



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Petrolio eta bio iturrietatik
eratorritako monomeroen
konparaketa estaldura
jasangarrien garapenerako**

*Sara Rubio Murillo,
Aitor Barquero Salaberria,
Edurne González Gandara
eta Jose Ramon Leiza Rekondo*

145-152 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.18>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Petrolio eta bio iturrietatik eratorritako monomeroen konparaketa estaldura jasangarrien garapenerako

Sara Rubio, Aitor Barquero, Edurne González, Jose Ramon Leiza

*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia*

Sara.rubio@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan komertzialki eskura dauden jatorri berriztagarriko bi monomero kopolimerizatu dira emulsio-polimerizazio bidez, isobornil eta 2-oktil akrilatoak hain zuzen ere, estaldura jasangarriak garatzeko helburuarekin. Polimerizazio erreakzioaren konbertsio globala, instantaneo, eta partikula tamaina aztertu dira. Baita, lortutako polimeroaren propietate termikoak eta ur absorzioa ere, eta petroliotik eratorritako MMA/BA kopolimeroaren propietateekin alderatu dira. Lortutako emaitzek erakusten dute jatorri berriztagarriko estaldurak garatzea posible dela, merkatuan dauden produktuekiko lehiakorrek direnak.

Hitz gakoak: Emulsio-polimerizazioa, isobornil akrilatoa, 2-oktil akrilatoa, bio-polimeroak, estaldura jasangarriak

Abstract

In this work, two commercial and bio-based monomers were copolymerized by emulsion polymerization, namely isobornyl and 2-octyl acrylate, on the way to developing sustainable coatings. Particle size, global, and instantaneous conversions of the polymerization reaction were analyzed. Also, the thermal properties and water absorption of the obtained polymer and the properties of the petroleum-derived MMA/BA polymer were compared. The results obtained show that it is possible to develop bio-based coatings, competitive with products on the market.

Keywords: Emulsion polymerization, isobornyl acrylate, 2-octyl acrylate, biopolymers, bio-coatings.

1. Sarrera eta motibazioa

Klima-aldaketa eta ingurumenaren degradazioa gaur egungo kezka eta arazo nagusienak dira, bai Europarentzat bai mundu osoarentzat. Hori dela eta, Europar Batasunak berotegi-efektuko gasen emisioak erabat gelditzea du helburu 2050 urterako, klimatikoki-neutrale den lehenengo kontinentean bilakatuz. Helburu hori lortzeko, eskuragarri dauden energia-ituri berriztagarri guztien ekarpena behar beharrezkoa da, hala nola, energia eolikoa, eguzki energia, energia hidraulikoa eta abar. Kontuan hartuz lurrazalaren % 71 urez estalita dagoela, interes handiko eremua da hau energia berdea ekoizteko. Zentzu honetan, Europar Batasunaren estrategia itsasoko energia-berriztagarriaren potentziala aprobetxatzea da (COM(2020) 741)¹, *offshore* itsas azpiegitura fotovoltaiko flotanteak erabiliz. NaturSea-PV² proiektuan diziplina anitzeko 11 bazkidek parte hartzen dute, eta hauen helburu nagusia itsas azpiegituren bizi-iraupena hobetzea da, prozesu eta material zirkular berriak garatuz. Materialen bizi-iraupena luzatzeko eta bermatzeko, estaldura polimerikoak ezinbestekoak dira. Euskal Herriko Unibertsitateak eta Polymat zentroak estaldura jasangarrien garapenean lan egingo dute NaturSea-PV proiektuaren barnean, plaka fotovoltaikoak eta azpiegiturak itsasoko baldintza zakarretatik babesteko, korrosiotik eta zikintzetik hain zuzen ere.

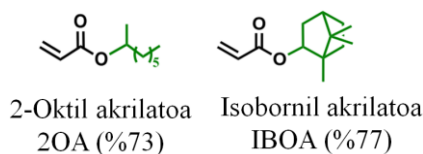
1-<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:52020DC0741>

2-<https://www.natursea-pv.eu/>

Estaldurak polimeroz osaturik dauden produktuak dira, eta gainazalak babestea eta apaintzea dute funtzio nagusi. Tradizionalki estaldurak disolbatzaile organikoetan merkaturatu ohi izan dira baina azken hamarkadetan merkaturatua uretan oinarritutako estalduretara lerratzen ari da. Uretan oinarritutako estalduren osagai nagusia latexa da. Hori, uretan barreiatuta dauden polimero partikula nanometrikoz osaturik dago eta emultsio-polimerizazio bidez sintetizatzen da. Nahiz eta ura fase jarraitu bezala erabili, emultsio formulazioaren beste erdia erregai fosilen baliabideetatik datozen lehengaiez osaturik dago, osagai nagusia monomeroa izanik. Hori dela eta, azken urteetan ikerketa-ahalegin handiak burutu dira jatorri berriztagarriko lehengaiak bultzatzeko eta erregai fosiletatik lortzen diren produktuak ordezkatzeko.

Biomasa iturri berriztagarri zabala da. Monomeroen sintesirako landare olioak eta terpenoak biomasa iturri interesgarriak dira horien kostu baxuagatik eta ugaritasunagatik (Gandini *et al.*, 2016). Gaur egun iturri berriztagarrietatik lor daitezkeen monomeroetatik oso gutxi daude komertzializatuta oraindik, produktu berrien garapena motelduz. 2-oktil eta isobornil akrilatoak interes handiko monomeroak dira, komertzializatuak baitaude eta hauen eduki berriztagarria % 70 baino altuagoa delako. 2-Oktil akrilatoa errizino-oliotik lortzen da eta bere homopolimeroa biguna da, $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ beira trantsizio tenperatura (Tg) duelarik. Bestalde, isobornil akrilatoa pinu erretxina jatorrikoa da eta bere homopolimeroa aldiz gogorra da, bere Tg-a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ inguru izanik. 1. irudian monomeroen egitura eta eduki berriztagarriak aurkezten dira (Aguirre *et al.*, 2020).

1.irudia. Erabilitako monomeroen egitura.



Lan honetan bi monomero hauek erabili dira estaldura jasangarriak lortzeko. Bi monomeroak kopolimerizatu dira emultsio-polimerizazio bidez eta lortutako filmaren propietateak erregai fosil jatorrizko monomeroekin alderatu dira, metil metakrilatoarekin (MMA) eta butil akrilatoarekin (BA) hain zuzen ere.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburua

2-Oktil akrilatoari dagokionez, hainbat patente daude monomero hau erabiltzen dituztenak itsasgarriak egiteko (Fei *et al.*, 2010). Gainera monomeroaren zinetika eta mikroegitura aztertu eta monomero komertzialekin alderatu izan da (Barrenetxe *et al.*, 2022). Baita, isobornil metakrilatoarekin (IBOMA) batera, uretan sintetizaturiko itsasgarriak ere lortu dira (Badía *et al.*, 2019). Horretaz gain, IBOMA/2OA monomeroak emultsio-polimerizazio bidez estaldurak egiteko ikertu dira kaseina egonkortzaile bezala erabiliz, nahiz eta MMA ehuneko txikiak erabili behar izan ziren polimerizatu ahal izateko (Allasia *et al.*, 2022). Mini-emultsio bidez IBOMA/2OA polimerizatu dute CeO_2 partikulak gehituz eta korrosioaren aurkako estaldura bezala aztertu da (González *et al.*, 2021). Bestalde, emultsio-polimerizazio bidez IBOMA gehitzeko zailtasunak aztertu dituzte. (Llorente *et al.*, 2022).

Lan honen helburua da IBOA eta 2OA monomeroen kopolimerizazioa aztertzea emultsio-polimerizazio bidez, eta lortutako polimeroaren propietateak petrolotik eratorritako MMA/BA polimeroarekin alderatzea.

3. Ikerketaren muina

3.1. Atal esperimentalak

Materialak

Metil metakrilatoa (MMA, Quimidroga), butil akrilatoa (BA, Quimidroga), 2-oktil akrilatoa (2OA, Arkema) eta Visiomer® Terra isobornil akrilatoa (IBOA, Evonik) monomeroak erabili ziren. Ur destilatua, potasio peroxodisulfatoa (KPS, Sigma Aldrich) eta alkil difenil oxido disulfonatoa (Dowfax 2A1, Dow chemicals) latexen sintesirako erabili ziren.

Latexen sintesia

Latexak emulsio-polimerizazio bidez sintetizatu ziren modu erdi-jarraituan, MMA/BA ereina erabiliz. Lehenik eta behin MMA/BA erein latexa sintetizatu zen, 50/50 pisu erlazioarekin. 2 L-ko errektorean, % 20 solido edukiko 1,8 kg latex prestatu zen modu ez jarraituan, 70 °C-tan nitrogenodun atmosferan, eta 200 rpm-ko abiadura erabiliz irabiagailuan. 1. taulan agertzen den formulazioa erabili zen eta erreakzioak 4 ordu iraun zuen.

1.taula. MMA/BA ereina sintetizatzeko erabilitako formulazioa.

Erreaktiboak	Kantitatea (g)
MMA	180
BA	180
Dowfax 2A1	7,2
H ₂ O	1310
KPS	3,6

MMA/BA latexa sintetizatzeko 250 mL-ko errektorea erabili zen, eta 200 g latex % 40 solido edukiarekin prestatu ziren. Erreakzioa modu erdi-jarraituan burutu zen. Beraz, errektorean hasierako karga bezala ura eta ereina ipini ziren, eta MMA eta BA monomeroak elikatuz joan ziren erreakzioan zehar 3 orduz 0,7 g/minutuko abiadurarekin, hasarazlea gehitu ondoren. Erreakzioa 75 °C-tan, nitrogenodun atmosferan eta 200 rpm irabiagailu abiadurarekin burutu zen. Elikadura amaitzerakoan, ordu bat utzi zen erreakzioa post-polimerizatzen. 2. taulan aurkezten diren kantitateak erabili ziren.

2.taula. MMA/BA latexa sintetizatzeko erabilitako formulazioa.

Formulazioa		Kantitatea (g)
Hasierako karga	H ₂ O	70,6
	Latex ereina	26,5
	KPS	0,74
Aurre-emulsioa	MMA	37,4
	BA	37,4
	H ₂ O	49,4
	Dowfax 2A1	1,7

Jatorri berriztagarriko latexari dagokionez, IBOA/2OA latexa % 32 solido edukiarekin prestatu zen eta monomero erlazioa pisuan 51/49 izan zen. Erreakzioa baldintza berdinetan burutu zen, eta monomeroak 0,3 g/minutuko abiadurarekin elikatu ziren. Erabilitako formulazioa 3.taulan aurkezten da.

3.taula. IBOA/2OA latexa sintetizatzeko erabilitako formulazioa.

Formulazioa		Kantitatea (g)
Hasierako karga	H ₂ O	26,7
	Latex ereina	9,9
	KPS	0,28
Aurre-emultsioa	IBOA	14,2
	2OA	13,7
	H ₂ O	25,8
	Dowfax 2A1	0,7

Karakterizazioa

Latexen solido edukia ($S.E$) grabimetrikoki kalkulatu zen latexa labean sartu aurretik eta lehortu ondoren pisatuz, 1. ekuazioan adierazten den moduan. Laginak labean lehortu ziren 65 °C-tan pisu konstantea lortu arte.

$$S.E = \frac{\text{lehortutako materialaren pisua}}{\text{latexaren pisua}} \quad (1)$$

Konbertsio instantaneo ($X(t)$) lortutako S.E-tik kalkulatu zen, 2. ekuazioa erabiliz.

$$X(t) = \frac{(S:E(t) \cdot Lt(t)) - NPS}{M_0 - F_M \cdot t} \quad (2)$$

Non $S:E$ solido edukia, Lt latex totala eta NPS polimerizatu ezin diren solidoak (hasarazlea, eta surfaktantea) dira t denboran (gramoetan). M_0 monomero kantitatea erreazio hasieran (gramoetan), F_M elikatze abiadura (gramo/minutuko) eta t elikatze denbora (minututan) dira.

Partikulen tamaina argiaren dispersio dinamiko (DLS) bidez karakterizatu ziren. Laginak latexaren frakzio bat hartuz eta diluituz prestatu ziren.

Sintetizatutako polimeroen propietate termikoak aztertu ziren kalorimetria diferentzialaren ekorketa bidez. Beira trantsizio teorikoak kalkulatu ziren ere bai Fox ekuazioarekin, 3. ekuazioa erabiliz, non T_{gco} kopolimeroaren beira trantsizio tenperatura eta W_f formulazioan erabilitako polimero bakoitzaren pisu frakzioak diren.

$$\frac{1}{T_{gco}} = \frac{Wf1}{Tg1} + \frac{Wf2}{Tg2} \quad (3)$$

Latexetatik lortutako filmen ur absortzioa (WA) ere karakterizatu zen. Horretarako, film zati bat moztu, eta pisatu (W_d) zen. Gero 15 mL-ko bial batean sartu eta ur destilatuz bete zen, filma urez ondo estalirik zegoela baieztatuz. 24 ordu igaro ondoren, lagina atera, paper batekin gainazala lehortu, pisatu (W_w) eta berriz potean sartu zen. Ur absortzioa denbora tarte desberdinetan neurtu zen 4. ekuazioa erabiliz, eta neurketak triplikatuan egin ziren desbideratze estandarra lortzeko pisaketa bakoitzean.

$$\% WA = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4)$$

3.2. Emaitzak eta ondorioak

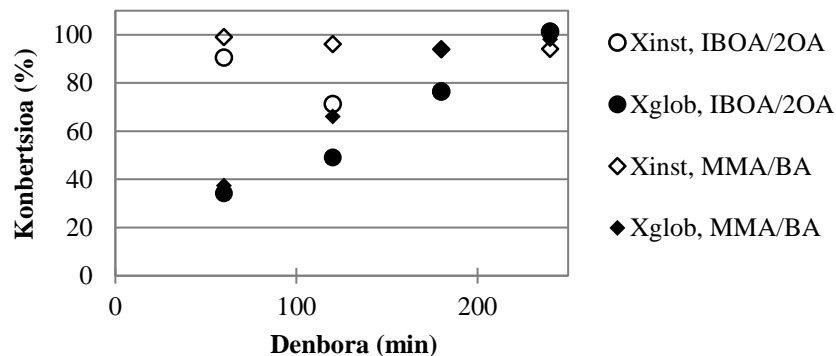
4. taulan aurkezten dira MMA/BA ereinaren konbertsioa, solido edukia, partikula tamaina eta partikulen distribuzioa (PDI). Ikusi daitekeen bezala, konbertsio altua eta zehaztutako solido edukia lortu dira, 100 nm tamainako partikula tamainarekin eta PDI estuarekin. Lortutako datuak onak zirenez, ereina ondorengo emulzioetan erabili zen polimerizazioa errazteko eta partikulen tamaina kontrolatu ahal izateko.

4.taula. Sintetizatutako MMA/BA ereinaren propietateak.

Konbertsioa (%)	97
Solido edukia (%)	19,9
Partikula tamaina (nm)	100
PDI	0,06

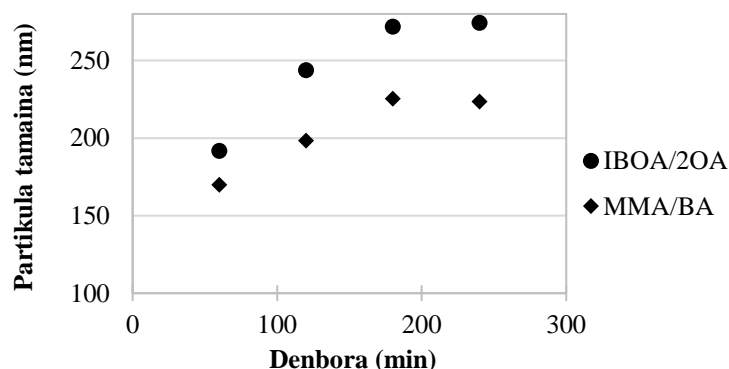
MMA/BA eta IBOA/2OA emulzio-polimerizazioak prozedura berdina jarraituz burutu ziren, solido eduki desberdinak erabiliz. Erreakzioa amaitzerakoan, ez zen koagulatorik aurkitu errektorean, latex egonkorren seinale. 2. irudian MMA/BA eta IBOA/2OA emulzio polimerizazioen konbertsio globala eta instantaneo irudikatu dira. Bi kasuetan, amaierako konbertsioa altua izan da, monomero guztia polimerizatu duela adieraziz. Konbertsio instantaneoari dagokionez, MMA/BA-rena altuagoa izan da erreakzio osoan zehar. Honen arrazoa IBOA eta 2OA monomeroen kontzentrazio baxua ur fasean izan daiteke, hauen hidrofobotasun altua dela eta.

2. irudia. Konbertsio instantaneo eta globalak MMA/BA eta IBOA/2OA polimerizazioetan.

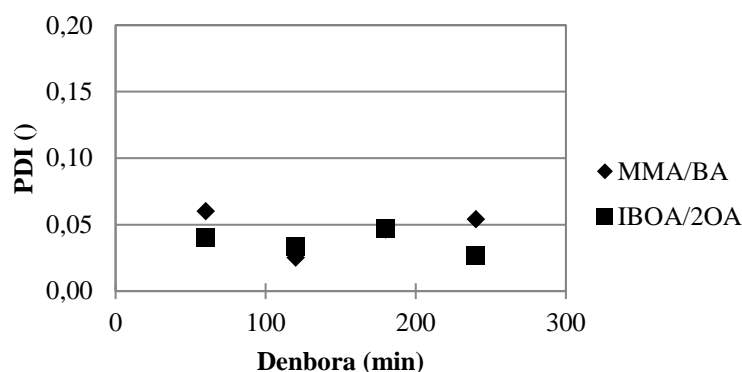


Partikula tamaina erreakzioan zehar neurtu zen eta hau 3. irudian aurkezten da. Erabilitako ereinari esker, partikula tamainaren eboluzio ona eta kontrolatua ematen da bi kasuetan. Ikusi daitekeen bezala, IBOA/2OA sistemak amaierako partikula tamaina handiagoa ematen du, 274 nm, eta MMA/BA-ak 221 nm. Bi kasuetan 250 nm-tik hurbil, hau jomuga baizen. Partikulen distribuzioari dagokionez, hau ere bai estua izan da erreakzio osoan zehar, latex monodispersatuak lortuz. 4. irudian erreakzio bakoitzaren partikulen PDI irudikatu da denboran zehar.

3. irudia. MMA/BA eta IBOA/2OA sistemen partikulen diametroaren eboluzioa denboran zehar.



4.irudia. MMA/BA eta IBOA/2OA latexen partikulen distribuzioa denboran zehar.



Lortutako kopolimeroen propietateak aztertzeko, lehenik eta behin filmak eratu ziren. Horretarako, latexak lehortzen utzi ziren giro temperaturan 4 egunez. Monomero bakoitzetik erabilitako pisu erlazioa eta homopolimeroen Tg-a jakinda, kopolimeroen Tg teorikoa lortu daiteke Fox ekuazioa erabiliz. Polimeroen Tg esperimentalak DSC kurbaren inflexio puntutik lortu zen. Filma eratzeko gutxieneko temperatura (MFFT) ere neurtu zen. 5. taulan alderatzen dira Tg teorikoa, Tg esperimentalak eta neurtutako MFFT-a. Tg-ari dagokionez, nahiz eta teorikoaren berdina ez izan, bi kasuetan lortutako Tg-a aplikazio temperaturaren azpitik daude (kasu honetan giro temperatura). Emaiza esperimentalen desbideratzea teorikoetatik normala da. Izan ere, homopolimeroarentzat erabilitako Tg balioa askotan ez da balio zehatz bat baizik eta balio tarte eremu bat. Filmak eratzeko gutxieneko temperatura ere bai giro temperaturaren baino baxuagoa denez, film koherenteak lortuko dira giro temperaturaren aplikatzerako garaian. Hala ere, IBOA/2OArekin Tg balio hain baxuak eragina izango du propietate mekanikoetan.

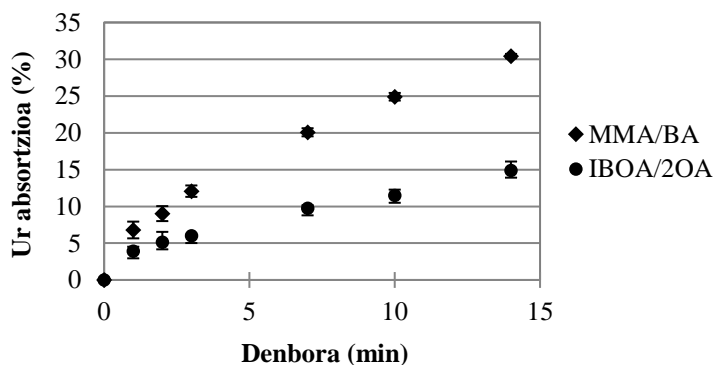
5.taula. MMA/BA eta IBOA/2OA polimeroen propietate termikoak.

Polimeroa	Tg teorikoa (°C)	Tg esperimentalak (°C)	MFFT (°C)
MMA/BA	11,2	17	8,8
IBOA/2OA	10	0,5	<5

Polimeroen hidrofobotasuna aztertzeko, eraturako filmen ur absortzioa neurtu zen denbora tarte desberdinetan. 5.Irudian ur absortzioa denboraren aurrean irudikatu da. Lehenengo 24

orduak pasa ondoren, ikus daiteke MMA/BA-ren ur absortzioa handiagoa dela IBOA/2OA-arena baino. Bi aste pasa ondoren, MMA/BA-ren ur absortzioa IBOA/2OA-ren bikoitza da, IBOA/2OA polimeroaren hidrofobotasun altua erakutsiz. Froga honen bidez erakusten da jatorri berriztagarriko polimeroak urarekiko erresistentzia altuagoa duela eta ondorioz, propietate hobeak.

5.irudia. Sintetizatutako kopolimeroen ur absortzioa denboran zehar.



4. Ondorioak

Lan honetan bio jatorritik eratorritako IBOA eta 2OA monomero komertzialen emulsiopulimerizazioa burutu da, kopolimeroa karakterizatu da eta fosil jatorriko MMA/BA kopolimeroarekin alderatu da.

IBOA/2OA latex egonkorra lortu da 51/49 pisu erlazioa erabiliz % 32 solido edukian. Ereinarene erabilerak partikulen tamaina kontrolatzen lagundu du, MMA/BA pulimerizazioaren antzeko portaera lortuz, nahiz eta konbertsio instantaneo baxuagoa izan monomeroen hidrofobotasuna dela eta. Propietate termikoei dagokionez, bi pulimeroek film koherenteak eratzeko gai dira 25 °C baino baxuagoko tenperaturetan. Erabilitako monomero proportzioekin, IBOA/2OA pulimeroak MMA/BA baino T_g baxuagoa aurkeztu du. Hidrofobotasunari dagokionez, ur absortzio neurketen bidez erakutsi da IBOA/2OArene hidrofobotasun altua MMA/BA pulimero komertzialarekin alderatua. Beraz, IBOA/2OA jatorri berriztagarriko kopolimeroak merkatuan dauden petrolio eratorritako pulimeroekin lehiatzeko potentziala duela eta estaldura jasangarrien garapena bultzatzen duela esan daiteke.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lana osatzeko, IBOA/2OA kopolimeroaren propietate mekanikoak aztertzea interesgarria izango litzateke. Baita, IBOA monomero kontzentrazioa eta solido edukia igotzeak pulimerizazioan izango duen eragina aztertzea ere. Bestalde, IBOA/2OArene propietate mekanikoak hobetzeko beste teknika batzuk probatu daitezke, hala nola film eraketan zehar sartzeko gaitasuna duten monomeroak.

Lan honetan IBOA eta 2OA monomeroak ikertu dira, baina antzeko propietateak dituzten bio-jatorriko eta hidrofoboak diren monomeroen zerrenda luzea da. Adibidez 3,7-dimetil-1-oktanol (tetrahidrogeraniola) eta tetradekanola landare jatorria duten alkoholak dira, zeintzuk esterifikazio erreakzio baten bidez akrilatoan funtzionalizatu daitezkeen eta emulsiio bidez pulimerizatu. Hauen kopolimerizazioa IBOA monomeroekin ikertzea izango dira hurrengo urratsak.

6. Erreferentziak

- Aguirre, M., Hamzehlou, S., González, E., & Leiza, J. R. (2020). Renewable feedstocks in emulsion polymerization: Coating and adhesive applications. *Advances in Polymer Reaction Engineering*, 139. doi:10.1016/bs.ache.2020.07.004
- Allasia, M., Aguirre, M., Gugliotta, L. M., Minari, R. J., & Leiza, J. R. (2022). High biobased content waterborne latexes stabilized with casein. *Progress in Organic Coatings*, 168, 106870. doi:10.1016/j.porgcoat.2022.106870.
- Badía, A., Movellan, J., Barandiaran, M. J., & Leiza, J. R. (2018). High biobased content latexes for development of sustainable pressure sensitive adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(43), 14509-14516. doi:10.1021/acs.iecr.8b03354.
- Barrenetxe, M., Agirre, A., Santos, J. I., Badía, A., Leiza, J. R., & Barquero, A. (2022). Oil-Based versus Bio-Based C8 alkyl chain (meth)acrylates in emulsion polymerization: Kinetics and microstructure. *Macromolecular Reaction Engineering*, 16(6), 2200014-n/a. doi:10.1002/mren.202200014
- Fei, C.; Danuta, C. Pressure Sensitive Adhesive Composition for Medical Use. EP. Patent 2221067 A1, 2010
- González, E., Stuhr, R., Vega, J. M., García-Lecina, E., Grande, H., Leiza, J. R., & Paulis, M. (2021). Assessing the effect of CeO₂ nanoparticles as corrosion inhibitor in hybrid biobased waterborne acrylic direct to metal coating binders. *Polymers*, 13(6), 848. doi:10.3390/polym13060848.
- Llorente, O., Barquero, A., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2022). Challenges to incorporate high contents of bio-based isobornyl methacrylate (IBOMA) into waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*, 172, 107137. doi:10.1016/j.porgcoat.2022.107137

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eta Europar Batasuneko NaturSea-PV (101084348) proiektuari laguntza ekonomikoarengatik.