

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien Fakultatea**

***Kimikako Gradua***

GRADU AMAIERAKO LANA

Kitosanoaren bidezko polibinil azetatoaren emultsio polimerizazioa

**Egilea:** Beñat Murua

**Zuzendaria:** Maria Jesus Barandiaran

Donostia, 2018ko uztaila



# AURKIBIDEA

1. Laburpena .....	4
2. Abstract .....	5
3. Sarrera .....	6
3.1. Sarrera .....	6
3.2. Emultsio polimerizazioa .....	6
3.3. Polibinil azetatoa .....	6
3.4. Egonkortzaileak .....	7
3.5. Polibinil alkohola .....	8
3.6. Kitosanoa .....	9
3.7. Kitosanoaren degradazioa .....	11
3.8. Lanaren deskribapena .....	13
4. Kitosanoaren degradazioa .....	15
4.1. Materialak .....	15
4.2. Prozedura esperimentalak .....	15
4.3. Karakterizazioa .....	16
4.4. Emaitzak eta eztabaida .....	17
5. Latexen sintesia eta polimerizazio prozesua .....	21
5.1. Sarrera .....	21
5.2. Polimerizazioa .....	22
5.3. Latexen karakterizazioa .....	24
5.4. Emaitzak eta eztabaida: .....	26
6. Film propietateak .....	38
6.1. Filmaren itxura .....	38
6.2. Propietate termikoak .....	39
6.3. Propietate mekanikoak .....	41
6.4. Ur absortzio gaitasuna .....	42
7. Laburpena eta ondorioak .....	44
8. Summary and conclusions .....	46
9. Bibliografia .....	48



# 1. Laburpena

Gaur egun natura baliabideen kontserbazioa, ingurumenaren babesa eta teknologia iraunkorren garapena bezalako kontzeptuak gizartean oso zabalduak dauden arren, askotan behar baino gutxiago jartzen dira praktikan. Hori dela eta, ikerkuntza honen helburua lehengaien kontserbazioa da, agortzen diren iturri ez berriztagarriak agortezinak diren iturri berriztagarriez ordezte. Hori burutzeko, polibinil azetatoaren emultsio polimerizazio alternatiboa garatu nahi da egonkortzaile gisa erabiltzen den polibinil alkohola iturri berriztagarria duen kitosanoaz ordeztuz.

Kitosanoa egonkortzaile gisa erabiltzen duten emultsioen inguruan gutxi ikertu denez, hastarazle motak eta hastarazle kontzentrazioak duten eragina aztertu da. Honez gain, kitosanoaren ezaugarri nagusienetako bat bere degradazioa denez, kitosanoaren degradazioak bere egonkortzaile funtzioan duen eragina aztertu da. Horretarako, kitosanoa ingurune azidoan disolbatuta dagoelarik tenperaturaren bidez modu kontrolatu batean degradatu da. Gero, degradazioa karakterizatzeaz gain eta degradazio honek binil azetatoaren polimerizazioan duen eragina aztertu da.

Ondoren, latex hauetatik abiatuz filmak lortuko dira eta film hauen propietateak zehaztuko dira.

## 2. Abstract

Nowadays, the conservation of resources, the environmental protection and the development of sustainable technologies are well known concepts in our society, however, they are not often put into practice. The aim of this work is the conservation of the resources, replacing non-renewable resources with renewable ones. To achieve that, an alternative polymerization process of polyvinyl acetate is carried out, replacing the stabilizer polyvinyl alcohol with chitosan, which has a renewable source.

Little has been investigated about emulsions that are stabilized by chitosan, so in this work the effect of the initiator type and initiator concentration on the chitosan stabilized emulsion is investigated. Additionally, as one of the main characteristics of chitosan is its degradation, the effect of chitosan's degradation on its stabilizer function is studied. To attain that, chitosan has been solved in an acid medium and has been degraded under control using temperature to obtain different degradation grades. Then, degradation has been characterized and the effect of the degradation in the polymerization of vinyl acetate has been studied.

Finally, films have been produced and their properties have been measured.

## **3. Sarrera**

### **3.1. Sarrera**

Polimeroak monomero deituriko unitatez osaturik dauden makromolekulak dira. Polimeroaren amaierako ezaugarriak polimerizazio deritzon polimeroak sortzeko prozesuaren menpeko dira. Honenbestez, polimerizazio prozesua eta polimerizazioko aldagai guztiek produktuaren amaierako propietateetan izango duten eragina ezagutzea ezinbestekoa da.

### **3.2. Emultsio polimerizazioa**

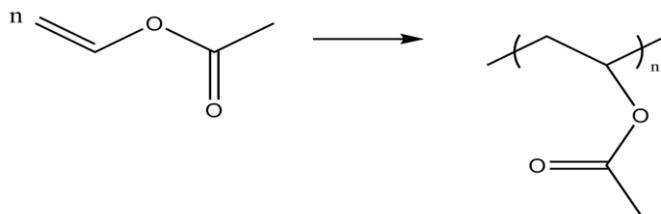
Polimerizazio ezberdinak bereizten dira polimeroa osatzen den mekanismoaren edota polimeroa osatzeko erabiltzen diren osagaien baitan. Lan honetan, emultsio polimerizazio eta erradikal askeen bidezko polimerizazioa erabiliko da polimeroa sintetizatzeko.

Emultsio polimerizazioaren bidez latexak lortzen dira, hau da, polimero partikulen dispersio egonkorra ingurune jarrai batean, normalean ingurune jarrai hau ura izan ohi delarik. Lortu ohi diren latexak % 50 eta % 65 arteko solido edukia dute eta partikulen tamaina, aldiz, 50 eta 1000 nm artekoak izan ohi da<sup>1</sup>. Emultsio polimerizazioak beste polimerizazio teknikekiko baditu hainbat abantaila, horien artean nagusienak, likatasun baxua, polimerizazioan zehar bero ezabatze erraza, disolbatzailerik ez erabiltzea eta polimerizazio abiadura zein pisu molekular altuak aldi berean lortzeko gaitasuna dira. Horrez gain, polimerizazioan lorturiko latexa zuzenean erabil daiteke eta produktu hau zuzenean erabiltzean aplikazio nagusienak estaldurak (% 26), paperaren estaldurak (% 23), itsasgarriak (% 22), eta alfonbren errefortzua (% 10) dira<sup>2</sup>. Hala ere, teknika honek baditu bere desabantailak. Alde batetik, produktua uretan dagoen polimero partikulen dispersioa denez, lortzen den polimeroa ez da egoera puruan lortzen. Gainera, latexek banatzen oso zailak diren emultsionatzaile arrastoak eduki ditzake eta arrasto hauek eragin kaltegarria eduki dezakete produktuaren amaierako propietateetan<sup>3</sup>.

### **3.3. Polibinil azetatoa**

PVAc emultsio homopolimeroek zein PVAc-an oinarritutako kopolimeroek garrantzi handia dute emultsio produktuetan ur dispersio diren latexen %28 mota honetakoak baitira<sup>4</sup>. Lan honetan

binil azetatoaren erradikal askeen bidezko polimerizazioaren bidez polibinil azetato (PVAc) latexa sintetizatuko da. Erreakzioa 3.1. irudiaren bidez laburbil daiteke. Polimeroaren propietateei dagokienez, egoera puruan dagoenean solido kolore zein gardena da. PVAc-aren polimeroaren beira transizio tenperatura 31,4°C-koa dela reportatu da<sup>5</sup>.



**3.1. Irudia:** Binil Azetatoaren erradikal bidezko polimerizazioa

PVAc-ren sintesiaren %90 inguru emulsioren bidez egiten da eta lortzen den latexa zuzenean erabiltzen da.

Polibinil azetatoari dagokionez, bere erabilpen nagusiak itsasgarriak eta pinturak dira. Polibinil azetatoa itsasgarri merkatuan erabiltzen denean ur-emulsiio gisa erabili ohi da, izan ere, polibinil azetato itsasgarriak merkeak dira eta substratu porotsuekiko itsaspen ona dute, adibidez, egur edota paperarekiko. Baina denak ez dira abantailak, izan ere, PVAc latexak urarekiko erresistentzia baxua du eta honek aplikazioak mugatu egiten ditu. Esaterako, latex hauek egokiak dira barnean erabiltzen diren pinturretan, baina ez hezetasun handiko inguruneetan, hots, kanpoko pintura gisa.

### 3.4. Egonkortzaileak

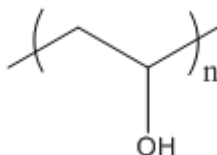
Emulsiio prozesuan sortzen diren partikulak termodinamikoki ez egonkorak dira, partikulen eta fase dispertsatzailearen arteko fasearteko tentsio altua dela eta. Zenbat eta fasearteko azalera txikiagoa izan, orduan eta txikiagoa da tentsio hau; honen ondorioz, sistemak koagulatze joera du, hau da, agregatuak osatzeko joera du. Partikulen koagulazioa ekiditeko sistema zinetikoki egonkortzen da eta horretarako egonkortzaileak erabiltzen dira. Sistema egonkortzeko erabiltzen duten mekanismoaren baitan egonkortzaileak hiru taldetan sailkatzen dira: egonkortzaile esterikoak, ionikoak eta elektroesterikoak.



Egonkortzaile ionikoak karga berdineko espezieen arteko aldarapenean oinarritzen dira. Likido dispertsioan dauden partikulek mekanismo ezberdinen bidez adsorbatzen dituzte karga duten ioiak. Karga elektrikoa neutro mantentzen dadin ioiak aurkako karga duten kontraioiez inguratuz daude, partikulak aurkako karga duten geruza bikoitzez inguratuz. Geruza bikoitz hauen arteko aldarapenek partikulak elkartzea ekiditen dute. Egonkortzaile esterikoak, izenak deskribatzen duen gisa, partikulen gainazalean adsorbatzen direnean sortzen den aldarapen esterikoan oinarritzen dira partikulak elkarrekin koagulatzea saihesteko. Aurreko bi mekanismoen konbinazioan oinarritzen diren egonkortzaileei egonkortzaile elektroesteriko deritze.

### 3.5. Polibinil alkohola

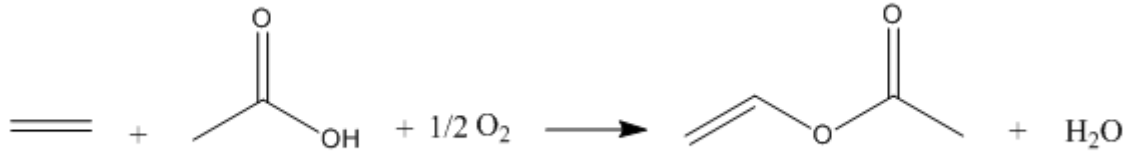
Polibinil azetatoaren polimerizazioan egonkortzaile gisa, arestian aipaturiko sailkapenean bigarren taldearen barnean dagoen polibinil alkohola (PVOH) erabiltzen da. PVOH-aren egitura 3.2. irudian dago ikusgai.



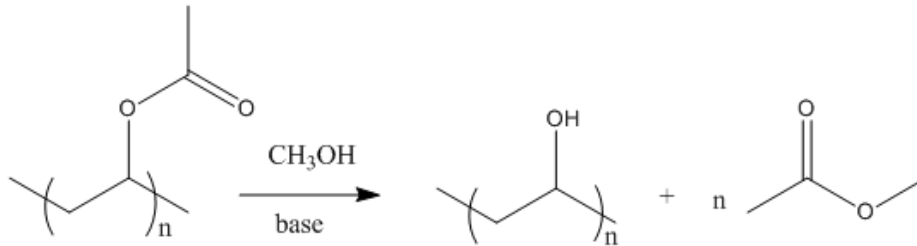
**3.2. Irudia:** Polibinil alkoholaren egitura

Polibinil alkoholak egonkortzaile gisa sistema zinetikoki egonkortzeaz gain bere propietate kimikoak eragina dute latexaren propietateetan eta, beraz, PVOH-aren egitura kimikoa aldatuz gero, pisu molekularra, pisu molekular banaketa zein hidrolisi gradua, propietate desberdinak dituen latexa lortzen da<sup>6</sup>. Honek, polimerizazio prozesuari flexibilitate handiagoa ematen dio, latexaren propietateak aplikazioaren baitan aldatzeko gaitasun handiagoa baitu.

Baina PVOH-aren desabantaila nagusietako bat bere jatorria da polimero hau petrolotik lortzen baita eta hau ulertzeko PVOH-aren sintesi bide osoa azaltzea beharrezko da. Gaur egun etilenoa petrolioaren birfinketatik lortzen da eta binil azetatoa, berriz, etilenoaren eta azido azetikoaren arteko oxidazio errektiotik sintetizatzen da Pd/SiO<sub>2</sub> katalizatzaile gisa erabiliz, 3.3. irudian adierazten da errektioa<sup>7</sup>. Binil azetatoaren erradikal bidezko polimerizaziotik lortzen da polibinil azetatoa eta polibinil azetatoaren saponifikazio errektiotik polibinil alkohola erdiesten da, 3.4. irudian adierazia dagoen gisa.



**3.3. Irudia:** Binil azetatoaren sintesi bide nagusia



**3.4. Irudia:** PVAc-ren hidrolisia

### 3.6. Kitosanoa

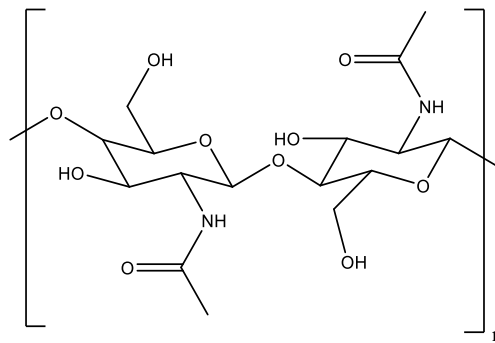
Petrolioaren desabantaila nagusia bere konbustioaren ondorioz sortzen den berotegi efektua zein euri azidoaz gain, petrolio baliabide mugatu bat izatea da, hau da denboraren poderioz agortuko den baliabide ez berriztagarria izatea da. Desabantaila hauek direla eta lan honetan kitosanoa erabili nahi da polibinil alkoholaren ordez PVAc-aren polimerizazio prozesuan.

Paul Anastas and John Warner-ek kimika berdea oinarritzen den 12 printzipio deskribatu zituzten, eta bertan adierazitako oinarrietako bat lehengaien berrerabilgarritasuna da<sup>8</sup>. Lan honetan printzipio hau betetzen saiatuko da erabiliko den kitosanoa, PVOH-a ez bezala, iturri natural berriztagarri batetik lortzen baita.

Kitosanoa kitinatik lortzen da eta hau zelulosaren ondoren naturan gehien dagoen polisakaridoa da. Kitina, polisakarido zuri, gogor, inelastikoa da eta artropodoen zein intsektuen exoeskeleto eta onddoen zelula horma edota moluskuen oskoletatik lortzen da. Kitinaren iturri komertzial nagusiak krustazeoen eta karramarroen paretan soberakinak dira. Itsas janariaren prozesaketak zein kontsumoak urtero ehunka tona hondakin sortzen ditu, adibidez, Taiwanen 9 tona urteko edota Indonesian 20 tona urteko itsas hondakin lortzen dira. Krustazeoen soberakinen % 30 - % 40 proteinak, % 30 - % 50 kaltzio karbonatoa eta % 20 - % 30, berriz, kitina dira. Gizakiok kontsumitzen ditugun krustazeoen masa totalaren % 40 - % 50 soberakinak dira. Soberakin

hauen zati bat lehortu ondoren oiloak elikatzen bada ere, gehiena itsasora botatzen da. Soberakin hauek itsasoaren kontaminazio eragile nagusienetakoak bilakatu dira degradazio abiadura oso baxua baitute<sup>9</sup>. Beraz, kitina lehengai eskuragarri, erabilgarri zein berriztagarria izateaz gain, kitinaren kontsumoaren bidez itsasoaren kontaminazioa ekiditen da.

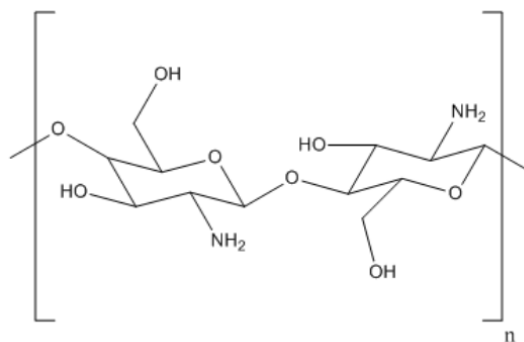
Kitina, 3.5. irudian ikus daitekeen gisa, N-azetil-D glukosa-2 aminaz osaturiko homopolimeroa da .



**3.5. Irudia:** Kitinaren egitura

Kitosanoa kitinaren deribatu nagusia da eta kitinaren N-deazetilazio partzialaren bidez lortzen da. Krustazoen koraza txikitu ondoren baseen eta azidoen bidez tratatzen dira oskola zatiak. Jarraian, proteinak zein mineralak kitinatik bereizten dira eta kitinatik kitosanoa lortzeko sodio hidroxido disoluzio baten bidez 120 °C-tan deazetilatzen da<sup>10</sup>.

Beraz, kitosanoa N-azetileglukosamina eta glukosaminaren arteko kopolimero lineala da. Polimero hau lineala da eta 3.6. irudian ikus daitekeen gisa, amino zein hidroxilo talde erreaktiboak ditu.



**3.6. Irudia:** Gutziz deazetilatu den kitosanoaren egitura

Kitosanoaren propietateei dagokienez, polimero naturala eta biokonpatibea da, bere degradazioan askatzen eta sortzen diren produktuak ez toxikoak baitira. Gainera, propietate biologikoei dagokienez, hemostatikoa, tumoreen aurkakoa eta fungizida zein espermizida da.

Kitosanoaren aplikazioei dagokienez, besteak beste, kosmetikoetan, uraren tratatze plantetan, medikuntzan, paper industrian, ehun ingeniartzan zein drogen garraiatze sistema gisa erabiltzen da<sup>10</sup>.

Kitosanoaren propietate interesgarriak direla eta aurrez aipaturiko aplikazioetan ikerketa ugari egin den arren, kitosanoak dispersioen egonkortzaile gisa izan ditzakeen aplikazioen inguruan gutxi ikertu da. Kitosanoak partikulen dispersioak elektroesterikoki egonkortu ditzake, bere egitura kimikoa dela eta. Alde batetik, kitosanoak makromolekula erraldoi bat izanik partikulen koagulazioa esterikoki ekidin dezake. Beste alde batetik, kitosanoak dispersioak elektrikoki ere egonkortu ditzake, izan ere, 3.6. irudian adierazi den bezala, kitosanoak amino talde erreaktiboak ditu eta pH-a 6,5 baino baxuagoa denean amino talde hauek protonatu egiten dira<sup>11</sup>, efektu honek partikulak aldarapen elektrikoaren ondorioz ez koagulatzea ekar dezake. Hau dela eta lan honetan kitosanoa egonkortzaile gisa erabili nahi da PVAc-aren polimerizazio erreakzioan.

### **3.7. Kitosanoaren degradazioa**

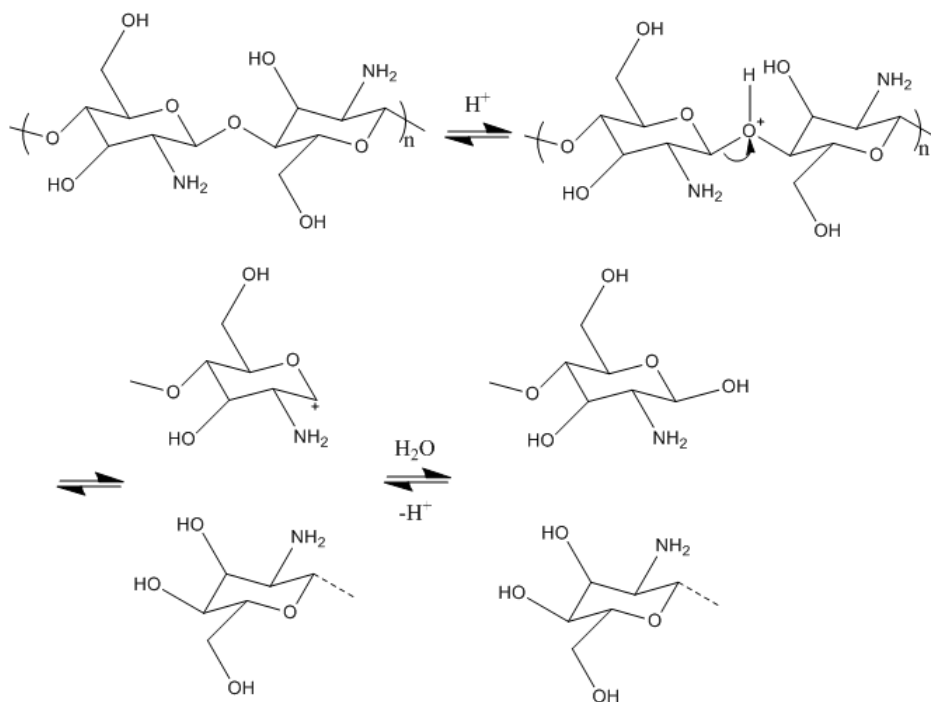
Kitosanoaren beste ezaugarri nagusietako bat bere ezegonkortasuna da, hau da, bere degradazio abiadura altua da. Degradazio hau kitosano sistemen aplikagarritasunaren muga nagusietako bat da. Degradazioaren eragile nagusiak tenperatura eta kitosanoa disoluzioan badago, pH-a dira. Izan ere, kitosanoa disoluzio azidoetan disolbatzen da<sup>12</sup>.

Egonkortasuna hobetzeko hainbat teknika garatu dira. Horien artean nagusienak, inguruneke baldintzen kontrol zehatza, agente egonkortzaileen erabilera edota kitosanoaren eraldaketa kimikoa dira.

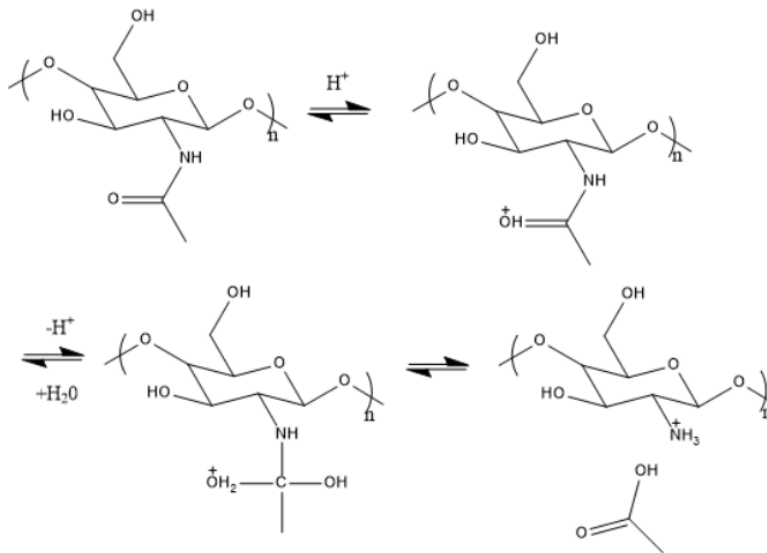
Halaber, lan honetan kitosanoaren degradazioak bere egonkortzaile funtzioan duen eragina aztertu nahi da, hau da, kitosanoaren degradazioa abantantaila edo desabantaila den determinatu nahi da kitosanoak berak burutzen duen latexaren egonkortzaile funtzioan.

Kitosanoa degradatzen duten hainbat degradazio eragile daude, horien artean nagusienak azidoen bidezko degradazio kimikoa zein tratamendu entzimatikoen bidezko degradazioa dira. Tratamendu entzimatikoa erabiltzen diren entzimak garestiak izateaz gain, degradazio abiadurak geldoak eta kontrolatzen zailak izan ohi dira. Azidoen bidezko degradazioaren bidez, aldiz, etekin altuak zein hidrolisi abiadura altuak lortzen dira<sup>13</sup>. Lan honetan kitosanoa tenperaturaren bidez modu kontrolatu batean degradatzea erabaki da azido ahul batetan, hots, azido azetikotan, disolbatuta dagoelarik, literaturan aurkitu baita baldintza hauen bidez kitosanoa degrada daitekeela<sup>14</sup>.

Kitosanoa ingurune azidoan dagoenean bi degradazio erreazio mekanismo gerta daitezke, bi mekanismoetan ingurune azidoak kalizatzailerik gisa jokatzen duelarik. Lehen, lotura glukosidikoaren apurketa da, hots, depolimerizazioa (3.7. irudia) da eta bigarrena, berriz, albo kateen hidrolisia, hau da, deazetilazioa (3.8. irudia) da<sup>15</sup>. Lan honetan deazetilazio maila altuko kitosanoa erabili da, % 75 - % 85 arteko deazetilazio gradua duena, honen ondorioz deazetilazioa eman dezaketen azetilo talde gutxi ditu egitura kimikoan.



**3.7. Irudia:** Depolimerizazio mekanismoa



**3.8. Irudia:** Deazetilazio mekanismoa

### 3.8. Lanaren deskribapena

Lehen eta bigarren atalean lanaren laburpena adierazi da.

Hirugarren atal honetan, lehenik lanaren sarrera egin da. Ondoren, emulsio teknikaren abantaila eta desabantailak aurkeztu dira. Jarraian, sintetizatuko den polimeroaren zein erabiltzen den egonkortzailearen propietate nagusiak aipatu dira. Azkenik, ikertu nahi den polimerizazio sistema alternatiboa deskribatu da eta erabili nahi den egonkortzailearen jatorri zein ezaugarriak adierazi dira.

Laugarren atalean, kitosanoaren degradazioaren karakterizazioa adieraziko da, karakterizazioa burutzeko erabili diren teknikak deskribatuz eta lortutako emaitzak azalduz.

Bosgarren atalean, erreakzioa burutzeko behar den prozedura azalduko da. Jarraian lortutako latexen karakterizazioa egiteko erabili diren teknikak deskribatzeaz gain lorturiko emaitzak azalduko dira.

Seigarren atalean, latexetatik lortu diren filmen propietate neurketa egingo da, esaterako, propietate termikoak edota mekanikoak neurtuz.

Amaitzeko, zazpigarren atalean, ikerkuntzaren emaitzen laburpena zein ondorio nagusienak adieraziko dira.

## 4. Kitosanoaren degradazioa

Zati honetan kitosanoaren degradazioaren inguruan eztabaidatuko da, kitosanoaren degradazioan biltegitratze tenperaturak zein biltegitratze denborak duen eragina aztertuz. Lehenik eta behin, laginak prestatzeko prozedura azalduko da. Jarraian, laginen karakterizazioa egingo da, pisu molekularra eta biskositatea neurtuz. Azkenik, lortutako emaitzak azalduko dira.

### 4.1. Materialak

50-190 kDa pisu molekularra eta % 75 - % 85 arteko deazetilazio gradua duen kitosanoa (Sigma-Aldrich), azido azetikoa (Sigma-Aldrich) eta sodio azetatoa (Alta Aesar) jaso bezala erabili da. Erreakzio guztietan ur desionizatu erabili da.

### 4.2. Prozedura esperimentalak

Lehenik, azido azetiko ur disoluzioa prestatu da eta gero kitosanoa gehitu da. Osaturiko nahaste hau irabiatzen mantendu da 24 orduz. 4.1. taulan kitosano disoluzioen konposizioa adierazten da.

*4.1. Taula: Prestaturiko laginen konposizioa pisuan*

Konposatua	% pisua
Kitosanoa	5
Azido azetikoa	5
Ura	90

Jarraian, kitosano disoluziotik lagin bat hartu eta inongo degradaziorik jasan gabe laginaren karakterizazioa burutu da. Ondoren, kitosano disoluzioak degradazio maila ezberdina azal dezan, kitosano disoluziotik lau lagin hartu eta tenperatura zein denbora ezberdinetan biltegitratu dira, 4.2. taulan laginen biltegitratze tenperatura zein denborak adierazten dira.



**4.2. Taula:** Prestatutako laginen biltegiratze denbora zein biltegiratze temperatura adierazten dira

Lagina	Biltegiratze temperatura (°C)	Biltegiratze denbora (egun)
1	-	0
2	5	7
3	23	7
4	40	7
5	40	14

### 4.3. Karakterizazioa

Hurrengo atalean, kitosano disoluzioak karakterizatzeko erabilitako metodo esperimentalak deskribatuko dira.

#### 4.3.1. Biskositatea

AR1500 EX. (*TA Instrument*) reometroaren bidez neurtu da kitosano disoluzioen biskositatea. Neurketak 25°C-tan eta 40 mm-ko diametroa duen xafla erabiliz burutu dira, xafla eta laginaren arteko tartea 500 µm-takoa izanik. Lagin bakoitzeko bi neurketa burutu dira gutxienez eta lortutako biskositate kurbek bat egiten dutela frogatu da.

#### 4.3.2. Pisu molekularra

Pisu molekularrak gel iragazkortasun kromatografia (*Gel Permeation Chromatography, GPC*) edo esklusio molekularreko kromatografia (*Size Exclusion Chromatography, SEC*) izena duen teknikaren bidez kalkulatu dira.

Lehenik, laginak 2 mg polimero/ mL azido azetiko konzentrazioa diluitu dira, diluitzaile gisa 0,5 M den azido azetiko disoluzioa erabiliz. Ondoren, poliamidazko iragazki ( $\Phi= 45 \mu\text{m}$ ) baten bidez iragazi dira laginak eta azkenik, GPC ekipora injektatu dira. Erabilitako disoluzio eramailea 0,5 M azido azetiko eta 0,5 M sodio azetato den ur disoluzioa izan da eta  $dn/dc$  balioa, berriz, 0,1810 mL/g izan da.

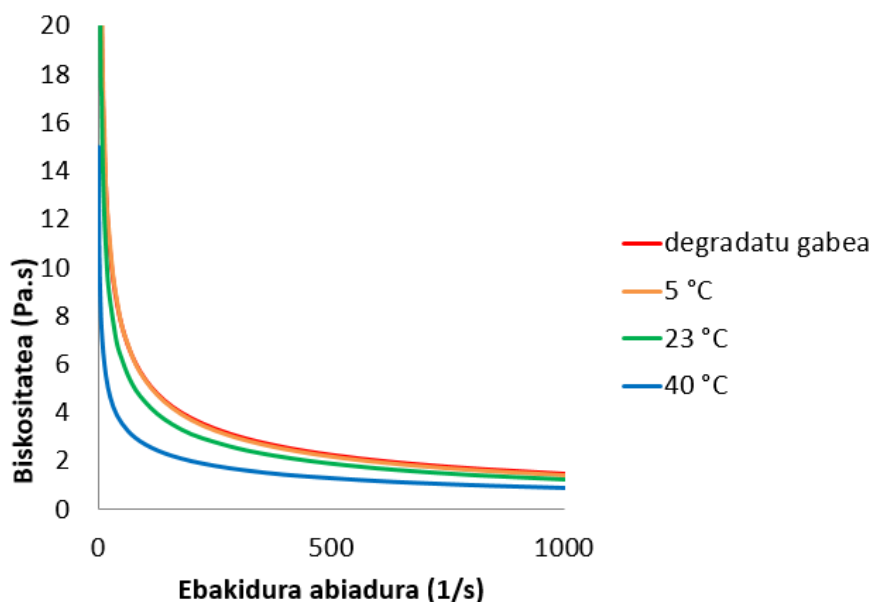
GPC ekipoa seriean konektaturik dauden 3 zutabez (*Ultrahidrogel 120, 250 eta 2000*) eta infragorri detektorez (*Optilab T-rEX*) zein angelu anitzezko argi dispersatzaile detektorez (*miniDAWN TREOS Wyatt*) osaturik dago.

## 4.4. Emaitzak eta eztabaida

Atal honetan kitosano disoluzioen karakterizazioan lorturiko emaitzak deskribatuko dira, temperaturak zein biltegitratze denborak disoluzioen degradazioan duen eragina aztertuz.

### 4.4.1. Tenperaturaren eragina

Temperaturak degradazioan duen eragina aztertzeko, biltegitratze tenperatura ezberdinean denbora berdinez mantendu diren hainbat kitosano desberdinen biskositatea zein pisu molekularra neurtu dira. 4.1. irudian degradazio tenperatura ezberdinen bidez lortutako biskositate kurbak erakusten dira eta 4.3. taulan, aldiz, pisu molekularren balioak adierazten dira.



4.1. Irudia: Degradazio tenperaturaren eragina biskositate kurban

**4.3.Taula:** Biltegitratze tenperaturaren eragina pisu molekularrean

Biltegitratze tenperatura (°C)	M <sub>w</sub> (kDa)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
-	198,0 ± 2,2	2,174 ± 0,0
5	135,4 ± 0,7	2,031 ± 0,1
23	181,7 ± 1,3	3,091 ± 0,1
40	163,7 ± 0,6	2,801 ± 0,1

Biskositate kurba aztertuz gero kitosano laginek portaera pseudoplastikoa dutela ikusten da. Horrez gain, biltegitratze tenperatura handitu ahala laginen biskositatea jaitsi egiten dela ikusten da. Bilakaera hau, kitosanoaren depolimerizazioaren bidez azal daiteke. Izan ere, tenperatura handitu ahala kitosanoaren depolimerizazio erreakzioa azkartu egin liteke eta honen ondorioz, kitosano kateek geroz eta pisu molekular baxuagoa eduki dezakete, disoluzioen biskositatea txikituz.

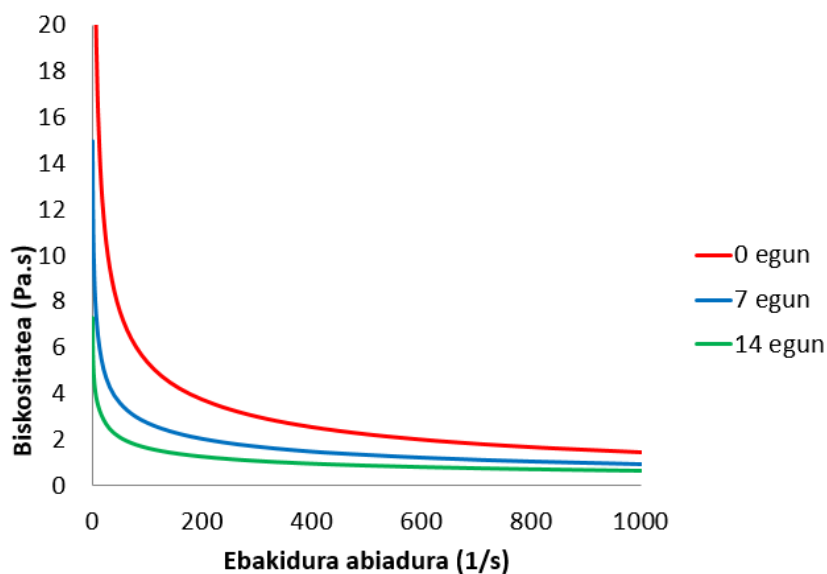
Gainera, degradaziorik jasan ez duen laginaren eta 5°C-tan zazpi egunez mantendu den laginaren biskositateen arteko diferentzia oso txikia dela ikus daiteke 4.1. irudian. Honen ondorioz, 5°C-tan kitosano disoluzioaren degradazioa oso baxua dela ondoriozta liteke. Hau bat dator literaturan reportatzen denarekin, bertan adierazten baita 5°C-tan 60 egunez azido azetikotan mantendu den kitosano disoluzioak ez duela degradaziorik jasaten<sup>14</sup>.

4.3. taula pisu molekularren balioak aztertuz, 5°C-tan mantendu den lagina albo batera utziz, biltegitratze tenperatura handitu ahala pisu molekularren balioak txikitu egiten direla ikusten da. 5°C-tako laginaren pisu molekularren balio baxua harrigarria da eta suposatuta da emaitza hau okerra dela, 4.1. irudiko biskositate kurbetan ikusi baita 5°C-tako disoluzioaren biskositatea ez dela aldatu. Balio baxu hau azalduko lukeen zergatirik ez da aurkitu. Honez gain, pisu molekularren jaitsiera depolimerizazioaren erreakzioaren azkartzearen bidez azal daiteke.

Honenbestez, biltegitratze tenperaturak kitosano disoluzioan eragiten duela ikusi da disoluzioen biskositate kurbetan eta pisu molekularren balioetan bilakaera bat ikusi baita. Bilakaera hau depolimerizazioaren eraginez gertatzen den susmoa baldin badago ere, ez da guztiz frogatu degradazio mekanismoa depolimerizazioa denik, pisu molekularren neurketan lorturiko emaitza azal ezina dela eta.

#### 4.4.2. Biltegitratze denboraren eragina

Biltegitratze denborak degradazioan duen eragina aztertzeko, biltegitratze tenperatura 40 °C-tan mantenduz denbora ezberdinez mantendu diren kitosano laginen biskositatea zein pisu molekularra neurtu dira. 4.2. irudian degradazio denbora ezberdinen bidez lortutako biskositate kurbak erakusten dira eta 4.4. taulan, aldiz, pisu molekularren balioak adierazten dira.



4.2. Irudia: biltegitratze denborak biskositate kurban duen eragina

4.4. Taula: Biltegitratze denboraren eragina pisu molekularrean

Biltegitratze denbora (egun)	Mw (kDa)	Mw/Mn
0	198,0 ± 2,2	2,174 ± 0,0
7	163,7 ± 0,6	2,801 ± 0,1
14	227,7 ± 17,3	1,602 ± 0,2

4.2. irudian biltegitratze tenperatura handitu ahala laginen biskositatea jaitsi egiten dela ikusten da. Bilakaera hau kitosanoaren depolimerizazioaren ondorioz gerta daiteke. Izan ere, biltegitratze denbora handituz gero kitosanoa gehiago depolimerizatuko litzateke kitosano kateen pisu molekularra eta, beraz, disoluzioaren likatasuna txikituz.

4.4. taulan biltegitratze denboraren eta pisu molekularren balioen artean ez da erlaziorik ikusten. Kitosanoa biltegitratze denbora handitu ahala gehiago depolimerizatuko balitz, pisu

molekularraren balioak jaitsi egin beharko lirateke. Emaidza hauek harrigarriak dira eta ez zaie esplikaziorik aurkitu.

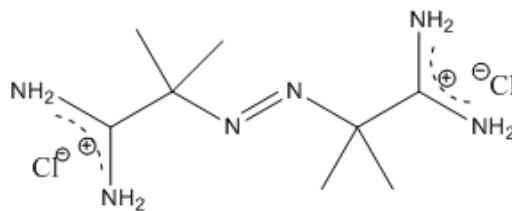
Honen ondorioz, biltegitratze denborak kitosano disoluzioan eragiten duela ikusi da disoluzioen biskositate kurbetan eta pisu molekularren balioetan aldaketak ikusi baitira. Nahiz eta biskositate kurben bilakaera kitosanoaren depolimerizazioz azal daitekeen, pisu molekularren neurketetan lortu diren balioak direla eta ez da frogatu kitosanoa depolimerizazioaren bidez degradatzen denik eta horrela degradatzen dela frogatzeko azterketa sakonago bat egin beharko litzateke.

## 5. Latexen sintesia eta polimerizazio prozesua

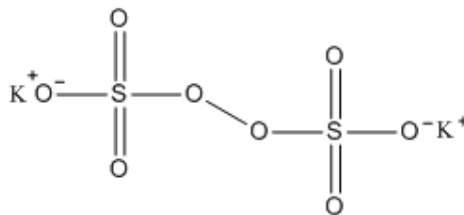
### 5.1. Sarrera

Zati honetan, polibinil azetatoaren erradikal askeen bidezko emulsio polimerizazioa burutuko da, egonkortzaile gisa kitosanoa erabiliz.

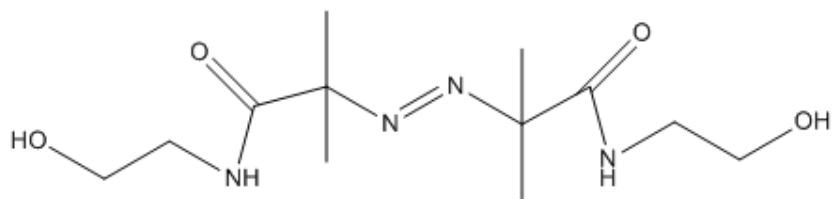
Lehenik eta behin, buruturiko erreakzioen prozedura esperimentalak, erabilitako formulazioak, burutu diren erreakzioak eta latexa karakterizatzeko erabili diren teknikak deskribatuko dira. Ondoren, emulsio polimerizazio honi hobekien egokituko zaion hastarazlea determinatzen saiatuko da. Horretarako, izaera desberdina duten hastarazleekin burutuko dira polimerizazioak eta lorturiko latexaren karakterizazioa egingo da. 2,2'-Azobis(2-metilpropionadimina) dihidrokloruroa (AIBA) hastarazle kationikoa, potasio persulfatoa (KPS) hastarazle anionikoa eta 2,2'-Azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] (VA-086) hastarazle ez ionikoa erabiliko dira. Hastarazle hauen egiturak eta 5.1., 5.2. eta 5.3. irudietan adierazi dira. Azkenik, hastarazle kontzentrazioak eta kitosanoaren degradazioak polimerizazioan eta amaierako latexean duen eragina aztertuko da.



5.1. Irudia: AIBA hastarazlearen egitura



5.2. Irudia: KPS hastarazlearen egitura



5.3. Irudia: VA-086 hastarazlearen egitura

## 5.2. Polimerizazioa

Atal honetan polimerizazio prozesuan erabilitako materiala, formulazioa eta polimerizazio prozeduraren deskribapen esperimentalak adieraziko dira.

### 5.2.1. Materiala

AIBA (Sigma-Aldrich), KPS (Sigma-Aldrich), VA-086 (Wako), binil azetatoa (VAc, Quimidroga), 50-190 kDa pisu molekularra eta % 75 - % 85 arteko deazetilazio gradua duen kitosanoa (Sigma-Aldrich), gradu analitikoko azido azetiko (Sigma-Aldrich), hidrokina (Acros Organics) eta GPC graduko tetrahidrofuranoa (THF, Scharlab) jaso bezala erabili dira. Azkenik, ikerkuntza osoan zehar ur desionizatua erabili da.

### 5.2.2. Polimerizazio prozedura

Polimerizazio erreakzioak 0,5L-tako beirazko atordun erreaktorean burutu dira. Erreaktoreak irabiagailu, laginak hartzeko sarrera zein nitrogenoa sartzeko sarrera ditu. Erreakzio tenperatura Camile TG software komertzialaren bidez kontrolatu da.

Latexak errektore ez jarraituan eta ondoko prozedura jarraituz sintetizatu dira. Kitosano disoluzioa prestatu da, horretarako kitosanoa, azido azetiko eta ura egun batez nahasten eduki dira. Disoluzioa prestatzeko 5.1. taulan adierazten den formulazioan baino 30 g ur gutxiago erabili da, gero ur kantitate hau hastarazlea disolbatzeko erabili baita.

Disoluzioa erreaktorean kargatu da eta VAc- gehitu zaio. Erreakzio tenperatura 67 °C-tara igo da. Tenperatura honetara iritsi ondoren, hastarazle disoluzioa injektatu da. Nahastea

erreakzionatzen eta irabiatzen mantendu da 200 rpm-tan. Azkenik, tenperatura 25°C-tara jaitsi eta latexa gorde da. Polimerizazioan 5.1. taulan adierazten den formulazio orokorra jarraitu da.

**5.1. Taula:** Jarraitu den formulazio orokorra

Erreaktiboa	Kantitatea (g)
Va <sup>9c</sup>	85
Ura	200
Azido azetiko	9
Kitosanoa	9
Hastarazlea*	Erreakzioaren baitan

\*VA-086, KPS edo AIBA

5.2. taulan agertzen dira burutu diren polimerizazio erreakzioak.

**5.2. Taula:** Burutu diren polimerizazio erreakzioak

Hastarazlea	Kitosanoaren degradazio denbora (egun)	Hastarazle kontzentrazioa (%)*
VA-086	0	1,2
KPS	0	1,2
AIBA	0	1,2
AIBA	0	0,3
AIBA	0	0,5
AIBA	0	1
AIBA	7	0,5
AIBA	14	0,5

\*VAc-arekiko pisuan



## 5.3. Latexen karakterizazioa

Zati honetan latexa karakterizatzeko erabili diren metodo nagusiak aipatuko dira.

### 5.3.1. Konbertsioa

Solido edukia (S.E.) eta konbertsioa grabimetrikoki kalkulatu dira. Horretarako, erreakzio denbora ezberdinean erreaktoretik laginak atera eta lehortu aurretik ( $W_1$ ) zein lehortu ondoren ( $W_2$ ) pisatu dira. Laginak lehortzeko  $65^\circ\text{C}$ -tan mantendu den labea erabili da eta bertan gutxienez 24h-tan mantendu dira. Solido edukia ondorengo ekuazioaren bidez kalkulatu da.

$$S.E. = \frac{\text{material solidoaren pisua}}{\text{Latexaren pisu totala}} = \frac{W_1 - W_2}{W_1}$$

Konbertsioa, berriz, jarraian adierazten den ekuazioaren bidez kalkulatu da.

$$X = \frac{(S.E. \times \text{Latexaren pisu totala}) - (\text{egonkortzaile} + \text{hastarazle totala})}{\text{monomero totala}}$$

### 5.3.2. Partikulen tamaina banaketa

Partikulen tamaina banaketa bi teknika ezberdinen bidez aztertu da, *Disc Centrifuge Photosedimentator* (DCP) eta *Scanning Electron Microscopy* (SEM) tekniken bidez, hain zuzen ere.

#### 5.3.2.1. DCP

DCP bidez partikulen tamaina neurtzeko *BI-DCP Particle Size Analyzer* (*Brookhaven Instruments Corporation*) gailua erabili da. Horretarako, lehenik laginak  $0,3 \text{ g}_{\text{polimero}} / 100 \text{ mL}$  kontzentrazioa diluitu dira, diluitzaile gisa % 25 metanol pisuan duen ur disoluzioa erabiliz eta ondoren DCP ekipora injektatu dira. Neurketa 1000 rpm-tan burutu da eta erabili den PVAc partikulen dentsitatearen balioa  $1,065 \text{ g/mL}$ -takoa izan da.

DCP-a biratzen ari den disko batez da eta diskoaren kanpoko aldean detektagailu bat du. Partikulak diskoaren barneko aldean sartzen dira eta zentrifugazio indarraren ondorioz kanporantz ateratzen dira. Ondorengoan oinarritzen da partikulak bereizteko, partikulak zenbat eta handiagoak izan orduan eta denbora gutxiago behar dute sedimentatzen eta, beraz, azkarrago iristen dira detektorera. Detekzio denbora eta partikulen diametroaren arteko erlazioa Stokes legean oinarritzen den eta jarraian adierazten den ekuazioaren bidez deskribatzen da, zeinetan  $t$  detekzio denbora,  $d$  partikulen diametroa eta  $A$  likidoaren biskositate, likidoaren zein partikularen dentsitate diferentziaren eta zentrifugazio abiaduraren menpeko konstante bat den.

$$t = \frac{A}{d^2}$$

### 5.3.2.2. SEM

SEM teknika mikroskopikoaren bidez partikulen irudiak lortu dira. Horretarako, *Hitachi TM3030* mikroskopia elektronikoa erabili da.

Laginak prestatzeko ondorengo prozedura jarraitu da: pisuan % 0,1 polimero duten latex dispersioak prestatu dira; gero, dispersioaren tanta bat 5°C-tan lehortu eta metalizatu egin da bere konduktibitatea hobetzeko. Azkenik, adierazitako ekipoen bidez argazkiak atera dira.

### 5.3.3. Gel edukia

Gel edukia tetrahidrofuranotan (THF) disolbagarri ez den polimero frakzio gisa definitu da eta Soxhlet erauzketaren bidez neurtu da.

Gel edukia kalkulatzeko, lehenik erauzketa burutzeko erabili diren beirazko filtroak pisatu dira ( $W_1$ ). Ondoren, filtroaren gainean latex tantak isuri eta 65°C-tan dagoen labean lehortu dira 12 ordutan zehar. Hurrena, polimero lehorra duten filtroak pisatu dira ( $W_2$ ) eta THF errefluxuan duen Soxhlet erauzketa egin da 24 orduz. Azkenik, filtroak berriz pisatu dira ( $W_3$ ) eta gel edukia ondoko ekuazioaren bidez kalkulatu da.

$$\text{Gel edukia (\%)} = \left( \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \right) \times 100$$

### 5.3.4. Biskositatea

Latexen biskositatea neurtzeko erabilitako ekipoa eta neurketaren baldintzak 4.3.1. atalean adierazitako berdinak dira.

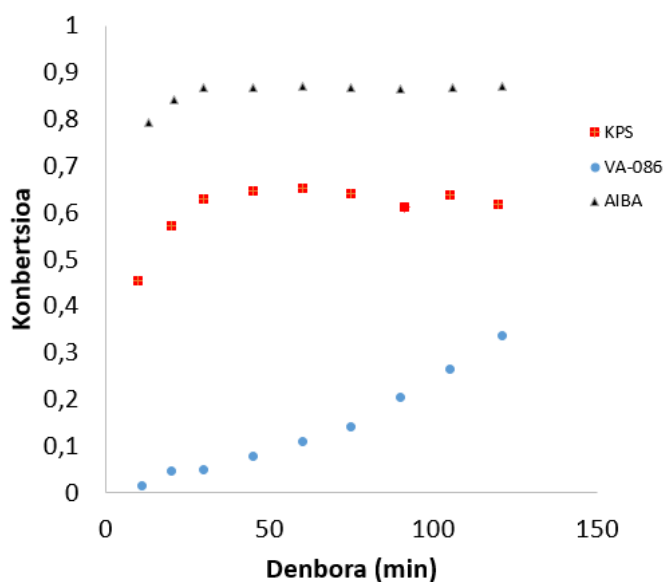
## 5.4. Emaitzak eta eztabaida:

Atal honetan latexaren karakterizazioaren emaitzak azalduko dira; hastarazle motak, hastarazle kontzentrazioak eta kitosanoaren degradazioak duten eragina deskribatuz.

### 5.4.1. Hastarazle motaren eragina

Atal honetan VAc-aren emultsio polimerizazioan hastarazle kationiko (AIBA), anioniko (KPS) edo ez ionikoa (VA-086) erabiltzeak duen eragina aztertuko da, horretarako konbertsioaren bilakaera eta partikulen tamaina neurtuko dira. Erreakzio hauetan % 1,18-eko hastarazle kontzentrazioa eta degradatu gabeko kitosanoa erabili dira.

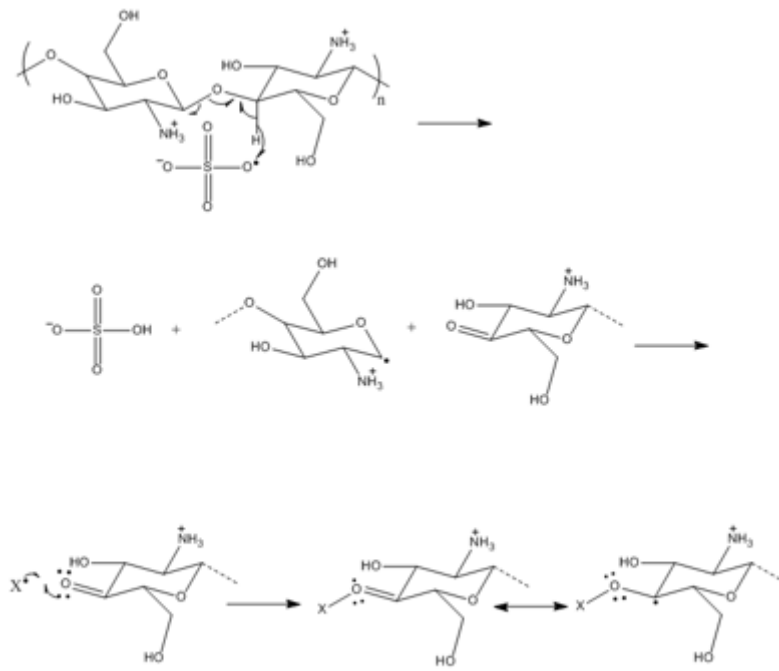
5.4. irudian hastarazle mota ezberdinen bidez lortu diren konbertsio kurbak adierazten dira.



5.4. Irudia: Hastarazle motaren eragina konbertsioaren garapenean

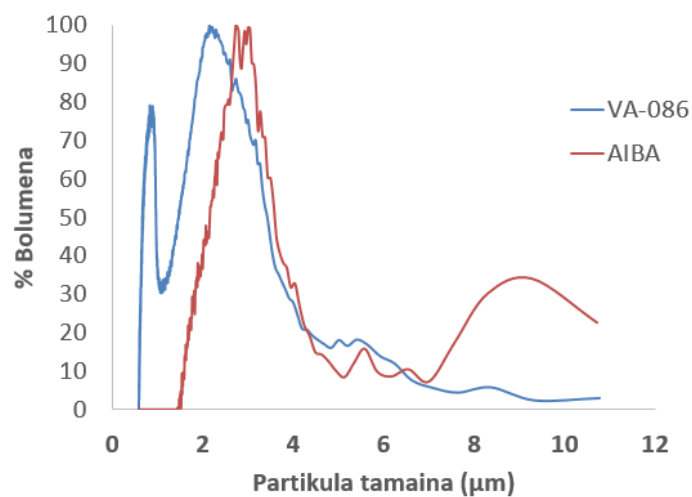
Konbertsio kurba aztertuz, ikus daiteke hastarazle mota aldatzean amaierako konbertsioa eta erreakzio abiadura aldatu egiten direla. Konbertsio altuenak AIBA hastarazlearekin lortzen dira (% 90 ingurukoak) eta konbertsio baxuenak aldiz VA-086 hastarazlearekin lortzen dira (% 35 ingurukoak), KPS-arekin, berriz, tarteko konbertsioak lortzen dira (% 60 ingurukoak). Polimerizazio abiadurari dagokionez, AIBA hastarazlearen bidez lortzen da altuena, KPS-aren bidez tartekoa eta VA-086-aren bidez baxuena. Honez gain, 5.4. irudian KPS eta AIBA-ren konbertsio kurbak *plateau* (denborarekin konstante mantentzen diren konbertsio balioak) batera iristen dira, baina VA-086-arena, aldiz, ez.

VA-086-aren konbertsio baxuak erreakzioa amaitu ez delako lortu dira, honen ondorioz erreakzio denbora edota hastarazle kontzentrazioa handituz gero amaierako konbertsioen balio altuagoak lortuko liratekeela uste da. KPS-aren amaierako konbertsioak AIBA-renak baino baxuagoak dira, honen arrazoa kitosano eta erradikal anionikoen arteko erreakzioa izan liteke<sup>16</sup>. KPS-aren deskonposizioz sorturiko erradikal anionikoen eta kitosanoaren arteko erreakzioa 5.5. irudian dago adierazita. Literaturan adierazi da kitosanoaren amino talde protonatuek erradikal negatiboak erakar ditzaketela. Honen ondorioz, erradikal anionikoek kitosanoaren lotura glukosidikoari eraso dakiokete, kitosano erradikalak sortuz. Honez gain, lotura glukosidikoaren apurketaren ondorioz sorturiko espezieak propagatzen ari diren erradikalekin (mekanismoan X hizkiak adierazita) erreakziona dezakete, erresonantziak egonkorturik dauden erradikalak sortuz. Erradikal hauen errektibitate baxua KPS-aren amaierako konbertsio baxuen arrazoa izan liteke.



5.5. Irudia: KPS-aren deskonposizioz sorturiko erradikal anionikoen eta kitosanoaren arteko erreakzioa

5.6. irudian hastarazle mota ezberdinen bidez eta DCP bidez lorturiko partikula tamaina banaketa adierazten da.



5.6. Irudia: Hastarazle motaren eragina partikulen tamaina banaketan

Lehenik, 5.6. irudian partikulen tamaina banaketa bimodala dela ikusten da eta VA-086-aren bidez AIBA-ren bidez baino tamaina txikiagoko partikulak lortzen dira. Honez gain, 5.6. irudian ez da KPS-aren bidez lortu den latexaren partikulen tamainaren banaketarik ageri, latexa

metanol disoluzioan diluitzeko arazoak izan baitziren. Diluitze arazo hauen arrazoia KPS latexaren ezegonkortasunaren ondorioz disolbaezinak diren mikrokoaguloak sortzea izan liteke. KPS-aren deskonposizioz sortzen diren erradikal anionikoek sistema ezegonkortu egin lezaketelako. Izan ere, kitosanoak sistema esterikoki egonkortzeaz gain amino talde protonatuen karga positiboaren ondorioz elektrikoki ere egonkortzen du. Sistemara karga negatiboak sartzean, kitosanoak dispertsioa egonkortzea zaildu egiten da eta beraz mikrokoaguloak osa litezke.

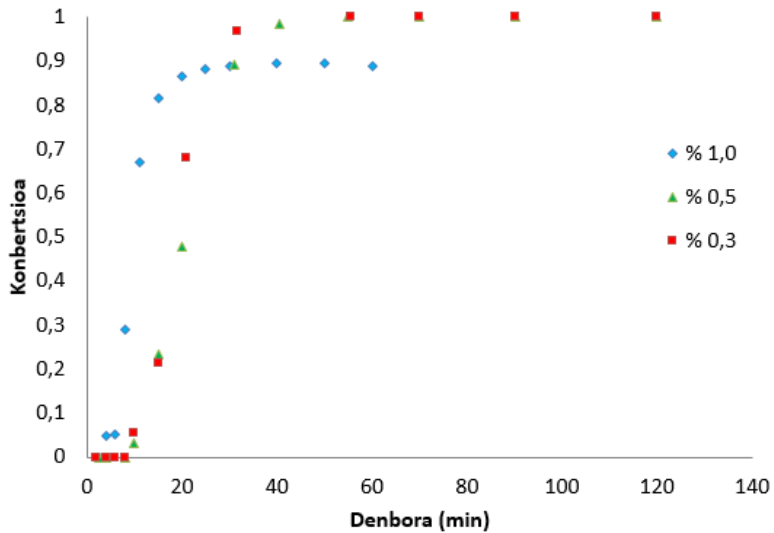
Gainera, ikus daiteke partikulen tamainaren balioa 1-10  $\mu\text{m}$  artekoa dela, 3. atalean adierazitako emultsioen ohiko partikulen tamaina (50-500 nm) baina nabarmen handiagoa. Partikulen tamaina egonkortzailearen pisu molekularren menpeko da, erabiltzen den egonkortzaile pisu molekular baxukoa bada nm eskalako partikulen tamainak lortu ohi dira. Egonkortzailea pisu molekular altukoa izanez gero, partikulen tamaina  $\mu\text{m}$  eskalako izan daiteke. PVAc-ren emultsio polimerizazioari dagokionez, gehienbat bi motatako PVAc emultsioak produzitzen dira, pisu molekular baxuko egonkortzaileak erabiliz 100 – 200 nm arteko partikulen tamainak lortu ohi dira eta pisu molekular altuko egonkortzaileak erabiliz, 0,5 – 3  $\mu\text{m}$  arteko partikulen tamainak lortu ohi dira <sup>17</sup>. Kitosanoa pisu molekular altuko egonkortzailea izanik DCP-ez lorturiko partikulen  $\mu\text{m}$  eskalan daude.

Amaitzeko, KPS-arekin lortu diren konbertsio baxuak zein partikulen tamaina neurtzeko izan diren arazoak eta VA-086-arekin lortu diren konbertsio baxuak direla eta ondorioztatu da hastarazlerik egokiena AIBA dela.

## **5.4.2. Hastarazle kontzentrazioaren eragina**

5.4.1. atalean hastarazle egokiena hautatu ondoren polimerizazio prozesuan zein amaierako latexaren propietateetan hastarazle kontzentrazioak duen eragina aztertu da. Horretarako hiru hastarazle kontzentrazio ezberdinen bidez % 1, % 0,5 eta % 0,3 (VAc-arekiko pisan) burutu dira polimerizazio erreakzioak eta konbertsioak erreakzioan zehar izan duen bilakaera eta lortutako latexa karakterizatu da, partikulen tamaina DCP zein SEM bidez neurtuz eta gel edukia determinatuz. Erreakzio hauetan degradatu gabeko kitosanoa erabili da.

5.7. irudian AIBA kontzentrazio ezberdinen bidez lortu diren konbertsio garapenak adierazten dira.

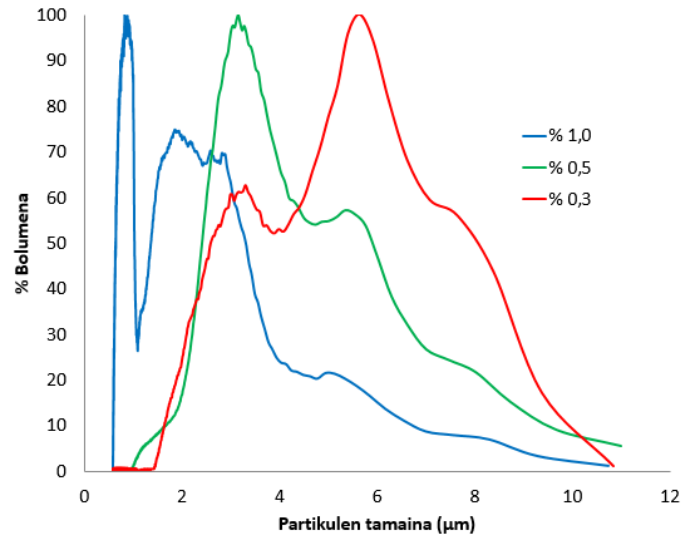


5.7. Irudia: AIBA kontzentrazio ezberdinak erabiliz lortu diren konbertsioa garapenak

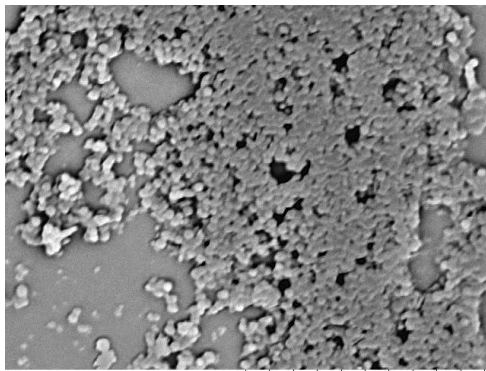
5.7. irudian AIBA kontzentrazioa % 0,5 eta % 0,3 duten konbertsio kurben artean ez da diferentziarik sumatzen, baina bi kurba hauen eta % 1 AIBA duen polimerizazioen artean desberdintasunak ikusten dira. AIBA-ren kontzentrazioa % 1 denean erreakzio abiadura altuena lortzen dela ikus daiteke, baina erreakzioa ez da % 100-eko konbertsioa iristen. % 0,5 eta % 0,3 kontzentrazioen kasuan, erreakzio abiadurak baxuagoak dira, baina polimerizazioa % 100-eko konbertsiora iristen da.

% 1 AIBA duen dispersioan konbertsioa % 100-era ez iristearen arrazoa erreakzio sistema ongi itxia ez egotea izan liteke. Izan ere, % 1 AIBA-ren kasuan erreakzio abiadura handiagoa denez eta polimerizazio erreakzioa exotermikoa izanik denbora unitateko bero gehiago askatzen da. Honen ondorioz, atorrak sistema erreakzio tenperaturan mantentzeko arazoak eduki litzake. Erreakzio tenperatura igotzen bada VAc-a lurrun liteke eta sistema ondo itxia ez badago, lurruntzeak konbertsioa jaitsi dezake, kontuan hartuz erreakzio tenperatura 67 °C-takoa dela eta VAc-aren irakite tenperatura, aldiz, 72°C-takoa.

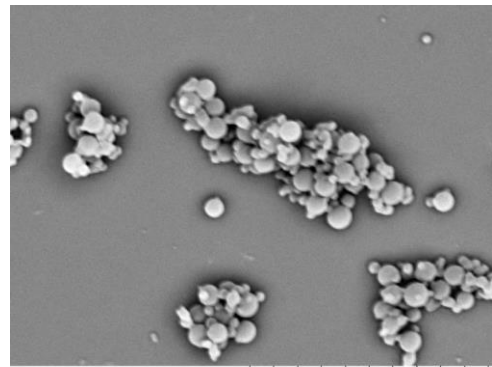
5.8. irudian DCP bidez AIBA kontzentrazio ezberdinetan lorturiko partikula tamaina banaketak adierazten dira eta 5.9. irudian, aldiz, SEM bidez AIBA kontzentrazio ezberdinetan lorturiko argazkiak agertzen dira.



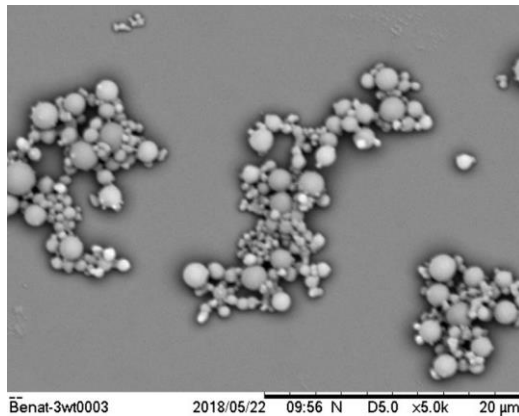
**5.8. Irudia:** AIBA kontzentrazio ezberdinetan DCP bidez lorturiko partikula tamaina banaketa



% 1



% 0,5



% 0,3

**5.9. Irudia:** AIBA kontzentrazio ezberdinetan SEM bidez lorturiko argazkiak



DCP bidez lortutako partikulen banaketan AIBA kontzentrazioa handitu ahala partikulen tamaina txikitu egiten dela ikusten da. Tendentzia hau bat dator espero zitekeenarekin. Izan ere, AIBA kontzentrazioa handitu ahala erradikal kontzentrazioa handitu egiten da eta, beraz, partikula kopurua handitu eta partikulen tamaina txikitu egiten da. Gainera, 5.8. iruditik partikulen tamaina banaketa bimodala dela ondoriozta daiteke.

5.9. irudian agertzen diren argazkietan % 1 AIBA duen latexaren partikulen tamaina % 0,5 eta % 0,3 AIBA dutena baino txikiagoa dela ikus daiteke DCP bidez lortutakoarekin bat eginik. Honez gain, AIBA kontzentrazioa % 0,5 eta % 0,3 den SEM argazkietan DCP bidez lortutako banaketa bimodala ikus daiteke, argazkietan partikula handi zein txikiak antzeman baitaitezke, baina % 1 AIBA duen SEM argazkian ezin da agertzen diren partikulen artean tamaina diferentziarik antzeman.

5.3. taulan AIBA kontzentrazio ezberdina duten latexen gel eduki balioak agertzen dira.

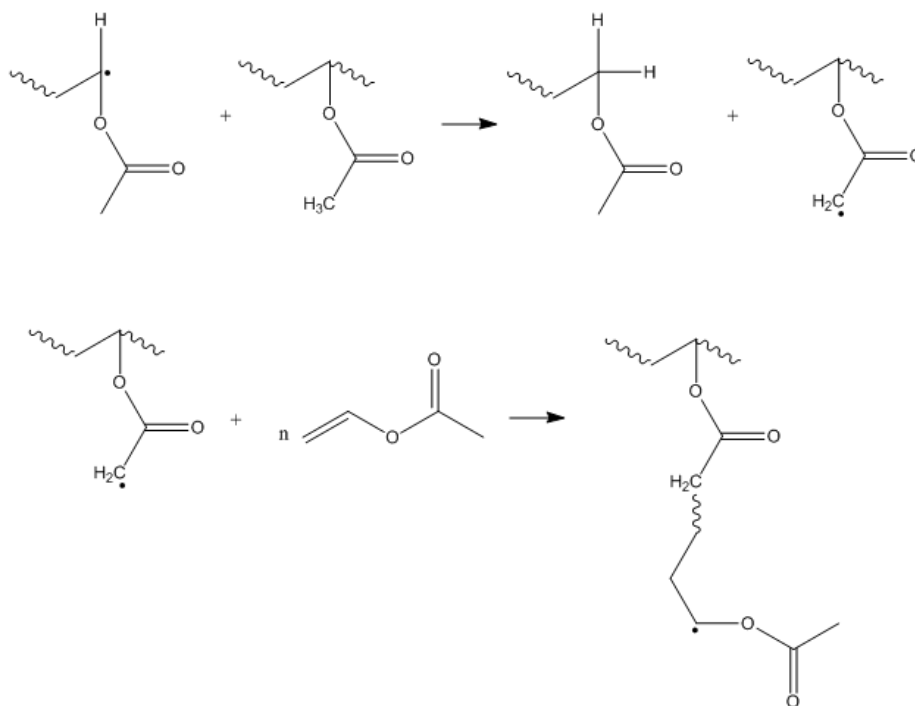
**5.3. Taula:** AIBA kontzentrazio ezberdina erabiliz lortu diren latexen gel edukia

AIBA kontzentrazioa	Gel edukia (%)
% 1	64 ± 0
% 0,5	45 ± 0
% 0,3	52 ± 0

5.3. taulan ikusten da gel eduki altua lortzen dela burutu diren hiru erreakzioetan, baina ez da tendentziarik ikusten hastarazle kontzentrazio eta gel edukiaren artean.

Gel edukia altua lortzeko arrazoiak hainbat izan daitezke. Lehenik, kateak pisu molekular altuaren ondorioz THF-tan disolbagaitz izan daitezke, eta honenbestez, gel eduki handia lortzen da. Polibinil azetatoak pisu molekular altuko kateak sortzen ditu polibinil azetato erradikalek adarkatzeko duten joera altua dela eta, adarrak PVAc-aren kate nagusitik sortzen dira, pisu molekularra handituz eta polimeroa THF-etan ez disolbatzea eraginez. 5.10. irudian PVAc-ak adarrak sortzeko duen mekanismoa adierazten da<sup>18</sup>. Adarkatzea hidrogeno transferentziaz gertatzen da eta hidrogeno transferentzia ez da erradikal tertziarioa sortuko lukeen kate nagusiko metino taldetik gertatzen, albo kateko metilo taldetik baizik. Izan ere, metiloaren eta metino taldearen arteko H erlazioa 3:1-ekoa da eta metiloaren H abstrakzioz sorturiko erradikala konjokatua dago karboniloarekin. Sortzen diren erradikalak desproporzioz bukatzen dira.

Bigarren arrazoa polimero kateetan kitosanoa txertatzea izan daiteke, katearen disolbagarritasuna txikituz. Izan ere, 5.4.1 atalean adierazi gisa erradikal anionikoek kitosanoari eraso diezaioketen bezela, uste da PVAc erradikalek ere eraso dakioketela, honen ondorioz kitosano erradikalak sortuz eta hauen propagazioz kitosanoa txertaturik duten kateak sortuz.



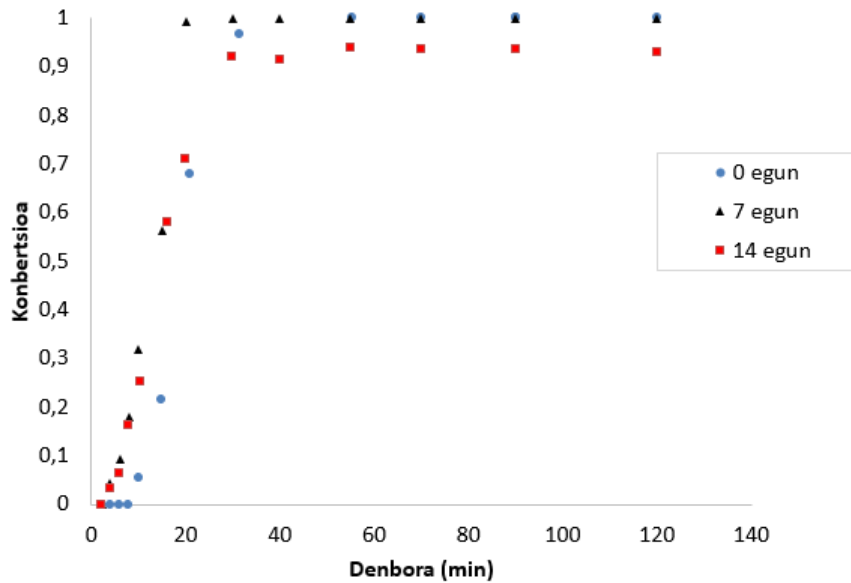
5.10. Irudia: PVAc-ren adarkatze mekanismoa

### 5.4.3. Kitosanoaren degradazioaren eragina

4. atalean degradazioaren karakterazioa burutu ondoren atal honetan polimerizazio prozesuan zein amaierako latexaren propietateetan kitosanoaren degradazioak duen eragina aztertuko da, kitosanoa karakterizazio atalean erabili diren baldintza berdinetan degradatuz. Horretarako, azido azetiko kontzentrazioa (% 5 pisuan), degradazio tenperatura (40 °C) eta degradazio denbora (7 eta 14 egun) karakterizazio atalarekiko berdin mantenduz degradatu dira kitosano disoluzioak, PVAc-ren polimerizazio erreakzioan erabili aurretik.

Honez gain, hastarazle mota (AIBA) zein hastarazle kontzentrazioa konstante mantenduz (% 0,5) burutu dira erreakzioak. Gero, konbertsioak erreakzioan zehar izan duen bilakaera eta lortutako latexa karakterizatu da, partikulen tamaina DCP zein SEM bidez neurtuz eta gel edukia zein latexen biskositatea determinatuz.

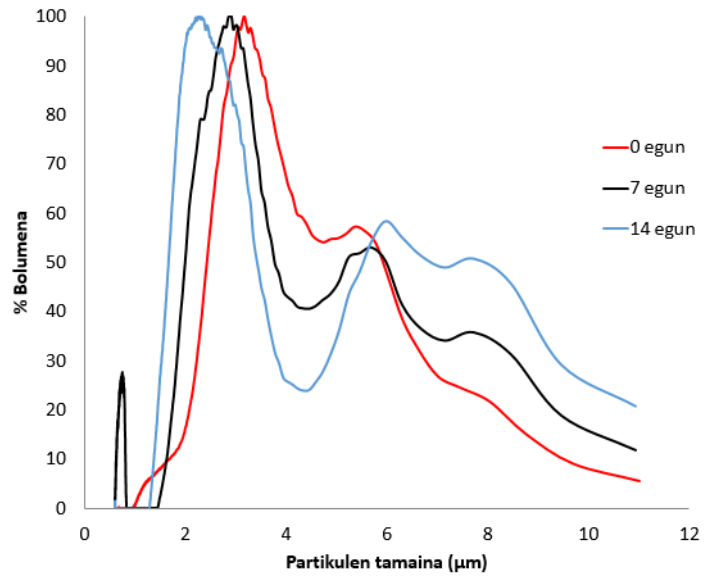
5.11. irudian kitosanoaren degradazio ezberdinaren bidez lortu diren konbertsio kurbak adierazten dira.



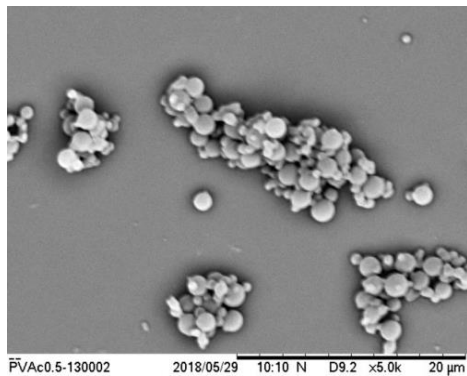
5.11. Irudia: Kitosanoaren degradazio ezberdinaren bidez lortutako konbertsio garapenak

5.11. irudian ikus daiteke kitosanoaren degradazio maila ezberdinez lortu diren konbertsio kurbak ia berdinak direla elkarrekiko. Antzeman daitezkeen diferentzia txikiak 7 egunetan degradatu den kitosanoaren erreakzio abiadura zertxobait altuagoa izatea eta 14 egunetan degradatu den kitosanoak amaierako konbertsioa baxuagoa izatea dira. Suposatu da amaierako konbertsioen arteko diferentziak 5.4.2. atalean adierazi gisa, sistema ongi itxia ez egoteagatik, monomero lurrunak ihes egin duelako sortu direla.

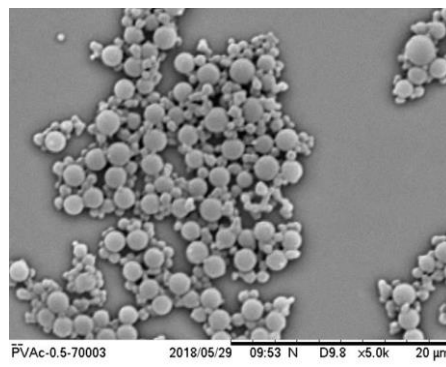
5.12. irudian DCP bidez eta kitosanoaren degradazio maila ezberdinen bidez lortu diren partikula tamaina banaketak adierazten dira eta 5.13. irudian, aldiz, SEM bidez kitosano degradazio ezberdinetan lorturiko argazkiak agertzen dira.



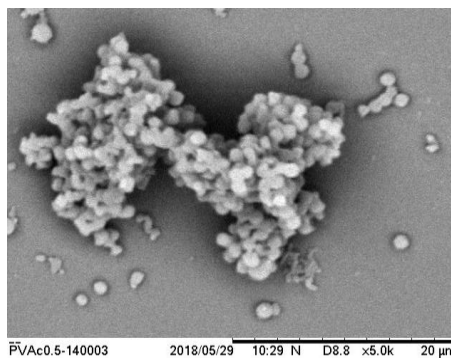
**5.12. Irudia:** Kitosanoaren degradazioaren eragina partikulen tamaina banaketan



0 egun



7 egun



14 egun

**5.13. Irudia:** SEM bidez lorturiko argazkiak kitosanoaren degradazio maila ezberdinen bidez

DCP bidez lorturiko partikulen banaketan ikus daiteke kitosanoaren partikulen banaketa zabaldu egiten dela, kitosanoaren degradazioa handitu ahala. Halaber, tendentzia hau ezin da baieztatu SEM bidez lortu diren partikulen argazkiekin, lortutako argazkien kalitatea ez baita nahikoa. Amaitzeko, bai SEM eta bai DCP bidez partikulen tamaina banaketa bimodala dela ikus dezakegu.

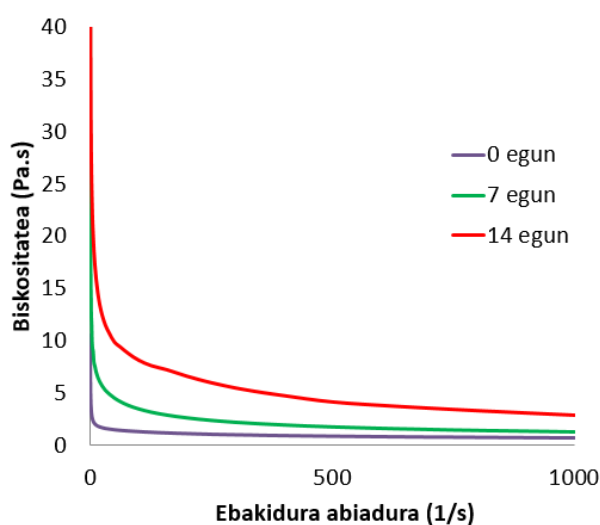
5.7. taulan kitosanoa maila ezberdinetan degradatu den latexen gel eduki balioak agertzen dira.

**5.1. Taula:** Kitosanoaren degradazioaren eragina latexaren gel edukian

Kitosanoaren degradazio denbora (egun)	Gel edukia (%)
0	45 ± 0
7	43 ± 0
14	55 ± 0

5.7. taulan adierazten diren gel eduki balioak altuak dira. Gel eduki balio altu hauek azaltzeko 5.4.2 atalean erabili den arrazoiketa bera erabili da. Honez gain, tendentziarik ez da ikusi gel eduki balioen eta kitosanoaren degradazio mailaren balioen artean.

5.14. irudian kitosanoa maila ezberdinetan degradatua duten latexen biskositate balioak agertzen dira.



**5.14. Irudia:** kitosanoaren degradazioaren eragina latexaren biskositatean

5.14. irudian kitosanoaren degradazioa handitu ahala latexaren biskositatea handitu egiten dela ikusten da, emaitza hau harrigarria da eta ez dator bat esperotakoarekin. Izan ere, DCP bidez lorturiko partikulen banaketan ikusi da kitosanoaren degradazio maila handitu ahala partikulen banaketa zabaldu egiten dela. Banaketa hau zenbat eta monodispersioagoa izan orduan eta tarte txikiagoa egongo da partikulen artean eta honenbestez, degradazio maila handitu ahala biskositate txikiagoa izatea espero zen.

Ondorioz, biskositatean partikulen tamaina banaketaren dispersitateak baino gehiago eragiten duen faktoreen bat dagoela suposatu da. Faktore hau ur fasearen biskositatea izan liteke. Izan ere, kitosanoaren ezarritako baldintzen bidez degradazio depolimerizazioz degradatuko balitz, kitosano kateen kopurua handitu egingo litzateke eta kateen pisu molekularra, aldiz, txikitu. Kate kopurua handitzeak partikulek kitosano guztia ez adsorbatzea ekar lezake, ur fasean kitosano kontzentrazioa handituz. Kateen pisu molekularra jaistearen ondorioz, kateak uretan disolbagarriago bilaka daitezke ur fasean dagoen kitosano kontzentrazioa handituz. Ur faseko kitosano kontzentrazioa handitu ahala ur fasearen biskositatea handitu egiten da eta honenbestez latexaren likatsuago bilakatzen da. Hala ere, hipotesi hau frogatzeko azterketa gehiago egin beharko lirateke, horietako bat ur fasearen eta fase polimerikoaren bereizketa eta ondoren, ur fasearen konposizioaren analisisa izan liteke.

## 6. Film propietateak

Kapitulua honetan kitosano degradazio maila eta hastarazle kontzentrazio ezberdinen bidez lortu diren latexetatik abiatuz filmak erdietsi dira. Ondoren, filmen itxura zein propietateen neurketa burutu da, propietate termiko, mekaniko zein urarekiko sentikortasuna neurtuz.

Azkenik, atal hau ulerterrazagoa izan dadin film bakoitza aditzera emateko ondorengo kodean oinarritzen diren izenak erabiliko dira.

Kitosanoaren degradazio denbora (egunetan) / % hastarazle kontzentrazioa

### 6.1. Filmaren itxura

Filmak osatzeko latexak silikonazko molde batean isuri ondoren 65 °C-tan edota ingurune kontrolatuan ( $23 \pm 2$  °C eta  $50 \pm 5$  hezetasun erlatiboan) lehortzen eduki dira 24h-z. 6.1. irudian agertzen dira ingurune kontrolatuan lehortzen eduki ondoren lortu diren filmek duten itxura.



0/% 0,3



0/% 0,5



7/% 0,5



0/% 1



14/% 0,5

**6.1. Irudia:** PVAc filmak hastarazle kontzentrazio zein kitosano degradazio egoera desberdinetan

Hasiera batean pentsa zitekeen latexaren filmaren lehorte prozesua beira transizio tenperatura (31,6 °C) azpitik eginez gero ez zela film jarrairik osatuko, baina 6.1. irudian aurkakoa frogatu da. Uste da polibinil azetatoak dituen talde hidrofiloen ondorioz absorbatu duen urak plastifikatzaile bezala jokatu duela kateen mugikortasuna handituz eta beraz filmaren osaketa erraztuz.

Gainera, ikusi da filmek kolore horixka dutela eta kolore hori kitosanoak ematen die. Jarraian, 0/% 1 eta 14/% 0,5 filmek burbuilak dituztela ikusi da, burbuila hauek erreakzioaren agitazioaren ondorioz sortuak izan dira eta latexak duen biskositate altuaren ondorioz airea ezin izan baita atera. Azkenik, 6.1. irudian oinarrituz hastarazle kontzentrazio zein kitosanoaren degradazioak filmaren itxuran eraginik ez duela ondorioztatu da.

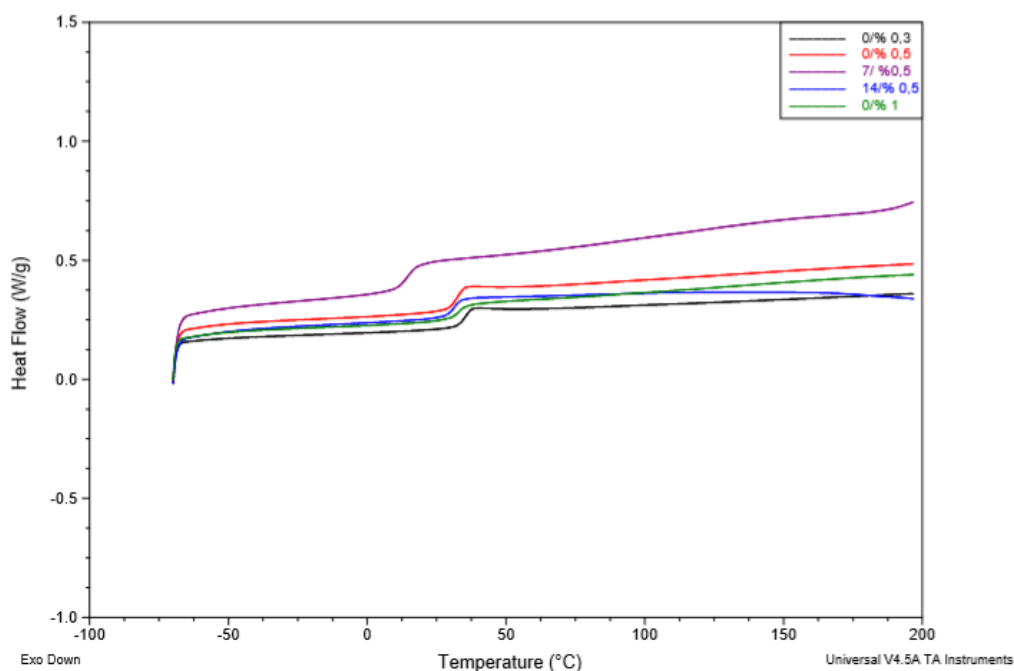
## 6.2. Propietate termikoak

Ekorketa kalorimetria diferentziala (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) PVAc filmen beira transizio tenperatura (Tg) neurtzeko erabili da, Q2000, TA Instruments ekipoen bidez. Teknika hau laginaren zeldaren eta erreferentzia zeldaren arteko energia diferentziaz baliatzen da polimeroen beira transizio tenperatura, kristaltze zein urtze tenperatura eta entalpia kalkulatzeko.



Horretarako, lehenik latexetatik filmak eratu dira latexa silikonazko moldean isuriz eta 24h-z 65°C-tan dagoen labean lehortzen edukiz. Gero, film lehorraren 5 mg pisatu eta kapsulan sartu dira. DSC-an laginen lau ziklo burutu dira. Lehenik, laginak -70 °C-tara hoztu dira eta gero 200 °C-tara berotu dira 10 °C/min-ko abiaduran, ondoren laginak -70 °C-tara hoztu dira berriz ere eta azkenik, 200 °C-tara berotu dira 10 °C/min-ko abiaduran.

6.2. irudian lortutako DSC kurbak agertzen dira, bertan 4.zikloa irudikatu da.



**6.2. Irudia:** Erreakzio ezberdinetan lortutako DSC kurbak, 4.zikloa irudikatu da

DSC termograman ikus daiteke bero emariaren balioa ( $C_p$ -arekiko proportzionala) aldatu egiten dela 30 °C inguruan, transizio hau gertatzen deneko temperatura PVAc-ren beira transizio temperatura dela ondorioztatu da, literaturan reportatu den PVAc balio teorikotik hurbil baitago (3. Atalean adierazi gisa PVAc-aren  $T_g$ -aren balio teorikoa 31,4 °C-takoa da).

Honez gain, literaturan kitosanoaren  $T_g$ -aren balioa 140 - 150 °C artekoa dela aztertu den arren<sup>19</sup>, 6.2. irudian kitosanoaren  $T_g$ -ari legokioken transiziorik ez da ikusten. Hau gure latexean daukagun kitosano kantitate baxuaren ondorioz gerta daiteke.

DSC kurbetatik kalkulatu diren PVAc-aren  $T_g$  balioak 6.1. taulan agertzen dira.

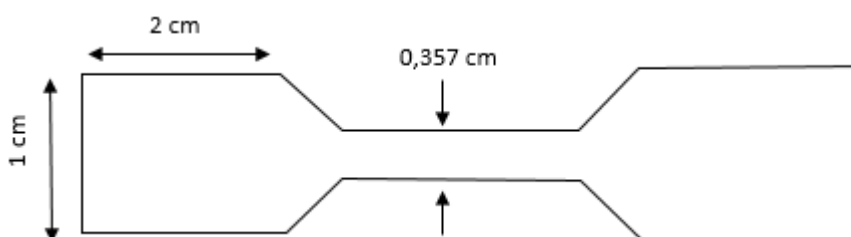
**6.1. Taula:** PVAc-ren T<sub>g</sub>-aren balioak erreakzio ezberdinetan

Filma	T <sub>g</sub> (°C)
0/% 0,3	35,3
0/% 0,5	32,6
7/% 0,5	14,8
14/% 0,5	31,4
0/% 1	29,5

6.1. taulan, ikusten da 7/% 0,5 latexari dagokion T<sub>g</sub>-a gainontzeko T<sub>g</sub> balioak baino askoz ere txikiagoa dela. Horrenbesteko diferentziak azaltzen dituen arrazoirik ez da aurkitu eta suposatu da neurketan edota laginaren prestaketan eginiko akatsen ondorioa dela balio hau.

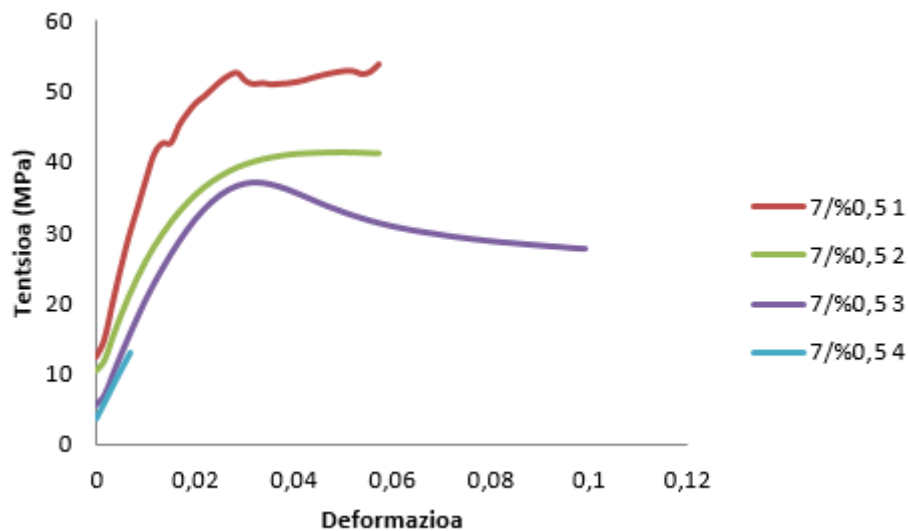
### 6.3. Propietate mekanikoak

Hastarazle kontzentrazioak eta kitosano degradazioak latexaren propietate mekanikoetan duten eragina aztertzeko trakzio proba burutu zaie filmi. Filmak osatzeko latexak silikonazko molde batean isuri ondoren 65 °C-tan lehortzen eduki dira 24h-z. Ondoren, filmak trokelatu egin dira 6.3. irudiko forma eta dimentsioetara, probeten lodiera 0,5 mm ingurukoa izanik. Azkenik, trakzio proba *TA.HD plus Texture Analyzer* ekipoa burutu dira, ingurune kontrolatuan (23 ± 2 °C eta 50 ± 5 hezetasun erlatiboan) eta 25 mm/min abiaduran.



**6.3. Irudia:** Trakzio saiakuntzan erabili diren probeten dimentsioak

6.4. irudian lorturiko tentsio deformazio kurbak agertzen dira.



**6.4. Irudia:** tentsio deformazio kurbak degradazio zein hastarazle kontzentrazioa konstante mantenduz

Lehenik eta behin, latex berdinetik lortu diren filmen lau neurketa burutu dira eta 6.4. irudian ikus daitezke lorturiko tentsio deformazio kurbak. Bertan, latex berdinetik lortu baldin badira ere, filmen tentsio deformazio kurbak elkarrekiko desberdintasun handiak adierazten dituztela ikusten da, hau da emaitzak ez direla errepikakorrak. Honen arrazoia laginak probetak dituzten inperfekzioen ondorioz apurtzea da, honenbestez, neurtu diren propietate mekanikoak materialaren izaeraren menpeko izan beharrean probetaren inperfekzioen funtzio dira. Inperfekzioak trokelatzean filmari aplikatu zaizkion presio altuak direla eta sortu dira. Arrazoi hau dela eta kontzentrazioak eta kitosanoaren degradazioak propietate mekanikoetan duen eragina ezin izan da aztertu.

## 6.4. Ur absortzio gaitasuna

Filmaren ur absortzio gaitasuna neurtzeko ondoko prozedura jarraitu da. Latexak silikonazko moldean isuri eta 65°C-tan 24 orduz mantendu ondoren, film lehorrak pisatu dira eta ur desionizatuan sartu dira. Bertan egun batez mantendu ondoren, filmak paper bidez lehortu eta pisatu eta bertatik absorbatutako ura kalkulatu nahi izan da.

Halaber, ezin izan da ur absortzioa neurtu 24 ordu igaro ondoren film guztiek uretan egonkortasun dimentsionala galdu baitute.

Laginak urarekiko duen sentikortasun altua PVAc-aren zein kitosanoaren egitura kimikoen bidez azal daiteke. Izan ere, kitosanoak zein PVAc-ak urarekin H loturak osatuko dituzten talde hidrofiloak dituzte eta talde hauen ondorioz filmek ura egonkortasun dimentsionala galtzeraino absorbatzen dute.

## 7. Laburpena eta ondorioak

Lan honetan, polibinil azetatoaren polimerizazio alternatibo bat garatu nahi da egonkortzaile gisa erabiltzen den PVOH-a iturri berriztagarria duen kitosanoaz ordeztuz. Horretarako hastarazle egokiena aukeratu da eta hastarazlearen kontzentrazioak duen eragina aztertu da. Honez gain, kitosano disoluzio azidoak modu kontrolatu batean tenperaturaren bidez degradatu dira. Degradazioa karakterizatu da eta degradazio honek kitosanoaren egonkortzaile funtzioan izan dezakeen eragina aztertu da.

Kitosanoaren degradazio mekanismo nagusia depolimerizazioa dela aurkitu da ondoren, kitosanoa modu kontrolatu batean degradatzeko, biltegitratze denbora eta biltegitratze tenperatura desberdinetan gorde diren kitosano disoluzio azidoen pisu molekularra zein biskositatea neurtu da. Nahiz eta lorturiko biskositate kurbetan depolimerizazioaren bidez azal daitekeen biskositate aldaketa ikusi, pisu molekularretan lorturiko emaitza azalezinak direla eta ez da guztiz frogatu kitosanoa ezarritako baldintzetan depolimerizatu egin denik.

Hastarazle egokiena aukeratzeko 3 hastarazle ezberdinekin burutu dira erreakzioak: AIBA, KPS eta VA-086, hastarazle kontzentrazioa (% 1,18) konstante mantenduz eta degradatu gabeko kitosanoa erabiliz. Honez gain, erreakzio zinetika zein lorturiko latexen partikulen tamaina neurtu da. Hiru hastarazleen artean egokiena AIBA dela ondorioztatu da, konbertsio altuena izateaz gain latexaren partikulen tamaina arazorik gabe neur baitaiteke.

Hastarazle kontzentrazioak sisteman duen eragina aztertzeke erreakzioak hiru kontzentrazio ezberdinetan burutu dira % 1, % 0,5 eta % 0,3, hastarazle mota konstante (AIBA) eta kitosanoaren degradatu gabe mantenduz. Erreakzio zinetika aztertzeaz gain lortutako latexak karakterizatu dira, partikulen tamaina eta gel edukia neurtuz. Hastarazle kontzentrazioa handitzean erreakzio abiadura handitu dela ikusi da eta partikulen tamaina, aldiz, jaitsi. Hastarazle kontzentrazioak gel edukian eraginik ez duela ikusi da eta lorturiko gel eduki altuak polibinil azetatoaren adarkatze joera zein kitosanoaren presentziaren bidez azaldu dira.

Kitosanoaren degradazioak polimerizazio prozesuan zein amaierako latexean duen eragina aztertzeke bi erreakzio berri burutu dira, kitosano disoluzioa maila ezberdinetan degradatuz eta hastarazle mota (AIBA) zein kontzentrazioa konstante mantenduz (% 0,5). Erreakzio zinetika aztertu da eta lortutako latexa karakterizatu da partikulen tamaina, gel edukia eta biskositatea

neurtuz. Kitosanoaren degradazioak erreakzio zinetikan eta gel edukian eraginik ez duela aztertu da, baina latexen biskositatea handitu eta partikulen tamaina zabaldu egin dela ikusi da kitosanoaren degradazio maila handitu ahala. Beraz, kitosanoaren degradazioa kontrolatuz, latexaren hainbat ezaugarri kontrola daitezke. Honek latexari aplikazioaren baitan bere ezaugarriak aldatzeko aukera ematen dio, prozesua flexibleago bilakatuz.

Azkenik, latexetatik abiatuz filmak osatu dira eta propietate mekaniko, termiko zein ur absortzioa neurtu dira. Propietate termikoei dagokienez DSC bidez polibinil azetatoari dagokion Tg-a aztertu den arren, ez da kitosanoaren beira transizio tenperaturarik atzeman. Propietate mekanikoak neurtzeko trakzio saiakuntza burutu da, baina saiakuntza honen bidez ezin izan dira filmen propietate mekanikoak neurtu saiakuntzan probeten akatsek izan duten eragina dela eta. Ur absortzio propietate neurketan ikusi da film guztiak urarekiko oso sentikorrak direla egonkortasun dimentsionala galdu baitute 24 ordutan.

Ondorioztatu da erabilitako formulazio eta erreakzio baldintzen bidez kitosanoak PVOH-a ordezkari dezakeela PVAc-ren polimerizazioan, konbertsio altua duten eta filma osatzeko gaitasuna duten latexak sintetizatu baitira. Halaber, filmek dituzten propietate mekaniko txarrak eta urarekiko duten erresistentzia baxua hobetu litezkeela uste da erreakzio baldintzak edota formulazioa aldatuz.

## 8. Summary and conclusions

The aim of this work is to develop an alternative way to the synthesis of polyvinyl acetate replacing non-renewable polyvinyl alcohol with chitosan which comes from a renewable source. To achieve that, the most appropriate initiator was chosen and the effect of the initiator concentration was investigated. In addition, the effect of the chitosan degradation on its emulsion stabilizer function was also investigated, not only characterizing the degradation but also measuring the degradation effect on the properties of the films.

After finding out that the main degradation mechanism of chitosan is the depolymerisation mechanism, the effect of the temperature on the degradation of chitosan acid solutions was investigated. To investigate this effect, samples were stored at different temperatures and time and their molecular weight and viscosity was measured. Even if the viscosity curves could be explained by the depolymerisation of chitosan, the results obtained from the molecular weight measurements did not match and therefore, it was not demonstrated that chitosan depolymerised in the studied conditions.

In order to choose the best initiator, reactions were made using three different initiators: AIBA, KPS and VA-086. The initiator concentration being constant (1.18 %) and using not degraded chitosan in all reactions. Based on the kinetics and latex characterization results it was decided that the best initiator was AIBA due to its high global conversion value and having no problem at the measuring particle size.

In order to determine the initiator concentration effect, reactions were made in three different initiator concentrations 1%, 0.5%, and 0.3%, while the type of initiator (AIBA) was constant and not degraded chitosan was used in all reactions. Not only the reaction kinetics, but also final latexes were characterized, by measuring particle size and gel content. It was observed that if initiator concentration increases, the particle size decreases. It was also observed that the initiator concentration had no effect on the high gel content values, and the high values were explained by polyvinyl acetate's high tendency of branching and chitosan presence.

In order to determinate chitosan degradation not only in the polymerisation process but also in the final properties of the latex, two new reactions were carried out. Reactions were made with different degree of the degradation of the chitosan but the initiator type (AIBA) and concentration (0.5%) were kept maintained constant. Reaction kinetics were investigated and the final latex was characterized, measuring particle size, gel content and viscosity. It was observed that chitosan degradation degree had no effect on the reaction kinetics, particle size and gel content. However, it was determined that when chitosan degradation degree decreased latex viscosity values decreased, and particle size distribution was boarder. Therefore, by keeping the degradation of chitosan under control, latex's characteristics could be controlled, so the latex could change its properties depending on the application.

Finally, films were created and their mechanical, thermal and water uptake properties were measured. In thermic properties, polyvinyl acetate glass transition temperature was detected, however, no chitosan glass transition temperature was detected. In reference to the mechanical properties the curves were not reproducible due to the samples imperfections generated in their processing. In the water uptake measurements, the films have lost their dimensional stability in 24 hours.

In conclusion, polyvinyl alcohol can be replaced with chitosan in the polyvinyl acetate emulsion polymerisation as latexes have been synthesized with high conversion and with the ability to form films. However, low water resistance values and mechanical properties could be improved by changes in the formulation or in the reaction conditions.



## 9. Bibliografia

1. **De la Cal, J. C.; Leiza, J. R.; Asua, J. M.; Storti, G.; Morbidelli, M.;** *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, **2005**, Vol. 1, pp 249-322.
2. **Asua, J. M.;** *Polymer Reaction Engineering*. Oxford: Blackwell, **2007**.
3. **Butler, L. N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G.;** *Effect of Surfactant Systems on the Water Sensitivity of Latex Films*, **2004**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, pp 1813-1823.
4. **Sarac, A.; Elgin, C.; Şen, P. Y.;** *Synthesis and Characterization of Water and Poly(vinyl acetate) Based Wood Adhesives*, Polymer Science.
5. **Sato, T.; Okaya, T.;** *Characterization and Physycal Properties of Low Molecular Weight Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol)*, **1992**, Polymer Journal, Vol. 24, pp 849-856.
6. **Erbil, H. Y.;** *Vinil Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers*. CRC Press, **2000**.
7. **Han, Y. -F.; Kumar, D.; Sivadinarayana, C.; Goodman, D. W.;** *Kinethics of Ethylene Combustion in the Synthesis of Vinyl Acetate over a Pd/SiO<sub>2</sub> Catalyst*, **2004**, Journal of Catalysis, Vol. 232, pp 467-475.
8. **Anastas, P.; Eghbali, N.;** *Green Chemistry: Principles and Practice*, **2010**, Royal Society of Chemistry, Vol. 39, pp 301-312.
9. **Arbia, W.; Arbia, L.; Adour, L.; Amrane, A.;** *Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods – A Review*, **2013**, Food Technology and Biotechnology, Vol. 51, pp 12-25.
10. **Dutta, P. K.; Dutta, J.; Tripathi, V. S.;** *Chitin and chitosan: Chemistry, Properties and Aplications*, **2004**, Journal of Scientific and Industrial Research, Vol. 63, pp 20-31.
11. **Nilsen-Nygaard, J.; Strand, S. P.; Vårum, K. M.; Draget, K. I.; Nordgård, C. T.;** *Chitosan: Gels and Interfacial Properties*, **2015**, Polymers, Vol. 7, pp 552-579.

12. **Toan, N. V.; Hanh, T. T.;** *Application of Chitosan Solutions for Rice Production in Vietnam*, **2013**, African Journal of Biotechnology, Vol. 12, pp 382-384.
  
13. **Savitri, E.; Juliastuti, S. R.; Handaratri, A.; Sumarno; Roesyadi, A.;** *Degradation of Chitosan by Sonification in Very-low-concentration Acetic Acid*, Polymer Degradation and Stability, **2014**, 344-352.
  
14. **Nguyen, T. T.; Hein, S.; Ng, C.-H.; Stevens, W. F.;** *Molecular Stability of Chitosan in Acid Solutions Stored at Various Conditions*, **2007**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, pp 2588-2593.
  
15. **Vårnum, K. M.; Ottøy, M. H.; Smidsrød, O.;** *Acid Hydrolysis of Chitosans*, **2001**, Carbohydrate Polymers, Vol. 46, pp 89-98.
  
16. **Hsua, S. -C.; Donb, T. M.; Chiu, W. -Y.;** *Free Radical Degradation of Chitosan with Potassium Persulfate*, **2002**, Polymer Degradation and Stability, Vol. 75, pp 73–83.
  
17. **Sood, A.;** *Increasing PVAc Emulsion Polymerization Productivity-an Industrial Application*, **2010**, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 17, pp 34-42.
  
18. **Britton, D.; Heatley, F.; Lovell, P.;** *A.Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Studied by NMR Spectroscopy*, **1998**, Macromolecules, Vol. 31, pp 2828-2837.
  
19. **Dong, Y.; Ruan, Y.; Wang, H.; Zhao, Y.; Bi, D.;** *Studies on Glass Transition Temperature of Chitosan with Four Techniques*, **2004**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, pp 1553-1558.