



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

I. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2015eko maiatzaren 13, 14 eta 15
Durango, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIA ZEHAZAK ETA NATUR ZIENTZIAK

**Polimero akriliko/CeO₂ estaldura
hibridoaren sintesia egurraren
iraunkortasuna luzatzeko**

M. Aguirre, M. Paulis eta J. R. Leiza

287-292 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.i.38>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Polimero akriliko/CeO₂ estaldura hibridoaren sintesia egurraren iraunkortasuna luzatzeko

Aguirre M., Paulis M., Leiza J. R.

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

miren.aguirre@ehu.es

Laburpena

Egurra UV izpietatik babesteko estaldura polimeriko hibrido gardenak sintetizatu dira lan honetan, miniemulsio polimerizazio erdi-jarraitua erabiliaz. UV absorzio propietate onak dituzten CeO₂ nanopartikulak txertatu dira akrilatoz osatutako matrize polimeriko batetan. Transmisiozko mikroskopia elektronikoaren (TEM) bitartez, partikulen morfologia aztertu da. Lortu den nanozerio banaketa homogeneoari esker film gardenak osatzeko gai dira sintetizatutako latexak. Gainera, estalduraren absorzio ultramorearen gaitasuna hobetu egin da txertatutako CeO₂ kantitatearekin. Estaldura komertzialekin alderatu da sintetizatutako latexa, emaitza positiboak lortuz.

Hitz gakoak: estaldura hibridoak, UV absorzioa, CeO₂, (mini)emulsio polimerizazioa

Abstract

Hybrid coatings were synthesized using seeded semibatch miniemulsion polymerization process in order to protect wood surfaces from the sunlight energy. UV absorbing CeO₂ nanoparticles were incorporated into an acrylic polymeric matrix. Transmission Electron microscopy (TEM) was used to see if the desired encapsulated morphology was reached. Due to the good dispersion of the CeO₂ nanoparticles in the hybrid film, transparent films were obtained. Moreover, UV absorption capacity increased with the nanoparticle content. The synthesized hybrid coating was compared with two different commercial coatings, obtaining promising results.

Key words: hybrid coatings, UV absorption, CeO₂, (mini)emulsion polymerization

1. Sarrera eta motibazioa

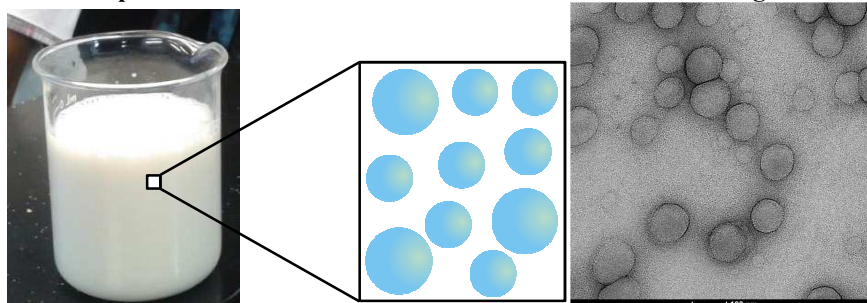
Egurra eraikuntzan asko erabiltzen den materiala da eta aplikazio desberdin ugari ditu, adibidez leihoen markoetan, pertsianetan edo apaingarri bezala aurkitu daiteke. Ahala ere egurrak, denboraren poderioz erraz galtzen ditu propietateak, gainazala pitzatu egiten zaio eta kolorea galtzeko joera izaten du. Guzti honen arduradun eragile meteorologikoak izaten dira gehienetan, euriak, haizeak eta eguzkiko irradiazioak egurra zartatzen baitute. Zehazkiago esanda, lignina zuntzak zartatzen dira eta egurraren itxura txartu egiten da. Eragile guzti hauen gainera, eguzkiko UV-ikusgai izpiek pitzatzen dute egurra gehienbat (George et al., 2005).

Materialaren propietateetan galera hori saihesteko, bere itxura mantentzen den bitartean, UV-ikusgai izpiak absorbatzeko gaitasuna duten estaldura gardenak erabiltzen dira. Alde batetik, estetikoki erakargarriagoa egiten du materiala distira emanaz eta bestetik, egurra babesten du zartatu ez dadin. Estaldura mota desberdinen artean, estaldura polimerikoak geroz eta gehiago erabiltzen dira. Estaldura polimerikoen familia barruan ere desberdintasunak daude. Industria mailan ezagunena, disoluzioan (disolbatzaile organikotan) sintetizatzen diren estaldurak dira. Estaldura hauetan, disolbatzaile organiko baten presentzia beharrezkoa da eta disolbatzaile hauek, konposatu organiko hegazkorak (VOC) emititzen dituzte atmosferara. Gaur egun, geroz eta zorrotzagoak direnez atmosferara emititzen diren konposatuen kutsaduraren legeak, disoluzioan sintetizatzen diren estaldura hauek askoz gutxiago erabiltzen dira. Hauen ordez, uretan sintetizatzen diren estaldura polimerikoak erabiltzen dira.

Uretan sintetizatzen diren estaldura hauek, ur dispersio bezala aurkitzen dira. Dispersio hauek, emulsionatzaile izeneko konposatuak izaten dituzte partikula polimerikoak uretan egonkortzeko, hau da, hauspeatu ez daitezkeen (1. Irudia). Ur dispersio hauek, *latex* izenarekin ezagutzen dira. Latexak, ura dispersatzaile gisa erabiltzeaz gain, hainbat abantaila eskaintzen

dituzte. Esaterako, solido eduki (SE, polimero kantitate) altuak lortu daitezke, honek, garraioa erraztu eta merketzen duelarik. Horrez gain, estaldura aplikatzen denean, ur gutxi dutenez, estaldura edo filma eratzeke behar den denbora askoz laburragoa da (Guyot et al., 2002).

1.Irudia. Ezkerraldean latex edo dispersio polimeriko batek duen itxura erakusten da, erdialdean polimero partikulak uretan nola dauden dispersatuta irudikatu da eta eskuin aldean transmisiozko mikroskopia elektroniko baten bidez latex txuri bati ateratako argazkia.



Ur dispersio hauek estaldura komertzialen zatirik nagusia izaten dira, baina hala ere formulazioan konposatu desberdinak aurki daitezke bukaerako propietateak hobetzeko. Adibidez, UV absorptzio propietateak dituzten konposatuak. Horretarako, oso eraginkorrak diren konposatu organikoak gehitu daitezke, denbora tarte batean eraginkorrak direnak, baina bere funtzioa egitean deskonposatu daitezkenak VOC-ak emitituz. Hau dela eta, beraien ordezkioak bilatzeko bai akademian eta baita industrian ere alternatibak bilatu dira. Aukera posibleen artean, metal oxido nanopartikulak (TiO_2 , Fe_4O_3 edo ZnO) daude eta hauek kutsagarritasun baxuagoa dute eta konposatu organikoek bezain UV absorptzio propietate onak dituzte, VOC-rik emititu gabe (Schaller et al., 2011).

Beraz egurra eguzki izpietatik babesteko, latex polimerikoaz gain, beharrezkoa izango da UV absorptzio propietate onak dituen nanopartikula batzuk gehitzea. Gure kasuan CeO_2 nanopartikulak hautatu dira, TiO_2 eta ZnO baino propietate fotokatalitiko baxuagoak dituelako (Masui et al., 2000). Honek, eguzki izpiekiko nanozerio partikulek duten egonkortasuna hobea dela adierazten du. Ondoren datozen ataletan, CeO_2 nanopartikulak nola txertatu diren akrilatoz osaturiko polimero matrize batetan azalduko da.

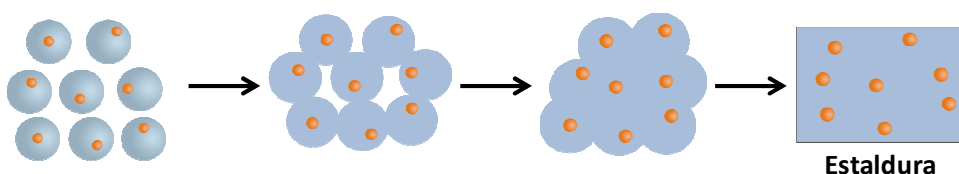
2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honen helburu nagusia, ahalik eta kutsagarritasun baxuena duen eta UV absorptzio propietate onak dituen estaldura polimeriko bat sintetizatzea da, arlo honi dagokionez behintzat merkatuan dagoen hutsunea betetzeko.

Horretaz gain, estaldura polimerikoa UV irradiazioarekiko eraginkorra izan dadin, txertatuko diren CeO_2 nanopartikulek ahalik eta dispersatuen egon behar dute matrize polimerikoan. Horretarako, nanozerio partikulak polimero partikulen barruan enkapsulatuta egotea komeni da. Nanopartikulen enkapsulazioarekin, film eraketaren ondoren nanopartikulen dispersioa matrize polimerikoan ziurtatzen da nolabait (Paulis eta Leiza, 2013).

2.Irudia. Film eraketaren prozesua dago irudikatuta. Hasieran, CeO_2 nanopartikulak polimero partikulen barruan daude enkapsulatuta, bukaerako estalduran beraien dispersio homogeneoa bideratuz.

Film eraketaren prozesua



Nanopartikula inorganikoak polimero partikuletan enkapsulatzeko teknika desberdinak aurki daitezke literaturan, baina emaitzek adierazten dutenez miniemultsio polimerizazioa da pausu gutxien emanaz morfologia hori lortzeko prozesurik egokiena (Landfester eta Weiss, 2010).

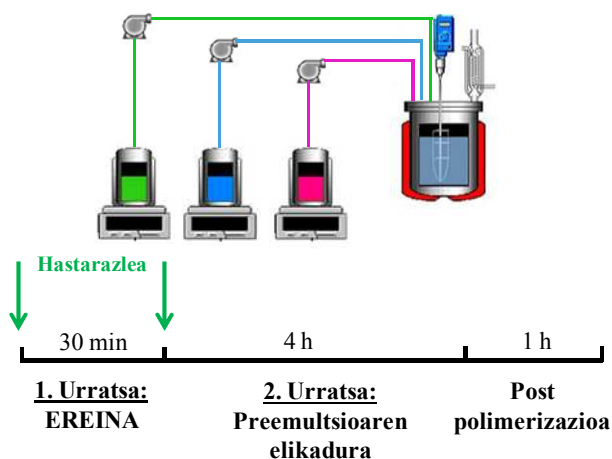
Miniemultsio polimerizazio batetan, hasieran bi fase desberdintzen dira; alde batetik fase organikoa (monomeroa, koestabilizatzailea eta nanopartikulak) eta bestetik ur fasea (emultsifikatzailea eta ura). Bi faseak nahastu eta sonifikatu egiten dira, hau da, energi altua aplikatzen zaio nahasteari monomero tantak sortu daitezen uretan, hauek egonkorak dira uretan koestabilizatzaile eta emultsifikatzaileari esker. Miniemultsioa egonkorra bada, monomero tanta morfologia mantendu egiten da, eta tanta hauek nanoerreaktore indibidual bezala jokatzen dute sistema idealetan. Horregatik, nanopartikulak hasieratik monomerotan dispartatzeko gai badira, bukaeran nanopartikulak enkapsulaturik egongo dira polimero partikuletan. Hala eta guztiz, polimerizazio honek baditu hainbat desabantaila, adibidez, solido eduki altuak lortzea, konposizioa eta tenperatura kontrola... Horregatik, lan honetan polimerizazioa bi pausotan burutu da erreaktore erdi-jarraitu batetan. Lehenengo urratsean miniemultsio bidez erein hibrido bat sortu da, CeO_2 nanopartikula guztiak dituen, eta bigarren urratsean erein hau hazi da, solido eduki altuko latex hibrido bat lortuz (Aguirre et al., 2013).

Lana borobiltzeko, UV absorzio gehigarrik ez duen estaldura komertzial bat, UV absorbatzaile organikoa (UVA) duen estaldura komertzial bat eta guk geuk sintetizatutako estaldura konparatu dira. Guzti honen helburua, gure estalduak merkatuan tokirik izango duen edo ez argitzea izan da.

3. Ikerketaren muina

Estandura sortzeko erabilitako polimerizazio prozesua bi etapa nagusitan burutu zen. 3. Irudian polimerizazio erreaktorea eta prozedura esperimentalak eskematikoki irudikaturik ikus daitezke.

3.Irudia. Polimerizazio erreaktorea eta polimerizazio prozesuaren eskema.



Lehenengo urratsa: Ereinaren prestakuntza miniemultsio polimerizazioaren bitartez

Erreaktore ez-jarraitu batetan %30-eko SE (%49.5 MMA/%49.5 BA/%1 AA) zituzten erein hibridoak (CeO₂ zutentak) miniemultsio polimerizazioaren bitartez sintetizatu ziren. Miniemultsioa egonkortzeko, koestabilizatzaile bat (Oktadezil akrilatoa, %4 monomero masarekiko (mm)) eta emultsifikatzailea (%2 mm Dowfax) gehitu ziren. 75°C-tan burutu zen erreakzioa eta polimerizazioari hasiera emateko KPS hastarazle termikoa gehitu zen (%0.5 mm). Ereina 30 minutuz polimerizatu zen.

Bigarren urratsa: Ereinaren hazkuntza emultsio polimerizazio erdi-jarraitu baten bitartez

SE altuagoak lortzeko eta baita enkapsulazio morfologia lortzeko ere, preemultsio bat elikatu zen lau orduraz (monomeroa, emultsifikatzailea eta ura). Elikadurarekin hasi aurretik, hastarazle gehiago

gehitu zen erreaktorera (%0.5 mm). Elikadura amaitu eta gero beste ordu betez utzi zen polimerizatzen 90°C-tan monomero guztiak erreakzionatu zezan.

CeO₂ eduki desberdineko 3 latex hibrido sintetizatu ziren SE desberdinekin gainera 1. Taulan ikus daitekeen bezala.

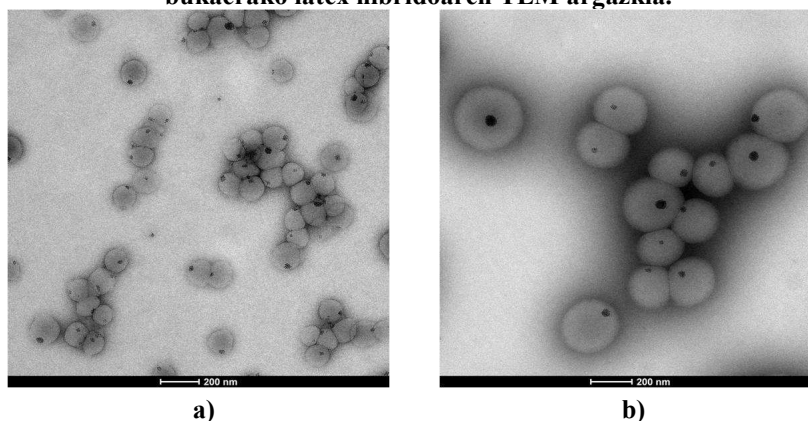
1.Taula. Lan honetan burututako polimerizazio desberdinak, CeO₂ edukia eta bukaerako SE aldatuz.

	CeO ₂ (%)	Ereinaren SE (%)	Bukaerako SE (%)
L-1	0	30	40
L-2	0.5	30	40
L-3	1	30	40
L-4	1	30	50

Sintetizatutako lau erreakzioetan konbertsio totala lortu zen prozesuaren bukaeran, elikaduran zehar lorturiko konbertsio instantaneoak oso altuak izanik momentu oro. Prozesu erdi-jarraituan, ereinean lorturiko partikulak hazi egin ziren, betiere kalkulaturako balore teorikoetatik aldendu gabe. Neurtutako pisu molekularrak 320000-480000 g/mol inguruan zeuden, balio hauek miniemultsioan lortzen diren ohiko balioak izanik.

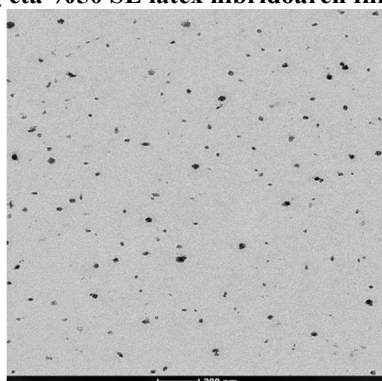
Polimero partikulen morfologia polimerizazio prozesuaren etapa bakoitzean aztertu zen. Hasieran, miniemultsioa polimerizatu aurretik, behin ereina polimerizatu ondoren eta azkenik, bukaerako laginean. Miniemultsioan, nanozeria partikulak monomero tantetan homogeneoki dispersatuta zeudela ikusi zen cryo-TEM teknikaren bitartez. Lehenengo urratsa eta gero (ereineko partikulak), polimero partikula bakoitzaren barruan zeuden nanopartikulak agregatu bakar bat osatzen zutela ikusi zen eta hau, polimero partikulen ertzetan edo ertzetatik oso hurbil kokatzen zela ikusi zen (4a. Irudia). Bukaerako latex hibridoan aldiz, CeO₂ agregatua enkapsulatuta ageri zen (4b. Irudia). Aipatu behar da, 2D-TEM erabiltzeaz gain, 3D-TEM teknika ere erabili zela enkapsulazio morfologia frogatu ahal izateko (Aguirre et al., 2014).

4.Irudia. a) %5 CeO₂ eta %30 SE duen erdin hibridoaren TEM argazkia. b) 1% CeO₂ eta %40 SE duen bukaerako latex hibridoaren TEM argazkia.



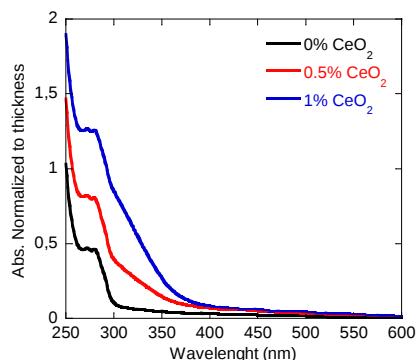
Enkapsulazio morfologiari esker, film eraketa ostean CeO₂ nanopartikulen banaketa homogeneoa lortu zen matrize polimeriko osoan 5. Irudian ikus daitekeen bezala. Gainera, film eraketaren ondoren, nanozerio agregatuen diametroa ez zela handitzen ikusi zen, nanopartikulen agregazioa film eraketan zehar ekidinez.

5. Irudia. 1% CeO₂ eta %50 SE latex hibridoaren filmaren TEM argazkia.



UV-Vis absorptzioaren bitartez, nanozeria kontzentrazioa aldatu ahala film hibridoek gehiago absorbatzen zutela ikustea posible izan zen (6. Irudia). Horrez gain, nahiz eta filmek kolore horixka eduki, gardenak ziren.

6. Irudia. CeO₂ kontzentrazio desberdineko filmen UV absorptzio espektroa.



1% CeO₂ duen latex hibridoa, bi estaldura komertzialekin konparatu da. Batek, ez du UV absorbatzailerik, aldiz bigarrenak, 1% UVA absorbatzailea du formulazioan (7. Irudia). Hiru estaldurak, egur paneletan aplikatu ziren Estokolmon eta urte betez bertako eragile meteorologiko gogorrak jasan dituzte.

7. Irudia. Hiru estaldura desberdinak dituzten egur panelak aire zabalean urte bete egon ostean.



**Estaldura komertziala
UV absorbatzaile gabe**



**Gure estaldura
1% CeO₂ nanopartikulekin**



**Estaldura komertziala
1% UVA-rekin**

Argi ikusten da irudietan, urte bete eta gero 1% UVA duen estaldurak ez duela aldaketarik jasan, aldiz absorbatzailerik ez duenari kolorea dezente aldatu zaio, kolore grisa nabarmentzen delarik. Lan honetan, lortutako estaldura ez da gehiegi aldatu estaldura komertzialetik nahiz eta babes berdina ez duen eman. Nabarmentzekoa da hala ere, gure estaldura ez zela formulatu eta horrek esplikatu dezakeela ez hain emaitza onak lortzea. Gainera, CeO₂ nanopartikulen aktibitate fotokatalitiko txikiak ere degradazioa eragin dezake eta hori ekiditeko formulazio egokia beharko litzateke.

4. Ondorioak

Bi etapako emultsio polimerizazio erdi-jarraitua erabiliaz, CeO₂ nanopartikulak eta SE altuak dituzten estaldura gardenak sintetizatu dira. CeO₂ edukin desberdina gehitzeaz gain SE-ak ere

handitzea posible izan da latex hibridoen estabilitatean arazorik izan gabe. TEM teknikaren bitartez, enkapsulazio morfologia frogatzea posible izan da. Horrela, film eraketaren zehar nanopartikulen agregazioa ekidin da eta CeO_2 nanopartikulak homogeneouski dispersatuta gelditu dira matrize polimerikoan. Azkenik, nanopartikulak dituzten estaldurak, latex zuriak baino askoz UV absorzio propietate hobeak dituztela frogatu da. Gainera, urte betez eragile meteorologikoen menpe egon eta gero, lortu diren emaitzak itxaropengarriak izan dira.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Gure estaldurak, merkatuan aurkitu ditzakegun estaldurak ordezkatzeko gai diren edo ez jakitea. Horretarako, gure latex hibridoa behar bezala formulatu beharko litzateke eta berriz egin konparaketa estaldura komertzial batekin, biak baldintza berdinetan aurki daitezten.

6. Erreferentziak

- George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. (2005) "Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art" *Polymer Degradation and Stability*, 88, 268–274.
- Guyot A., Chu F., Schneider M., Graillat C., McKenna T.F. (2002) "High solid content latexes" *Progress in Polymer Science*, 27, 1573–1615.
- Schaller C., Rogez D., Braig A. (2011) "Organic vs inorganic light stabilizers for waterborne clear coats: a fair comparison" *Journal of Coatings Technology and Research*, 9, 433–441.
- Masui T., Yamamoto M., Sakata T., Mori H., Adachi G.Y. (2000) "Synthesis of BN-coated CeO_2 one powder as a new UV blocking material" *Royal Society of Chemistry*, 10, 353–357.
- Paulis M., Leiza J.R. (2013) "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials" In: Kabayashi S, Müllen K, (arg.) *Encapsulation with miniemulsion polymerization*.
- Landfester K., Weiss C.K. (2010) "Miniemulsion polymerization as a means to encapsulate organic and inorganic materials" *Advanced in Polymer Science*, 229, 1–49.
- Aguirre M., Paulis M., Leiza J.R. (2013) "UV screening clear coats based on encapsulated CeO_2 hybrid latexes" *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3155–3162.
- Aguirre M., Paulis M., Leiza J.R., Guraya T., Iturrondobeitia M., Okariz A., Ibarretxe J. (2013) "High-Solids-Content Hybrid Acrylic/ CeO_2 Latexes with Encapsulated Morphology Assessed by 3D-TEM" *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214, 2157–2164.
- Aguirre M., Paulis M., Barrado M., Iturrondobeitia M., Okariz A., Guraya T., Ibarretxe J., Leiza J.R., (2014) "Evolution of particle morphology during the synthesis of hybrid acrylic/ CeO_2 nanocomposites by miniemulsion polymerization" *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, DOI: 10.1002/pola.27504.

7. Eskerrak eta oharrak

Woodlife proiektu Europearrari (FP7-NMP-2009-SMALL-246434) eskerrak eman jasotako diru laguntzazatik. Miren Aguirrek, Eusko Jaurlaritzako "Ikertzaileak Prestatzeko eta Hobetzeko Laguntza"-ri eskerrak eman nahi dizkio tesia egiteko emandako diru laguntzazatik eta UPV/EHU-ri, "Doktore berriak kontratatze eta horiek doktorego ondoko prestakuntza programetan sartzeko laguntzen deialdia" diru laguntzazatik. Baita ere Gipuzkoako Kanpuseko sGIKer zerbitzua eskertu nahi da ateratako TEM irudiengatik. Gipuzkoako Foru Aldundiak emandako diru laguntza (Exp 55/14) ere eskertzen dugu.

Aipatu behar da lan hau "Waterborne acrylic/metal oxide binder for UV blocking clear coats" Miren Aguirreren tesian aurkitzen dela.