



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

III. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2019ko maiatzaren 27, 28 eta 29
Baiona, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Alkoxisilanoz eraldatutako
emultsio kopolimeroen bilakaera
biltegitratzean zehar**

*Aitor Barquero, Amaia Agirre,
Jose Ramon Leiza eta
María Jesús Barandiaran*

44-51 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iii.05.06>



Alkoxisilanoz eraldatutako emultsio kopolimeroen bilakaera biltegitratzean zehar

Barquero, Aitor; Agirre, Amaia; Leiza, Jose Ramon eta Barandiaran, María Jesús

*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa*

aitor.barquero@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan poli(binil azetatoa) oinarri daukan eta binil trialkoxisilano monomero desberdinekin eraldatutako emultsio polimerizazioz lortutako latexa aztertzen da, estaldura aplikazioetan erabiltzeko asmoz. Hainbat teknika erabiliz (zentrifugazioa, soxhlet erauzketa, AF4/MALS...) ikusi da silano monomeroak formulazioan kopuru txikietan gehitzean polimeroak biltegitratzean zehar aldatu egiten direla, silanoen kondentsazio erreazioen kausaz. Ez hori bakarrik, erabilitako silanoak bilakaeraren abiadura eragina daukala ere ikusi da, zehazki, are eta hidrolisi abiadura azkarragoa izan, orduan eta bilakaera azkarragoa dauka kopolimeroak.

Hitz gakoak: Emultsio polimerizazioa, alkoxisilano monomeroa, poli(binil azetatoa), estaldurak

Abstract

In this work poly(vinyl acetate) based copolymers, modified with vinyl alkoxysilane monomers are studied, for coating applications. Using different techniques (centrifugation, soxhlet extraction, AF4/MALS...) it was observed that when the alkoxysilane is added in small amounts to the formulation the copolymers gain the ability to change during the storage, due to the condensation reactions of the silanes. Not only that, the rate of evolution is greatly affected by the silane type, and can be correlated with the hydrolysis rate of the alkoxy group.

Keywords: Emulsion polymerization, alkoxysilane monomer, poly(vinyl acetate), coatings

1. Sarrera eta motibazioa

Polimeroen aplikazioen artean, estaldurek (pinturek eta bernizek) garrantzi handia daukate industrian. Haien funtzioa ez da bakarrik apaingarria, izan ere, behar beharrezkoak dira gainazalen babeserako. Adibidez, metalezko gainazalen kasuan, herdoiltzearen aurkako estaldurek eraikuntzen bizitza luzatzen laguntzen dute.

Tradizionalki disolbatzaileetan oinarritutako estaldurak ekoiztu izan dira industrian, baina azkenengo hamarkadetan uretan oinarritutako estalduretara aldatzen ari da merkatua. Uretako pinturak orokorrean aukera berdeagoa eta seguruagoa dira, ez baitute konposatu organiko hegazkorrik (disolbatzailerik) askatzen atmosferara. Hauek, usai txarra izateaz gain, toxikoak dira ingurumenarekiko eta berotegi-efektua areagotzen laguntzen dute.

Uretan oinarritutako estaldurak produktu oso konplexuak dira; osagai nagusiak, latexa, pigmentuak eta gehigarriak izanik. Latexa emultsio polimerizazioz sintetizatzen den produktua da, eta eskala nanometrikoa daukaten, eta uretan barreiatuta dauden polimero partikulek osatzen dute. Latexak amaierako produktuan izugarritzko eragina dauka, besteak beste pinturaren propietate mekanikoak eta barrera gaitasunak definituko baititu. Uretako pinturen desabantaila film eraketa prozesuan dago. Lehortze prozesuan, ura lurruntzen den heinean polimero partikula desberdinetan dauden polimero kateak elkarren artean katramilatu behar dira, film jarraitua sortuz. Tamalez, partikulen arteko koaleszentzia ez da beti perfektua, eta sortutako akatsek filmaren propietateak kaltetzen ditu. Hori dela eta, uretan oinarritutako estaldurek ez dituzte beti disolbatzaileetan oinarritutakoek dauzkaten propietateak eta eskakizun handiko aplikazioetarako, automobilgintzaren industriarako adibidez, uretan oinarritutako estaldurek ez dute oraindik

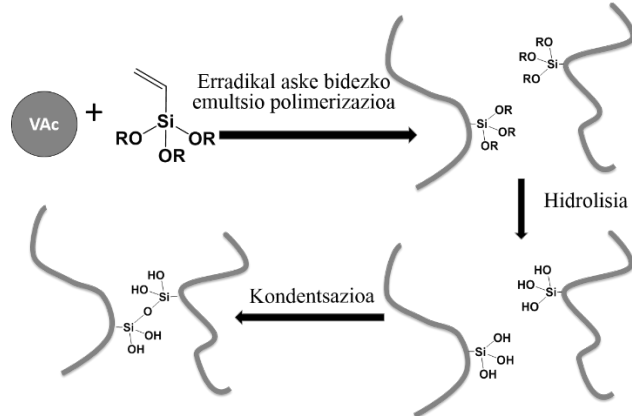
merkatuan lekurik egin. Hortaz, estalduren merkatuaren etorkizuna uretan oinarritutako pinturetan egongo bada, latexaren propietateak hobetu behar dira disolbatzaileetatik lortutako pinturek dauzkaten prestakuntzak izan ditzaten.

Latexaren propietateak hobetzeko dauden aukeren artean polimeroa saretzea dago. Saretzeak estalduraren disolbatzaileekiko, urarekiko eta urradurarekiko erresistentzia hobetzen du. Polimeroak sartzeko kimika aspalditik da ezaguna, baina ez da erreza estaldurak egiteko erabiliko den dispersioetan aplikatzea. Izan ere, latexaren partikulak saretuta baldin badaude, film eraketan zehar kateen mugikortasuna oso mugatua egongo da eta kohesio txikiko filmak lortuko dira. Hau dela eta, saretzea filmaren lehorte prozesua ematen den aldi gertatzea da komenigarriena.

Literaturan aztertu diren sistemen artean (hidrazinak, azetoazetoxi monomeroak etab...) binil trialkoxisilanoak aukera interesgarria izan daitezke. Binil trialkoxisilanoak silanoen alkoxi deribatuak dira, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ formula orokorra dutenak.

Alkoxisilanoek urarekin erreakzionatzen dute, silanol taldeak sortuz, ondoren beraien artean kondentsatu dezaketenak. Silanoak polimero kate desberdinetan baldin badaude, hidrolisiaren ondoren kondentsazioak kateak saretuko ditu, 1. irudian erakusten den moduan. Kasu idealean, hidrolisia polimerizazio prozesuan edo biltegitratzean zehar gertatu beharko litzateke, eta kondentsazioa filmaren eraketan.

1. irudia. Polimeroak alkoxisilanoak erabiliz sartzeko erreakzioen eskema



Lan honetan bi binil alkoxisilano erabili dira, binil trimetoxisilanoa (VTMS) eta binil trietoxisilanoa (VTES). Hauen artean dagoen desberdintasuna alkoxi taldea da. Hau garrantzitsua izango da ikerketa honetan alkoxi taldeak monomeroaren hidrolisian eragina izango duelako, eta hortaz VTMSa azkarrago hidrolizatuko da VTESa baino (Wituki, 1993; Osterholtz eta Pohl, 1992). Horrez gain, guztiz hidrolizatua dagoen binil silanotriola (VSTO) ere erabiliko da erreferentzia moduan eta erreakzio mekanismoak hobeto ulertzeko.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Alkoxisilanoen erabilera emulsio polimerizazioz egindako dispersioetan ezaguna da jada. Argitaratutako lanetan, silano kopuru txikiak gehitzean filmen erresistentzia hobetzen dela diote, bai argi ultramorearekiko, urarekiko, disolbatzaileekiko, tenperaturarekiko zein urradurarekiko. Ez hori bakarrik, metalezko substratuekiko adhesioa ere hobetzen dute (Abd El-Ghaffar et al., 2016; Naghash et al., 2005; Zhang et al., 2008; Dubininkas eta Buika, 2013).

Alabaina, ez da dena positiboa. Silanoen erabilerak polimeroari gaitasun gehigarri (eta agian ez desiragarri) bat ematen dio. Izan ere, hidrolisi eta kondentsazio erreakzioak giro tenperaturan gertatu daitezke ingurumenean ura dagoenean, eta hori dela eta, polimeroa saretuz joan daiteke dispersioa biltegitratuta dagoenean. Bilakaera honek polimeroaren mikroegitura aldatuko du (gel edukia, pisu molekularren banaketa...) eta ondorioz filmen propietateak ere aldatuz joango dira.

Guk dakigula, ez dago argitalpenik portaera hau deskribatzen duenik eta hortaz hau aztertzea da lan honen helburua.

3. Ikerketaren muina

3.1. Atal esperimentalak

Lan honetan emulsio polimerizazioz sintetizatutako hiru latexen bilakaeraren jarraipena egin da. Horretarako, sintesia egin ondoren aurrerago azaltzen diren teknikak erabiliz latexa karakterizatu zen astean behin hainbat astetan zehar, eta lortutako emaitzak nola aldatu ziren ikusi zen.

Materialak

Binil azetatoa (VAc, Quimidroga), alkil difenil oxido disulfonatoa (Dowfax 2A1, Dow chemicals), potasio persulfatoa (KPS, Fluka), azido kloridrikoa (HCl, Panreac), sodio hidroxidoa (NaOH, Sigma-Aldrich), potasio fosfato monobasikoa (KH₂PO₄, Fluka), eta hidrokinona (HQ, Paneac) jaso ziren moduan erabili ziren. Ur desionizatua erabili zen erreakzio guztientzat. Binil trimetoxisilanoa (VTMS) eta binil trietoxisilanoa (VTES), Waker Chemiek adeitasunez hornitu zituen. Binil silanotriola (VSTO), erreakzioa burutu aurretik sortu zen VTMSa pH azidotan zegoen ur disoluzio batekin hidrolizatuz.

Sintesia

Kopolimeroen sintesia emulsio polimerizazioz egin zen, modu ez-jarraituan 400 ml-ko altzairuzko errektore batean. Formulazio osoa (hasarazlea izan ezik) errektorean kargatu eta erreakzio tenperaturara (67°C) eraman ondoren, hasarazlearen ur disoluzio bat injeztatu zen eta 2 orduz utzi zen erreakzionatzen. Erreakzioa amaitu ondoren, 25°C-tara hoztu eta hidrokinona disoluzio tanta batzuk gehitu ziren, erradikalen sorrera ekiditeko. 1. taulan erabilitako formulazioa erakusten da.

1. taula. Emulsio polimerizazioak egiteko erabilitako formulazioa

Osagaia	Kantitatea (g)
Binil azetatoa	90
Silano monomeroa	Aldakorra ¹
Potasio persulfatoa	0,135
Dowfax 2A1	2,00
pH 6 ur tanpoi disoluzioa	210 ²

Karakterizazioa

Gel edukia tetrahidrofuranotan (THF) disolbagarria ez den polimero frakzio bezala definitu da. Latexaren lehorte prozesuak saretze erreakzioak ematen dituzenez, bi gel eduki bereizten ditugu:

Gel eduki hezea: Latexean lehorte aurretik dagoen polimero saretuaren frakzioa. Honen determinaziorako latexaren kantitate jakin bat aurrez pisatutako tetrahidrofuranotan disolbatu zen, eta 48 orduz nahasten utzi zen. Ondoren, 12.000 rpm-tan 22 orduz zentrifugatuz disolbatutako zatia eta disolbatu gabekoa banandu ziren eta gel edukia grabimetriaz determinatu zen.

¹ 0,90 g VTMS edo 1,15 g VTES

² VSTOarekin egindako erreakzioan 10 g pH 2 (VTMSa hidrolizatzeko) eta 200 g pH 6 tanpoi erabili ziren

Gel eduki lehorra: Latexa lehortu ondoren lortzen den filmaren gel edukia soxhlet erauzketa bidez determinatu zen. Latex tantak beira zuntzeko oinarrian zuzenean lehortu ondoren 24 orduko soxhlet erauzketa egin eta frakzio disolbaezina grabimetriaz determinatu zen.

Fluxu asimetrikoko fluxu eremuko zatikapena (*Asymmetric flow field flow fractionation, AF4*) angelu anitzeko argi dispersio detektorearekin (*multi angle light scattering, MALS*) erabiliz polimeroen pisu molekularra (M_w) eta biraketa erradioa (R_z) neurtu ziren. Lagina prestatzeko latexa zuzenean THFtan disolbatu zen lehortu gabe mikroegitura mantentzeko $10\text{mg}_{\text{polimero}}/\text{g}_{\text{THF}}$ kontzentrazioan. Lortutako balioak putze gaitasuna kalkulatzeko erabili ziren, (1) ekuazioaren bitartez, non M_w batez besteko pisu molekularra (g/mol), R_z batez besteko biraketa erradioa (nm), N_A Avogadroren zenbakia ($6,022 \cdot 10^{23}$) eta ρ_p polimeroren dentsitatea ($1,19\text{g/cm}^3$) diren.

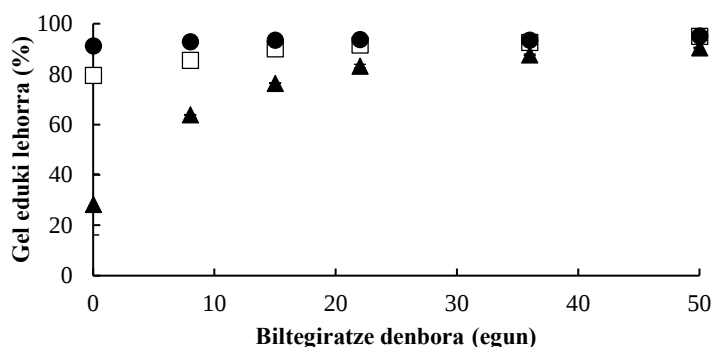
$$\text{Putze erlazioa} = \frac{\text{Putzutako kateen bolumena}}{\text{Putzu gabeko kateen bolumena}} = \frac{4\pi R_z^3 N_A \rho_p}{3M_w} 10^{-21} \quad (1)$$

Silanoen hidrolisia askatutako alkoholen kontzentrazioa neurtuz aztertu zen. Hau gas kromatografia bitartez egin zen GC-14A (Shimadzu) kromatografo batean, sugar ionizazioko detektagailu, eta integradore (Shimadzu C.R6A Chromatopac) batekin. Erabilitako zutabea BP624 (SGE analytical science) zen, 50 m-ko luzera, 0,53 mm-ko barne diametroa eta $3,0 \mu\text{m}$ -ko mintz lodiera daukana.

3.2. Emaitzak eta ondorioak

2. irudian gel eduki lehorren bilakaera aurkezten da, soxhlet erauzketaz neurtuta, erabilitako hiru sistemetan biltegitratze denboraren aurrean.

2. irudia. Gel lehorren bilakaera VAc-VTMS ($\square$), VAc-VTES ($\blacktriangle$) eta VAc-VSTO ($\bullet$) kopolimeroentzat



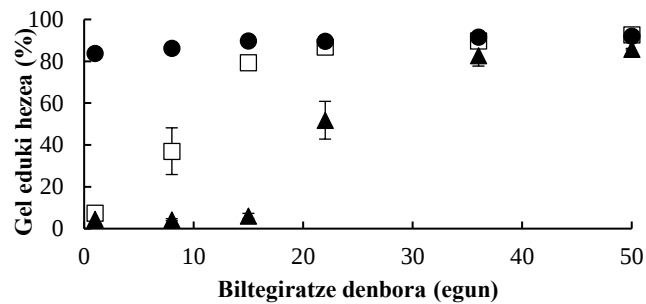
Erreakzioa amaitu osteko gel edukiek (biltegitratze denbora 0 denean) jada erakusten dute silano desberdinek emaitza desberdina ematen dutela. Emaitzak erraz azaldu daitezke silano bakoitzaren hidrolisi abiadura kontuan hartuta, izan ere, orduan eta hidrolisi maila altuagoa, orduan eta silanol talde gehiago egongo batira lehortzean kondentsatzeko eta polimeroa saretzeko. VSTOak, hasieratik hidrolizatuta dagoena gel eduki oso altuak ematen ditu. VTMSa, erreakzioan zehar azkar hidrolizatzen dena, gel eduki altua dauka ere, baina ez VSTOa bezain bestekoa. Azkenik, VTESA, erreakzioan motel hidrolizatzen dena (eta ondoren ikusiko den moduan biltegitratzearen hasieran guztiz hidrolizatua ez dagoena, ikus 4. irudia), balio baxuagoak ematen ditu.

Biltegitratze denborak aurrera egiten duen heinean, VTMS eta VTESA daukaten latexen gel edukia gora egiten du, VSTOa daukana konstante mantentzen den bitartean. Bilakaera izateko tarteak daukatenez, VTMSa eta VTESA daukaten latexak hidrolizatuz eta saretuz doaz dispersioan, eta horregatik gel edukia gora egiten du. Hala eta guztiz ere, honek ez du esan nahi VSTOa

daukan latexa ez dela bilakatzen ari, baizik eta gel edukiak ez daukala beharrezko sentikortasuna gertatu daitezken aldaketak determinatzeko.

Atal honetan neurtutako gel edukia film lehorren propietateak ulertzeko da beharrezkoa, aplikaziorako garrantzitsuak izango direnak. Hala ere, azterketa fundamentalagoa egiteko helburuarekin, interesgarria da latexak lehortu aurretik daukan egitura ezagutzea. Horretarako, gel eduki hezea ere neurtu zen, 3. irudian ikusten den modura.

3. irudia. Gel hezearen bilakaera VAc-VTMS (□), VAc-VTES (▲) eta VAc-VSTO (●) kopolimeroentzat

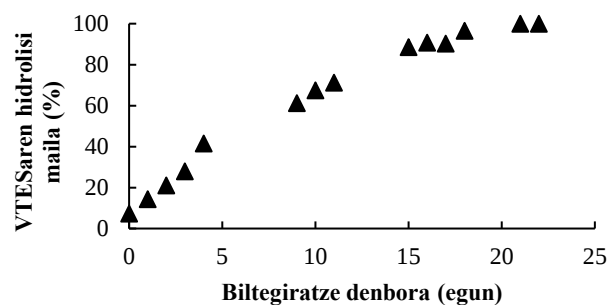


Interesgarria da ikustea hasierako puntuetan gel hezea eta lehorra ez datozela bat, bereziki VTMS eta VTESaz eraldatutako latexetan. Biltegitratze denbora 0 denean, VTMS eta VTESa daukaten latexek ez dute ia gel hezerik sortzen, film lehorrean gel kopuru nabaria sortzen duten arren. Kontuan hartuta gel hezeak egoera dispartsoan dagoen saretzea neurtzen duela, honek frogatzen duena da alkoxisilanoak erabiltzean saretzea filmaren eraketa prozesuan gertatu dela. VSTOa daukan kopolimeroak, bestalde, gel balio oso altua ematen du, partikulak erreakzio denboran saretuz joan direla adieraziz, eta lehortze prozesuan sartzeko tarte gutxi utziz.

Biltegitratze denbora aurrera doanean bai VTMSa bai VTESa daukaten kopolimeroen gel hezeak gora egiten du, eta VSTOaren kasuan gertatzen den moduan, film eraketan sartzeko daukan tarte txikituz. Ondorioz, emaitza honek erakusten duena da, lehortze prozesuan sortzen den gel edukia optimizatu nahi bada, silano bakoitzak biltegitratze denbora espezifikoak daukala.

VTESaren kasuan, monomeroaren hidrolisiaren jarraipena ere egin zen, gas kromatografia erabiliz askatutako etanol kontzentrazioa neurtuz (ikus 4. irudia). VTMSarekin ere jarraipena egin nahi izan zen baina ikusi zen lehenengo laginean jada guztiz hidrolizatua zegoela, hidrolisia erreakzio denbora gertatu zela adieraziz et ez zen jarraipenik egin.

4. irudia. VTESaren hidrolisiaren bilakaera biltegitratze denboraren aurrean

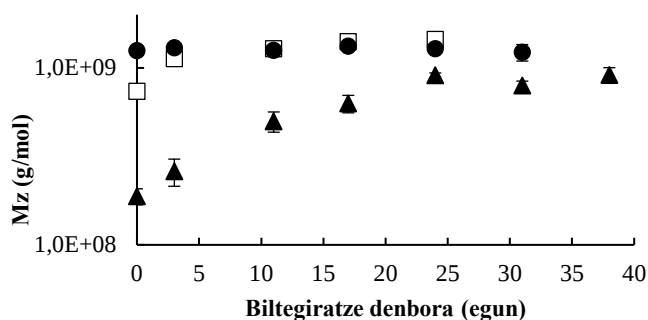


4. irudiak erakusten duen moduan biltegitratzearen hasieran hidrolisi maila arbuigarria da ia, baina 20 eguneko tartean guztiz hidrolizatzen da. Aipatzekoa da 4. eta 3. Irudiak konparatzen

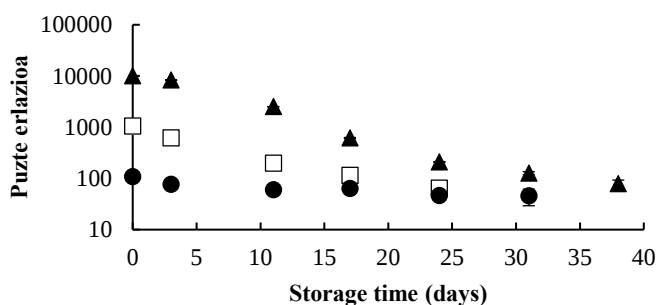
badira, VTESa daukan kopolimeroak ez duela gel hezerik sortzen silanoaren hidrolisi maila % 90 den arte.

Gel edukiaren neurketak (bai lehorra zein hezeak) erakusten du amaieran polimero guztiek antzeko balioak ematen dituztela. Antzeko gel edukia daukaten laginek desberdintasunik daukaten aztertzeko, lagin berberak AF4/MALSean karakterizatu ziren, pisu molekularren eta kateen biraketa erradioaren determinaziorako. 5. eta 6. irudietan aurkezten dira emaitzak. Garrantzitsua da kontuan hartzea neurketa hauek egiteko laginak ez zirela lehortu eta hortaz aztertzen den mikroegitura dispersioan dagoena dela.

5. irudia. Batez besteko pisu molekularren bilakaera VAc-VTMS (□), VAc-VTES (▲) eta VAc-VSTO (●) kopolimeroentzat



6. irudia. Batez besteko puzte erlazioaren bilakaera VAc-VTMS (□), VAc-VTES (▲) eta VAc-VSTO (●) kopolimeroentzat



Gel edukiaren antzera, hasierako puntutik ikusten da silanoek eragin nabarmena daukatela neurtutako propietatean. Pisu molekularrari dagokionez VSTOak dauka balio handiena, VTMSak pixka bat txikiagoa eta VTESak nabari txikiagoa izanik. Puzte erlazioaren balioak, bestalde, pisu molekularren kontrako joera dauka; VSTOa txikiena izanik eta VTESa handiena.

Puzte erlazioak polimeroak disolbatzailea hartzeko daukan gaitasuna ematen du, eta saretze dentsitatearen alderantziz proportzionala da. Hau dela eta, informazio baliagarria ematen du kateen konformazioaren inguruan. VSTOak ez du bakarrik pisu molekular handiena, baizik eta saretze dentsitate altuena ere, kondentsazio erreakzioak polimerizazio prozesuan gertatu diren seinale. Beste muga VTESa daukan kopolimeroa daukagu, non kateen pisu molekularra txikiena izateaz gain, saretze dentsitatea ere txikiena da, polimerizazio denboran kondentsazio erreakzio gutxi gertatu baitira.

Biltegitratze denbora aurrera doanean, ikus daiteke batez besteko pisu molekularrak igo egiten direla, silanoa daukaten kateak elkarren artean kondentsazio erreakzioen bitartez elkartzeko ari direnaren seinale. Puzte erlazioaren jaitsierak, bestalde, sortutako hiru dimentsiotako sarea gero eta konpaktuagoa egiten ari dela adierazten du.

Hortaz, emaitza hauek guztiz bat dator aurretik aurkeztutako emaitzekin, denbora aurrera doan heinean saretuz doan sistema baten portaera ikusten baita.

4. Ondorioak

Lan honetan alkoxisilanoekin eraldatutako emultsio kopolimeroak biltegitratzean daukaten portaera aztertu da.

Ikusi da aukeratutako alkoxisilanoak izugarrizko eragina daukala lortutako polimeroaren propietateetan, biltegitratze denborak motzak direnean. Izan ere, hidrolizatzen azkarrak diren (edo hasieratik hidrolizatuta dauden) silanoak erabiltzean saretze maila altuagoak lortzen dira VTMS eta VSTOaren kasuan) hidrolisi moteleko silanoekin baino (VTES).

Hala ere, garrantzitsuagoa da alkoxisilanoz eraldatutako kopolimeroak biltegitratze denborarekin aldatuz doazela, eta amaierarako kopolimero guztiek antzeko batez besteko saretze mailak lortzen dituztela, silanoa edozein izanda ere (hasierako balioekin konparatuz behintzat). Bilakaera honen abiadura silanoaren arabera da, eta arrazoia hidrolizatzen bukatu ez duen silanoa hidrolizatuz doala (lehortzean saretze puntu gehiago sortuz), eta aldi berean jada hidrolizatutako taldeak kondentsatzen doazela dispersioan. Hau dela eta, silano bakoitzak denbora tarte bat dauka non dispersioan oraindik saretu gabe dagoen, baina lehortu ondoren saretze maila altuak lortzen dituen. VTMSaren kasuan tartearen erreakzioa burutu ondoren da, eta VTESaren kasuan erreakzioa burutu eta 15 egun ondoren. VSTOaren kasuan, hasieratik saretze maila altua dauka erreakzioa bukatu den momentutik, eta hortaz ez da egokia saretzea film eraketan zehar sortzeko.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Egindako lana oinarri moduan hartuta, interesgarria izango litzateke kopolimeroaren konposizioa aldatuz estaldura aplikazioetarako garrantzitsuak diren beste propietate batzuk aztertzea, hala nola propietate mekanikoak edo urarekiko sentikortasuna, eta hauek denborarekin aldatzen doazen aztertzea. Bestalde, hidrolisi motelagoa daukan alkoxisilano bat erabiltzea ere aukera ona da, polimeroek biltegitratze denbora luzeagoetan erabili daitezkeen ikusteko.

Amaitzeko, pinturak produktu konplexuak direnez, formulazio osoa daukan pintura baten portaera aztertzea ere interes handikoa izan daiteke, eta latex hutsak daukanarekin alderatzean ea gainerako osagaiekin dagoen interakzioak zer nolako eragina daukan ezagutzeko.

6. Erreferentziak

- Abd El-Ghaffar, M. A. (2016): "Novel high solid content Nano Siliconated poly (VeoVa-acrylate) Terpolymer latex for high performance latex paints", *Chemical Engineering Journal*, 301, 285-298.
- Dubininkas, M. eta Buika, G., (2013): "Dispersion production by semi-continuous radical vinyl acetate emulsion polymerization with silane co-monomer and characterization of final products", *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 2, 346-354.
- Naghash, H. J. (2005): "Synthesis and Characterization of Silicone Modified Acrylic Resin and its Uses in the Emulsion Paints", *Iranian Polymer Journal*, 3, 211-222.
- Osterholtz, F. D. eta Pohl, E. R. (1992): "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, 127-149.
- Wituki, G. L. (1993): "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes", *Journal of Coatings Technology*, 822, 57-60.
- Zhang, S. W. (2008): "Film formation and mechanical properties of the alkoxysilane-functionalized poly (styrene-co-butyl acrylate) latex prepared by miniemulsion copolymerization", *Progress in Organic Coatings*, 65, 56-61.

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eta POLYMAT institutuko *Industrial Liaison Program in Polymerization in Dispersed Media* (ILP) partzuergoari laguntza ekonomikoarengatik.