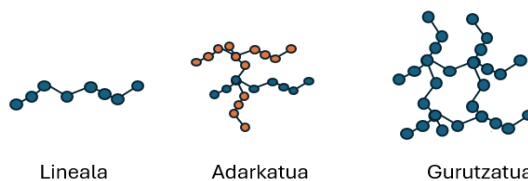


Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

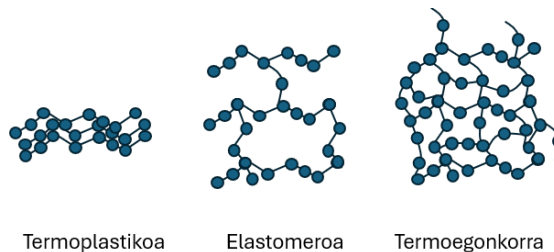
Polimeroak pisu molekular handiko konposatu makromolekularrak dira, katean zehar errepikatzen diren molekula txikien, monomero deritzenen, elkarketaz osatuak. Polimeroak polimerizazio-erreakzioen bidez sintetizatzen dira - dela etapaka, dela gehituz -, eta monomero horien artean lotura kobalenteak sortzen dituzte, beren talde funtzionalatik abiatuta. Gaur egun, konposatu horiek nonahi aurki ditzakegu gure eguneroko bizitzan, ematen dizkiguten propietate erakargarriek 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; lehenengoan 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 beren egituraren arabera sailkatuak.

Polimeroak, izaeraren arabera, termoplastiko, termoe gonkor eta elastomerotan banatuta daude (**2. irudia**). Termoplastikoen kasuan, kate polimerikoen arteko elkarrekintza gutxi egonik, material bigunak eta plastikotasun altukoak lortzen dira. Elastomeroak, beste aldetik, kateen arteko gurutzamendu kobalenteak dituzte, material bigunak baina elastikoak lortuz. Azkenik, termoe gonkorak, sare kobalente batez osatuak daude, zurruntasun eta egonkortasun kimiko handiak emanez.



2. irudia. Polimeroen sailkapena, izaeraren arabera.

Polimero termoplastikoak kate linealez edo adarkatuez osatuta daude, elkarri lotuta elkarrean fisiko ahulen bidez, hala nola Van der Waals indarrak edo hidrogeno-zubiak. Tenperatura igotzean, kate horien arteko elkarrean ahuldu egiten dira, eta polimeroek trantsizio termikoa jasaten dute, eta, hala, errazago aldatzen da konformazioa. Horri esker, kateek batzuk besteengandik 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 osakerarik egonkorrean, hau da, molekulen errota- 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 espezifikoa eta entalpiari [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 librean kateen konfigurazio-aldaketa etengabeak ahalbidetzen ditu. Espiral bakoitza banan-banan behatuko bagenu, ikusiko genuke espiral hori etengabe aldatzen dela, materiala bigundu egiten duena, baina urtu gabe. Horrela, gomazko egoeran dagoen solido bat lortzen da, material leuna, malgua eta moldagarria dena. Kasu honetan 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 disolbatu eta birziklatu daiteke, baina garrantzitsua da kontuan hartzea hurrengoko birziklatuek material baten hasierako propietate mekaniko

eta termikoak galtzea eragiten dutela. Gainera, polimero termoplastikoez 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 lirатеke, eta horrek materiala degradatzea eragingo luke. Horren ondorioz, polimero termoegonkorrek 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.

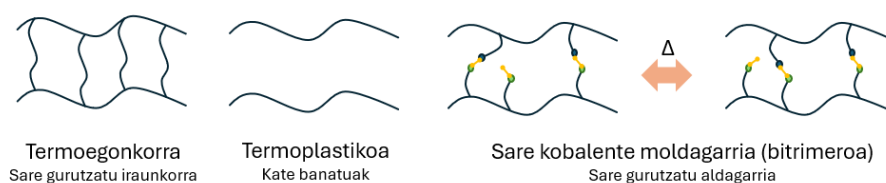
Erretxina termoegonkor ugarien artean, epoxi erretxinak dira aplikazio gehienetan gogokoena (polimero termoegonkorren merkatuaren %70 inguru); izan ere, aipatutako propietateei portaera dielektriko eta termiko onak, korrosioarekiko erresistentzia eta ontze-prozesuko uzkurdua txikia gehitzen zaizkie. 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 interesetik sortu ziren 90eko hamarkadan, baina 2011. urtera arte ez zen sortu lan honetan hizpide den bitrimero terminoa [5].

CANak kate gurutzatuez 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

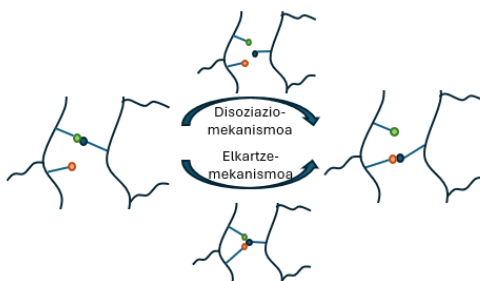
bidez ere gerta daitezke, hala nola lotura ionikoen edo koordinazio metaliko loturen bidez. Lotura horiek zenbait estimuluren eraginpean molekulak berrantolatzeko erreakzio itzulgarriak izan ditzakete, eta, hala, polimero termoegonkorretan jariakortasun makroskopikoa eta tentsioen erlaxazioa gauzatzeko mekanismoa lortzen da. Hori ezinezkoa izan da orain arte, modu honetan, 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.

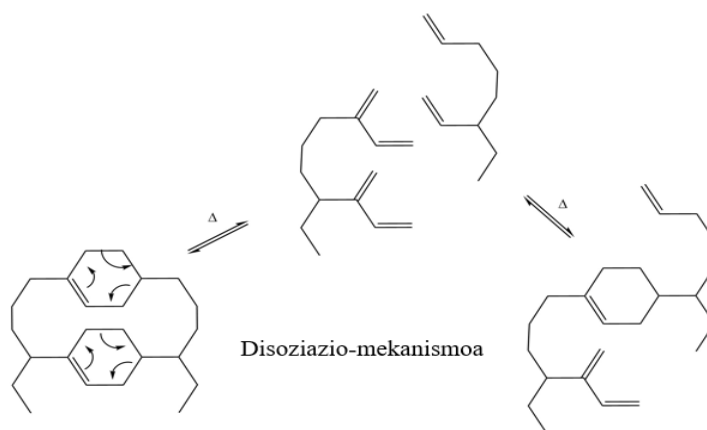
Sarean sortutako tentsioak lasaitzeko, loturak trukatzeko duten gaitasuna funtsezko ezaugarrietako bat da; hala ere, ez litzateke praktikoa izango etengabe gertatzea, gure materiala egoera “gomatsu” antzeko batean egongo bailitzateke, eta horrek asko mugatuko luke haren erabilgarritasuna. Benetan erabilgarria 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 artikuluko honetan landuko [9].



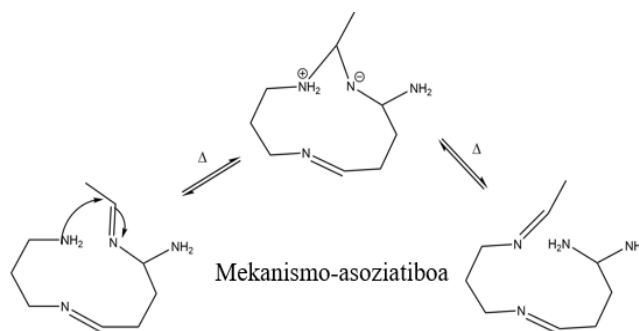
4. irudia. CAN baten barruan loturak trukatzeko mekanismoak.

Disoziazio-mekanismoa ezabatze-erreakzio bat da, eta, ondoren, batuketa bat (**5. irudia**). Hau da, lehenik, sareko lotuneak hausten dira, ondoren, atomo desberdinen artean eratzen dira. Mekanismoaren lehen etapa endotermikoa da, beraz, temperaturaren 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 temperaturaren araberakoa dela, eta temperatura 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-mekanismoa jarraitzen duen bitrimer 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 kateetako baten talde funtzional bat beste lotura kobalente dinamiko bati gehitzen zaio, termodinamikoki abiapuntuko espeziearen antzeko bitarteko bat sortuz. Horri esker, prozesua temperaturarekiko independentea da. Bitarteko hori hausteak endekapen prozesuan parte hartzen duten bi espezie kimikoak askatzen ditu. Oro har, tartekoaren bizitza-denbora baztergarria da, eta, beraz, mekanismo horren bidez berrantolatzen diren sareek gurutzatze-maila (eta propietateak) konstantea eta temperaturarekiko independentea dute [9].



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

Lan honetan, ekonomia zirkularra (7. irudia) bultzatzen duen iturri naturaletatik abiatuta sintetizatzen den polimero bitrimeroaren adibide bat jaso da, modu honetan epoxi erretxinak edo fenoliko konbentzionalak erabiltzea saihestu da eta material termoeonkor birziklagarria lortu da.



7. irudia. Ekonomia zirkularren eskema.

2. BITRIMEROEN SINTESIA

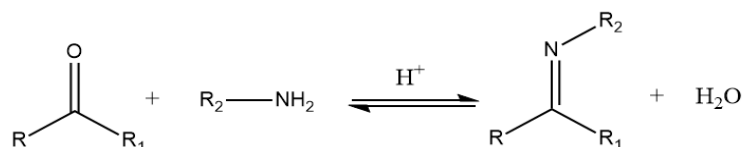
Transesterifikazio bidez sintetizatutako epoxi/azido eta epoxi/anhidrido poliesterretan oinarritutako sare bitrimeroak aurkitu ziren lehenak dira, eta landa-eremuan gehien aztertu zirenak. Transesterifikazio-mekanismoan oinarrituta, jatorri biologikoko konposatu asko aztertu dira, bitrimero naturalak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

Berez, ESO, monomero gisa, polimero termoeonkor biodegradagarriak eratzeko polimerizatu daiteke, adibidez eratzuna irekitzearen bidezko polimerizazioaren bidez [11], baina bitrimero bat

sortzeko, beharrezkoa da lotura kobalente itzulgarriak dituen sendatze-agente bat sartzea, hala nola Schiff-en baseak [12].

2.1. Schiff Baseak

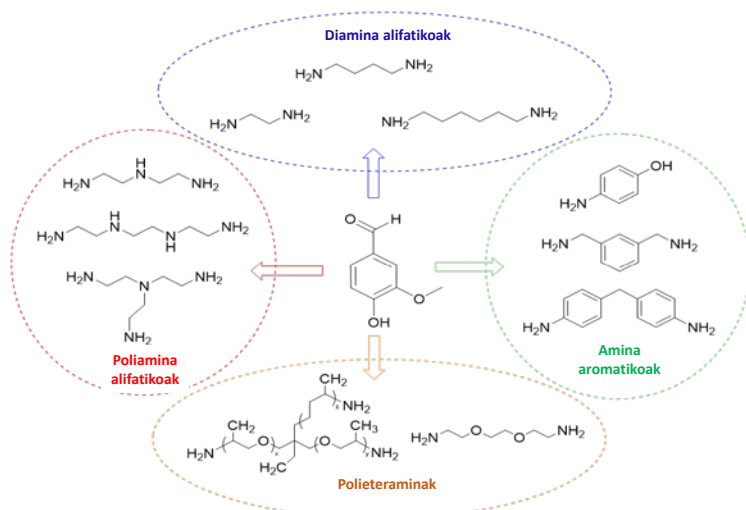
Schiff-en base bat amina primario baten eta zetona baten edo aldehido baten kondentsazioaren ondoriozko imina da, karboniloari gehitze nukleofilo baten bidez gertatzen dena [12]. **8. irudian** ageri da erreakzio horren mekanismo orokorra.



8. irudia. Schiff-en baseak eratzeko orekaren mekanismo orokorra: R hidrogenoa edo kate alifatikoa izan daiteke, R₁ eta R₂ kate alifatikoak.

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

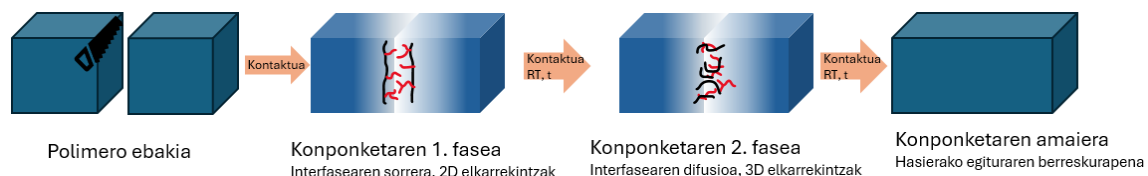
Bestalde, Schiff base difuntzional bat sortzeko eta gurutzaketa gertatzeko diamina edo poliamina primario bat erabili behar da (**9. irudia**). Erakusten diren molekulen artean, putresina (1, 4, diaminobutanoa) (**9. irudia**, goian) sintetirako aukeratu da, amina naturala eta oso sinplea delako eta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



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

Material bitrimerikoak oso interesgarriak dira polimero birziklagarrien eta ekonomia zirkularraren arloan, polimero termoeogonkorren propietateak imitatzen eta, aldi berean, haien erabilerarekin lotutako arazoak konpontzeko duten ahalmenari esker. Termoeogonkorren egonkortasun handiak ingurumenean metatzea eragiten du, bereziki ur-ingurunean edo zabortegetan, eta horiek erretzea, CO₂ eta beste kutsatzaile batzuk atmosferara askatuz. Gainera, eta helburu horrekin berarekin, polimero termoeogonkorren beiratzatzea aztertzen ari dira birziklatzeko estrategia gisa, nahiz eta oraindik ez den lortu zenbait birziklatu ondoren materialak bere propietate mekanikoei eustea [13,14].

Itsagarriak 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 aktibatuzeko 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 elektronikari aplikatu daitezkeenak.

Ohiko 3Dko imprimaketak 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 ingeniari-gaietan aplikatzea. Bitrimeroak 3Dko imprimaketarako tinta modura erabiliz, **10. irudian** ikusten den mekanismoaren antzekoa jarraituz, arazo horri konponbidea eman dakioke, eta, hala, produktua birzikla daiteke haren bizitza baliagarria amaitutakoan [18].

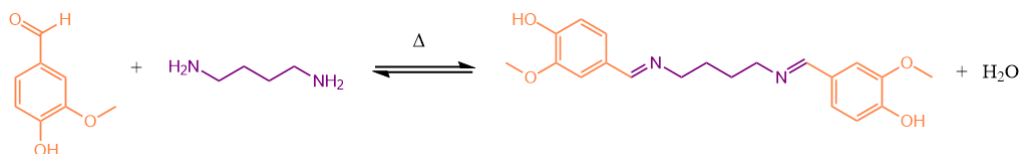
Gaur egun, aplikazio horietako gehienak mundu osoko laborategietan aztertzen dira, eta ez dira eskala handian aplikatzen. Industrian aplikazio interesgarria litzateke konpositeen sintesian matrize polimeriko gisa erabiltzea, polimero tradizionalen ordeztu. Hala, matrize polimeriko termoeonkorreko konpositeen 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, VSBaren egitura eta propietate termikoak karakterizatu dira protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearra (^1H -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 termograbitmetriko (TGA) eta trakzio-saiakuntzen bidez.

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

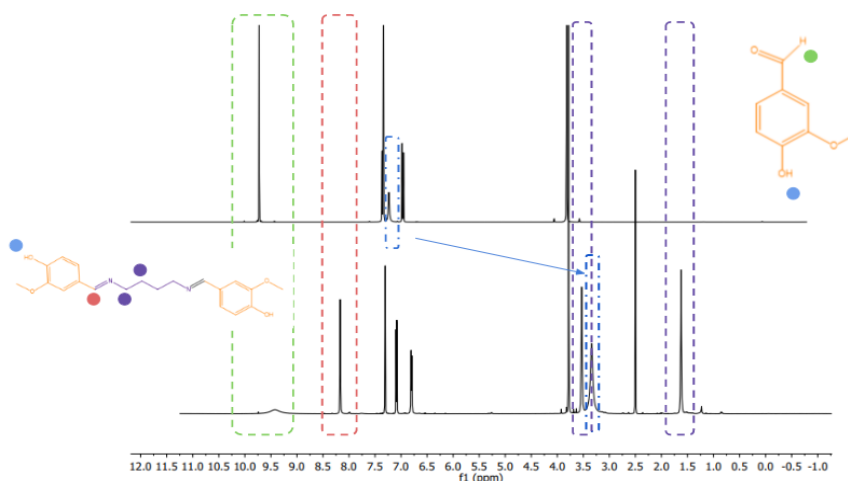
3.1. Schiff basearen sintesia eta karakterizazioa

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.

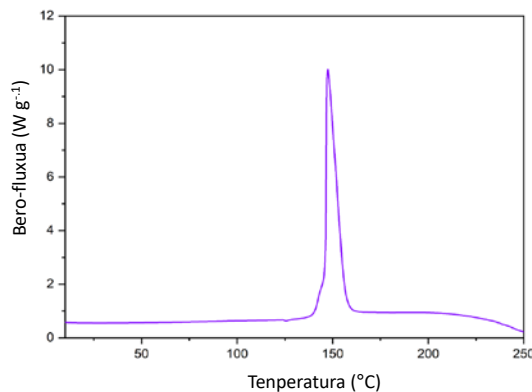
Erreakzioaren eboluzioa aztertzeko eta lortutako molekularen egitura baieztatzeko ^1H -RMN analisia egin da. **12. irudian**, banilinarako eta VSBrako lortutako espektroen konparazioa ikus daiteke.



12. irudia. Banilinare eta VSBaren ^1H -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-tan, putresinarene metileno baliokideen hidrogenoei dagozkienak. Gainera, hidrogeno aromatikoaren seinaleen desplazamendu txiki bat hautematen da, ariloaren funtzio-taldearen aldaketak eraginda.

Ondoren, DSC bidezko VSBaren termograma egiten da, fusio-tenperatura eta ezpurutasun esanguratsuak zehazteko. **13. irudian**, 150 °C inguruko fusio-puntu bakar bat ikus dezakegu. Horrek erakusten du erreakzioa behar bezala igaro dela eta ia ez dagoela ezpurutasunik azken produktuan, horrela izango ez balitz, 80 °C eta 27 °C inguruko tontorrak ikusiko baitziren, banilinari eta putresinari dagozkienak, hurrenez hurren.

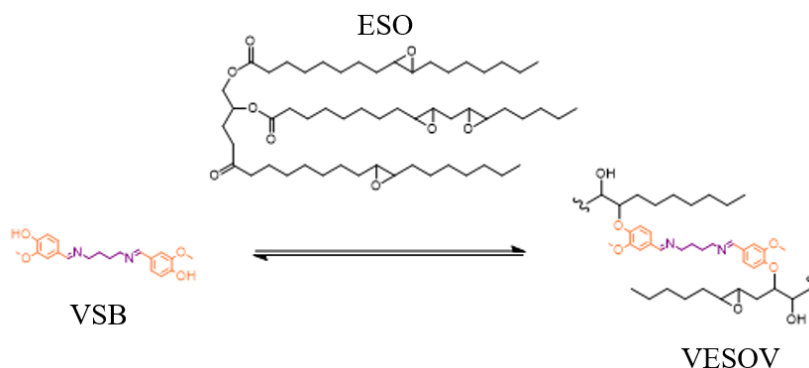


13. irudia. VSB sintetizatuaren termograma.

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

3.2. Bitrimeroaren sintesia eta karakterizazioa

Aurreko atalean ontze agente dinamiko modura eragiten duen sintetizatutako eta isolatutako VSB-ari, 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, VSB-arekin erreakzionatzen duten taldeak ezin dira kontrolatu, olio-kateen konformazioak zoriz lortuz. **14. irudian**, ESO VSBren bidez nola gurutzatu ahal den modu bat ageri da, non SN_2 -ren bidez alkohol baten eraso nukleofiloak epoxidoa irekitzen duen.



14. irudia. ESO 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 aztertzen. Birziklatze prozesua lagina presiopean eta tenperatura altuetan mantentzean datza, lotura kobalenteen berrantolapena bultzatuz eta jatorrizko materialaren egitura zein propietateak berreskuratuz. **15. irudian** ikus dezakegu jatorrizko bitrimeroa eta birziklatu ondokoa itxuraz berdinak direla, materialaren portaera bitrimeroa egiaztatzen duena.



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

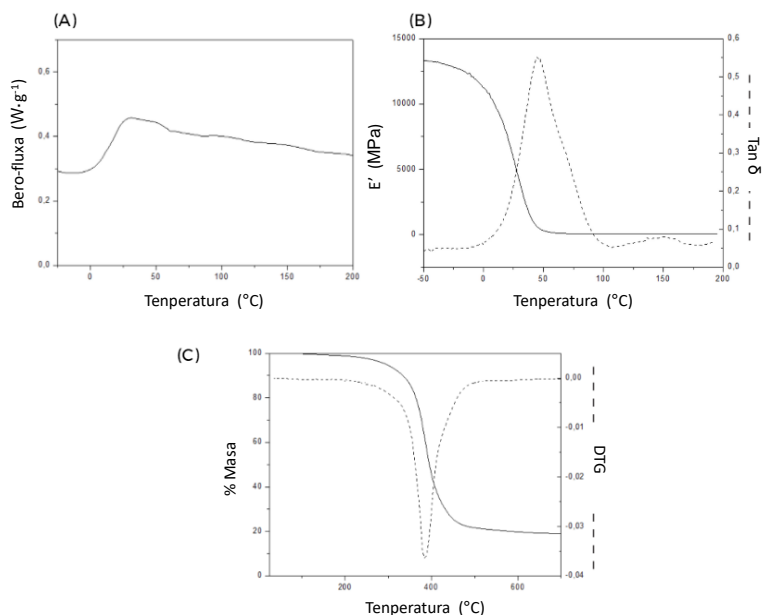
3.2.1. Karakterizazio termikoa

Bitrimero sintetizatuaren ezaugarri termikoak DSC, DMA eta TGA-ren bitartez aztertu dira. **15. irudian** ageri dira lortutako emaitzak.

DSCan (**16(A). irudia**), VSB aztertzean lortzen gauen 150 °C inguruko fusio argia desagertu dela ikusten da, eta, orain, 30 °C eta 40 °C 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-puntua, sintetizatutako bitrimeroa erabat amorfoa dela adierazten du. Gainera, termograma horretan ez da ezpurutasun adierazgarririk hauteman.

Bestalde, DMA bidezko analisisian (**16(B). irudia**), marra eteneko tontorrak T_g 44,5 °C-a dela adierazten du. DSC eta DMA tekniken arteko alde hori sentikortasun-diferentziaren emaitza da. Gainera, DSCan ez bezala, galera-moduluaren tangentean ($\tan \delta$) 150 °C inguruko bigarren gailurra ikus daiteke. Tenperatura hori bat dator VSBaren 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 hau masaren %5-eko galera gertatzean ematen da, kasu honetan 290 °C inguruan eman dena, degradazio abiadura maximoaren tenperatura (deribatua gailurrari dagokiona, DTG) 385,5 °C-koa 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 ordezkoko 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 burutu dira bai jatorrizko bai birziklatutako bitrimeroekin. Teknika honekin elastikotasun-modulua, deformazio maximoa (ϵ_{max}) eta esfortzu maximoa (σ_{max}) kalkulatu eta konparatu dira. **1. taulan** ikus daitezke lortutako emaitzak.

1. taula. Jatorrizko eta birziklatutako bitrimeroaren trakzio-saiakuntzen emaitzak.

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

Ikusten den moduan, jatorrizko eta birziklatutako bitrimeroen propietate mekanikoak antzeokoak 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, hau da, bitrimeroak, gainera, denbora gutxian estimulu termikoaren pean autoparekatzeko gaitasun ona erakusten du, alegia, materialak propietate mekanikoak galdu gabe birziklatzeko duen gaitasuna.

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

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

| Bitrimeroa | E Modulua (MPa) | ϵ_{\max} (%) | σ_{\max} (MPa) |
|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| Jatorrizkoa | 1860 | 7.9 | 63 |
| Birziklatua | 1940 | 7.8 | 65 |

4. ONDORIOAK

Lan honek frogatzen du bideragarria dela epoxi erretxinak ordezkatzeko 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 litezke zenbait elementu fabrikatzeko, hala nola estaldurak edo isolatzaileak, temperatura baxuetan erabiltzen badira. Ildo horretan aurrera egiteko, interesgarria litzateke T_g altuagoa izango duten bitrimero-formulazio berriak ikertzea. Esate baterako, soja-olioa kate hidrokarbonatu motzagoko batekin ordezkatzeko, edo polioliol molekula txikiekin (epoxidatua), adibidez kateari zurruntasun handiagoa ematen dioten D-sorbitolarekin.

ESKER ONAK

Egileek eskerrak eman nahi dizkiote Euskal Autonomia Erkidegoko Gobernuari 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. pp. 1–16.
- [2] ODIAN, G. 2004. *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience, New York. pp. 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, p. 64.
- [4] PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. 2013. << Thermosetting Polymers >> . *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Wiley-Interscience, New York pp. 519–533.
- [5] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS Vitrimers, <https://es.wikipedia.org/wiki/Vitr%C3%ADmero> (last time accessed: May 21, 2023).
- [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.; NICOLAY, 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, Lejona, 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.