

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

“Thiol-ene” emulsio polimerizazioa sistema erdi-jarraitua erabiliz

Egilea: Urko Larrañaga Zubizarreta

Zuzendaria(k): Dra. Miren Aguirre Arrese

Donostia, 2023ko ekainak 21

AURKIBIDEA

LABURPENA:	4
ABSTRACT:	5
1. SARRERA:	6
1.1 POLIMEROEN ERABILERA ETA DEGRADAZIOA:	6
1.2 "THIOL-ENE" POLIMERIZAZIOA:	7
1.2.1 ERREAKZIOAREN MEKANISMOA:	8
1.2.2 POLIMERIZAZIO TEKNIKA:	9
1.3 POLIMERIZAZIO TEKNIKA. EMULTSIO POLIMERIZAZIOA:	10
1.3.1 KONTZEPTU NAGUSIAK:	10
1.3.2 OSAGAIK:	11
1.3.3 POLIMERIZAZIO PROZESUA:	13
1.3.4 EMULTSIOAREN ABANTAILAK ETA DESABANTAILAK:	14
1.4 PRESIOAREKIKO SENTIKORRAK DIREN ITSASGARRIAK (PSAs):	15
2. HELBURUAK:	16
3. ATAL ESPERIMENTALA:	17
3.1 ERREAKTIBOAK ETA OSAGAIK:	17
3.2 EMULTSIO POLIMERIZAZIO PROZESUA:	18
3.3 KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK:	22
3.3.1 ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEAR BIDEZKO ESPEKTROFOTOMETRIA:	22
3.3.2 ARGI DISPERSIO DINAMIKOA, "DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS)":	23
3.3.3 "CAPILLARY HYDRODYNAMIC FRACTIONATION CHROMATOGRAPHY (CHDF)":	24
3.3.4 GEL PERMEAZIO KROMATOGRAFIA, "GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)":	25
3.3.5 "SOXHLET" ESTRAKZIOA:	25
3.3.6 "ASYMMETRIC-FIELD FLOW-FIELD FRACTIONATION (AF4):	26
3.4 DEGRADAZIO PROZEDURA:	26
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA:	27
4.1 ERREAKZIO EZ-JARRAITUAK:	27
4.2 ERREAKZIO EZ-JARRAITUEN ETA ERDI-JARRAITUEN ALDARAKETA:	31
4.3 ERREAKZIO ERDI-JARRAITUAK:	35
4.4 DEGRADAZIO NEURKETAK:	44
5. ONDORIOAK:	46
5. CONCLUSIONS:	47
6. BIBLIOGRAFIA:	49

LABURPENA:

Jakina da, gaur egun polimeroen arazo nagusienetako bat, hauen bizitza denbora luzeak direla. Askok, milaka urte iraun ditzakete inongo degradaziorik jasan gabe eta horrek, zabor eta mikroplastikoen gehiegizko pilatzea dakar. Arazo honen aurrean, polimero degradagarrien erabilera bultzatu da; honela, material hauen bizitza denbora murrizteaz gain, ekonomia zirkularra bultzatuz eta pilaketa hauek murrizteko asmoz. Polimero mota horien artean, politioeterrak aurkitzen dira eta honenbestez, beharrezkoa da polimero jasangarri honen sorrera ahalbideratuko duten bide berriak aurkitzea.

Honenbestez, lan honetan termikoki hasitako dialil ftalato (DAP) eta etilendioxi dietanotiol-aren (EDDT) arteko "Thiol-ene" emultsio polimerizazio ez-jarraitu eta erdi-jarraituak aztertzen dira. Elikaduraren eragina azertu ondoren, dieno monomeroa aldatzen da dialil tereftalatoa (DATP) erabiliz eta dieno desberdinek polimerizazioan izan dezaketen eragina aztertuz. Polimerizazioekin amaitzeko, ditiola partzialki ordezkaten duen tetratiol baten kontzentrazio desberdinekin egindako azken erreakzioak ematen dira, polimero sareatu bat sortu eta monomero tetrafuntzional honen eraginak aztertzeko.

Azkenik, lortutako politioeter desberdinek ingurune basikoan eduki dezaketen degradazioa aztertuko da, ester taldeetan jasan dezaketen kate haustura kontuan hartuz eta pisu molekularren aldaketari erreparatuz; jasangarriagoak diren polimero batzuen sorrera ahalbideratuz.

ABSTRACT:

Nowadays, it is widely known that the one of the main problems of polymers is their long lifetime. Many of them can endure thousands of years without any degradation, leading to excessive storage of garbage and microplastics. In order to solve this problem, the use of degradable polymers has been encouraged, thereby reducing not only the time of life of these materials, but also encouraging the circular economy and reducing these accumulations. Amongst these kinds of polymers are the polythioethers, and it is therefore necessary to find new ways to enable the production of this sustainable polymer.

After saying this, a thermally initiated thiol-ene emulsion polymerization between the diene diallyl phthalate (DAP) and the thiol ethylenedioxy diethanthiol (EDDT) monomers in batch and semi batch emulsion polymerization is investigated. Once the effect of the feeding is analyzed, another diene monomer is used; diallyl terephthalate (DATP), and the differences of using other dienes is investigated. To finish with the polymerizations, reactions where the dithiol is partially substituted with a tetrathiol in different concentrations are done, in order to synthesize a crosslinked polymer and to investigate the effect of the tetrafunctional monomer.

Finally, the degradation on an alkaline environment of some of the polymers synthesized is investigated, looking into the chain fracture that can happen on their ester groups just by analyzing their molecular weights; providing the synthesis of more sustainable polymers.

1. SARRERA:

1.1 POLIMEROEN ERABILERA ETA DEGRADAZIOA:

19. mendearen amaieratik aurrera, polimero sintetikoen sorrera dela eta, nabaria izan da material berri hauen eragina gizakion eguneroko bizitza hobetzerako orduan. Material polimerikoek, historian zehar ordezkaezinak ziren metal, zeramika, paper eta kristalak ordezkatu dituzte eta honenbestez, gaur egungo edozein aplikaziotan aurki daitezkeen materialak dira; hala nola, eraikuntzan, auto-mozioan, medikuntzan, elektronikan ...

Hala eta guztiz ere, polimeroen gehiegizko erabilera honek, hauen produkzioaren izugarritzko gorakada ekarri du mundu guztian zehar, erabilera bateko polimeroen (1. Irudia) fabrikazioa bultzatuz eta gizartean azken hauek erabiltzearen ohitura edo kultura finkatuz (1). Kultura berri honek, hondakin plastikoaren kopuruaren % 10-eko gorakada eragin du esaterako 1960 eta 2005 urteen inguruan (2). Hau gutxi balitz ere, jakina da polimero sintetiko hauen bizitza denborak oso luzeak izaten direla; ehunka urtetatik hasiz, milaka urte irautera iristen baitira. Fenomeno honek, mikroplastikoen eta gehiegizko hondakin pilaketaren sorrera dakar; ozeano, aire nahiz beste ekosistema desberdinetan kalteak eraginez.



1. Irudia Erabilera bateko polimeroak.

Azken urteotan arazo hau konpontzeko hainbat ekimen proposatu eta aurrera eraman dira; hala nola, herritarrei birziklapenaren kontzeptua barneratzea edota plastiko hauen fabrikatzaileei isun ekonomikoak ezartzea. Hori horrela izanda ere, ekimen hauek izan duten inpaktua oso txikia izan da; eta honenbestez, kalteak saihesteko

asmoz, material hauen bizitza denbora txikitzeko eta optimizatzeko bide berriak proposatu dira (3).

Proposamen horren ideia nagusia, polimero degradagarrien erabilera datza. Jakina da, polimero kate gehienek estrukturan C-C eta C-H loturak aurkitzen direla. Lotura hauek, degradaezinak dira (4) eta honenbestez, degradagarriagoak diren beste polimero batzuen sintesi eta diseinu metodo berriak proposatu dira azken urteotan. Material hauen ezaugarri nagusia, beraien erabilera eta gero degradagarriak izatea da; ingurumenari kalterik ez egiteaz gain, ekonomia zirkularra bultzatuz. Azken fenomeno hau, materialen depolimerizazioarekin ematen da, hauen degradazioak polimeroen fabrikazioan erabilitako monomeroen itzulera ekarriko baitzuen. Hori horrela izanda, sintesi eta diseinu metodo berri hauek dagoeneko martxan jarri dira etapa hazkuntza bidez polimerizatzen diren polimeroekin; adibidez, polietilen tereftalatoarekin (PET), poliuretanoekin eta poliamidekin (5) (6). Hori horrela izanik, 2025-erako 1,8 milioi tona polimero degradagarri produzituko direla espero da (7).

Polimero mota hauetan, errazagoa da degradazioa ematea kate hazkuntza bidez sintetizatzen diren polimeroetan baino. Hau, kateetan zehar dituzten talde funtzional desberdinak direla eta gertatzen da. Talde hauetan, kateen haustura eman daiteke kanpotik datorren estimulu baten eraginez; esaterako, pH aldaketa baten eraginez (8), tenperatura aldaketen eraginez (9) ... Kate hazkuntza bidez sortzen diren eta talde funtzionalik ez duten polimeroetan aldiz, prozesu hau degradagarriak diren puntuak kateetan txertatuz ematen da.

Beraz, hau guztia esan eta gero, proiektu honetan degradagarriak diren polioeter desberdinen sintesia eman da "thiol-eno" emulsio polimerizazio bitartez. Honetarako, ester taldeak dituzten dienoak erabili dira; ingurune basiko bat ezartzean, ester talde funtzionaletan lotura haustura bat eman dutenak hidrolisi bitartez (10), honela polimero kateak hautsiz, eta azkenik materiala degradatuz.

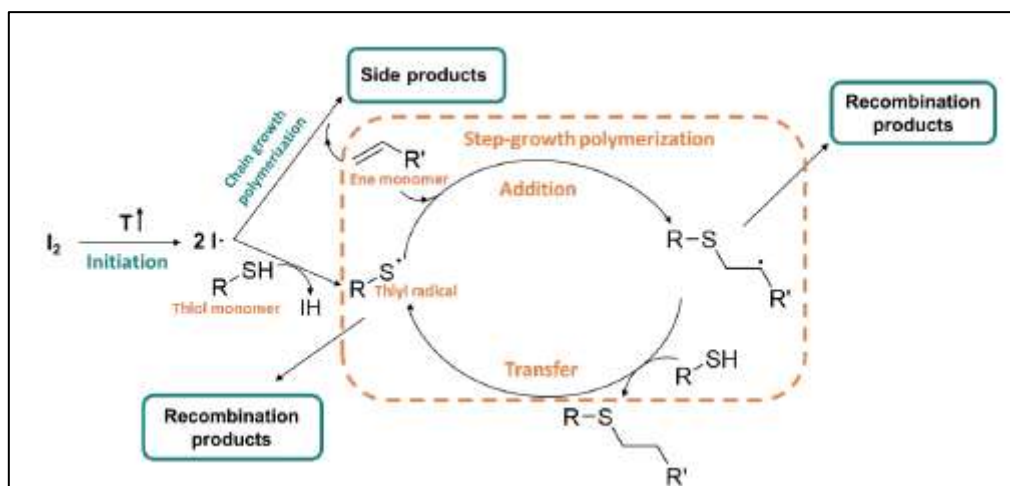
1.2 "THIOL-ENE" POLIMERIZAZIOA:

"Thiol-ene" polimerizazioa etapa hazkuntza erradikalariozko polimerizazio prozesu bat da; non tiol eta eno monomero funtzionalen bitartez, kate polimeriko baten sorkuntza

ahalbideratzen den (11) (12). Etapa hazkuntza bidez ematen diren beste erreakzioetan bezala, kasu honetan ere, konbertsio altuak beharrezkoak dira pisu molekular altuak lortzeko. Honenbestez, bai tiol eta bai eno talde funtzionalen ekimolartasunak papel garrantzitsua izaten du erreakzioan (13) (14).

1.2.1 ERREAKZIOAREN MEKANISMOA (2. Irudia):

Lehenik eta behin, hasarazlea termikoki deskonposatzen da bi erradikal emanez. Hau egin ostean, erradikalek tiol monomeroaren hidrogenoa abstraitzen dute tiil erradikalak sortuz. Erradikal hauek, eno monomeroen lotura bikoitzari erasoko diote adizio bidez; alfa posizioko karbonoan erradikal berri bat sortuz. Azkenik karbono erradikal honek, hasarazle erradikalen prozesua errepikatuz tiol monomeroen hidrogenoa abstraituko du, berriro tiil talde bat sortuz eta honek eno monomeroari erasoz. Adizio eta hidrogeno transferentzia ziklo honek errepikatzen jarraituko du tiol eta eno talde funtzionalek sisteman jarraitzen duten bitartean; kate berriak sortuz eta jadanik sortu direnak haziz. Honenbestez, erreakzio ideal bat suposatzen den kasuan (adizioa eta transferentzia bakarrik kontatu), polimerizazio amaieran egongo diren tiol-eter taldeen kopurua, formulazioan erreakzio hasieran gehitu diren talde funtzionalen berdina izango da; beti ere, bi monomeroen arteko ekimolartasuna mantendu dela kontuan izanda.



2. Irudia Etapa hazkuntza erredikalariozko "Thiol-ene" polimerizazioaren mekanismo eskema generala.

Hala eta guztiz ere, badaude konbertsio altuak lortzeko horren garrantzitsua den estekiometria hori hautsi dezaketen albo erreakzio batzuk. Esaterako, hasarazlea

deskonposatzen den unean, posible da erradikalek eno monomeroarekin kate hazkuntza polimerizazioz erreazionatzea, tiolekin hidrogeno transferentzia eman beharrean. Honez gain, monomero multifuntzionalak erabiltzen ari diren momentutik, posible da saretze erreakzioak ere ematea. Azkenik, erradikalen arteko konbinaketak ere gerta daitezke amaiera erreakzioak emanez; hau da, karbono erradikalen artekoak, tiil erradikalen artekoak edota bi erradikal desberdin horien artekoak.

1.2.2 POLIMERIZAZIO TEKNIKA:

Azken urteetan izan ezik, "thiol-ene" polimerizazioaren inguruko ikerketak, masa edo soluzio prozesu sintetikoetan bakarrik eginak izan dira (15) (16). Hau da, polimerizazio hau ingurune dispertsoan aztertu denaren aipamenak oso gutxi dira. Hala eta guztiz ere, badaude mini emulzio eta emulzio bidez polimerizazio hau gauzatu duten ikerketa batzuk. Mini emulzioen kasuan, biomaterialen sintesirako (17) (18) eta polisulfuro nanopartikulen sintesirako erabiliak izan dira (19) (20). Emulzioaren kasuan aldiz, Shipp eta lankideek etapa hazkuntza erradikalariozko "thiol-ene" polimerizazioa emulzioan gauzatzea posible dela frogatu dute, lortzen diren pisu molekular txikiak badira ere (21). Emulzioan egindako azken saiakuntza hauek, eskala txikiko (10 mL) eta solido eduki baxuko (% 10) erreakzio ez-jarraituetan garatu ziren, bi eta trifuntzional enoak, bi eta trifuntzionalak diren tiolekin erreazionaraziz; eta honela, hasarazle eta emulzifikatzaile kontzentrazio desberdinek partikula tamainan zuten eragina aztertuz. Azkenik, duela gutxi, Chemtob eta lankideek DAP eta EDDT monomeroen bidez egindako "thiol-ene" emulzio polimerizazio ez-jarraitua burutu dute (22); polidispersitate altuko 90 nm-tatik 500 nm-rainoko partikula tamainak lortuz. Honez gain, emulzifikatzaile kontzentrazioa "cmc" gaineratik egonda ere, partikulen nukleazioa homogeneoa dela ondorioztatu dute.

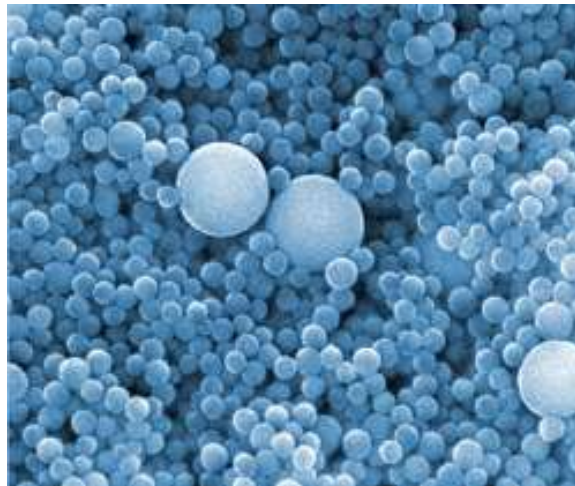
Beraz, emulzio bidez egindako "thiol-ene" polimerizazioen inguruan dauden ikerketa urriak direla eta; proiektu honetan, emulzioan egindako hainbat "thiol-ene" polimerizazio gauzatu eta karakterizatu dira.

1.3 POLIMERIZAZIO TEKNIKA. EMULTSIO POLIMERIZAZIOA:

1.3.1 KONTZEPTU NAGUSIAK:

Emultsio polimerizazioa, gaur egun polimero komertzial asko sintetizatzen diren sistema heterogeneodun polimerizazio teknika da. Urtero, emultsio bidez lortutako milioika tona polimero produzitzen dira mundu guztian zehar eta hau gutxi balitz ere, 2033-erako merkatuaren % 7-ko igoera espero da (23). Erreaktoreei dagokienez, nahaste perfektuzko erreaktoreetan, "loop" erreaktoreetan (24) edo hodizko erreaktoreetan (25) erabili daitekeen teknika bat da, gehienetan bere produktua "latex" deituriko emultsio zuri opako bat izanik.

Teknika honetan ur-fase batean dispersatuta egongo diren polimero partikulak sortzen dira. Partikula horiek, fase jarraituarekin batera lehen aipatutako latex izeneko dispersioa osatuko dute eta hauen egonkortasuna emultsionatzaile edo surfaktante izenez ezagutzen diren konposatuen bidez ematen da (26). Teknika honen bidez sortzen diren partikulen tamaina, 50 eta 1000 nm tartekoa da. Azken hauek, gehienetan esferikoak izaten dira, kontaktu azalera txikiena duen forma hartuz eta honela termodinamikoki egonkorrena den konformazioa hartuz (3. Irudia).

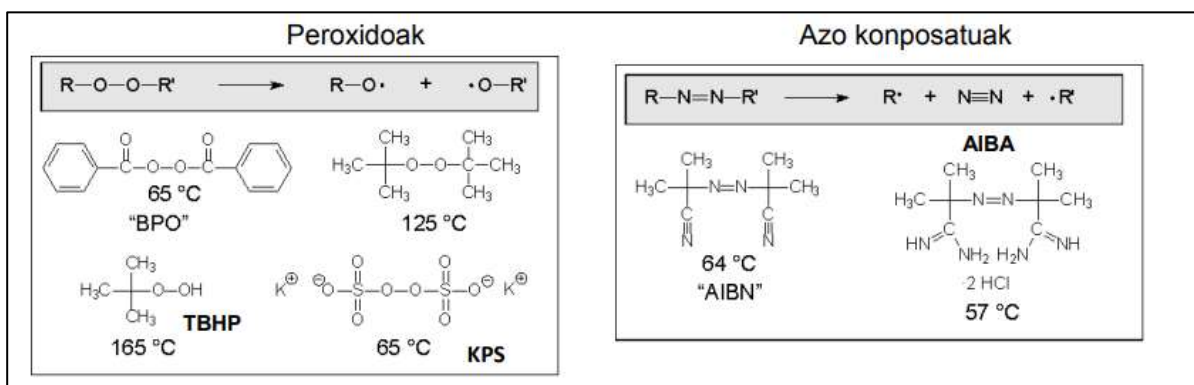


3. Irudia Emultsio bidez sortutako polimero partikula esferikoak.

1.3.2 OSAGAIK:

Hori horrela izanda, emultsio polimerizazio baten formulazio tipikoa ondorengoa da:

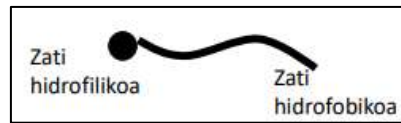
- **Monomeroa (50-60 wt%):** Homopolimerizazio baten ondoren, latexak izango lituzkeen propietateen arabera monomeroak bi taldetan banatzen dira: gogorrak (estirenoa, metil metakrilatoa ...) eta bigunak (etilenoa, butadienoa ...). Gehienetan propietate horiek homopolimeroaren beira trantsiziozko tenperaturaren (T_g) araberakoak izaten dira (27). Bestalde, monomero funtzionalak ere aurki daitezke; hala nola, azido akrilikoak edo sartzeko erabiltzen diren monomeroak.
- **Ur desionizatua (40-45 wt%):** Polimerizazioa ematen den ingurune jarraitua.
- **Hasarazlea (0,5 wt%):** Ur fasean disolbagarriak izaten dira eta termikoki ematen den deskonposizio unimolekularra ematen dute. Lehen ordenako zinetika ematen dute eta talde nagusiak peroxidoak eta azo konposatuak izaten dira (4. Irudia). Konposatu hau izango da erradikalen hastapena ahalbideratuko duena.



4. Irudia Hasarazle talde nagusiak.

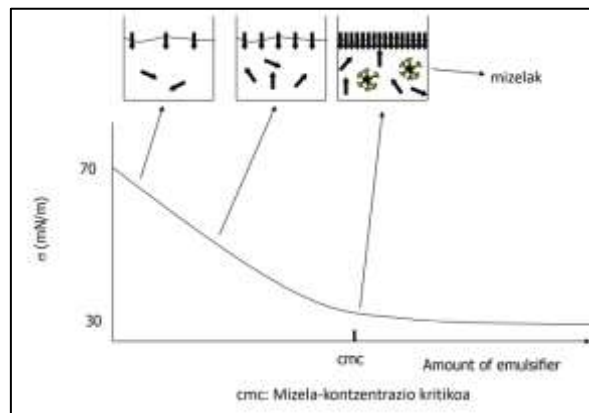
- **Emultsionatzaileak (0,5-3 wt%):** Konposatu hauek, fase jarraituaren eta partikulen arteko interfasean orientatzen diren produktu kimikoak dira. Beraien funtzioa partikula polimerikoak egonkortzea da; gainazal tentsioa txikituz eta partikulen artean aldarapen indarrak sortuz hauen elkarketak saihestuz. Konposatu hauen egiturari dagokionez bi zati nagusi izaten dituzte: Batetik, kate luzeko hidrokarburua izaten den zati ez polarra edo zati hidrofobikoa

(uretan disolbagaitza); eta bestetik, uretan disolbagarria den zati hidrofilikoa (5. Irudia). Honenbestez, konposatu anfifiliko bezala sailka daitezke.

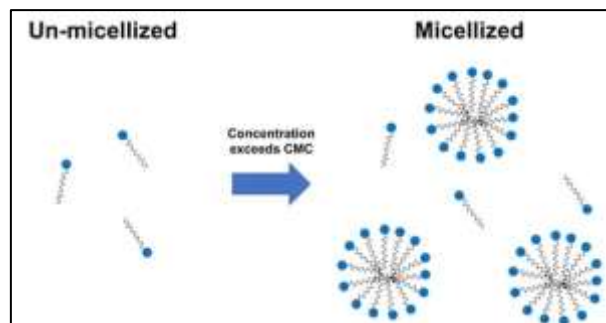


5. Irudia Emulsionatzaile baten zatiak.

Hori horrela izanda, konposatu hauek lehendabizi fase-arte desberdinetan kokatzen dira gainazal tentsioa txikituz; baina interfase gehiago geratzen ez denean, emulsionatzaile partikulak beraien artean elkartzen hasten dira "mizela" izenez ezagutzen diren egiturak osatuz eta gainazal tentsioa gehiago jaistea eragotziz. Fenomeno hori gertatzen hasten den puntuari, "cmc" (mizela kontzentrazio kritikoa) puntua deitzen zaio (6. Irudia). Bestalde, mizelak barrualde hidrofoboa eta kanpoalde hidrofila izango duten egitura esferikoak dira eta polimero partikulak sortzeko nukleazio bide izango dira (7. Irudia).



6. Irudia "cmc" puntua eta emulsionatzaile kontzentrazioaren gehikuntzaren eboluzioa.

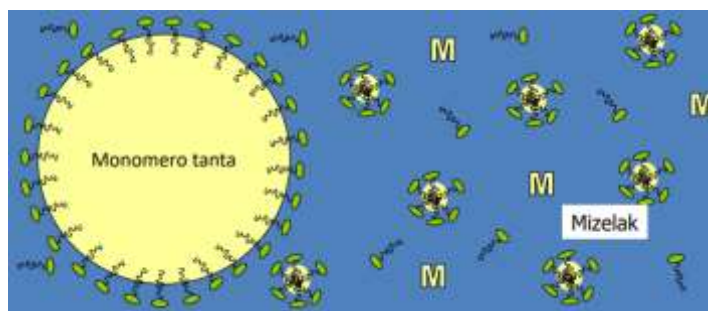


7. Irudia Mizelen egitura.

- **Transferentzia-agenteak:** Pisu molekularra kontrolatu nahi den kasuetan gehitzen dira. Hauen funtzioa kate aktiboak hiltzea da hidrogeno transferentzia bitartez.

1.3.3 POLIMERIZAZIO PROZESUA:

Hasierako egoeran, monomeroaren eta uraren arteko dispersio bat egongo da. Monomeroaren zati handi bat tanta forman egongo da emulSIONATZAILEZ inguratuta, bigarren zati bat mizelen barruan, eta hirugarren zati bat aldiz uretan disolbatuta. EmulSIONATZAILEAREN kasuan aldiz, monomero tantak egonkortu ondoren eta mizela kontzentrazio kritikoa pasata, mizelak sortuko dira beti ere uretan disolbatutako zati bat mantenduz (8. Irudia).



8. Irudia Emulzio polimerizazio baten hasierako egoera.

Erreakzioari hasiera emateko, uretan disolbagarria den hasarazlea gehitzen da, termikoki aktibatuz eta disolbatuta dagoen monomeroarekin erreakzionatuz. Monomero aktiboa lortzean, honek bi nukleazio mota desberdin eman ditzake:

- **Nukleazio Homogeneoa:** Monomero aktiboak disolbatutako monomero gehiagorekin erreakzionatzen du, katearen disolbagarritasuna jaitsez eta azkenik hauspeatuz. Hauspeakina surfaktantez egonkortzen da polimero partikula osatuz.
- **Nukleazio Heterogeneoa:** Monomero aktiboak difusioz monomero tantetan edo mizeletan sartzen dira. Azken honetan sartzeak probabilitate handiagoa izaten du. Honako hau, mizela guztien azalera totala monomero tantekin alderatuz oso handia delako gertatzen da (28). Mizelan sartu ostean, gune

aktiboak barruan duen monomeroarekin erreakzionarazten du abiadura handietan, mizelak polimero partikula bihurtuz.

Etapu hau aurrera doan bitartean, erreakzioa oreka batera iritsiko da; hau da, disolbatutako monomeroa kontsumitu heinean, tantetatik uretara monomeroa difundituko da (hauen tamaina txikituz). Bitartean, kontsumitutako monomero hori mizeletan sartzen joango da partikulak eratuz, eta honenbestez etapa honetan partikula kopuruaren nahiz polimerizazio abiaduraren igoera emango da. Etapa hau, mizela guztiak agortzean amaituko da; ez baita egongo emulsiifikatzaile gehiago eskuragarri partikula gehiago sortzeko.

Hurrengo etapan, jadanik sortutako polimero partikulen hazkuntza emango da. Fenomeno hau gertatzeko, uretan disolbatuta dagoen monomeroaren difusioa emango da polimero partikuletara, hauen hutsunea monomero tantetatik betez. Hazkuntza etapa hau, monomero tantak agortu arte emango da.

Azkenik, polimerizazioaren azken etapan, partikuletan harrapatuta geratu diren monomeroak kontsumitzen dira. Prozesu honetan, konbertsio maximoak lortzen dira eta partikulen kontrakzio txiki bat ere eman daiteke.

1.3.4 EMULSIOAREN ABANTAILAK ETA DESABANTAILAK:

Teknika honen abantaila garrantzitsuena pisu molekular eta polimerizazio abiadura handiak aldi berean lortzeko gaitasuna da. Propietate hau, erradikalen konpartimentalizazioaren esker lortzen da (29); izan ere emulsio polimerizazio batean partikula desberdinetan dauden erradikalek ezin dute elkarren artean amaiera erreakziorik eman. Honek, erradikalek bizitza denbora handiak edukitzea dakar, pisu molekular handiak lortuz eta erradikal kontzentrazio handiak emanez. Azken honek ere, polimerizazio abiadura handiak ahalbideratuko ditu; parametro hau, kate aktiboen kontzentrazioarekiko zuzenki proportzionala baita.

Honez gain, teknika honek baditu beste alderdi on batzuk ere. Horien artean, disolbatzaileen erabilera saihesten duela dago; aipatu bezala, ura erabiltzen baita fase jarrai bezala, konposatu jasagarri eta ez-toxiko bat izanik (30). Bestalde, beroaren

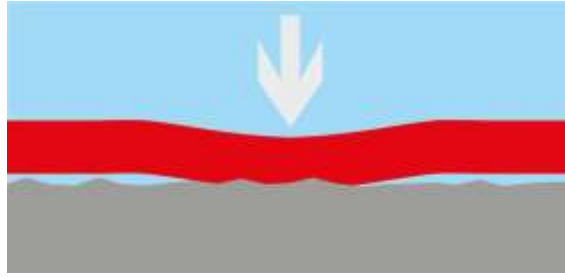
ezabatze erraza eta tenperaturaren kontrola emultsioaren beste bi ezaugarri on dira. Propietate hauek, bi arrazoi nagusiri esker ematen dira: Alde batetik, polimerizazioa partikuletan ematen den momentutik elkarrengandik sakabanatuta, eta urez inguratuak dauden (bero ahalmen handia du urak) bero puntuak daudelako; eta bestetik, polimero dispartzio bat izanik likatasun txikiak ematen direlako. Azken ezaugarri hau, sistemako partikulen tamainen eta kontzentrazioen menpekota izango da.

Hala eta guztiz ere, emultsioak baditu bere desabantailak. Esate baterako, lortzen den produktua ez da guztiz purua izaten, hau da, emultsionatzaile nahiz hasarazle hondarrak izaten ditu eta hauen purifikazioak prozesua guztiz garestitzen du. Honez gain, polimeroa urari sentikorra izaten da eta partikulen koaleszentzia dela eta filmen propietateak lortzea ez da erraza izaten. Azkenik, beste teknikekin alderatuz errektore bolumen unitateko konbertsio baxua duen teknika da.

1.4 PRESIOAREKIKO SENTIKORRAK DIREN ITSASGARRIAK (PSAs):

Emultsio bidez egindako polimero gehienen aplikazioen artean; itsasgarriak, estaldurak, gehigarriak ... aurki daitezke (31). Horren harira, beraien beira trantsiziozko tenperatura (T_g) baxua dela eta, "thiol-ene" emultsio bidez sintetizatutako politioeterren aplikazio nagusia presioarekiko sentikorrak diren itsasgarri bezala erabiltzea da.

Presioarekiko sentikorrak diren itsasgarriak, likatasun handiko eta giro tenperaturan urtzen den polimero baten oinarritutako adhesiboak dira (32). Itsasgarria, presioa aplikatzean jariatzen da, eta beira trantsiziozko tenperatura (T_g) gainera aplikatzen dira jario azkarra izan dezan. Presioa aplikatzea uztean, polimeroaren likatasuna nahikoa handi izango da betebeharreko bi funtzioetarako; batetik, aplikatutako gainazalean mantentzeko eta bestetik, beste substratua itsatsi ahal izateko (9. Irudia).



9. Irudia Presioarekiko sentikorrek diren itsasgarrien irudizko azalpena.

2. HELBURUAK:

Honenbestez, lan honen helburu nagusia, lehendabiziko aldiz “thiol-ene” emulsio polimerizazio ez-jarraitu eta erdi-jarraituak aurrera eramatea izan da. Honez gain, eragiketa modu desberdinak aztertzeaz gain, konformazio desberdineko dienoak erabiltzearen eragina eta thiol tetrafuntzional baten adizioak sorraraziko lituzkeen aldaketak ere aztertzea izan da lan honen beste helburuetariko bat. Amaitzeko, lortutako produktuen degradagarritasuna aztertzea izan da proiektu honen azken helburua. Hau dena betetzeko, oso garrantzitsuak izan dira hurrengo puntuak:

1. Erreakzioak egoki egin direla eta errepikagarriak direla ziurtatzea.
2. Erreakzioan zehar gertatzen dena ongi aztertu eta ulertzea, erreaktoretik laginak ateraz eta karakterizatuz.
3. Produktu guztien karakterizazio kimikoa behar bezala egitea.
4. Lortzen diren emaitzei interpretazio egoki bat egitea, ondorio sendoak lortuz.

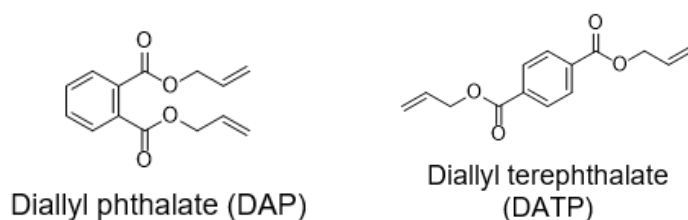
3. ATAL ESPERIMENTALA:

3.1 ERREAKTIBOAK ETA OSAGIAIAK:

Erreakzio guztiak kontuan hartuz, hauek izan dira erabili diren erreaktibo nahiz osagaiak:

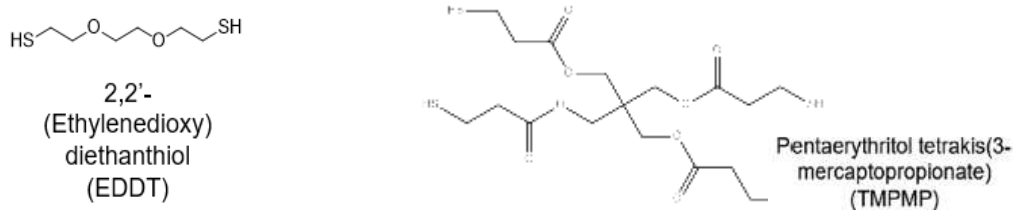
- **Monomeroak:**

- Dienoak: Dialil ftalatoa (DAP) eta dialil tereftalatoa (DATP) (10.irudia). Sigma Aldrich-etik erosiak eta inongo purifikazio gabe erabiliak izan dira.



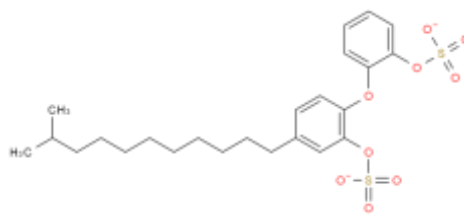
10. Irudia DAP eta DATP dieno monomeroen egiturak.

- Tiolak: Bifuntzionala den 2,2'-(etilendioxi diethanliola) (EDDT) eta tetrafuntzionala den pentaerythritol tetrakis (3-merkaptopropionatoa) (TMPMP) (11.irudia). Hauek ere, Sigma Aldrich-etik erosiak eta inongo purifikaziorik gabe erabiliak.



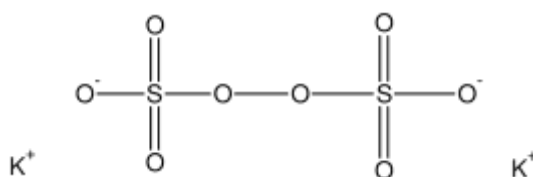
11. Irudia EDDT eta TMPMP tiol monomeroen egiturak.

- **Fase jarraitua:** Ur distilatua.
- **Emultsifikatzailea:** Dodezil difeniloxido disulfonatua (Dowfax 2A1 45 %, Dow Chemicals)(12.irudia).



12. Irudia Dowfax 2A1 emulsifikatzailearen egitura.

- **Hasarazlea:** Potasio persulfatoa (KPS, Sigma Aldrich) (13.irudia).



13. Irudia KPS hasarazlearen egitura.

- **Bestelakoak:** Erreakzio guztietan nitrogeno gasa erabili da hauen inertizazioa bermatzeko eta errektoretik ateratako laginei hidrokinona (HQ) gehitu zaie erreakzioak une horretan gelditzeko. Bestalde, bi tetrahidrofurano (THF, Scharlab) desberdin (“GPC grade” eta “Technical grade”) ere erabili dira “Size Exclusion Chromatography” (SEC), “Assymetric-Field Flow-Field Fractionation” (AF4) eta Soxhlet tekniketan. Produktuen ¹H-EMN-rako polimero solidoa disolbatzeko, kloroformo deuteratua (CDCl₃, Euriso top) ere erabili da. Azkenik, degradazioaren azterketan, potasio hidroxido (KOH) metanoletan (CH₃OH) disolbatuta zuen disoluzio bat erabili da polimeroa degradatzeko.

3.2 EMULTSIO POLIMERIZAZIO PROZESUA:

Burututako “thiol-ene” erreakzio guztiak, % 25-eko solido edukiarekin garatu dira. Beraz, hauen arteko desberdintasunak, erabilitako monomeroetan eta errektoreen eragiketa moduetan aurkituko dira. 1.Taulan aurki daitezke lan honetan burutu diren saiakuntza guztien desberdintasunak:

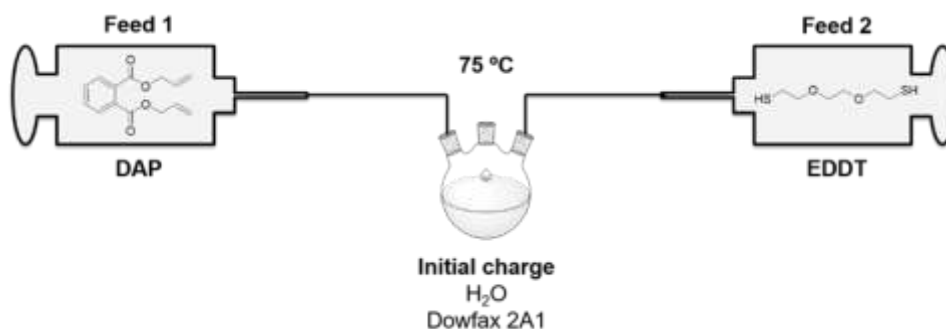
1. Taula "Thiol-ene" emulsio polimerizazio ez-jarraitu eta erdi-jarraituak.

Erreakzioa	Dienoa	Ditiola	TMPMP [%]	Eragiketa
B1	DAP	EDDT	-	Ez-jarraitua
B2	DATP	EDDT	-	Ez-jarraitua
SB1.1	DAP	EDDT	-	Erdi-jarraitua
SB1.2	DAP	EDDT	1	Erdi-jarraitua
SB1.3	DAP	EDDT	3	Erdi-jarraitua
SB2.1	DATP	EDDT	-	Erdi-jarraitua
SB2.2	DATP	EDDT	1	Erdi-jarraitua
SB2.3	DATP	EDDT	3	Erdi-jarraitua
SB2.4	DATP	EDDT	10	Erdi-jarraitua
SB2.5	DATP	EDDT	20	Erdi-jarraitua

Ez-jarraituan egindako emulsio polimerizazioen kasuan, 100 mL-ko hondo biribileko matrize batean 0,024 mol dieno (DAP edo DATP) eta 0,024 mol ditiol EDDT nahastu dira. Nahasketa honi, monomeroen masa totalarekiko % 3 Dowfax 2A1 emulsifikatzailea eta ur distilatua gehitu zaizkio. Hau egin ostean, matrizea olio-bainu batean utzi da berotzen 75 °C-ra iritsi arte ingurune nitrogenatu batean inertizazioa bermatzeko. Temperatura hori lortu bitartean, monomero masa totalarekiko % 1 KPS prestatu da uretan disolbatuz eta nahastea erreakzio tenperaturara iritsitakoan, dispersiora injektatu da polimerizazioari hasiera emanez. Erreakzioa 4 orduz mantendu da tenperatura horretan iman baten bidez magnetikoki irabiatuz, eta erreaktoretik laginak atera dira denbora jakin batzuetan, polimerizazioaren bilakaera aztertzeko.

Erdi-jarraituan egindako saiakuntzetan aldiz, lehenik eta behin, aurreko erreakzioetan erabilitako surfaktante eta ur distilatu kantitate berdinak bakarrik (monomeroik ez) sartu dira hondo biribileko matrizean. Kasu hauetan ere, nahastea 75 °C-tara eraman da olio-bainu baten bitartez, iman baten bidez irabiatuz eta ingurune nitrogenatu batean mantenduz. Bestalde, sartuko den monomero kantitatea berdina izango bada

ere, orain hauen gehikuntza bi xiringa ponpen bitartez eman da; batek dienoa (DAP edo DATP) elikatuz, eta besteak thiolak elikatuz (EDDT, TMPMP-rekin batera kasu batzuetan). Nahastea 75 °C-tara iritsitakoan, aurreko saiakuntzetan erabilitako KPS disoluzio berdina injektatu da matrazean eta ponpak martxan jarri dira, monomeroak tantaz-tanta gehituz eta polimerizazioari hasiera emanez (14.irudia).



14. Irudia Erreakzio erdi-jarraituen polimerizazio prozesuaren eskema.

Monomeroen elikadurari dagokionez, hiru ordutan elikatu dira monomeroak; elikatzen dagoen denbora guztian zehar emariak konstante mantenduz. Elikatutako molak, lehen aipatu bezala erreakzio ez-jarraituetan erabilitakoen berdinak izan dira; honela, monomeroen arteko ekimolartasuna mantentzen dela ziurtatuz. Hau horrela izanik, dienoen emaria 0,03 ml/s-koa izan da eta thiolena aldiz 0,023 ml/s-koa. Hiru ordu pasa ondoren, emariak amaitzean, beste ordu batez mantentzen da matrazea tenperatura berdinean. Azkenik, aipatzekoa da monomero tetrafuntzionala gehitu den saiakuntzetan, formulazio guztiaren aldaketa txiki bat eman dela ekimolartasuna mantentze aldera. Izan ere, orain arte tiol eta eno monomero bifuntzionalen arteko erreakzioetan 2/2-ko erlazioa bazegoen ere; tetrafuntzionala gehitzerako orduan, tiol molekulako bi dieno molekula beharko dira, azken hauen mol kopuru handiago baten beharra edukiz eta honenbestez, honekin batera gainontzeko erreaktiboaren kopurua aldatuz. Hala eta guztiz ere, erreakzio hauetan ez da guztiz taldeen ekimolartasuna lortu (1-1 izatea) (2. Taula). Formulazio aldaketa honen magnitudea, gehitutako % TMPMP-arekiko proportzionala izango da. Azken kontzeptu hauen ulerpen hobetarako, ikus hurrengo bi formulazioen arteko desberdintasunak (3. eta 4. Taulak).

2. Taula TMPMP erabilitako erreakzioetan lortutako taldeen arteko ekimolartasunak.

Erreakzioa	Dieno erlazioa	Tiol erlazioa
SB1.2	0,995	1
SB1.3	0,985	1
SB2.2	0,995	1
SB2.3	0,985	1
SB2.4	0,954	1
SB2.5	0,92	1

- **Monomero tetrafuntzionalik gabeko erreakzioan:**

3. Taula TMPMP erabili gabeko "thiol-ene" polimerizazio baten formulazioa.

ERREAKTIBOAK		g
DAP/DATP (DIENOAK)	0,024 mol	6,02
EDDT (DITIOLA)	0,024 mol	4,5978
DOWFAX 2A1 (EMULTSI.)	3 wbm%	0,708
UR DISTILATUA	75 wt%	31,8534
KPS (HASARAZLEA)	1 wbm%	0,106

- **%1 TMPMP duen erreakzioan:**

4. Taula TMPMP erabilitako "thiol-ene" polimerizazio baten formulazioa.

ERREAKTIBOAK		g
DAP/DATP (DIENOAK)	$0,02376 + 0.0036 =$ 0.02412 mol	6,0546
EDDT+TMPMP(%1)	$0,02376 + 0.0024 =$ 0.024 mol	4,6504

DOWFAX 2A1 (EMULTSI.)	3 wbm%	0,71
UR DISTILATUA	75 wt%	32,115
KPS (HASARAZLEA)	1 wbm%	0,107

3.3 KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK:

3.3.1 ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEAR BIDEZKO ESPEKTROFOTOMETRIA:

Espektrofotometria teknika hau, konposatu kimiko desberdinen karakterizazioan erabiltzen den teknika nagusienetako bat da. Atomo desberdinen nukleoek duten espin-ean oinarritzen da. Propietate kuantiko honek, eremu magnetiko propio bat eratzen du atomoaren inguruan eta honenbestez, kanpo eremu magnetiko eta frekuentzia egoki batzuk aplikatzean, nukleoek energia hori absorbitu eta espin-en trantsizioak ematen dira, seinale desberdinak emitituz (33) (34).

Dieno monomeroen konbertsioaren jarraipen bat egiteko ¹H-EMN teknika erabili da. Honetarako, 500 MHz-ko "Bruker Avance NMR" instrumentua erabili da (15.irudia), Z gradienteko banda zabaleko behaketa-zunda (BBO) bat ekipaturik. Laginak prestatzeko EMN hodiak erabili dira, analizatu nahi den lagin lehorraren 10 mg, 0,8 mL kloroformo deuteratutan (CDCl₃) disolbatuz. Ondoren, hodi hauek ekipoan sartu dira eta lagin bakoitzaren espektroak lortu dira; abzisa desplazamendu kimikoa (ppm) adieraziz, eta ordenatuan aldiz intentsitatea adieraziz unitate arbitrarioekin (u.a). EMN espektroak analizatzeko eta seinaleen integralak kalkulatzeko MestReNova softwarea erabili da. Honela, konbertsioa kalkulatzeko binil talde funtzionalen protoien seinaleak integratu dira, aromatikoak erreferentziatzen hartuta:

$$X_{inst} = 1 - \frac{A_{binil}}{A_{aromatikoa}}$$

1. Ekuazioa Konbertsio instantaneo kalkulatzeko formula.

$$X_{glob} = \frac{A_{aromatikoa} - A_{binil}}{A_{aromatiko\ TOTALA}}$$

2. Ekuazioa Konbertsio globala kalkulatzeko formula.

Zeinetan A_{binil} lotura bikoitzen 4 protoien seinaleen ($\delta= 5,3-5,45$ ppm) integrazioari dagokion, $A_{aromatikoa}$ eraztun bakoitzaren 4 protoien seinaleen ($\delta= 7,5-7,8$ ppm) (35) integrazioari dagokion eta $A_{aromatiko\ TOTALA}$ emaria bukatzerakoan (180min) eraztun aromatikoaren 4 protoien seinaleen integrazioari dagokion; DAP eta DATP dieno monomeroetan. Espektratu guztietan disolbatzailearen protoia ere ikusiko da ($\delta= 7,26$) (35).



15. Irudia 500 MHz-ko "Bruker Avance NMR" instrumentua.

3.3.2 ARGIA DISPERSIO DINAMIKOA, "DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS)":

Polimeroaren partikula tamaina neurtzeko erabili da teknika hau. Horretarako, "Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments)" ekiporekin egin dira neurketak (16.irudia). Suspentsioan dauden partikulen mugimendu Brownianoak, argi laserrak intentsitate desberdinetan dispersatzea eragiten du. Honela, intentsitateen fluktuazioak analizatuz, makinak mugimendu Brownianoaren abiadura kalkulatu dezake; hortik, Stokes-Einstein erlazioarekin partikula tamaina kalkulatu (36).



16. Irudia "Zetasizer Nano Series (malvern Instruments)" instrumentua.

Laginen prestaketarako, nahikoa da analizatu nahi den latexaren tanta bat uretan diluitzea kristalezko kubeta batera eramanez. Kubeta ekipoa sartzen da eta lagin bakoitzarekin hiru aldiz errepikatzen du neurketa. Honenbestez, amaieran hiru neurketen batz bestekoa hartzen da laginaren partikula tamainaren balioztat.

3.3.3 "CAPILLARY HYDRODYNAMIC FRACTIONATION CHROMATOGRAPHY (CHDF)":

Teknika honen bidez partikula tamainaren distribuzioaren eboluzioa neurtzen da polimerizazioetan zehar. Teknika honetan, fluido eramaile batek partikulak garraiatzen ditu kapilar batetan zehar, ohiko abiadura-profil parabolikoa emanez (hau da, abiadura maximoa kapilarraren erdian eta nulua kapilar hormetan). Honez gain, D diametroko partikula esferiko baten erdigunea, $D/2$ lodierako geruza bat zeharkatzerakoan kanpo geratzen da, kapilarraren horma ondoan geratuz (baztertze-geruza). Horrela, partikula txikiagoei bazterketa-geruza mehe batek eragiten die eta batez besteko abiadura txikiagoak izaten dituzte. Aitzitik, partikula handiagoak bazterketa-geruza zabal batek erasaten ditu eta kapilarraren zentruko abiadura handiko korronteak eramaten ditu (37). Honela, partikula tamaina desberdinen zatikapena lortzen da detektagailu baten bitartez.

Neurketa 1,4 mL/min-ko emariarekin egin da 35 °C-tan eta detektorea 200 nm-tan ipiniz. Likido eramaile bezala 1X-GR500 (Matec) erabili da eta laginak masa totalarekiko % 0,6-ra diluitu dira eramaile hau erabiliz. Emaitzen interpretaziorako, Matec softwarearen 2.3 bertsioa erabili da.

3.3.4 GEL PERMEAZIO KROMATOGRAFIA, “GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)”:

Gel permeaziotzko kromatografia konposatu kimikoen pisu molekularren balioa edo banaketa neurtzen duen teknika analitiko bat da (38). Teknika honetan, makromolekula disoluzioa gel porotsu batez betetako zutabe batetik pasazten da. Honela, kate luzeenak poro gutxiago zeharkatzen dituzte eta lehenago ateratzen dira zutabetik; aldiz kate motzenak, zutabearen denbora gehiago igarotzen dute poroak zeharkatzen eta honenbestez mantsoago ateratzen dira azken honetatik. Modu honetan, laginean dauden kateen banaketa bat lortzen da; izan ere, detektoreak kateen luzerak zutabearen igarotako denborarekin erlazionatzen ditu, azken hauek bata bestearikiko proportzionalak izanik.

Ekipoari dagokionez, ponpa batez (Shimadzu LC-20AD), hiru zutabez (Styragel HR2, HR4 eta HR6) eta errefrakzio indize detektagailu (Waters 2410) batez osatuta dago. Kromatogramak, 35 °C-tan eta 1 mL/min-ko emariarekin egin dira eta lortutako pisu molekularrak, poliestirenoaren estandarrekin erlazionatu dira (39).

Laginen prestaketarako, lehendabizi laginak giro tenperaturan lehortu dira. Ondoren, 3 mg polimero 1 mL THF-tan disolbatu dira, eta filtratu ostean disoluzio hauei tolueno tanta bat gehitu zaie erreferentzia moduan.

3.3.5 “SOXHLET” ESTRAKZIOA:

Monomero tetrafuntzionala gehitu den polimerizazioen gel frakzioa kalkulatzeko erabili da teknika hau. Estrakzio mota honen bidez, disolbagarritasun baxuko substantziak (sareatutako polimeroak kasu honetan) kanpora daitezke disoluziotik (40) (41).

Hau burutzeko, filtro batzuk laginez busti dira eta errefluxuan utzi dira gradu teknikoko THF-a erabiliz disolbatzaile bezala. Errefluxua amaitzean, filtroei egindako pisaketez baliatuz, polimero bakoitzaren gel frakzioa atera da.

3.3.6 “ASYMMETRIC-FIELD FLOW-FIELD FRACTIONATION (AF4):

Karakterizazio teknika hau ere monomero tetrafuntzionala gehitutako saiakuntzetan erabili da; zehazki, lagin osoaren pisu molekularren banaketak lortzeko. Hau ere, GPC-a bezala tamainan oinarritutako banaketa metodo bat da baina teknika honek ez du fase geldikor baten beharrik. Azken honek, lagin makromolekularren aurrean hainbat abantaila ematen dizkio; hala nola, hauen iragazketa saihestea, zizailaketa txikia dela eta molekula hauskorren kontserbazioa ... (42).

Ekipoari dagokionez Wyatt Eclipse 3 erabili da; GPC-an erabilitako eluitzaile, ponpatze eta detektagailu sistema berdinekin. Laginen prestaketarako 10 mg latex, 1 mL THF-tan dispersatu dira eta dispersio horren 50 µL injektatu dira ekipoan neurketarako.

3.4 DEGRADAZIO PROZEDURA:

Sintetizatutako politioeterrak ingurune basikoan duen degradagarritasuna aztertzeko, SB1.1 eta SB2.1 saiakuntzen produktuak erabili dira.

Honetarako, latex horien zati bat lehortzen utzi da labean. Ondoren, polimero lehorraren 10 mg, 8 mL THF eta aurretik prestatutako 2,5 mL potasio hidroxido (KOH) metanoletan (CH₃OH) zituen disoluzio batean disolbatu dira. Hori horrela izanik, degradazioa aztertu nahi den denbora desberdinen arabera, prozesu berdina errepikatu zaie polimero hautseji; saiakuntza bakoitzeko lau lagin degradatuz honako denboretan: 1 egun, 2 egun, 3 egun, 1 aste.

Denbora horiek pasa bitartean, laginak “shaking bath” batean mantentzen dira 25 °C-tan eta denbora iritsitakoan, HCl 6 M disoluzio bateko 2-3 tanta gehitzen zaizkie disoluzioei, erreakzionatu ez duen potasioa hauspeatu eta polimero kateen degradazioa garbi aztertu ahal izateko.

Degradazioaren azterketari dagokionez, laginen pisu molekularrean oinarritu da ikerkuntza. Horretarako, lehen aipatutako GPC teknika erabili da.

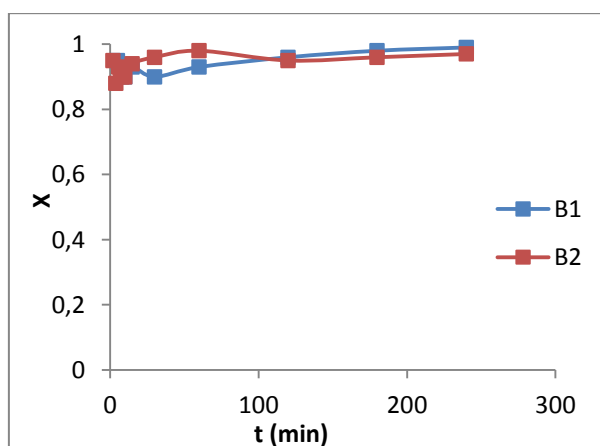
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA:

Proiektu honetako sarreran azaldu bezala, Chemtob eta lankideen (22) monomero sistema erabili da (DATP eta TMPMP monomeroak ere erabiliz) polimerizazio bakoitza gauzatzeko. Lehen esan bezala, saiakuntza bakoitzean % 25-eko solido edukia duten latexak sintetizatu dira erreakzio ez-jarraitu eta erdi-jarraitu bidez, hasarazlearen aktibazio termiko bat emanez. Erreakzio denbora lau ordukoa izan da kasu guztietan, emulsiifikatzailearen kontzentrazioa “cmc” gainetik edukiz. Azkenik, polimerizazio erdi-jarraituen kasuan, monomeroa hiru orduz elikatu da, laugarren ordu bat elikadura gabe edukiz.

4.1 ERREAKZIO EZ-JARRAITUAK:

Puntu honetan, bi erreakzio ez-jarraituen (B1 eta B2) joera erakusten da, DAP eta DATP dieno desberdinek duten eragina azalduz.

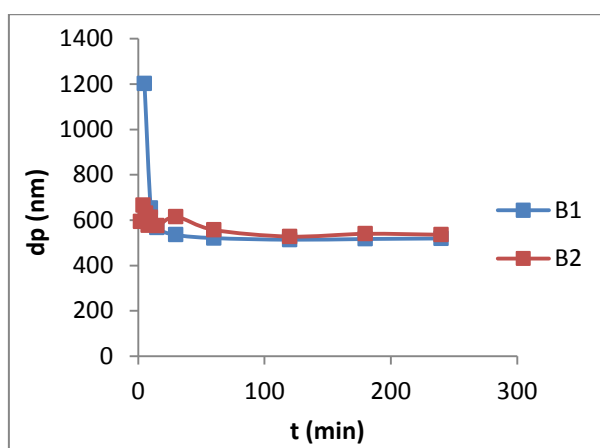
Hori horrela izanda, B1 (DAP) eta B2 (DATP) erreakzioetan binil taldeen amaiera konbertsio altuak lortu dira; zehazki, % 99 B1 erreakzioaren kasuan eta % 97 aldiz B2 erreakzioarenean. Honez gain, 17.irudiari erreparaturaz gero, konbertsio hauen bilakaera ikus daiteke polimerizazio guztian zehar; erakutsiz bi erreakzio ez-jarraituek, konbertsio oso altuak (> % 90) lortu dituztela lehen minutuetarako.



17. Irudia B1 eta B2 erreakzioen konbertsioaren bilakaera denboran zehar.

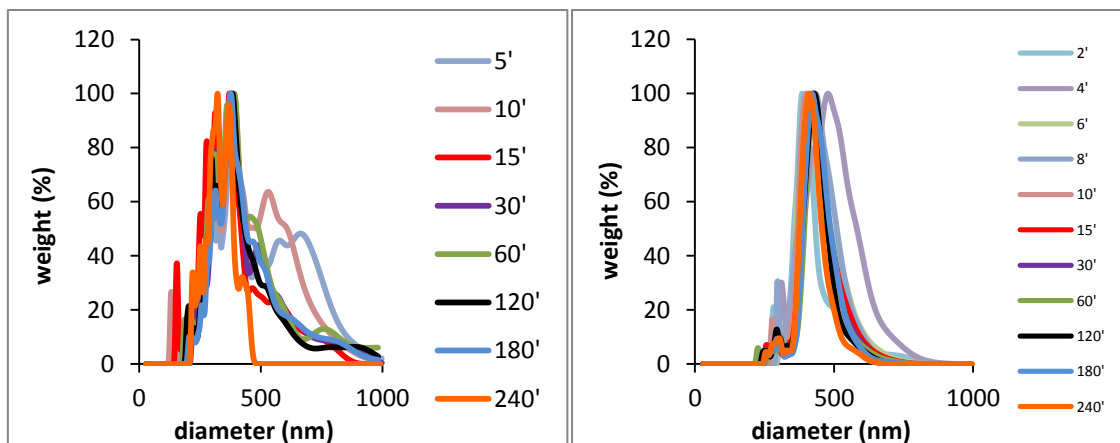
Partikula tamainari erreparaturaz, DLS bidez neurtutako amaierako partikula tamaina bi saiakuntzetan oso antzekoa izan da; 519 nm-koa (PDI= 0,156) izanik B1 saiakuntzan eta

536 nm-koa (PDI= 0,112) aldiz B2-ren kasuan. Saiakuntzan zehar izan dituzten bilakaerei erreparatuz aldiz (18.irudia), B1 polimerizazioaren kasuan erreakzio denbora txikietan neurtutako partikulak 1 μm baino handiagoak dira (monomero tantak izan daitezke), berehala 600 nm azpitik kokatuz eta gainontzeko erreakzio denbora guztian zehar konstante mantenduz. Honek, erreakzioaren gehiengo lehengo amaituta dagoela adierazi dezake. Bestalde, B2 polimerizazioaren kurba aztertzen bada, joera berdina duela ikusten da baina horrenbesteko desberdintasun tarteak izan gabe. Kasu honetan, denbora txikietan 666 nm-ko diametroa duten partikula edo tantak neurtzen dira, berehala berriro ere 600 nm azpitik ipiniz eta hor konstante mantenduz.



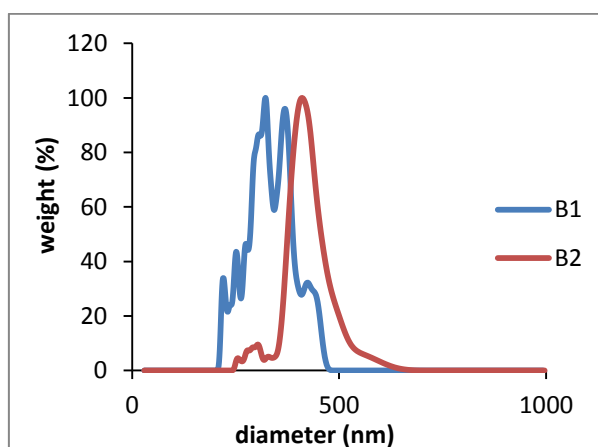
18. Irudia B1 eta B2 erreakzioen partikula tamainaren bilakaera denboran zehar.

Metodo honez gain, partikula tamainaren banaketa CHDF karakterizazio teknikaz ere neurtu da. Bi erreakzio ez-jarraituen kasuan, partikula tamainaren distribuzio zabalak eta multimodalak lortu dira; B2-ren kasuan B1-ean baino banaketa estuagoak lortu badira ere (19. eta 20.irudiak). Denbora bakoitzeko banaketen maximoak, DLS-ko balioetara ongi egokitzen dira. Amaierako partikula tamainei erreparatuz, lehen aipatu bezala, 21.irudian B2 erreakzioak partikula tamaina tarte uniformeago bat ematen duela ikusten da, tamaina handiagoko partikulak ere emanez, pisuan 324 nm eta 405 nm-ko tamaina izanik hurrenez hurren.



19. Irudia B1 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

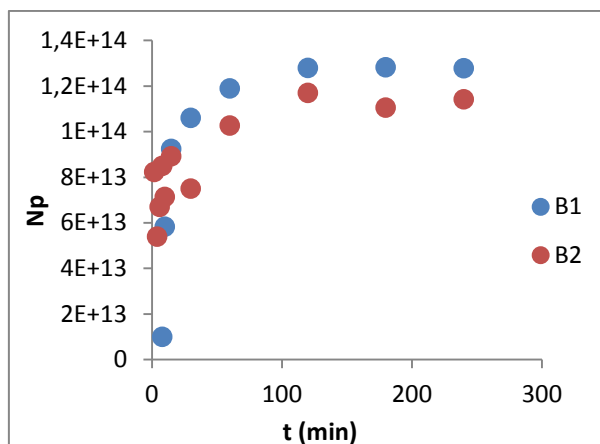
20. Irudia B2 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.



21. Irudia B1 eta B2 erreakzioen azken partikula tamainaren banaketak CHDF bidez neurtuta.

Polimerizazio ez-jarraituen karakterizazioarekin jarraituz, bi saiakuntza hauen partikula kopuruaren eboluzioa ere aztertu da DLS-ko datuak erabiliz, une bakoitzean dagoen partikula kopuruaren batz bestekoa neurtuz (22. Irudia). Konbertsioetan ikusi den polimerizazio abiadura azkarra dela eta, partikula gehienak lehen 10 minutuak iristerako sortuak daude jadanik bi saiakuntzetan. Honek, aurreko emaitzetako banda zabalen azalpen bat ere eman dezake; erreakzioaren hasieran, partikulen agregazioak eman direla ondorioztatuz eta honenbestez distribuzioak estutzen joaten badira ere, partikula tamaina banaketa zabaleko dispersioak lortuz azken minutuetan. Honela, partikula kopurura itzuliz, erreakzio denboraren gehiengoan honen balioa konstante mantendu dela ikusten da; lehen 60 minutuak baino lehen, monomero ia guztiak

erreakzionatzen duela berriro ondorioztatuz. Bi saiakuntzak alderatuz, B1-ren kasuan partikula gehiago sortu dira, partikula horien diametro txikiagoa dela eta.

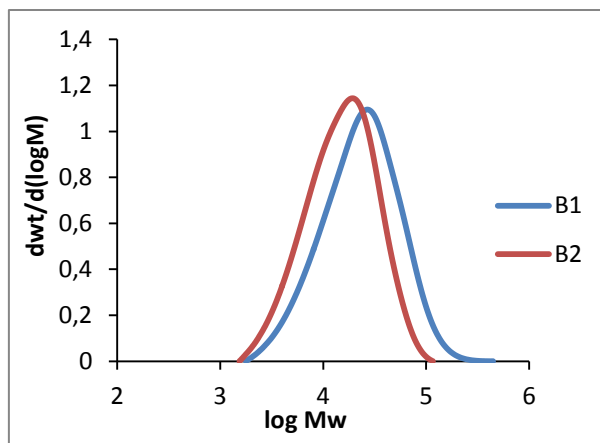


22. Irudia B1 eta B2 erreakzioen partikula kopuruaren bilakaera denboran zehar.

Azkenik, sintetizatutako bi polimeroren pisu molekularren distribuzioak lortu dira (23. Irudia), hauen batz besteko pisu molekularrak (pisan) eta polidispersitateak lortuz 5. Taulan ikus daitekeen bezala. Polimero hauek linealak dira eta zuzenean disolbatu dira THF-tan, ez baitute sareatutako frakziorik. Balioei erreparaturaz, B1 erreakzioan pisu molekular handiagoak lortu direla ikusi da, baina distribuzio zabalago bat edukiz.

5. Taula B1 eta B2 erreakzioen batz besteko pisu molekularrak (pisan) eta polidispersitateak.

Erreakzioa	Mw (g/mol)	Polidispersitatea
B1	32000	2,0
B2	19600	1,8

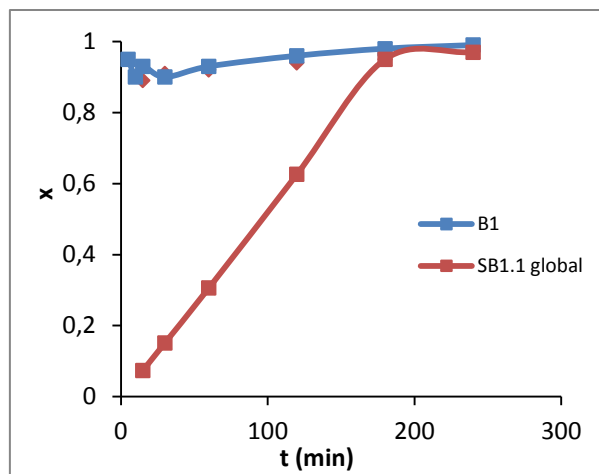


23. Irudia B1 eta B2 erreakzioen pisu molekularren banaketak.

4.2 ERREAKZIO EZ-JARRAITUEN ETA ERDI-JARRAITUEN ALDARAKETA:

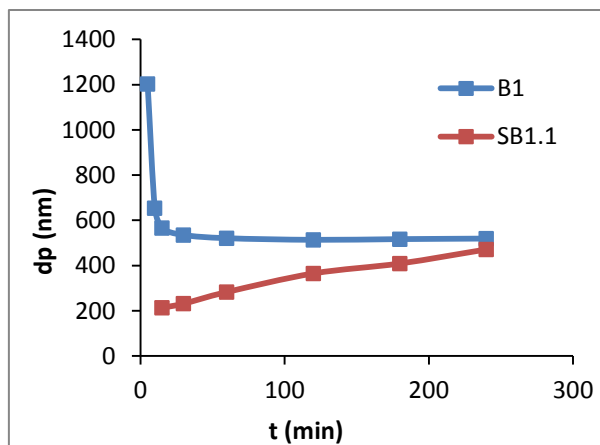
Atal honetan, saiakuntza guztietan erabili diren bi eragiketa mota desberdinen arteko konparaketa bat egin da, DAP dieno monomeroarekin eta EDDT tiolarekin, tetratiolik gabe egindako bi saiakuntzen artean (B1 eta SB1.1).). Bi erreakzio hauek, monomero berdinak erabilia egin dira, aldatu den gauza bakarra eragiketa mota izanik. Behin hau eztabaidatuta, monomero tetrafuntzioanalaren eragina aztertuko da eragiketa erdi-jarraituetan burutako erreakzioetan.

Konbertsioekin hasiz, bi eragiketa moduek binil taldeen konbertsio altuak ematen dituztela ikusi da. Lehen atalean aipatu bezala, erreakzio ez-jarraituak konbertsio altuak izan ditu lehen minutuetan eta konstante mantendu da % 99-ko konbertsio finala izan arte. Erreakzio erdi-jarraituaren kasuan aldiz, % 97-ko amaierako konbertsioa lortu da; emaria eta monomero kontzentrazioa dela eta konbertsio globalaren bilakaera lineal bat emanez, eta % 90 baino handiagoko konbertsio instantaneoak emanez elikadura denbora guztian zehar (24. Irudia).



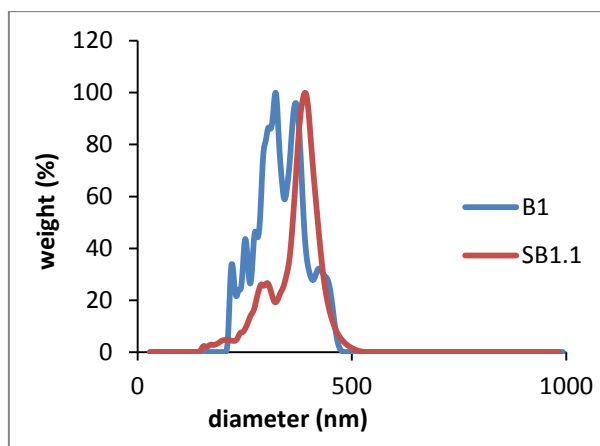
24. Irudia B1 eta SB1.1 erreakzioen konbertsioaren bilakaera denboran zehar. SB1.1-en kasuan konbertsio instanteeoa ere adierazten da erronbo formako puntuekin.

Partikula tamainari dagokionez, B1 polimerizazioan lortutako azken partikula tamaina zertxobait handiagoa izan da SB1.1-ean lortutakoa baino; 519 nm (PDI= 0,156) eta 470 nm-koak (PDI=0,099) izanik hurrenez hurren. Hauen bilakaerari erreparatuz ordea (25. Irudia), desberdintasun nabarmen bat ikusten da; izan ere, aurreko atalean azaldu bezala B1 polimerizazioaren kasuan, erreakzio denbora txikietan tanta handiak lortu, berehala txikitu partikuletara eta konstante mantentzen badira ere, SB1.1 polimerizazioak joera guztiz desberdina erakusten du. Lehen denboretako partikulak erreakzio ez-jarraituetan baino askoz ere txikiagoak dira (200 nm inguru) eta hauen tamaina handituz doala ikusten da erreakziora monomeroa gehitu heinean. Joera honen zergatia eta polimerizazio ez-jarraituaren arteko konparaketa, ondoren eztabaidatuko dira, partikula kopuruak ematen duen informazioa ezinbesteko baita ondorio horiek ateratzeko.



25. Irudia B1 eta SB1.1 erreakzioen partikula tamainaren bilakaera denboran zehar.

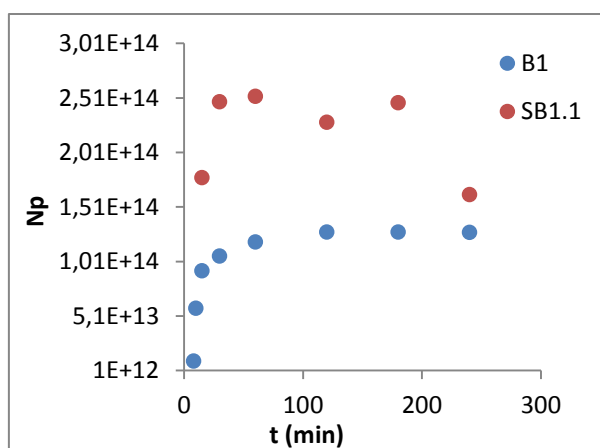
Kasu honetan ere, amaierako partikula tamainen distribuzioaren neurketarako CHDF teknika erabili da, eta ikusi da erreakzio erdi-jarraituan, ez-jarraituan bezala distribuzio zabalak lortzen badira ere, distribuzio uniformeago bat ematen duela (26. Irudia). SB1.1-aren kasuan bi populazio ikusten dira gainera bata 250 nm-tan zentratua eta beste 400 nm ingurutan zentratua.



26. Irudia B1 eta SB1.1 erreakzioen azken partikula tamainaren banaketak CHDF bidez neurtuta.

Partikula kopuruari erreparatuz (27. Irudia) aldiz, SB1.1 saiakuntzan lehen momentutik partikula gehiago sortzen direla ikus daiteke. Hau DLS-ko neurketetan ikusi bezala partikulek erreakzioan zehar duten diametro txikiagoagatik ematen da. Hasierako partikulen tamaina txiki hau, erreakzio erdi-jarraituak ematen duen polimerizazio abiadura baxuagatik izan daiteke, une horietan duten monomero kontzentrazio baxua dela eta. Are gehiago, posible da bi erreakzioetan, hasierako partikulak berdinak direla (mekanismo berdina) ondorioztatzea, baina polimerizazio ez-jarraituan agregazio

fenomenoa erdi-jarraituetan baino lehenago gertaturik; azken hauek monomeroen isuriarekin hazten jarraitzen baitute erreakzio guztian zehar, partikulen arteko agregazioak egonda ere. Hala eta guztiz ere, erreakzioan zehar parametro honen gorabeherak ikus daitezke, amaierako partikula tamaina hasierakoa baino txikiagoa izanez. Fenomeno hau, B1 erreakzioan bezala agregazioak ematen direlako gerta daiteke, gehitzen den monomeroarekin konparatuz, dispertsioan dauden partikulen diametroa asko handitzen baita.

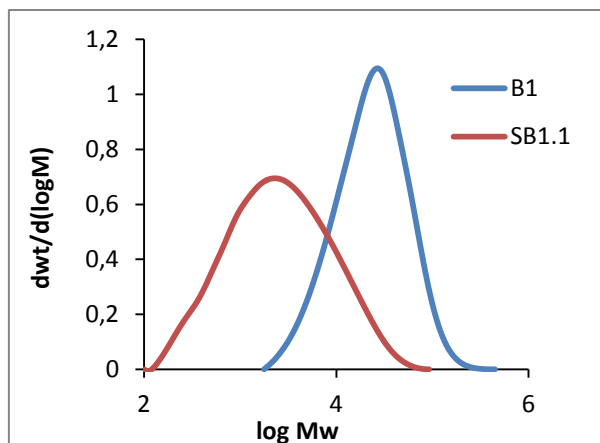


27. Irudia B1 eta SB1.1 erreakzioen partikula kopuruaren bilakaera denboran zehar.

Amaitzeko, bi eragiketa mota desberdinen erreakzioetan lortutako polimeroen pisu molekular banaketak alderatzen badira (28. Irudia), erreakzio erdi-jarraitu bitartez askoz pisu molekular txikiagoko eta polidispertsitate handiagoko kateak sortzen direla ikusi da. Fenomeno hau, sarreran aipatu bezala etapa hazkuntzako polimerizazio batean, pisu molekular handiak lortzeko konbertsio oso altuak beharrezkoak direlako gertatzen da. Konparaketaren hasieran azaldu den bezala, % 99 eta % 97-ko konbertsio finalak dituzte hurrenez hurren, SB1.1-en pisu molekularra askoz txikiagoa izanik.

6. Taula B1 eta SB1.1 erreakzioen bataz besteko pisu molekularrak (pisan) eta polidispertsitateak.

Erreakzioa	Mw (g/mol)	Polidispertsitatea
B1	32000	2,0
SB1.1	5100	4,0

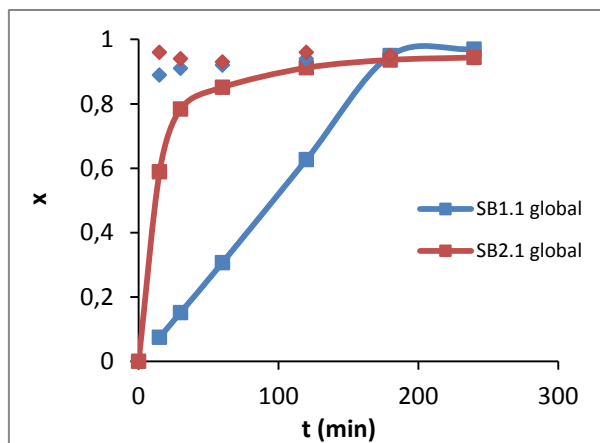


28. Irudia B1 eta SB1.1 erreakzioen pisu molekularren banaketak.

4.3 ERREAKZIO ERDI-JARRAITUAK:

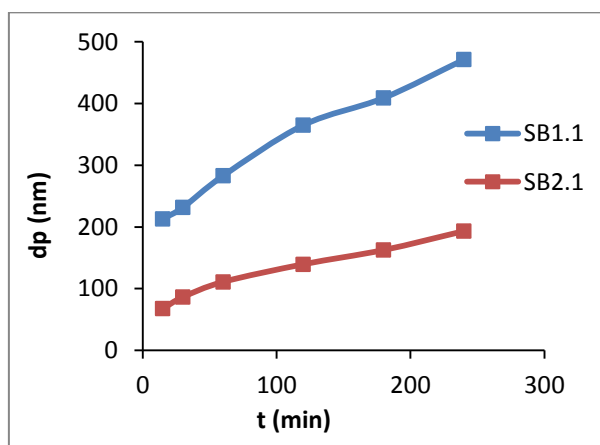
Azkenik, erreakzio erdi-jarraituen karakterizazioan lortutako emaitzak aztertu dira. Honetarako, lehendabizi ez-jarraituetan bezala, DAP eta DATP monomeroak erabiltzearen arteko desberdintasuna aztertzen da tiol tetrafuntzionalik gehitu gabeko saiakuntzetan (SB1.1 eta SB2.1); eta hori garatu ostean, monomero tetrafuntzionalaren gehikuntzak, falta diren erreakzioetan (SB1.2, SB1.3, SB2.2, SB2.3, SB2.4 eta SB2.5, ikus 1. Taula) izan duen eraginari erreparatu zaio.

Beraz, SB1.1 eta SB2.1 erreakzioetan oinarrituz, bien amaierako konbertsioak % 97 eta % 95-ekoak direla ikusi da hurrenez hurren, biek izan duten bilakaera ia guztiz berdina izanik eta konbertsio instantaneoak uneoro % 90 baino handiagoak izanik (29. Irudia). Honela, polimerizazio osoan zehar sistemak gose egoeran egon direla ondorioztatu daiteke.



29. Irudia SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen konbertsioaren bilakaera denboran zehar. Bi erreakzioen kasuan konbertsio instanteeoa ere adierazten da erronbo formako puntuekin.

Partikula tamainarekin jarraituz, kasu honetan DAP/EDDT sistemak (SB1.1) DATP/EDDT sistemak (SB2.1) baino partikula tamaina handiagoak eman ditu (30. Irudia). Honen arrazoa oraindik ez da ezaguna bien disolbagarritasuna antzekoa delako baina tamainaren bilakaerari erreparatuz, partikulen hazkuntza bi sistemetan antzekoa izan dela ikusi da; hau da, bi kasuetan monomeroa gehituz partikulak hazten joan baitira. Amaierako partikulen diametroak ondorengoak izan dira: 470 nm-koak (PDI=0,099) SB1.1-en kasurako, eta 193 nm-koak (PDI=0,097) SB2.1-en kasurako.

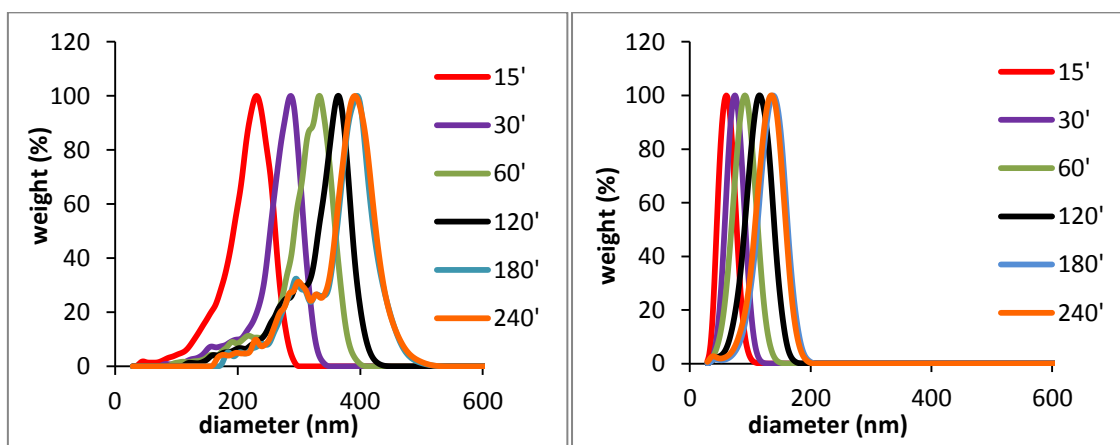


30. Irudia SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen partikula tamainaren bilakaera denboran zehar.

Portaera hau hobeto ulertzeko, erreakzio hauetan ere partikula tamainen distribuzioak neurtu dira CHDF teknikaren bitartez. Tamaina distribuzioak, askoz ere zabalagoak dira DAP/EDDT sistemarentzat (31. Irudia) DATP/EDDT sistemarentzat (32. Irudia) baino.

DAP/EDDT sistemarako, polimerizazioaren hasieran (15 min) 200 nm inguruko partikula-populazio bakar eta nahiko zabala sortu dela ikus daiteke. Partikulen populazio hau handituz joan da errektoreari elikatutako monomeroari esker. Hala eta guztiz ere, denbora jakin batetik gora, banaketa bimodal bat erakusten da, 300 nm-ko partikula batzuekin, eta populazio nagusia den hasieran sortutako partikulen hazkundeak eta agregazioak osatutako beste zati batekin 400 nm-tan. Honek, partikulen hazkuntza konstante batez gain, hauen arteko agregazioak ematen direla erakusten du.

DATP/EDDT sistemarentzat aldiz, banaketen bilakaera ezberdina izan da. Lehenik eta behin, lehen aipatu den bezala, polimerizazioaren hasieran nukleatutako partikulak txikiagoak izan dira (100 nm baino txikiagoko partikulak), eta prozesuan zehar, partikula horiek tamainaz hazi dira (monomeroa gehituz), partikula edo agregazio berriak sortu izanaren seinalerik gabe.



31. Irudia SB1.1 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

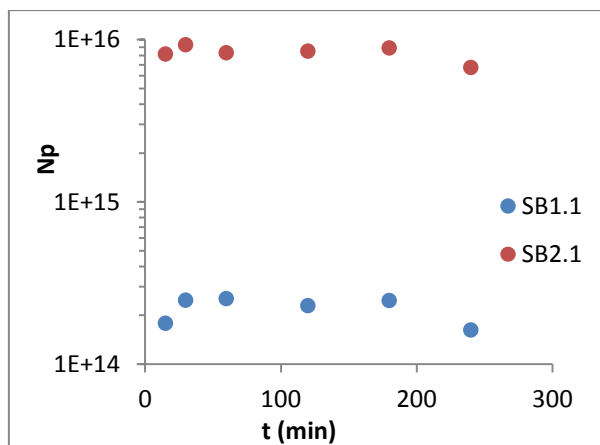
32. Irudia SB2.1 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

Bi teknikekin neurtutako amaierako partikula tamainaren emaitzak ondorengo taulan aurki daitezke:

7. Taula SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen amaierako partikula tamainak.

Erreakzioa	DLS dp (nm)	CHDF dp (weight, nm)
SB1.1	470	384
SB2.1	193	102

Partikula kopuruari dagokionez, SB2.1 sistemako partikula txikiagoak direla eta, partikula gehiago sortu dira polimerizazioan zehar monomero kopuru berdina elikatu baita, baina bien bilakaera orain ere antzekoa izanda, erreakzioan zehar partikula kopurua konstante mantenduz (33. Irudia).

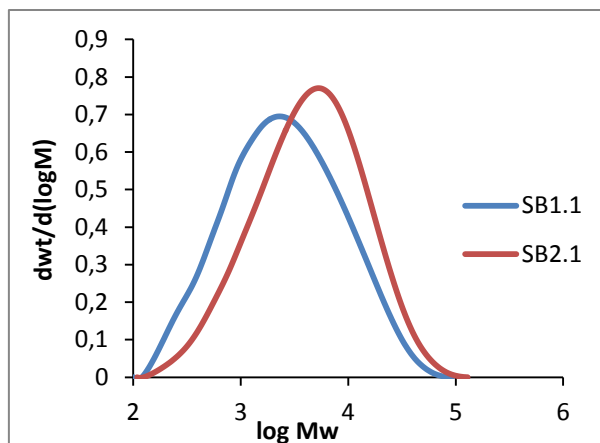


33. Irudia SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen partikula kopuruaren bilakaera denboran zehar.

Bi erreakzio hauen konparaketarekin amaitzeko, bi saiakuntzetan lortutako polimeroen pisu molekularren banaketak (34. Irudia) eta batzbestekoak (8. Taula) neurtu dira beste erreakzioetan bezala laginak THF-tan disolbatuz eta GPC teknika erabiliz. Emaitzei erreparatuz, SB2.1 polimerizazioak pisu molekular handiagoko eta polidispersitate txikiagoko polimeroen sorrera ahalbideratu duela ikus daiteke.

8. Taula SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen batz besteko pisu molekularrak (pisan) eta polidispersitateak.

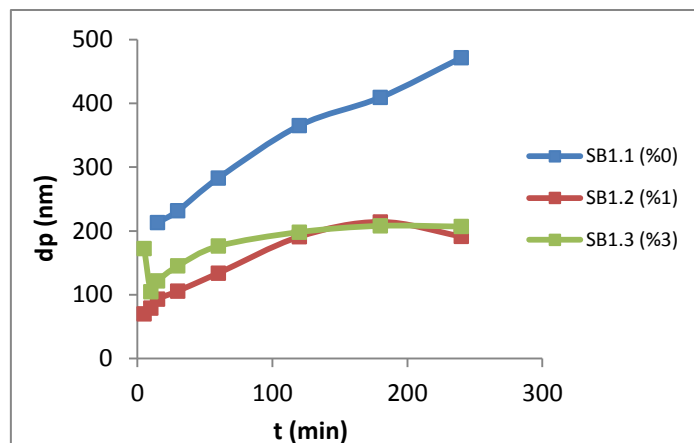
Erreakzioa	Mw (g/mol)	Polidispersitatea
SB1.1	5100	4,0
SB2.1	7800	3,6



34. Irudia SB1.1 eta SB2.1 erreakzioen pisu molekularren banaketak.

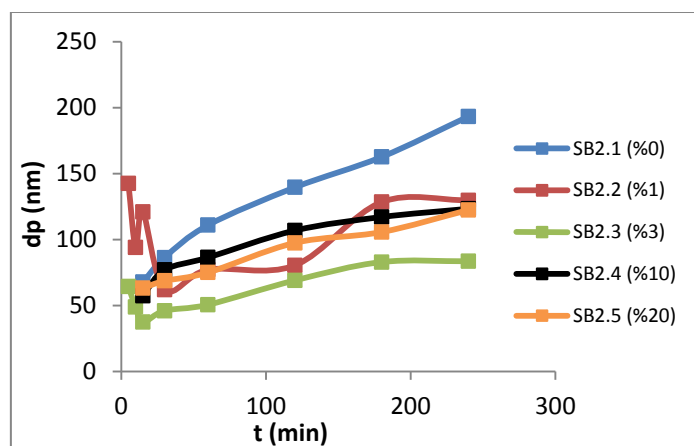
Hala eta guztiz ere, latex hauen pisu molekular txikiak, polimero honen aplikazioak guztiz mugatzen dituzte; eta honenbestez, tiol bifuntzionalei, tetrafuntzionalen ehuneko desberdinak gehitu zaizkie DAP/EDDT eta DATP/EDDT sistemetan, pisu molekularra handitzeko asmoz. Gehikuntza honekin, saiakuntza desberdinen partikula tamaina, saretze maila eta pisu molekularrak aztertu dira. Gainontzeko parametroei dagokienez, etorkizunerako ikerketa bezala utzi dira; izan ere, polimeroek jasandako saretzea dela eta, azken hauek ezin izan dira guztiz disolbatu CDCl_3 -tan, ^1H -EMN teknika ezin burutuz. Dena den, lan honi jarraipena ematen ari zaio, latex egoeran konbertsioa neurtzea aukeretako bat izanik. Beraz karakterizazioarekin hasiz, polimerizazio hauen partikula tamainak orain ere DLS bidez lortu dira, ondoren hauen distribuzioaren bilakaera CHDF bitartez neurtuz.

DAP/EDDT monomeroekin egindako polimerizazioei dagokienez (SB1.1, SB1.2 eta SB1.3), 35. Irudiko partikula tamainen bilakaerak lortu dira. Amaierako tamainei begiratu, argi eta garbi ikusten da tiol tetrafuntzionalaren gehikuntzak partikula tamainaren txikitze nabarmena dakarrela 470 nm-tatik (SB1.1) (PDI= 0,099), 190 nm (SB1.2) (PDI=0,019) eta 207 nm-ra (SB1.3) (PDI=0,053) jaitsiz partikulen diametroa. Hori gutxi balitz ere, zuzenen maldei erreparatzen bazaie, monomero berri honekin, partikulek erreakzio denboran zehar pairatzen duten hazkuntza ere txikiagoa dela ikusten da. Hala eta guztiz, gehitutako tetrafuntzional kopuruaren eragina ez da nabarmenki antzematen.



35. Irudia SB1.1, SB1.2 eta SB1.3 erreakzioen partikula tamainaren bilakaera denboran zehar.

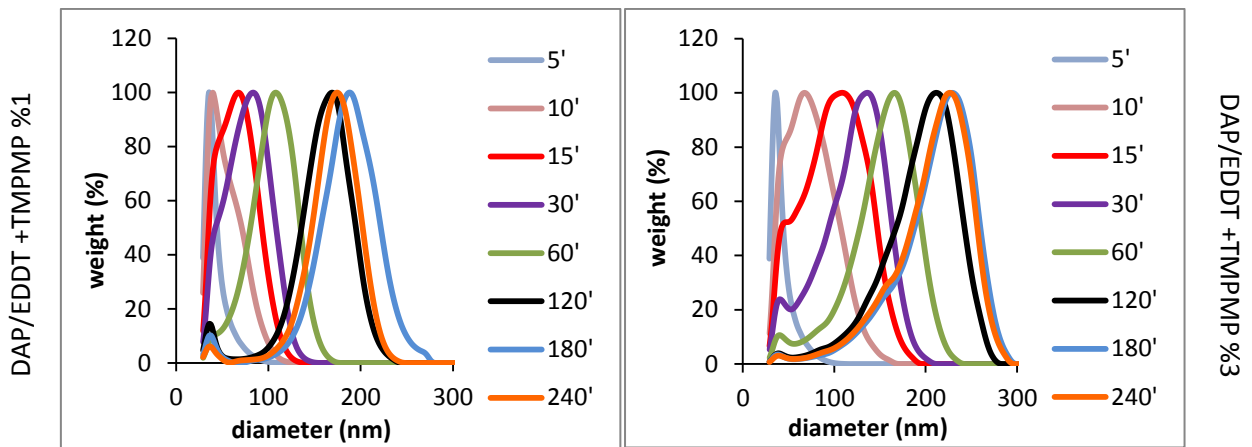
DATP/EDDT-arekin egindako polimerizazioetan (SB2.1, SB2.2, SB2.3, SB2.4 eta SB2.5) ere, aurreko paragrafoan eztabaidatutako emaitza antzekoak lortu dira (36. Irudia); baina beti ere orain arte ikusi den bezala diametro txikiagoak lortuz. Amaierako partikulen diametroak ondorengoak izan dira: 193 nm-koak (PDI=0,097) SB2.1-en kasurako, 130 nm-koak (PDI=0,063) SB2.2-ren kasurako, 84 nm-koak (PDI=0,563) SB2.3-ren kasurako, 123 nm-koak (PDI=0,067) SB2.4-ren kasurako eta 122 nm-koak (PDI=0,035) SB2.5-en kasurako. Orain ere, tetratiol ehunekoaren gehikuntza desberdinekin ez da joera garbirik ikusi.



36. Irudia SB2.1, SB2.2, SB2.3, SB2.4 eta SB2.5 erreakzioen partikula tamainaren bilakaera denboran zehar.

CHDF bidez lortuko distribuzioen kasuan aldiz, DAP/EDDT monomeroekin egindako saiakuntzen kasuan (37. eta 38. Irudiak), tetrafuntzionalik gabeko erreakzioan baino banaketa homogeneousagoak lortu dira eta honenbestez partikulen agregazio gutxiago eman direla ondorioztatu daiteke. Hala eta guztiz ere, bimodaltasuna mantentzen da

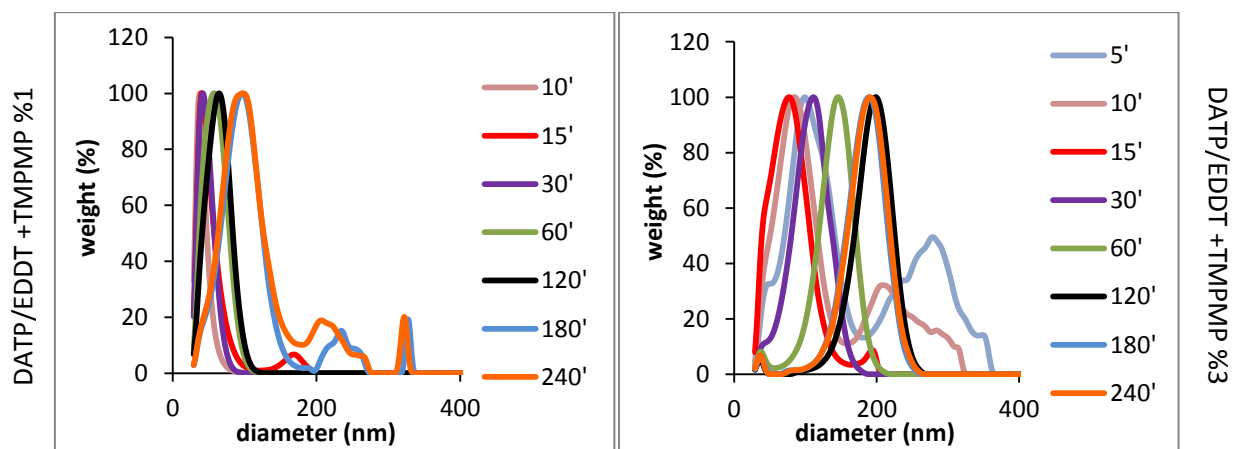
50 nm inguruan tontor txiki bat sortzen baita 120 minututik aurrera, nukleazio sekundarioak daude seinale izan daitekeelarik.



37. Irudia SB1.2 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

38. Irudia SB1.3 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

DATP monomeroarekin egindako saiakuntzetan aldiz SB2.2 eta SB2.3 erreakzioei bakarrik egin zaie karakterizazio hau (39. eta 40. Irudia) . Bi hauen kasuan, hasierako banaketak 100 nm azpitik hasten dira eta hazi egiten dira denboran zehar. SB 2.2 (% 1 TMPMP) erreakzioan, 180 minututik aurrera, badirudi partikulak agregatu direla, distribuzio berriak agertzen baitira 200 nm eta 300 nm-tik gora. SB 2.3 kasuan aldiz, % 3 TMPMP gehitu denean, hasieran 5, 10 eta 15 minutuetan agertzen dira agregazio handiak, eta 30 minututik aurrera desagertu egiten dira, bukaeran banaketa monomodal bat lortuz.



39. Irudia SB2.2 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

40. Irudia SB2.3 erreakzioaren partikula tamainaren banaketak erreakzio guztian zehar CHDF bidez neurtuta.

Erreakzio hauen karakterizazioarekin jarraituz, Soxhlet teknikaren bidez monomero tetrafuntzionala erabili den erreakzio bakoitzaren saretze maila kalkulatu da (SB2.4 eta SB2.5 izan ezik). 9. Taulako emaitzei erreparaturaz, monomero berri honen bidez polimeroaren saretzea eman dela ikusten da, ehuneko txikietan bada ere. DAP/EDDT monomeroak erabili diren erreakzioen kasuan, gehitutako TMPMP kontzentrazio desberdinek ez dute eragin nabarmenik izan amaierako kateen saretze mailan. Hori horrela izanda ere, DATP monomeroarekin egindako polimerizazioen kasuan, nabarmenki igo da saretze maila erreakzio batetik bestera. Jauzi handi honen zergatia oraindik aurkitu ez bada ere, arrazoa beste erreakzioen konbertsioak txikiak izango liratekeen kasu hipotetiko batean oinarritu daiteke.

9. Taula SB1.2, SB1.3, SB2.2 eta SB2.3 erreakzioen saretze mailak ehunekoetan.

Erreakzioa	GC Soxhlet (%)
SB1.2	2
SB1.3	1,5
SB2.2	0,5
SB2.3	51

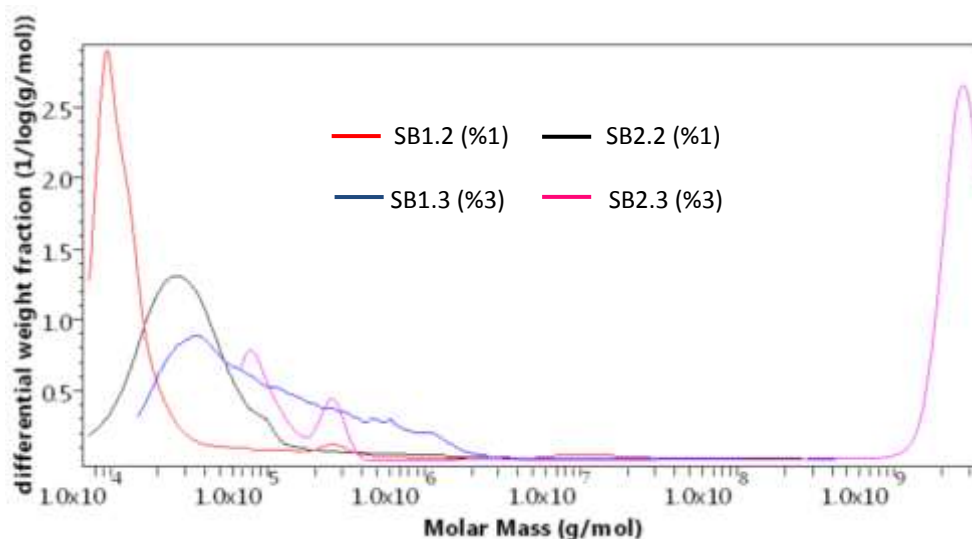
Karakterizazioarekin amaitzeko, saretze maila neurtutako erreakzio guztien pisu molekularren banaketak ere lortu dira. Horretarako, karakterizazioaren atalean aipatu bezala, AF4 teknika erabili da eta ez GPC teknika; izan ere, lagin hauen saretze maila dela eta ezin dira THF-tan disolbatu.

Emaitzei erreparatzen bazaie (10. Taula eta 41. Irudia), kasu guztietan tetrafuntzionalik ez duten erreakzioetan baino pisu molekular handiagoak lortu dira. DATP/EDDT % 1 TMPMP saiakuntza (SB1.2) izan da aldaketa gutxien erakutsi duen erreakzioa, bera izanik saretze maila txikiena erakutsi duen polimerizazioa. Gainontzeko erreakzioetan ere, pisu molekularrak “soxhlet”-arekin lortutako saretze mailaren ehunekoarekin bat datoztela ikusten da; baten emaitza igotzean, bestearena ere igoz. Bestalde, TMPMP ehuneko berdinetan, DATP/EDDT sistemak DAP/EDDT sistemak baino polidispersitate

txikiagoak ematen ditu, banaketa estuagoak lortuz. Hala eta guztiz ere, %3 TMPMP duten polimeroek, populazio bat baino gehiagoko banaketak ematen dituztela ikusten da, DATP/EDDT sisteman, populazio nagusia oso pisu molekular handiko kateek osatutakoa izanik. Fenomeno honen zergatia, lehen aipatu bezala konbertsioen emaitzak lortzean azaleratu daiteke; balitekeelako erreakzio horren konbertsioa beste guztiena baino handiagoa izatea. Hori horrela izanda ere, etorkizun batean baieztatu edo ezeztatuko den hipotesi bat bakarrik da.

10. Taula SB1.2, SB1.3, SB2.2 eta SB2.3 erreakzioen batz besteko pisu molekularrak (pisan) eta polidispersitateak.

Erreakzioa	Mw (kDa)	Polidispersitatea
SB1.2	3900	151
SB1.3	3200	60
SB2.2	450	34
SB2.3	2600000	9



41. Irudia SB1.2, SB1.3, SB2.2 eta SB2.3 erreakzioen pisu molekularren banaketak.

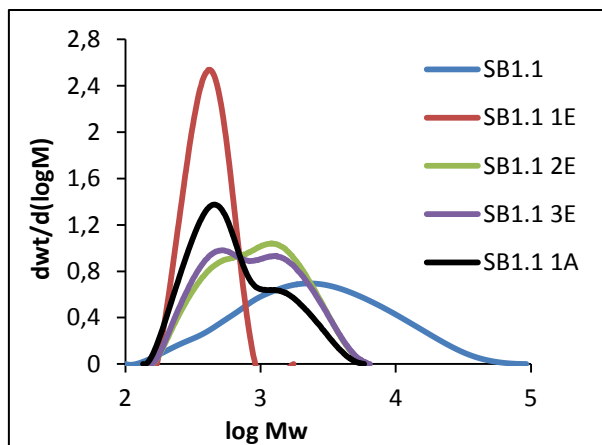
4.4 DEGRADAZIO NEURKETAK:

Atal esperimentalean azaldu bezala, ingurune alkalino batean, sintetizatutako polimeroen ester taldeek jasaten duten degradazioa ere neurtu da proiektu honetan. Neurketa horretarako SB1.1 eta SB2.1 saiakuntzetan lortutako polimeroak erabili dira; THF-tan guztiz disolbagarriak diren polimero linealak direlako. Ingurune basikoan denbora desberdinetan utzitako laginen pisu molekularren distribuzioaren bitartez neurtu da fenomeno hau.

Lortutako balioei erreparatuz, argi eta garbi ikusten da, bi polimeroen kasuan ester taldeen hidrolisia ematen dela eta polimeroa degradatu dela; izan ere, degradaziorik jasan gabeko laginetik nabarmenki jaisten dira hurrengo laginen pisu molekularrak bi erreakzioen kasuan. Horrez gain, denborak duen eragina ere aipagarria da, 1 eguneko laginetan oso pisu molekular txikiak ateratzen badira ere, beste denboretan egunek aurrera egin ahala degradazioa handitzen eta beraz, pisu molekularra txikitzen doala ikus daitekeelako. Polidispersitateari dagokionez ere, lagin degradatuetan banaketa estuagoak lortzen dira, baina hauen artean desberdintasun handirik egon gabe.

11. Taula SB1.1 polimerizazioko denbora desberdinetan degradatutako laginen batz besteko pisu molekularrak eta polidispersitateak.

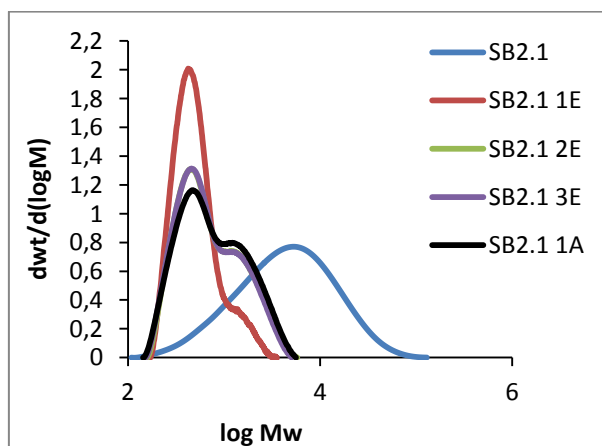
Degradazio Denbora	Mw (g/mol)	Polidispersitatea
GABEA	5100	4,0
1 EGUN	400	1,1
2 EGUN	1200	1,7
3 EGUN	1150	1,8
1 ASTE	1000	1,7



41. Irudia SB1.1 polimerizazioko denbora desberdinetan degradatutako laginen pisu molekularren banaketak.

12. Taula SB2.1 polimerizazioko denbora desberdinetan degradatutako laginen batz besteko pisu molekularrak eta polidispersitateak.

Degradazio Denbora	Mw (g/mol)	Polidispersitatea
GABEA	7800	3,6
1 EGUN	600	1,3
2 EGUN	950	1,7
3 EGUN	900	1,7
1 ASTE	1000	1,8



42. Irudia SB2.1 polimerizazioko denbora desberdinetan degradatutako laginen pisu molekularren banaketak.

5. ONDORIOAK:

Hau guztia esan eta gero, atal esperimentalean planteatutako “thiol-ene” emulsio polimerizazio guztiak ikertuak izan dira.

Lehendabizi, dieno desberdinak erabiliz burutu diren bi polimerizazio ez-jarraituak aztertu eta alderatu dira. Bi kasuetan, erreakzio denbora txikietan konbertsio altuak eta polimerizazioan zehar partikula tamaina konstanteak neurtu dira; monomeroaren gehiengoa, saiakuntzaren hasieran kontsumitu dela ondorioztatuz. Ondorio hau, partikula kopuruen bilakaera konstanteek ere erakusten dute. Horrez gain, DATP/EDDT sistemak, DAP/EDDT sistemak baino partikula tamaina distribuzio estuagoak ematen baditu ere, bi erreakzioen hasierako banaketa zabalek, monomero tanten edo agregazioen presentzia adierazten dute. Azkenik, DAP/EDDT sistemak, pisu molekular handiagoko kateen sorrera ahalbideratzen duela ikusi da.

Hau egin ostean, bi eragiketa mota desberdinen arteko konparaketa bat egin da; DAP/EDDT sistema, erreakzio ez-jarraituan eta erdi-jarraituan aztertuz. Monomeroen pixkanakako gehitzea dela eta, erreakzio erdi-jarraituak hainbat desberdintasun erakutsi ditu aurreko saiakuntzekiko; hala nola, konbertsio globalaren hasierako balio txikiak eta honen ondorengo denborarekiko igoera. Horrekin batera, partikula tamainen txikitze nabarmen bat ere ikusten da eragiketa honen bidez. Hori horrela izanda ere, partikulen tamainen banaketak estuagoak diren arren, oraindik distribuzio zabalak ematen dituztela ikusi da; agregazioaren fenomenoaren erreakzio ez-jarraituen kasuan hasieran ematen den bezala, kasu honetan elikadura denboran zehar ematen dela ondorioztatuz.

Eragiketa erdi-jarraituan egin diren polimerizazioekin jarraituz, dieno desberdinak erabiltzearen eragina ikertu da DAP/EDDT eta DATP/EDDT sistemak alderatuz. Kasu honetan, emaitza interesgarriak lortu dira; dienoaren aldaketarekin bakarrik (DATP erabiliz), partikula tamaina txikiagoak eta hauen banaketa estuagoak lortu direlako. Emaitza hauek, agregaziorik gabeko erreakzio egonkorrago bat eman delako lortu direla ondorioztatu da.

Polimerizazioekin amaituz, erreakzio erdi-jarraituetan monomero tetrafuntzionalaren gehikuntza partzialek, aurretik ikertutako emaitzetan eman dituzten aldaketak aztertu dira. Partikula tamainei dagokienez, oraindik eta tamaina txikiagoko partikulak sortu dira tetratiola erabilitako erreakzioetan, baina honen kontzentrazio desberdinen eragin nabarmenik ikusi gabe. Bestalde, saretze mailak neurtu dira eta pisu molekularrekin bat egiten dutela ikusi da, hauen balioa izugarri handituz.

Azkenik, DAP/EDDT eta DATP/EDDT polimerizazio erdi-jarraituetan sintetizatutako polimeroen degradazio ikerketak egin dira ingurune basiko batean. Emaitzek, bi kasuetan ester taldeen hidrolisia ematen dela adierazi dute; kateen pisu molekularra txikituz denboran zehar eta honenbestez, polimero degradagarri bat dela ondorioztatuz.

5. CONCLUSIONS:

After having said all this, all the thiol-ene emulsion polymerizations proposed in the experimental section were investigated.

Firstly, the two batch polymerizations, which were performed using a different diene, were studied and compared. In both cases, in small reaction times high conversions and constant particle sizes were obtained during polymerization; most of the monomer being concluded to have been consumed at the beginning of the trial. This conclusion is also shown by the constant evolution of the number of particles. In addition, although the DATP/EDDT system provides narrower particle size distributions than the DAP/EDDT system, extensive initial distributions of both reactions indicate the presence of monomer drops or aggregations. Finally, the DAP/EDDT system has been found to enable the formation of higher molecular weight chains.

After doing this, a comparison was made between two different types of operations for the DAP/EDDT system, researching it in a batch and semibatch reaction. Due to the feeding of the monomers, the semi-continuous reaction showed several differences from previous trials, such as the low initial values of global conversion and the increase over the period thereafter. This operation also shows a marked decrease in particle

sizes. This being so, it has been observed that, though the distributions of the sizes of the particles are narrower, they still give wide distributions; as the phenomenon of aggregation was at first given in the case of batch reactions, in this case it follows that it is given during the feeding time.

Following the polymerizations that were carried out in semibatch operation, the effect of the use of different diene has been investigated by comparing DAP/EDDT and DATP/EDDT systems. In this case, interesting results have been obtained, only by changing the diene (using DATP), because smaller particle sizes and narrower distributions have been obtained. These results have been concluded to be due to a more stable reaction without aggregation.

Ending with the polymerizations, partial additions of tetrafunctional thiol in semibatch reactions were studied, and some changes were observed in the results previously investigated. With regard to particle sizes, particles of still smaller size were produced in the reactions where tetrathiol was used, but without observing any significant effect of its various concentrations. On the other hand, the gel content of the latexes was measured, and it was observed that they match with the molecular weights, greatly increasing their value.

Finally, studies of the degradation of polymers synthesized in semibatch polymerizations of DAP/EDDT and DATP/EDDT in an alkaline environment were studied. The results have shown that in both cases hydrolysis of the ester groups is happened, reducing the molecular weight of the chains over time and thus concluding that it is a degradable polymer.

6. BIBLIOGRAFIA:

1. Plastic production worldwide 2021 . Statista. [2023ko ekainaren 12an zitatua].
<https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
2. Plastic waste inputs from land into the ocean | Science . [2023ko ekainaren 12an zitatua].
https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.1260352?casa_token=w4qiiiVqsrUAAAAA%3A10iS7_7ssuZ1qF2rdUHRybfXlICLwj5jco215qcrRx8y8Hzg6NXsbNnQZE9PPgH8C5ai5EpB0g
3. Albertsson AC. Degradable Polymers. Journal of Macromolecular Science, Part A. 1993ko irailak 1 ;30(9-10):757-65.
4. Enzymes' Power for Plastics Degradation | Chemical Reviews]. [2023ko ekainaren 12an zitatua].
https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.2c00644?casa_token=iBz1RtCQR7YAAAAA%3AqD6kb4h-29WmlioeNmVLOqwbalTDJ7gEG54QnYyGOsSvlqhG8sOHJ7xd_VG4Z6gcoV8U5pmz_MNBKls
5. Jehanno C, Pérez-Madrigal MM, Demarteau J, Sardon H, Dove AP. Organocatalysis for depolymerisation. Polym Chem 10: 172–186. 2019.
6. Coates GW, Getzler YDYL. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. Nat Rev Mater. 2020ko uztaila ;5(7):501-16.

7. EUBIO_Admin. Market [Internet]. European Bioplastics e.V. [2023ko ekainaren 13an zitatua]. <https://www.european-bioplastics.org/market/>
8. Li J, Jiang G, Ding F. The effect of pH on the polymer degradation and drug release from PLGA-mPEG microparticles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;109(1):475-82.
9. Ho KLG, Pometto AL, Hinz PN. Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation. *Journal of Polymers and the Environment*. 1999ko apirilak 1 ;7(2):83-92.
10. Alkaline hydrolysis of polymers with ester groups studied by isothermal calorimetry - ScienceDirect. [2023ko ekainaren 13an zitatua]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391012004326>
11. Wenzel F, Larrañaga U, Aguirre M, Leiza JR. Thiol-ene emulsion polymerization using a semi-continuous approach. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* . [2023ko ekainaren 6an zitatua]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.24925>
12. Cramer NB, Davies T, O'Brien AK, Bowman CN. Mechanism and Modeling of a Thiol-Ene Photopolymerization. *Macromolecules*. [2023ko ekainaren 1ean zitatua]. 36(12):4631-6.
13. Carothers WH. Polymers and polyfunctionality. *Trans Faraday Soc*. 1936ko urtarrilak 1 ;32(0):39-49.

14. Stille JK. Step-growth polymerization. *J Chem Educ.* 1981eko azaroak 1 ; 58(11):862.
15. Hoyle CE, Bowman CN. Thiol–Ene Click Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition.* 2010;49(9):1540-73.
16. Machado TO, Sayer C, Araujo PHH. Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. *European Polymer Journal.* 2017ko urtarrilak 1 ;86:200-15.
17. Machado TO, Cardoso PB, Feuser PE, Sayer C, Araújo PHH. Thiol-ene miniemulsion polymerization of a biobased monomer for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2017ko urtarrilak 1 ; 159:509-17.
18. Cardoso PB, Machado TO, Feuser PE, Sayer C, Meier MAR, Araújo PHH. Biocompatible Polymeric Nanoparticles From Castor Oil Derivatives via Thiol-Ene Miniemulsion Polymerization. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2018;120(1):1700212.
19. Jasinski F, Lobry E, Tarablsi B, Chemtob A, Croutxé-Barghorn C, Le Nouen D, et al. Light-Mediated Thiol–Ene Polymerization in Miniemulsion: A Fast Route to Semicrystalline Polysulfide Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* 2014ko irailak 16 ; 3(9):958-62.
20. Jasinski F, Rannée A, Schweitzer J, Fischer D, Lobry E, Croutxé-Barghorn C, et al. Thiol–Ene Linear Step-Growth Photopolymerization in Miniemulsion: Fast

- Rates, Redox-Responsive Particles, and Semicrystalline Films. *Macromolecules*. 2016ko otsailak 23 ;49(4):1143-53.
21. Durham OZ, Chapman DV, Krishnan S, Shipp DA. Radical Mediated Thiol-Ene Emulsion Polymerizations. *Macromolecules*. 2017ko otsailak 14 ;50(3):775-83.
 22. Quoc Le CM, Schmutz M, Chemtob A. Ab Initio Batch Emulsion Thiol–Ene Photopolymerization. *Macromolecules*. 2020ko apirilak 14 ;53(7):2369-79.
 23. Polymer Emulsion Market Size, Future Analysis, Insight Growth & Opportunity Outlook 2023-2033 . [2023ko ekainaren 13an zitatua].
https://www.researchnester.com/reports/polymer-emulsion-market/4549?gclid=CjwKCAjwp6CkBhB_EiwAlQVyxXatIFHSZutpxaK5DbJ1fcq7Xu_tgXv0o6EaVXA_skLrnywJXxxEySBoCnY8QAvD_BwE
 24. Araújo PHH, Abad C, de la Cal JC, Pinto JC, Asua JM. Emulsion Polymerization in a Loop Reactor: Effect of the Operation Conditions. *Polymer Reaction Engineering*. 1999ko martxoak 1 ;7(3):303-26.
 25. Paquet Jr. DA, Ray WH. Tubular reactors for emulsion polymerization: I. Experimental investigation. *AIChE Journal*. 1994;40(1):73-87.
 26. Lovell PA, Schork FJ. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*. 2020ko azaroak 9 ;21(11):4396-441.
 27. matias. Monómeros. Influencia en la transición vítrea del polímero . 2006 [2023ko ekainaren 5an zitatua].

<https://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/monomeros>

28. Polimerización en Emulsión . 2017[2023ko ekainaren 5ean zitatua].
<https://todoenpolimeros.com/2017/06/30/polimerizacion-en-emulsion/>
29. Synthesis of Anisotropic Nanoparticles by Seeded Emulsion Polymerization | Langmuir . [2023ko ekainaren 13an zitatua].
https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la060003a?casa_token=2H9xUo2gWJMAAAAA%3AZE2H_cKKT9uDaVitJ5Ra-dFFSZW47Y5GesnueGNmVW99kA4Ljz17tj134CRo4qwiMWU1DznL30B-gg
30. Asua JM. Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2004;42(5):1025-41.
31. Polymer Colloids: Current Challenges, Emerging Applications, and New Developments | Macromolecules . [2023ko ekainaren 13an zitatua].
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.macromol.3c00108>
32. Material Makromolekularrak I: Propietateak eta Aplikazioak. . Gaia.
33. Unidad de Resonancia Magnética Nuclear . SERVICIOS CENTRALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN. [2023ko ekainaren 11an zitatua].
<http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/rmn/rmn.html>

34. Resonancia magnética nuclear (RMN) . [2023ko ekainaren 11an zitatua].
<https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/applications/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance>
35. NMR Chemical Shifts of Impurities Charts . [2023ko ekainaren 11an zitatua].
<https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance/1h-nmr-and-13c-nmr-chemical-shifts-of-impurities-chart>
36. Dispersión de luz dinámica DLS | Malvern Panalytical . [2023ko ekainaren 11an zitatua]. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
37. Clementi LA, Artetxe Z, Aguirreurreta Z, Agirre A, Leiza JR, Gugliotta LM, et al. Capillary hydrodynamic fractionation of hydrophobic colloids: Errors in the estimated particle size distribution. *Particuology*. 2014ko abenduak 1 ;17:97-105.
38. Detectores GPC y sistemas GPC de cromatografía por permeación de gel | Malvern Panalytical . [2023ko ekainaren 12an zitatua].
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/liquid-chromatography/gel-permeation-chromatography>
39. Aguirre M, Paulis M, Leiza JR. UV screening clear coats based on encapsulated CeO₂ hybrid latexes. *J Mater Chem A*. 2013ko otsailak 5;1(9):3155-62.

40. Funcionalidades y Ventajas del Extractor Soxhlet | TECNILAB . 2020 [2023ko ekainaren 12an zitatua]. <https://www.tecnilab.es/soxhlet-automatico/>
41. López-Bascón MA, Luque de Castro MD. Chapter 11 - Soxhlet Extraction. En: Poole CF, editor. Liquid-Phase Extraction. Elsevier; 2020 [2023ko ekainaren 12an zitatua]. p. 327-54. (Handbooks in Separation Science).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128169117000116>
42. FFF-MALS [Internet]. Waters | Wyatt Technology. [2023ko ekainaren 11an zitatua]. <https://www.wyatt.com/solutions/techniques/fff-mals-characterization-of-nanoparticles-colloids-macromolecules.html>