



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Zientzien Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Akrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) latexen sintesia: hastarazle hidrofobiko desberdinen eragina kopolimeroaren propietateetan eta txertatze- propietateetan

Egilea: Sandra Echegaray Aldave
{sechegaray001@ikasle.ehu.eus}

Zuzendaria: Miren Aguirre Arrese
{miren.aguirre@ehu.eus}

Donostia, 2023ko uztaila

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

AURKIBIDEA

1. SARRERA.....	4
2. ATAL ESPERIMENTALA.....	9
2.1. Materialak.....	9
2.2. ABS latexen sintesia.....	9
2.3. Konbertsioa eta solido edukia.....	13
2.4. Partikula-tamaina eta zeta potentziala.....	14
2.5. pH-a.....	16
2.6. Morfologia STEM teknikaren bitartez.....	17
2.7. Txertatze-propietateak.....	17
3. EMAITZAK.....	20
3.1. Konbertsioa eta solido edukia.....	20
3.2. Partikula-tamaina.....	22
3.3. Zeta potentziala.....	25
3.4. pH-a.....	26
3.5. Morfologia STEM teknikaren bitartez.....	27
3.6. Txertatze-propietateak.....	28
4. ONDORIOAK.....	32
5. BIBLIOGRAFIA.....	33

Laburpena: Akrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) polimeroak egitura konplexu bat dauka, polibutadieno latex batean estireno eta akrilonitrilo monomeroen (SAN) txertatze-erreakzioaren ondorioz sortzen dena (normalean hastarazle hidrofiliakoak erabiliz). Beraz, txertatze-propietateen determinazioa garrantzitsua da polimeroaren bukaerako propietateak eta aplikazioak zehazteko. Lan honetan lau ABS latex sintetizatu dira, bi PB erdin (E1 eta E2) eta bi hastarazle hidrofobiko erabiliz, bata termikoa eta bestea erredox modukoa (AIBN eta TBHP + FF6, hurrenez hurren). Polimerizazio-erreakzioak burutu ondoren, hauen zinetika aztertu da zenbait aldagai neurtuz: konbertsioa eta solido edukia, partikula-tamaina, zeta potentziala, pH-a eta morfologia. Horrez gain, ABS-aren txertatze-propietateak determinatu dira, lehendabizi fase disolbagarria eta disolbaezina bereiziz ultrazentrifuga bidez, eta ondoren ATR-FTIR teknika erabiliz SAN eta PB frakzioak kalkulatzeko. Artikulu honetan, lortutako emaitzak konparatu eta eztabaidatu dira eta ikusi da orokorrean hastarazle hidrofobikoak erabiliz polimerizazioen zinetika ez dela aldatzen, baina txertatze-propietateetan lortutako emaitzak hastarazle hidrofiliakoak baino baxuagoak direla, batez ere erredox hastarazlearekin. Horrez gain, baieztatu da ATR-FTIR teknika ez dela egokiena txertatze-propietateak determinatzeko.

Hitz gakoak: ABS latexa, emulsio polimerizazioa, txertatze-propietateak, ATR-FTIR.

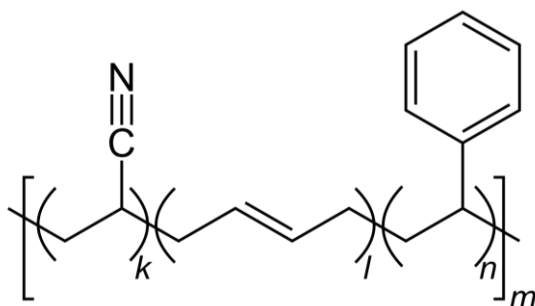
Abstract: Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers have a complex structure, which is formed by the grafting-reaction of styrene and acrylonitrile monomers (SAN) on a polybutadiene latex (usually by using hydrophilic initiators). Therefore, determination of the grafting properties is important to specify the final properties and applications of the polymer. In this work, four ABS latexes were produced, using two PB seeds (E1 and E2) and two hydrophobic initiators, one thermal and one redox (AIBN and TBHP + FF6). Once the polymerization reactions were carried out, their kinetics were analyzed by measuring some variables: conversion and solid content, particle size, zeta potential, pH and morphology. Moreover, grafting-properties of the ABS were determined, first by separating the soluble and insoluble phases by ultracentrifugation, and then by using the ATR-FTIR technique to calculate the SAN and PB fractions. The results obtained are compared and discussed in this manuscript and it was found that, in general, by using hydrophobic initiators the polymerization kinetics were very similar, but the grafting-properties obtained were smaller than the ones obtained with hydrophilic initiators, especially with the redox initiator. Moreover, it has been confirmed that ATR-FTIR technique may not be the most appropriate to determine the grafting-properties.

Keywords: ABS latex, emulsion polymerization, grafting-properties, ATR-FTIR.

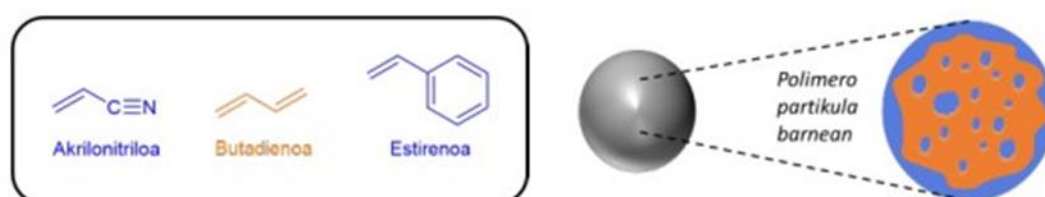
1. SARRERA

Akrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) polimeroa inpaktu altuko material konposatua da, gogortasun bikaina eta erresistentzia termiko, kimiko eta mekaniko onak dauzkana. Horrez gain, ezaugarri berezi batzuk ere dauzka, hala nola gardentasuna, suaren aurkako propietate onak eta bero-errendimendu altua. Horregatik, gaur egun aplikazio desberdin asko dauzka, horietako bat automozio-industria da, ABS filmen arintasun eta erresistentzia altuagatik. Beste aplikazio bat 3D inprimaketa da, orain arte erabilitako PLA baino fusio-puntu altuagoa daukalako eta piezak baldintza epeletan errazago biltegitatu daitezkeelako. Beste erabilera batzuk hodian, ofimatika materialen eta makina-prototipoen sorkuntza dira ^[1].

ABS polimeroa, 1. irudian azaltzen den bezala, hiru moneroz osatuta dago: akrilonitriloa, butadienoa eta estirenoa. Polibutadienoak (PB) matrizea osatzen du, eta estireno-akrilonitrilo (SAN) kopolimeroa PB bizkarrezurrean txertatzen da. Hala ere, SAN kate batzuk txertatu gabe geratzen dira eta aske geratzen direnez, PB matrizearen inguruan kokatzen dira, “oskola” deritzogun gainazal bat osatuz, 2. irudian ikus daitekeen bezala. Horrela, PB-ko kautxuzko faseak sendotasuna ematen dio polimeroari, estirenoak zurruntasuna eta prozesagarritasuna hobetzen ditu, eta akrilonitriloak erresistentzia termiko eta kimikoan laguntzen du ^[2].



1. Irudia. ABS polimeroaren formula ^[3].

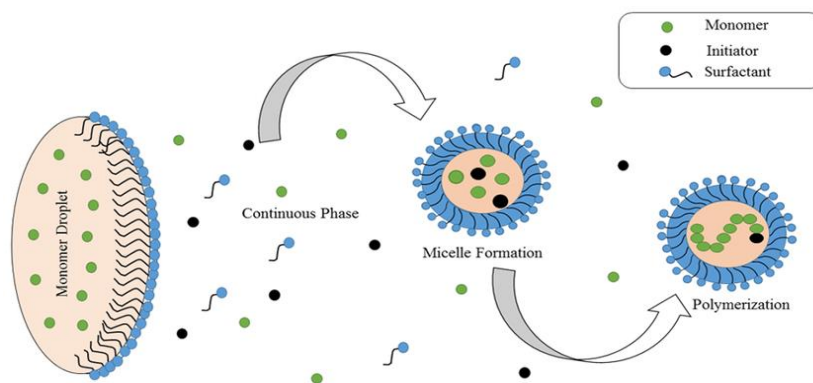


2. Irudia. ABS polimeroaren morfologia ^[4].

Polimero honen abantaila nagusia konposizio desberdinak erabiliz, propietate mekaniko eta kimiko desberdineko materialak lor daitezkeela da. Hortaz, ABS-a ingeniariaritzaren polimeroa kontsideratzen da. Era berean, konposizio desberdinen bidez aplikazio zehatzak lor daitezkeenez, oso garrantzitsua da karakterizazio egokia egitea bukaerako produktuaren propietate espezifikoak ezagutzeko eta prozesaketa-baldintzak zehazteko.

Errefortzatutako polimero hauek ekoizteko hiru metodo nagusi daude [5]: nahasketa mekanikoa, masa-polimerizazioa eta emulsio bidezko polimerizazioa, azken hau izanik ABSa sintetizatzekeko erabiliena. Nahasketa mekanikoan faktore mugatzailea matrizearen eta kautxuaren arteko konpatibilitatea da, baina bai masa zein emulsio polimerizazioan txertatzea ematea ezinbestekoa da. Horretarako, kate-transferentzia mekanismoa beharrezkoa da erradikal berriak sortzeko polimero katean zehar, eta bertan SAN kopolimeroa txertatzeko. Erradikal berri horien sorrera bi modutan eman daiteke: kateko hidrogeno errektiboen abstrakzioz (hastarazlearen bidez edo beste kate aktiboen bidez), edo lotura bikoitz bati adizioz [5]. Orokorrean, ABS polimeroa emulsio bidez sintetizatzen denean, jarraitutako pausuak hurrengoak dira: lehenengo, polibutadienoa sortzen da emulsioz; ondoren, SAN txertatzea egiten da emulsio bidez ere; gero, lortutako produktuaren koagulazio kimikoa burutzen da azidoak eta gatzak erabiliz, ABS hauts moduan hauspeatzeko. Beste alde batetik, SAN kopolimeroa sintetizatzen da beste metodoak erabiliz. Bukatzeko, aurretik lortutako ABS hautsa SAN kopolimero batekin nahasten da eta, ondoren, polimeroaren prozesaketa gauzatzen da (estrusioa, hain zuzen ere), granuloak lortzeko.

Lehen aipatu bezala, ABS sintetizatzekeko metodo nagusia emulsio-polimerizazioa da. Polimerizazio mota honetan disolbatzailea ura da, eta monomeroak bertan disolbaezinak direnez, tantak sortzen dituzte eta emulsifikatzailea inguruan kokatzen da hauek egonkortuz (3. irudia). Horrez gain, uretan monomero eta emulsionatzaile kopuru oso txiki bat daude disolbatuta, eta emulsionatzailearen beste zati batek mizelak sortzen ditu molekulak beraien artean elkartuz, hauen izaera anfifilikoa dela-eta. Horrela, zati hidrofilikoa urarekin kontaktuan egongo da eta zati hidrofobikoa, berriz, mizelaren barruan geratuko da [6].



3. Irudia. Emulsio-polimerizazioaren mekanismoa [7].

Beraz, hastarazlea uretan disolbagarria denez, deskonposatu eta erradikalak sortzen dituenan uretan kopuru txikian disolbatuta dagoen monomeroarekin erreakzionatzen hasten da. Hastarazleak hiruzpalau monomeroekin erreakzionatu duenean, sortutako oligomero erradikala hidrofoboa bihurtzen da eta nukleazio fenomenoaren ematen da. Hain zuzen ere, bi nukleazio mota desberdin daude: homogenea eta heterogenea. Homogean, sortutako erradikala hauspeatzen da bere izaera hidrofobikoagatik, eta emulSIONATZAILEAK estaltzen du, polimero-partikula sortuz. Nukleazio heterogenean, aldiz, erradikala mizelaren barrura sartzen da, polimero-partikula sortuz ^[6]. Partikula hauetan polimerizazioak jarraitzen du, hauen diametroa haziz. Monomeroek tantetatik (gordailuak) polimerizatzen diren partikuletaraino migratu behar dute (lehenengo uretatik igaroz) prozesuarekin jarraitzeko, eta monomero-mugimendu honi monomero difusioa deritzo. Era berean, polimero-partikulak sortzen doazen heinean, emulSIONATZAILE gehiago beharko dute beraien inguruan uretatik babesteko eta, hortaz, emulSIONATZAILE difusio bat emango da ere, mizeletatik uretara eta ondoren polimero-partikuletara, mizelak agortu arte. Mizela guztiak desagertzen direnean, polimero-partikula berririk ez da sortuko eta, hortaz, momentu horretatik aurrera partikula-kopurua (N_p) konstante mantenduko da. Dena den, monomero-difusioak jarraituko du, polimero-partikulen tamaina handituz. Azkenik, polimerizazio-prozesua bukatuko da monomero guztia agortzean.

Polimerizazio-mota honen abantaila nagusia tenperaturaren kontrol eta beroaren ezabapen erraza da, prozesua uretan ematen denez likatasuna baxua baita. Horri lotuta, polimerizazio-abiadura eta pisu molekular altuak lor daitezke aldi berean, soilik polimerizazio-mota honetan lor daitezkeen ezaugarri bat izanik. Honen arrazoia erradikalen konpartimentalizazioa da; kontzeptu honek adierazten du partikula desberdinetan dauden erradikalek ezin dutela bukaera-erreakziorik eman beraien artean. Horren ondorioz, erradikalek denbora gehiago irauten dute bizirik eta, beraz, hazten jarraitzen dute pisu molekular altuak lortuz. Era berean, erradikal-kontzentrazioa handitzen denez, polimerizazio-abiadura ere handiagoa izango da.

Beste abantaila batzuk dira ez dela disolbatzaile organikorik behar, lortutako latexa zuzenean erabili daitezkeela eta hondakin monomeroak erraz ezabatu daitezkeela postpolimerizazioz edo bolatilizazioz. Hala ere, polimerizazio-mota honek desabantaila batzuk dauzka ere, hala nola lortutako polimeroak ezpurutasunak dauzkala (hastarazlea eta emulSIONATZAILEA), eta purifikazio prozesua garestia dela. Beste desabantaila batzuk dira lortutako polimeroak urarekiko sentikortasuna izango duela eta polimero estereoerregularrak lortzea ezinezkoa dela.

Orokorrean, ikerkuntza-lan honen helburua hastarazle hidrofobikoek ABS kopolimeroaren emulSIO bidezko sintesian, propietate orokorretan (partikula tamaina, konbertsioa, pH-a, zeta potentziala, morfologia eta solido edukia) eta txertatze-propietateetan duten eragina aztertzea da. Horregatik, proiektuarekin hasi aurretik, beste ikertzaile batzuek ABS-aren emulSIO polimerizazioaren inguruan egindako saiakuntza desberdinak aztertu dira. Literatura begiratuta,

Daniels et al.-ek aztertu zuten hidroperoxido hastarazle desberdinen erabilerak ez daukala eragin esanguratsurik ABS-aren polimerizazio zinetikan eta txertatze efizientzian ^[8]. Era berean, aurkitu zuten emulsioatzaile motak, hastarazle kopuruak eta PB partikula tamainak eragina dutela ABS-aren zinetikan eta morfologian. Horrela, PB partikula tamaina txikitu ahala, txertatze-efizientzia handitzen dela ikusi zuten.

Bestalde, Hu et al.-ek ondorioztatu zuten hastarazle kontzentrazioa handituz gero, “oskola”-ren formakuntza uniformearengatik dela. Gainera, ikusi zuten oskola horren lodiera polimero/monomero erlazio desberdinak erabiliz kontrolatu daitekeela ^[9]. Gainera, Sun et al.-ek kumeno hidroperoxidoaren (hastarazlea) eta tert-dodezil merkaptan-aren (TDM, kate-transferentzia agentea) eragina aztertu zuten ABS-aren txertatze-propietateetan; ikusi zuten hastarazle kontzentrazioa handituz eta kate-transferentzia agente kontzentrazioa txikituz SAN-aren txertatze-efizientzia eta txertatze-maila txikitzen zirela ^[10].

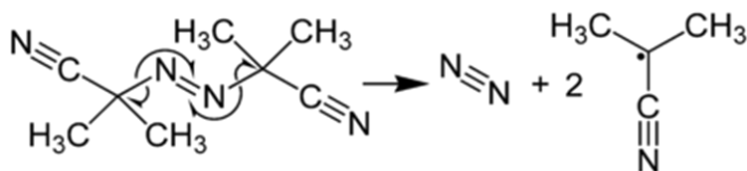
Abbasi et al.-en ikerkuntzan ^[5] ABS polimeroaren polimerizazio-prozesuko parametro desberdinek (monomero/polimero erlazioa, tenperatura, hastarazle eta kate-transferentzia agente kopurua) zenbait aldagaietan duten eragina aztertu zen. Horrela, ikusi zen monomero/polimero erlazioa handitzen bada polimerizazio-abiadura eta konbertsioa handitzen direla, baina txertatze-propietateak txikitzen direla. Bestalde, hastarazle kontzentrazioa handituz konbertsioa handitzen da ere, sortutako erradikal kopurua handitzen delako eta, ondorioz, polimerizazio-abiadura; txertatze-maila eta efizientzia ere handitzen dira hastarazle kontzentrazioarekin batera. Beste alde batetik, kate-transferentzia agente (CTA) kopurua handitzen bada konbertsioa txikitzen da, erradikalek CTA gehiagorekin erreakzionatzen dutelako; ondorioz, erradikal gutxiago sartzen dira polimero-partikuletan, erradikal kontzentrazioa eta polimerizazio-abiadura txikituz, eta konbertsioa handitzea galaraziz; txertatze-propietateak ere txikitzen dira CTA kontzentrazioa handitu ahala. Azkenik, antzeman zen tenperatura handitu ahala konbertsioa handitzen dela, hastarazlea azkarrago deskonposatzen delako, erradikalak azkarrago sortuz eta monomeroarekin erreakzionatuz; txertatze-propietateak ere handitzen dira tenperaturarekin batera.

Bukatzeko, literaturan aztertutako azken ikerkuntza batean ^[11] hastarazle hidrofílico eta hidrofóbikoek (KPS eta AIBN, hurrenez hurren) 2-hidroxietil metakrilatoaren (HEMA) emulsio-polimerizazioan duten eragina aztertu zen. Horrela, ondorioztatu zen hastarazle hidrofóbikoekin polimerizazio emaitza hobekien lortzen direla, hala nola koagulazio gutxiago eta partikula tamaina txikiagoak. Horrez gain, AIBN hastarazlearekin latex konbertsio eta solido eduki altuagoak lortzen dira.

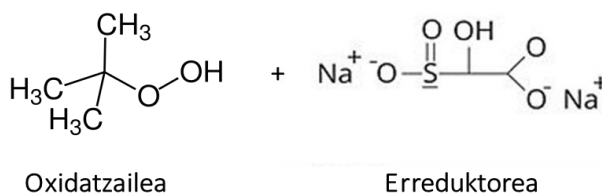
Horrekin lotuta, Agirre et al. ^[2]-en ikerkuntza lanean ABS latexaren txertatze-propietateak aztertu ziren, ATR-FTIR teknika erabiliz alde batetik, eta NMR espektroskopia teknika (Nuclear Magnetic

Resonance Spectroscopy) erabiliz bestetik. Kasu honetan, ABS latexa sintetizatzen hastarazlea KPS izan zen, hastarazle termiko hidrofílico bat. Txertatze-propietateak bi tekniken bidez neurtu ondoren, eta datu teorikoekin konparatuz, ondorioztatu zen NMR espektroskopia teknika zehatzagoa zela eta emaitzak teorikoen antzekoagoak zirela.

Beraz, proiektu honetan bi hastarazle hidrofóbiko erabili dira polimerizazio prozesua aurrera eramateko. Hortaz, hastarazlea uretan disolbaezina denez orokorrean, polimerizazioa zuzenean mizelen barruan hasiko da, eta bertan polimero partikulak sortuko dira. Dena den, hastarazlearen kopuru oso txiki bat uretan disolbatuta egongo da, eta erradikal gutxi batzuk uretan sortuko dira ere (hastarazle hidrofílicoekin bezala). Hala ere, eztabaida bat sortu da jakiteko zein fase den erradikal efektiboak sortzeko iturri nagusia: uretan sortutako erradikalak edo zuzenean mizelen barruan sortutakoak. Asua et al.-en arabera, zuzenean mizela barruan sortutako erradikalak dira erradikal efektiboak sortzeko iturri nagusia ^[12]. Horretarako, bi hastarazle hidrofóbiko erabili dira: hastarazle termiko bat (AIBN, 4. irudia) eta erredox hastarazle bat (TBHP + FF6, 5. irudia). Hastarazle termikoa tenperatura igotzean deskonposatzen da, erradikalak sortuz eta monomeroarekin erreakzionatuz. Erredox hastarazlean, berriz, erradikalak oxidazio-erredukzio erreakzioen ondorioz sortzen dira (oxidatzaileak erradikalak sortzen ditu).



4. Irudia. AIBN hastarazle termikoaren deskonposaketa ^[13].



5. Irudia. TBHP + FF6 erredox hastarazlea.

Beraz, proiektu honen helburua hastarazle hidrofóbikoak erabilita zein desberdintasun agertzen diren bukaerako produktuaren karakterizazioan eta txertatze-propietateetan aztertzea da. Horretarako, polimerizazio-prozesuan zehar laginak atera dira denbora jakinetan eta lagin horien solido edukia, partikula tamaina eta partikula tamaina banaketa, pH-a, zeta potentziala, aldiuneko konbertsioa eta konbertsio globala neurtu dira. Horrez gain, bukaerako produktuaren txertatze-propietateak aztertu dira, hain zuzen ere txertatze-maila (T.M.) eta txertatze-efizientzia (T.E.).

2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1. Materialak

Proiektu honetan bi polibutadieno desberdin erabili dira: alde batetik, PB 1 erein monomodala duen polibutadienoa, E1 deritzona; beste aldetik, E2 polibutadieno bimodala, bi PB erein desberdin dauzkana: PB 2.8 eta PB 4. Horrez gain, estireno (Sty) eta akrilonitrilo (ACN) monomeroak erabili dira, tratamendurik jasan gabe. Hastarazle bezala azobisisobutironitriloa (AIBN) erabili da alde batetik (hauts moduan), eta tert-butil hidroperoxido (TBHP) eta Bruggolite FF6-a bestetik, denak tratamendurik jasan gabe. Dresinate TX konposatu likidoa emultsifikatzaile bezala erabili da, eta tert-dodezil merkaptan (t-DDM) konposatua kate-transferentzia agente gisa, likido moduan ere. Bestalde, sodio bikarbonatoa (NaHCO_3) tanponatzaile bezala erabili da, solido eran. Bukatzeko, disolbatzaile orokor bezala ura erabili da eta txertatze-propietateak determinatzeko ultrazentrifugako disolbatzailea azetona (AcOH) izan da.

2.2. ABS latexen sintesia

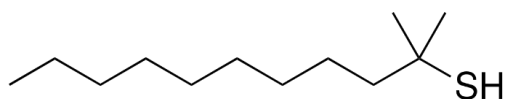
Goian aipatu bezala, proiektu hau aurrera eramateko, bi polibutadieno desberdin erabilita lortutako ABS polimeroak aztertu dira: alde batetik, PB 1 erein monomodala duen polibutadienoa, E1 deritzona; beste aldetik, E2 polibutadieno bimodala, bi PB erein desberdin dauzkana: PB 2.8 eta PB 4.

Horrez gain, sarreran aipatu bezala, polibutadieno mota bakoitzaren sintesia bi hastarazle hidrofobiko desberdinekin burutu da: erredox hastarazle bat (TBHP + FF6, 5. irudia) eta hastarazle termiko bat (AIBN, 4. irudia). Beraz, guztira 4 erreakzio egin dira. Horretarako, erabilitako erreaktorea RC1 erreaktore erdi-jarraitua izan da (6. irudia). Erreaktore hau software bati lotuta dago eta, ondorioz, erreakzioko baldintza eta gertakari guztiak ordenagailu bidez kontrolatu daitezke. Gainera, RC1-aren abantaila nagusia da erreakzioan beharrezkoa den tenperatura ranpa modu automatikoan kontrolatu daitekeela. Hau da, erreakzioko momentu batean tenperatura igo behar da gutxinaka, eta hori automatikoki egin dezake RC1-ak. Erreaktoreari lotuta termopare bat dago, uneoro erreakzioko tenperatura monitorizatzeko. Horrez gain, ur bainu bat dago ere erreaktorearen alkandorari konektatuta, behar den tenperatura lortzeko momentu bakoitzean. Erreaktorearen beste osagai bat irabiagailua da, eta honen erreboluzioak ordenagailuko software-aren bidez zehazten dira (burutu diren erreakzioetan 160 rpm). Bestalde, erreaktorea inertizatzeko, N_2 korrante bat ere sistemari konektatuta dago. Azkenik, erreaktiboak erreakzioan zehar gutxinaka gehituz joateko, bi ponpa erabili dira (hauen elikadura-abiadurak ere software-aren bidez monitorizatuta daude).

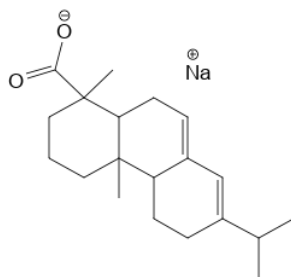


6. Irudia. RC1 errektorearen eredua ^[14].

Erredox hastarazlearekin egindako bi erreakzioetan, errektoreko hasierako zaman PB ereina eta ura jarri dira. Lehenengo elikaduran (F1 deritzona) uretan disolbaezinak diren erreaktiboak gehitu dira: monomeroak (estirenoa eta akrilonitriloa) eta tert-dodezil merkaptan (t-DDM, 7. irudia). Azken hau kate transferentzia agente bat da, eta bere eginkizuna polimeroaren pisu molekularra erregulatzea eta modu kontrolatuan haztea da. Aldiz, bigarren elikaduran (F2 deritzona) uretan disolbagarriak diren substantziak gehitu dira: ura, sodio bikarbonatoa (NaHCO_3 , tanpoi moduan jokatzeke eta erreakzioaren pH basikoa mantentzeko), FF6 (erredox erreakzioko erreduktorea) eta Dresinate TX (8.irudia). Azken hau emultsifikatzaile bat da, eta bere funtzioa monomero tantak eta polimero partikulak uretan egonkortzea da.



7. Irudia. t-DDM –aren formula kimikoa.



8. Irudia. Dresinate TX-aren formula kimikoa.

Erreakzioari hasiera emateko, TBHP (erredox erreakzioko oxidatzailea) gehitu behar da, eta “shot” moduan egin da. Hau da, hasierako zaman PB ereina eta ura izanik, beharrezko TBHP kopurua xiringa baten bidez bat-batean gehitu da, eta momentu horretan erreakzioari hasiera eman zaio. Une horretan, bi ponpak F1 eta F2 elikadurak ponpatzen hasi dira. Dena den, TBHP shot-a gehitu baino lehen, lehendabizi errektorea 60°C-tara berotu da. Erreakzioa guztira 7 ordukoa da: erreakzioa hasi eta lehenengo hiru orduetan F1 eta F2 elikadurak martxan daude, errektorea 60°C-tan dagoelarik. Hurrengo hiru orduetan, elikadurek martxan jarraitzen dute baina errektorearen temperatura 80°C-tara igotzen da. Azkenik, sei orduak igaro ondoren, elikadurak bukatzen dira baina erreakzioa ordu bat gehiago martxan mantentzen da, postpolimerizazio prozesuak jarraitzeko (erreakzionatu gabe geratu diren monomero hondarrak erreakzionatzeko denbora). Behin postpolimerizazio ordua igarota, erreakzioa bukatutzat ematen da eta errektorea giro-temperaturara hozten da. 1.taulan ikus daitezke TBHP + FF6 hastarazlea erabiliz egindako bi erreakzioetan gehitutako erreaktibo kopuruak eta pisu portzentaiak.

1.Taula. TBHP + FF6 erredox hastarazlea erabiliz burututako erreakzioen erreaktibo-kopuruak.

Erreaktiboak	E1 latexa		E2 latexa	
	gr	Pisu-%	gr	Pisu-%
PB 1 / PB 2.8 - PB 4	266,51 (PB1)	44,41	142,16 (PB 2.8)	23,69
			133,79 (PB 4)	22,29
ACN (F1)	26,35	4,39	23,27	3,88
Sty (F1)	76,98	12,83	67,99	11,33
t-DDM (F1)	0,18	0,03	0,26	0,04
Dresinate (F2)	41,76	6,96	44,90	7,48
FF6 (F2)	0,69	0,11	0,74	0,12
NaHCO ₃ (F2)	0,08	0,01	0,08	0,01
H ₂ O (F2)	113,31	18,88	114,45	19,07
Ura hasiera	73,81	12,30	72,00	12,00
TBHP shot	0,48	0,08	0,52	0,09
Guztira	600,16	100	600,16	100

Elikadura-hodiak erreakzioa hasi baino lehen purgatu edo homogeneousatu behar dira, erreakzioan zehar ezpurutasunik izan ez dadin.

Behin hori kontutan hartuta, eta elikadurak 6 ordu iraungo duela kontutan hartuz, F1 eta F2-ren elikadura-abiadurak kalkulatu daitezke. Horretarako, F1-en kasurako adibidez, nahaste horretako

erreaktiboen masak batuko dira (Sty, SAN eta t-DDM) eta 6 orduz zatituko dira. F2-rekin berdina egingo da, baina nahaste horretako erreaktiboak kontutan hartuz (Dresinate, FF6, NaHCO₃ eta ura). Behin kalkuluak eginda, lortutako balioak 2. taulan ikus daitezke.

2. Taula. TBHP + FF6 erredox hastarazlea erabiliz egindako erreakzioen elikadura-abiadurak.

	E1 latexa	E2 latexa
F1 (g/min)	0,288	0,254
F2 (g/min)	0,436	0,447

Hastarazle termikoarekin egindako bi erreakzioetan, prozedura berdina jarraitu da. Hala ere, kasu honetan desberdintasuna da F1 elikaduran monomeroarekin eta t-DDM-arekin batera AIBN hastarazlearen zati bat gehitu dela, uretan disolbaezina delako. F2 elikaduran, berriz, ura, NaHCO₃ eta Dresinate TX gehitu dira. Kasu honetan ere, erreakzioari hasiera emateko “shot” bat gehitu da erreaktorera, AIBN soberakina hain zuzen ere. Dena den, AIBN hauts solido bat denez eta “shot” bidez erreaktorera gehitzeko disoluzioan egon behar duenez, pisaketak egiteko orduan SAN nahastearen kopuru txiki bat AIBN-ari gehitu zaio disolba dadin. 3. taulan ikus daitezke AIBN hastarazlea erabiliz egindako bi erreakzioetan gehitutako erreaktibo kopuruak eta pisu portzentaiak.

3.Taula. AIBN hastarazle termikoa erabiliz burututako erreakzioen erreaktibo-kopuruak.

Erreaktiboak	E1 latexa		E2 latexa	
	gr	Pisu-%	gr	Pisu-%
PB 1 / PB 2.8 - PB 4	266,51	44,45	142,16 (PB 2.8)	23,71
	(PB1)		133,79 (PB 4)	22,32
ACN (F1)	26,35	4,39	23,27	3,88
Sty (F1)	76,98	12,84	67,99	11,34
t-DDM (F1)	0,18	0,03	0,26	0,04
Dresinate (F2)	41,76	6,96	44,90	7,49
AIBN (F1)	0,31	0,05	0,33	0,06
NaHCO₃ (F2)	0,08	0,01	0,08	0,01
H₂O (F2)	113,31	18,90	114,44	19,09
Ura hasiera	73,81	12,31	72,00	12,01
AIBN shot	0,31	0,05	0,33	0,06
Guztira	599,60	100	599,55	100

Erredox hastarazlearekin bezala, elikadurak 6 ordu iraungo duela kontutan hartuz, F1 eta F2-ren elikadura-abiadurak kalkulatu daitezke lehen bezala. Hala ere, F1 elikaduraren kasuan, kontutan hartu behar da Sty eta ACN zati bat AIBN “shot”-a disolbatzeko erabili direla eta, ondorioz, ez direla ponparen bidez elikatu. Beraz, elikadura-abiadura kalkulatzekoan gramo horiek kendu dira. E1 latexaren kasuan 3,0134 g SAN erabili dira, eta E2 latexaren kasuan 4,0176 g SAN. Behin kalkuluak eginda, lortutako balioak 4. taulan ikus daitezke.

4. Taula. AIBN hastarazle termikoa erabiliz egindako erreakzioen elikadura-abiadurak.

	E1 latexa	E2 latexa
F1 (g/min)	0,283	0,248
F2 (g/min)	0,431	0,443

Aipatzekoa da ere, lau erreakzioetan denboran desberdinetan erreaktoretik latex lagin txikiak atera direla (3-4 mL) eta bial txikietan gorde direla, beranduago karakterizazio-saiakuntzak egiteko. Horrez gain, laginak erreaktoretik ateratzean izotz bainu batean sartu dira hoztu daitezzen eta polimerizazio-erreakzioa eten dadin. Denborak hurrengoak izan dira: 0', 15', 75', 135', 180' (tenperatura aldaketa ematen denean), 240', 300', 360' (elikadura bukatzean) eta 420' (erreakzioa bukatzean, postpolimerizazioaren ondotik).

Beraz, behin erreakzioak burututa eta lau ABS latex desberdinak lortuta, karakterizazio-saiakuntzak egin dira (konbertsioa eta solido edukia, partikula tamaina, zeta potentziala, pH-a, morfologia eta txertatze-propietateak).

2.3. Konbertsioa eta solido edukia

Solido edukiaren bidez (Solid Content, S.C.) lagin batean latex guztiarekiko dagoen polimero kopurua kalkulatu da, latexean monomeroa, hastarazlea eta emulsionatzailea daudela kontutan hartuta. Horretarako, neurketak grabimetrikoki egiten dira: kapsula bat pisatzen da hutsik lehenengo, eta kapsula latexez beteta ondoren (1 g gutxi gorabehera). Labean sartu eta gutxi gorabehera egun bat uzten da lehortzen ur eta monomero hondar guztiak lurruntzeko, kapsulak pisaketa konstantea eman arte. Ondoren, azpiko formula erabiliz, solido edukia kalkulatu da ehunekotan.

$$S.C. = \frac{\text{polimero kopurua}}{\text{latex kopurua}} \cdot 100 = \frac{\text{kapsula lehortuta} - \text{kapsula hutsik}}{\text{kapsula lehortu gabe} - \text{kapsula hutsik}} \cdot 100$$

Horrez gain, erreakzio bakoitzeko lagin bakoitzarentzat, aldiuneko konbertsioa eta konbertsio globala kalkulatu dira. Aldiuneko konbertsioan, erreakzioaren denbora jakin batean dagoen polimero kopurua neurtzen da, denbora horretan erreaktoreari jariatutako monomeroarekiko (errektorearen hasierako zamako monomero kopurua barne). Hau da, oraindik elikatu ez den monomeroa ez da kontutan hartu behar aldiuneko konbertsioa kalkulatzeko. Konbertsio globalean, berriz, erreakzioaren denbora jakin batean dagoen polimero kopurua neurtzen da ere baina, kasu honetan, monomero kopuru totalarekiko (oraindik elikatu ez dena ere kontutan hartuta).

Beste modu batean adierazita, aldiuneko konbertsioa izango litzateke erreaktoreko polimero kopuru esperimentalak (denbora jakin batean), erreaktorean egon beharko lukeen polimero kopuru teorikoarekiko (denbora jakin batean). Era berean, konbertsio globala izango litzateke erreaktoreko polimero kopuru esperimentalak (denbora jakin batean), erreaktorean egon beharko lukeen polimero kopuru teorikoarekiko (kopuru totala, erreakzioa amaitzean). Ondorengo formulatan garbiago ikus daiteke:

$$X_{inst} = \frac{\text{polimero kop. esperimentalak (t denboran)}}{\text{polimero kop. teorikoa (t denboran)}} = \frac{(W_{erreaktore, t} \cdot SC) - (\sum X_{NP} \cdot W_{erreaktore, t})}{(X_{pol, t} + X_{mon, t}) \cdot W_{erreaktore, t}}$$

$$X_{glob} = \frac{\text{polimero kop. esperimentalak (t denboran)}}{\text{polimero kop. teorikoa (totala)}} = \frac{(W_{erreaktore, t} \cdot SC) - (\sum X_{NP} \cdot W_{erreaktore, t})}{(X_{pol} + X_{mon}) \cdot W_{erreaktore}}$$

$W_{erreaktore}$ erreaktoreko pisu totala da (t denboran edo globala); X_{pol} eta X_{mon} latexeko polimero eta monomero frakzioak dira, hurrenez hurren (t denboran edo globalak); eta X_{NP} latexeko substantzia ez-polimerizagarrien frakzioak dira (NaHCO_3 , FF6, AIBN, Dresinate eta t-DDM).

Beraz, datu guzti hauek grabimetrikoki lortuta, goiko formulak erabiliz konbertsioak kalkulatu daitezke uneoro.

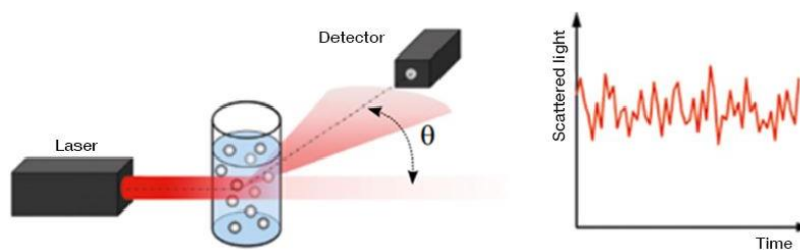
2.4. Partikula-tamaina eta zeta potentziala

Ondoren, erreakzio bakoitzeko lagin bakoitzaren partikula tamaina eta zeta potentziala neurtu dira. Partikula tamaina ABS emulsioan dauden polimero partikulen tamaina da; kasu honetan, polimero partikulen diametroa neurtuko da (dp) nm-tan. Zeta potentziala, berriz, partikulen arteko aldarapena adierazten duen magnitude bat da, eta polimero partikulen geruzetako eremu elektrostatiakoaren intentsitatea deskribatzen du (kasu honetan mV-etan) ^[15]. Hau da, polimero partikulen geruzetako karga kopurua adierazten du. Honen neurketak sakabanatze edo agregazioen arrazoiei buruzko informazio zehatza ematen du, eta suspentsio zein emulsioen formulazioa hobetzeko erabil daiteke.

Bi magnitude hauek neurtzeko, DLS (Dynamic Light Scattering) teknika erabili da. Zehazki, Malvern Zetasizer Nano ZS ekipoa erabili da (9. irudia). Bertan, argi monokromatikoko iturri bat polarizatzailerik baten bidez lagin baten barruan hedatzen da. Gero, argi sakabanatua bigarren polarizatzailerik batetik igarotzen da, eta han fotobiderkatzaile batek biltzen du, irudia pantaila batean proiektatuz (10. irudia). Argi izpiak disoluzioko molekula guztiak jotzen ditu, eta molekula guztiak difraktatzen dute argia norabide desberdinetan. Prozesu hau denbora-tarte laburretan errepikatzen da, eta gero batazbesteko bat egiten da lortutako emaitzekin ^[16]. Laginak prestatzeko, kubeta garden batean latex tanta bat ur desionizatuarekin (Mili Q ura) diluitu da. Neurketa 20 °C-an egin da eta lagin bakoitzeko hiru neurketa egin dira.



9. Irudia. Malvern Zetasizer Nano ZS ekipoa ^[17].



10. Irudia. DLS teknikaren funtzionamendua ^[18].

Dena den, aurreko atalean aipatu den bezala, E2 polibutadienoak bi PB erein desberdin dauzka, partikula-tamaina desberdinetakoak. DLS teknikaren bidez partikula-diametroaren distribuzio bakarra lortu daiteke eta, beraz, ezin dira bi PB ereinak desberdinu. Hortaz, E2 PB-rekin lortutako ABS latexen dp beste teknika baten bidez ere neurtu dira: CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation). Teknika hau, koloide hidrofobikoen partikula submikrometrikoen tamaina neurtzeko maiz erabiltzen den teknika analitikoa da ^[19]. Izan ere, teknika honen abantaila nagusia da bi erein desberdin bereizteko ahalmena daukela.

Horrez gain, emaitzetan lau latexekin lortutako dp esperimentalak eta teorikoki lortu beharko lirakeenak konparatuko dira. Partikula-diametro teorikoa lortzeko, datu esperimentaletik abiatu

behar da. Hau da, partikularen diametro esperimentalak ezagututa, partikularen bolumen esperimentalak (V_p) ere kalkulatu daiteke (partikulak esferikoak direla suposatuz) hurrengo formularen bidez:

$$V_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{dp \cdot 10^{-7}}{2}\right)^3$$

Aipatzekoa da dp -ren balioa $\times 10^{-7}$ egiten dela, DLS-aren bidez dp nm-tan lortzen delako eta cm-tara pasa nahi delako, V_p balioa cm^3 -tan lortzeko. Horrez gain, polimero mL esperimentalak kalkulatu daitezke ere, erreaktoreko latex kopuru totala S.C.-z biderkatuz polimero gramoak lortzeko, eta gero polimeroaren dentsitateaz zatituz ($\rho = 1.02 \text{ g/mL}$), polimero mL-ak lortzeko.

Beraz, behin V_p eta polimeroaren mL esperimentalak kalkulatu, partikula-kopurua kalkulatu daiteke (N_p) hurrengo formularen bidez:

$$N_p = \frac{mL \text{ polimero}}{V_p}$$

Bestalde, partikulen tamaina hazten doa erreazio guztian zehar, baina partikula-kopurua konstante mantentzea nahi da, nukleazio berriak ekiditeko. Horregatik, N_p konstante dela suposatzen badugu, goiko formulari polimero mL esperimentalak erabili ordez mL teorikoak erabiltzen badira, V_p teorikoa kalkulatu daiteke eta, era berean, esferaren formulari V_p teorikoa ordezkatzuz, dp teorikoa lortuko da. Dena den, horretarako lehendabizi polimero mL teorikoak kalkulatu behar dira, eta hurrengo formula erabiliz egiten da:

$$mL_{\text{teoriko}} = \frac{(W_{\text{ereina}} \cdot S.C.) + (t \cdot W_{\text{mon}, t} \cdot F_1)}{\rho}$$

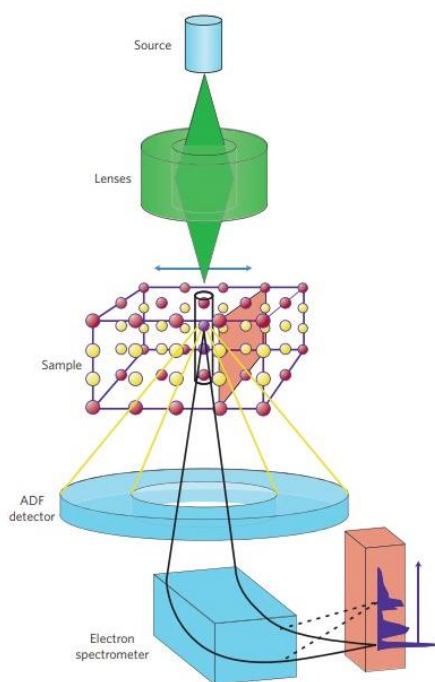
Formula honetan, W_{ereina} hasieran erreaktorean jarritako PB ereinaren pisua da, F_1 monomeroen elikadura-abiadura da eta W_{mon} erreaktorera gehitutako monomeroen pisua da.

2.5. pH-a

pH-a neurtzeko pH-imetra erabiltzen da. pH-ak latexaren azidotasunari buruzko informazioa ematen du (kasu honetan, latexak basikoak dira). Horretarako, lehendabizi pH-imetra kalibratu behar da, pH jakin batzuetako patroiak erabiliz (pH 4 eta 7). Behin hori eginda, latexez betetako bialak zuzenean neurtzen dira.

2.6. Morfologia STEM teknikaren bitartez

Lortutako latexen polimero partikulen morfologia aztertzeko, STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) teknika erabiltzen da. Bertan, laginaren eremu txiki bat energia handiko elektroien-sorta batekin erasotzen da, eta elektroien-sorta hori lagin mehean zehar hedatzen da. Elektroien sakabanatuen eta atomo ionizatuen seinaleak erregistratzen dira elektroien-sorta laginean zehar eskaneatu ahala, mapa bidimentsional bat eraikiz. Beraz, informazio kimikoa lortzeko, lagineko puntu bakoitzean balentzia-elektroien kitzikapena emateko bideratutako elektroiek galdutako energia neur daiteke. Horrez gain, tresnaren errendimendua elektroien-sortak erasotzen duen eremuaren tamainak eta elektroien-sorta horretan mantendu daitekeen korrante-kopuruak zehazten dute. 11. irudian ekipoen funtzionamenduaren eskema ikus daiteke. Bertan ikus daitekeen bezala, elektroien-iturriaren ondorengo lenteak elektroien-sorta fokatzeko erabiltzen dira, eta lagina eta geroko ADF detektatzaileak elektroien sakabanatutakoak biltzen ditu [20].



11. Irudia. STEM teknikaren funtzionamenduaren eskema [20].

Kasu honetan, latexa sare fin batean lehortu egiten da eta, ondoren, OsO_4 baporearekin tintatzen dira partikulak. OsO_4 -ak PB-aren lotura bikoitzekin erreakzionatzen du eta, beraz, PB da tintatzen dena. STEM-aren kasuan, tintatutako fasea txuria ikusten da eta gainontzekoa beltza.

2.7. Txertatze-propietateak

Txertatze-propietateak aztertzeko, Kuhn et al.-ek egin zuen moduan, polimero lagin batetik txertatu gabeko SAN askea erauzten da, disolbatzaile selektibo bat erabiliz; gure kasuan, azetona

erabili da. Horrela, polimeroaren zati disolbagarria eta disolbaezina bereizten dira. Horretarako, gutxi gorabehera 750 mg polimero lagini 20 mL AcOH gehitu eta 24 orduz utzi da, erauzketa emateko. Ondoren, nahastea ultrazentrifugan sartzen da, 4 °C-tan eta 40000 rpm-tan (6 orduz). Horrela, txertatu gabeko SAN kopolimeroa eta PB kate disolbagarriak disolbatzen dira azetonan eta PB kate disolbaezinak hauspeatzen dira, SAN txertatuta edo txertatu gabe (12. irudia). Ultrazentrifugazio-analisiak Hitachi Ultracentrifuge CP-100NX ekipoa egin dira (13. irudia). Ultrazentrifugazioa egin ondoren, fase disolbagarria hauspeatutako fasetik bereizi eta giro-tenperaturan lehortu da astebetetz. Horrez gain, 100°C-tan lehortu da hutsean egun batez, AcOH-ren lurruntze osoa bermatzeko. Bestalde, hauspeatutako fasea giro-tenperaturan lehortu da, pisu konstantea neurtu arte.



12. Irudia. Ultrazentrifuga bidez lortutako polimero frakzioak ^[4].



13. Irudia. Hitachi Ultracentrifuge CP-100NX ultrazentrifuga ^[21].

Ondoren, frakzio disolbaezina ATR-FTIR-ean (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy) sartu da, eta bertan akrilonitrilo, butadieno eta estireno edukiak lortu dira. Zati disolbagarria ez da aztertu, Agirre et al. ^[2]-ek egindako ikerkuntza lanean neurketa hori egin zelako eta frogatu zelako zati disolbagarria ia guztiz SAN askea zela. Hortaz, lan honetarako hurbilketa bat egin da eta suposatuta da zati disolbagarria guztiz SAN askea dela eta ez dagoela disolbatutako PB-rik ($X_{SAN} = 1$).

ATR-FTIR-ek talde funtzionalei, egitura kimikoei eta polimeroaren konposizioari buruzko informazioa ematen du espektroen bidez ^[2]. Hala ere, helburua kopolimeroaren konposizioaren analisi kuantitatiboa egitea bada, kalibrazio bat egitea beharrezkoa da. Horretarako, Agirre et al.^[2] –en ikerkuntza lana hartu da oinarri gisa. Bertan, monomero bakoitzarentzat kalibrazio-kurba bat eraiki da konposatu bakoitzaren frakzioa espektro-banden eremuekin lotzeko, Lambert-Beer legearen bidez (14. irudia), zeinak banden xurgapena konposatuen kontzentrazioarekin lotzen duen ^[22]. Kalibrazio hori egiteko, PB eta SAN konposizio desberdinetako sei latex sintetizatu dira emulsio-polimerizazio bidez.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

A → absorbantzia (xurgapena)

ε → absorbitate molarra ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l → kubetaren luzera (cm)

14. Irudia. Lambert-Beer legea.

ATR-FTIR analisirako, Nicolet 6700-ATR tresna erabili da (urrezko zubia duen Harrick gehigarriarekin), eta 16 eskaner egin dira, 4 cm^{-1} -eko bereizmenarekin (15. irudia).



15. Irudia. Nicolet 6700-ATR ekipoa Harrick gehigarriarekin ^[23].

Behin hori eginda, txertatze-maila eta txertatze-efizientzia kalkulatu dira ehunekotan. Txertatze-mailak adierazten du txertatutako SAN kopolimeroaren masa, polibutadieno masa totalarekiko.

$$T.M. = \frac{W(\text{txertatutako SAN})}{W(\text{PB totala})} \cdot 100 = \frac{m \cdot \phi_{ins} \cdot X_{SAN}}{m \cdot \phi_{ins} \cdot X_{PB}} \cdot 100$$

Txertatze-efizientziak, aldiz, adierazten du txertatutako SAN kopolimeroaren masa, SAN kopolimero masa totalarekiko.

$$T.E. = \frac{W(\text{txertatutako SAN})}{W(\text{txertatutako SAN}) + W(\text{SAN askea})} \cdot 100 = \frac{m \cdot \phi_{ins} \cdot X_{SAN}}{m \cdot \phi_{ins} \cdot X_{SAN} + m \cdot \phi_{sol} \cdot X_{SAN}} \cdot 100$$

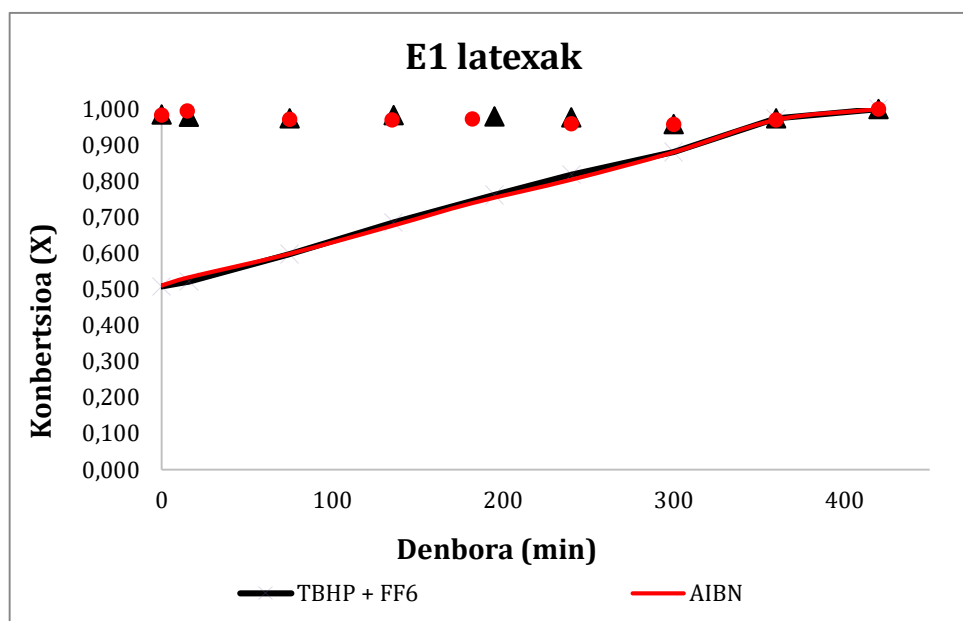
Bertan, ϕ_{ins} eta ϕ_{sol} disoluzioko zati disolbaezin eta disolbagarriaren frakzioak dira, hurrenez hurren. Era berean, X_{SAN} eta X_{PB} estireno-akrilonitrilo eta polibutadieno frakzioak dira, hurrenez hurren. Azkenik, m laginaren masa totala da.

3. EMAITZAK

Behin lau latexen sintesia eginda eta bakoitzari saiakuntza desberdinak burututa, hurrengo emaitzak lortu dira. Dena den, aipatzekoa da E2 latexaren sintesia AIBN hastarazlea erabiliz egin denean, 240. minututik aurrera latexa koagulatu dela eta ezin izan dela erreakzioa bukatu.

3.1. Konbertsioa eta solido edukia

Behin S.C.-en balioak edukita, eta aldiuneko konbertsioa eta konbertsio globala kalkulatu ondoren, 16. irudiko grafikoan bi E1 latexekin lortutako emaitzak ikus daitezke. Puntuak eta hirukiak konbertsio instantaneoak dagozkie, eta lerro jarraiak konbertsio globalei.



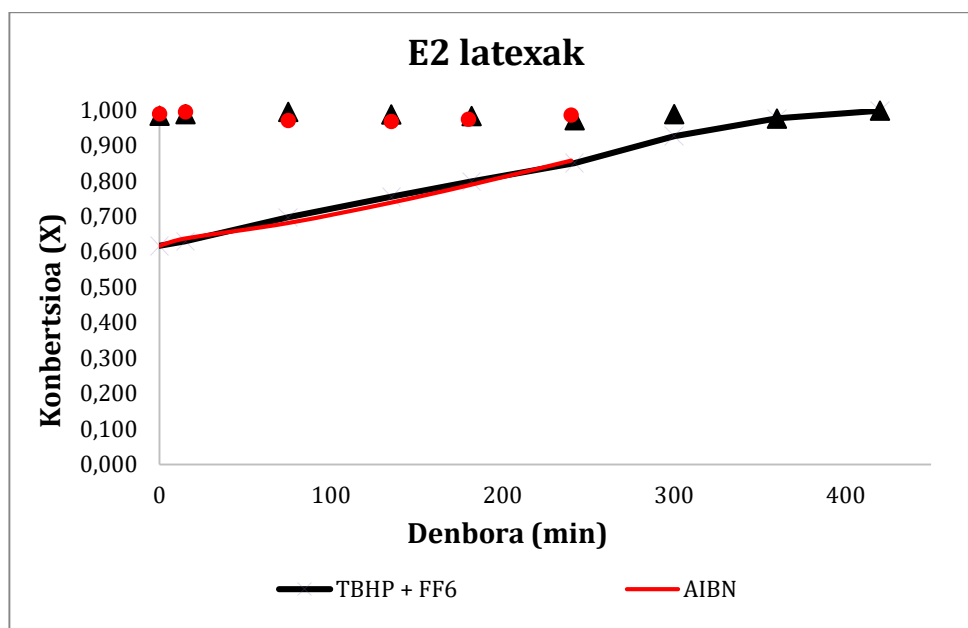
16. Irudia. E1 latexen aldiuneko konbertsioaren eta konbertsio globalaren eboluzioa.

Grafikoan ikus daitezkeen bezala, bi hastarazle desberdinekin balio oso antzekoak lortu dira. Beraz, esan daiteke hastarazle hidrofobiko motak ez duela eraginik izan polimeroaren konbertsioan. Bestalde, X_{inst} uneoro 1 inguruan mantentzen dela ikus daiteke. Atal esperimentalean azaldu bezala, aldiuneko

konbertsioa da polimero bihurtutako monomero kopurua, momentu horretan erreaktorera gehitutako monomero kopuruarekiko. Suposatzen denez monomeroa erreaktorera gehitu bezala berehala erreakzionatzen duela eta polimero bihurtzen dela, zentzua dauka X_{inst} beti 1 izateak.

X_{glob} , aldiz, gradualki handitzen doa erreakzioan zehar. Izan ere, konbertsio globalak polimero bihurtutako monomero kopurua adierazten du, monomero kopuru totalarekiko. Beraz, monomeroa erreaktorera gutxinaka gehitzen denez eta gutxinaka erreakzionatzen duenez, zentzua dauka X_{glob} gradualki igotzeak. Bestalde, azken bi puntuetan (360' eta 420') aldiuneko konbertsioa eta konbertsio globala berdintzen dira, 360'-tik aurrera monomero elikadura bukatzen delako eta ordurako monomero guztia erreaktorean dagoelako.

E1 latexen modu berean, 17. irudiko grafikoan ikus daitezke bi E2 latexekin lortutako emaitzak. Kasu honetan ere, lerroak eta hirukiak konbertsio instantaneoak dagozkie, eta lerro jarraiak konbertsio globalei.



17. Irudia. E2 latexen aldiuneko konbertsioaren eta konbertsio globalaren eboluzioa.

E1 latexekin bezala, kasu honetan bi hastarazleak erabiliz oso emaitza antzekoak lortu dira. Dena den, aipatu AIBN-aren kasuan ezin izan direla bukaerako konbertsioak kalkulatu, latexa koagulatu zelako. Latex hau koagulatu izanaren arrazoia beranduago azalduko da, partikula tamainaren eboluzioa aztertzean. X_{inst} eta X_{glob} -en balioen arrazonamendua aurreko berdina da, baina kasu honetan hasierako konbertsio globalak ($X_{glob} \approx 0.6$) pixka bat handiagoak dira E1 latexenak baino ($X_{glob} \approx 0.5$).

Laburbiltzeko, 5. taulan ikus daitezke latex desberdinen erreakzio bukaerako solido edukia, aldiuneko konbertsioa eta konbertsio globala. Gogorarazi E2 AIBN latexaren kasuan ezin izan direla bukaerako parametroak neurtu, latexa koagulatu zelako.

5. Taula. Latex desberdinen erreakzio bukaerako S.C. eta konbertsioak.

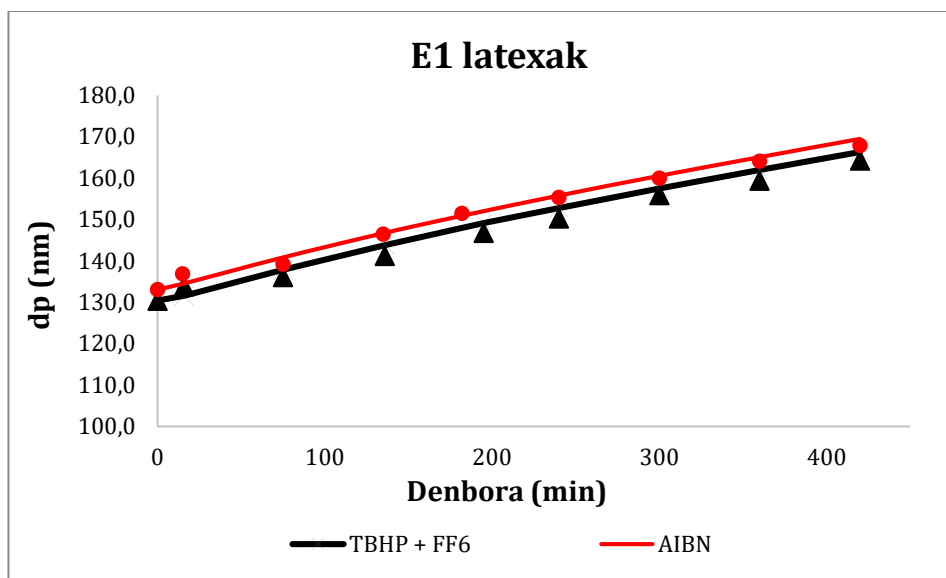
	E1 AIBN	E1 TBHP + FF6	E2 TBHP + FF6
Solido edukia (S.C.)	0.41	0.42	0.45
X_{inst}	1.000	1.000	0.998
X_{glob}	1.000	1.000	0.998

Solido edukiari dagokionez, taula erreparatuz, bi E1 latexen emaitzak oso antzekoak dira. Beraz, esan daiteke hastarazle hidrofobiko motak ez daukala gehiegizko eraginik polimeroaren solido edukian. E2 latexaren kasuan, balioa pixka bat handiagoa da; honek esan nahi du polimero kopurua latex totalarekiko handiagoa dela E2 latexen kasuan. Hau horrela da, atal esperimentalean azaldu bezala, E2 latexean bi PB populazio desberdin daudelako (PB 2.8 eta PB 4); E1 latexean, aldiz, populazio bakarra dago (PB 1). Ondorioz, hasieratik latexean dagoen polimero kopurua handiagoa da E2-ren kasuan.

Bukatzeko, bukaerako konbertsioaren balioak aztertuz, ikusten da bukaeran X_{inst} eta X_{glob} berdintzen direla. Hau gertatzen da, lehen aipatu bezala, ordurako monomero guztia erreaktorera elikatu delako eta, ondorioz, bi formulak berdintzen direlako. Horrez gain, hiru kasuetan ia erabateko konbertsioa lortu denez, esan daiteke erreakzioa ondo atera dela eta esperotako emaitzak lortu direla.

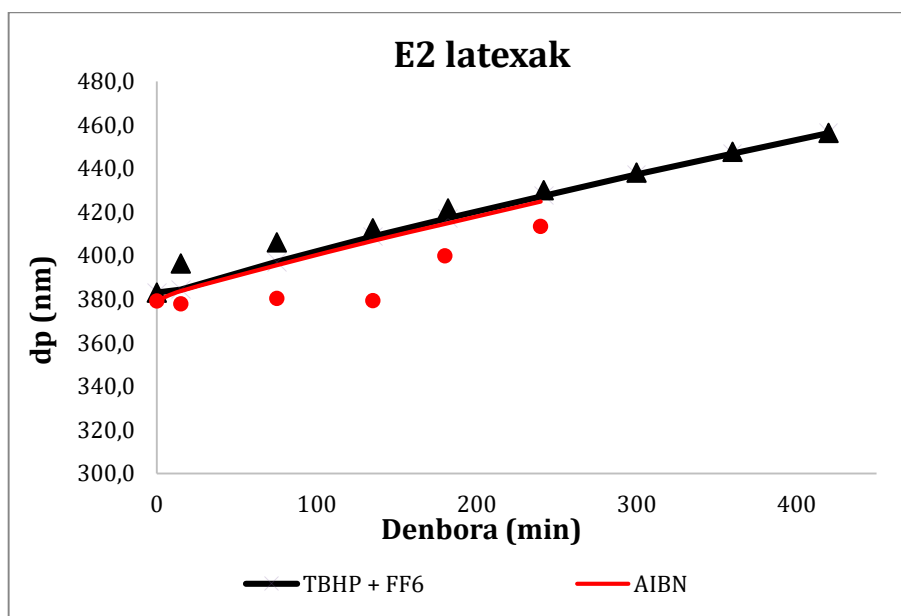
3.2. Partikula-tamaina

Behin dp teoriko eta esperimentalen balioak lortuta, 18. irudiko grafikoan ikus daitezke E1 latexa erabiliz lortutako emaitzak, erredox hastarazlearekin zein hastarazle termikoarekin. Puntuak eta hirukiak dp esperimentalei dagozkie, eta lerro jarraiak dp teorikoei. Grafikoan ikus daitekeen bezala, AIBN hastarazlearen kasuan datu esperimentalak teorikoen oso antzekoak dira eta, beraz, esan daiteke polimerizazioaren jarraipena ona izan dela eta esperotako datuak lortu direla. TBHP + FF6 hastarazlearen kasuan, berriz, datu esperimentalak teorikoen antzekoak dira baina pixka bat azpitik daude erreakzio guztian zehar. Datu esperimentalak teorikoen azpitik doazenean, hau da, esperimentalki neurtutako balioak teorikoak baino txikiagoak badira, honek, nukleazio sekundarioak daudela esan nahi du. Dena den, orokorrean datu esperimentalak teorikoaren oso antzekoak dira eta esan daiteke kasu honetan ere polimerizazioaren jarraipena ona izan dela.



18. Irudia. E1 latexak erabiliz lortutako dp balioak.

Era berean, 19. irudian E2 latexa erabiliz lortutako emaitzak ikus daitezke, AIBN eta TBHP + FF6 hastarazleak erabiliz. Kasu honetan ere, puntuak eta hirukiak dp esperimentalei dagozkie, eta lerro jarraiak dp teorikoei.



19. Irudia. E2 latexak erabiliz lortutako dp balioak.

Kasu honetan, grafikoari erreparatuta ikus daiteke TBHP + FF6 hastarazlearen kasuan dp teorikoak eta esperimentalak oso antzekoak direla. Hala ere, hasierako puntu batzuetan balio esperimentalak teorikoen gainetik daude. Dena den, orokorrean esan daiteke polimerizazioaren jarraipena kasu honetan ere ona izan dela eta esperotako emaitzak lortu direla. AIBN hastarazlearen kasuan, berriz, emaitzak ez dira esperotakoak izan. Erreakzio guztian zehar dp esperimentala teorikoa baino txikiagoa

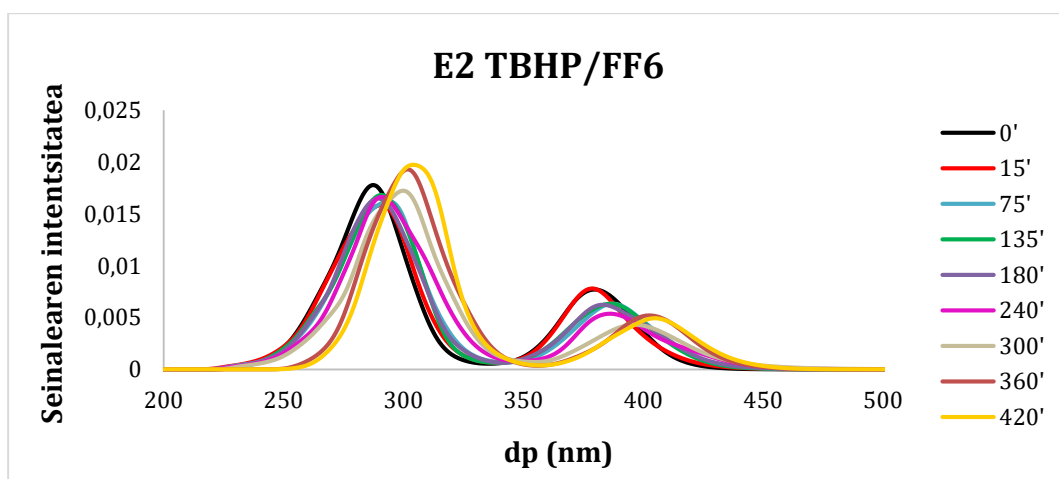
izan da; nukleazio sekundarioak egon direla ematen du, balio esperimentalak dezente txikiagoak direlako, latexa koagulatu den arte. Partikula gehiago egongo dira sisteman eta honek adierazi dezake emulSIONATZAILEA ez dela gai izan sistema guztia egonkortzeko hastarazle termikoa erabili den kasuan. Dena den, joera hau ez da CHDF-ko emaitzetan ikusten.

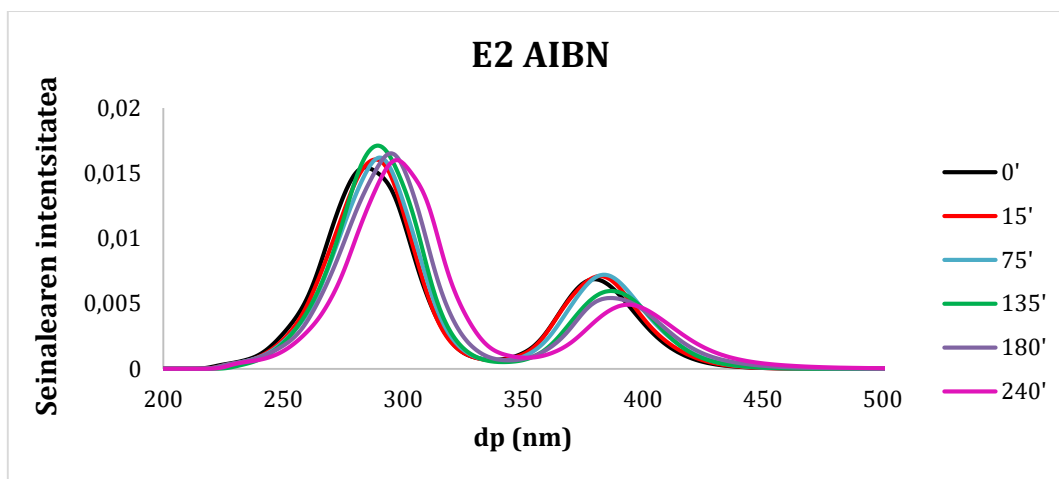
Laburbiltzeko, 6. taulan ikus daitezke latex desberdinekin erreakzio bukaeran lortutako dp esperimentalen balioak. Balioak aztertuz, ikusten da bi E1 latexen partikula tamainak oso antzekoak direla, frogatuz hastarazle motak ez daukala gehiegizko eraginik. Horrez gain, nabarmena da E1 eta E2 latexen dp-ak desberdinak direla (E2-arena handiagoa). Honen arrazoia da E2 latexean PB 2.8 eta PB 4 ereinak erabiltzen direla, eta hauen berezko partikula tamaina handiagoa dela PB 1-ena baino.

6. Taula. Latex desberdinen erreakzio bukaerako dp esperimentalak.

	E1 AIBN	E1 TBHP + FF6	E2 TBHP + FF6
dp esperimentalak (nm)	168 ± 2	164 ± 4	456 ± 1

Bukatzeko, atal esperimentalean aipatu bezala, E2 latexei CDHF froga egin zaie, partikula-tamaina banaketa aztertzeko eta bi PB ereinak bereizteko. 20. irudiko grafikoetan ikus daitezke lortutako emaitzak. Grafikoetan garbi bereizten dira bi populazioak: lehenengoa 300 nm inguru, eta bigarrena 370 nm inguru; beraz, hasieran errektorera elikatutako bi erein desberdinak erreakzioan zehar mantendu dira. Era berean, esan daiteke partikula tamaina txikieneko populazioaren kontribuzioa handiagoa dela latexean, seinalearen intentsitatea handiagoa delako bertan, eta intentsitatea kontzentrazioarekin zuzenki erlazionatuta dagoelako. Azkenik, ikusten da denborak aurrera egin ahala bi populazioen dp-ak handitzen doazela, polimerizazio-erreakzioa aurrera doalako.

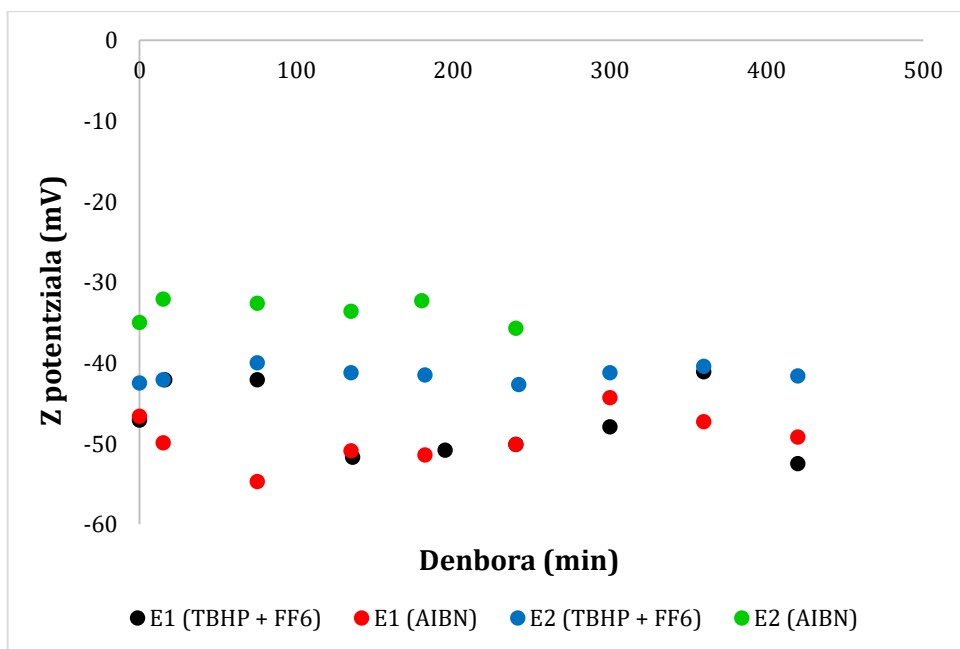




20. Irudia. E2 latexen partikula-tamaina banaketa.

3.3. Zeta potentziala

DLS bidez lau latexen zeta potentzialak neurtu ondoren, 21. irudiko grafikoan ikus daiteke lau emaitzen arteko konparaketa. Literaturaren arabera ^[15], ± 30 mV-etik gorako zeta potentziala duten koloideak egonkorak izan ohi dira uretan. Aldiz, balore horretatik behera koloideen egonkortasuna txikitzen doa orokorrean.



21. Irudia. Lau latex desberdinen zeta potentziala.

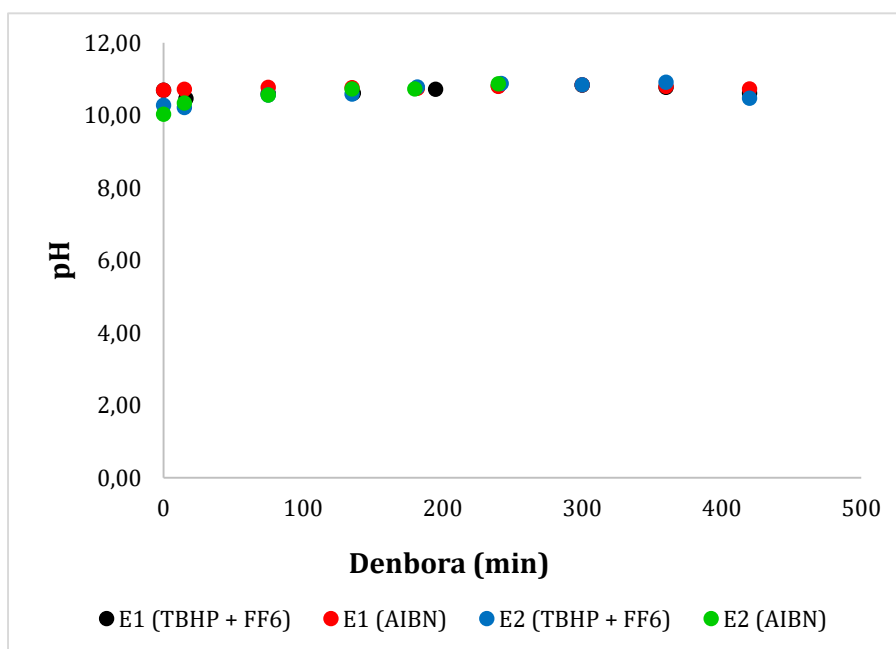
Grafikoan ikus daitekeen bezala, E1 latexek balore nahiko antzekoak mantentzen dituzte erreazio guztian zehar, -40 eta -50 mV artean. Beraz, polimero partikulen egonkortasuna handia dela esan

daiteke kasu horietan. Bestalde, zeta potentzialaren baloreak negatiboak dira emulsionatzailea (Dresinate TX) negatiboki kargatuta dagoelako. TBHP + FF6 hastarazlearekin sintetizatutako E2 latexaren kasuan, zeta potentzialaren baloreak zertxobait txikiagoak dira, -40 mV inguruan, baina hala ere esan daiteke (literaturako baloreen arabera) partikulak egonkortuta daudela. Gainera, erreakzio guztian balio horiek konstante mantentzen dira eta, beraz, partikulen egonkortasuna ere mantentzen da.

Azkenik, AIBN hastarazlearekin sintetizatutako E2 latexaren kasuan, lortutako zeta potentzialaren balioak txikiagoak dira beste hiru latexekin konparatuz (-30 mV inguru). Literaturaren arabera ^[15], balio hauek partikula egonkorak lortzeko muga-balioetan daude. Beraz, agian kasu honetan balio horiek ez dira nahikoak izan partikulak egonkortuta mantentzeko. Ondorioz, izan daiteke latexa arrazoi honengatik koagulatu izana, besteak beste.

3.4. pH-a

Lau latexen kasuan, erreakzio guztian zehar ateratako laginen pH-a neurtu ondoren, 22. irudian ikus daitezke lortutako balioak. Nabaria den bezala, lau erreakzioetan pH-a ia konstante mantendu da erreakzio guztian zehar, pH alkalino batean ($\approx 10-11$). Hau horrela da NaHCO_3 -ren eraginagatik; atal esperimentalean azaldu bezala, konposatu honek tanpoi edo “buffer” gisa jokatzen du, pH-a konstante mantenduz. Izan ere, NaHCO_3 konposatu basiko bat denez, erreakzioko pH-a basiko mantendu du.



22. Irudia. Latex desberdinen pH balioak erreakzioan zehar.

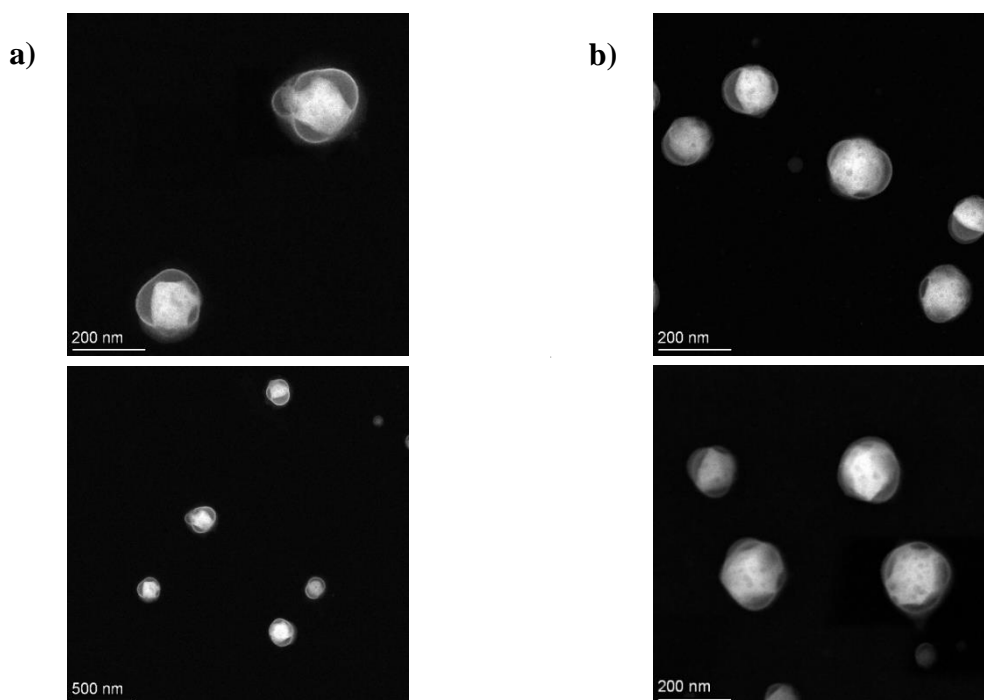
Azkenik, 7. taulan erreakzio bukaeretako zeta potentzial eta pH balioak ikus daitezke. Zeta potentzialari dagokionez, lehen aipatu bezala, bi E1 latexen kasuan emaitza nahiko antzekoak lortu dira eta, beraz, esan daiteke hastarazle hidrofobiko motak ez daukala gehiegizko eraginik zeta potentzian. E2 latexaren emaitza, berriz, pixka bat baxuagoa atera da. Hau izan daiteke E2 latexaren kasuan polimero partikulak handiagoak direlako eta, ondorioz, emultsifikatzaileak ez dituelako partikulak guztiz estaltzen, zeta potentziala eta egonkortasuna txikituz. pH-aren kasuan, ikus daiteke hiru kasuetan pH antzekoa lortu dela (alkalinoa, hain zuzen ere) eta NaHCO_3 bufferra eraginkorra izan dela.

7. Taula. Latex desberdinen erreakzio bukaerako zeta potentzialak eta pH-a.

	E1 AIBN	E1 TBHP + FF6	E2 TBHP + FF6
Zeta potentziala (mV)	- 49.2 ± 0.8	- 52.5 ± 1.2	- 41.6 ± 0.6
pH	10.73	10.61	10.47

3.5. Morfologia STEM teknikaren bitartez

Morfologia aztertzerakoan, bi E1 latexen azterketa eta konparaketa egin da (TBHP + FF6 eta AIBN hastarazleekin lortutako latexak). 23. irudian ikus daitezke lortutako argazkiak STEM teknikaren bidez.



23. Irudia. STEM bidez lortutako a) AIBN eta b) TBHP + FF6 E1 latexen morfologia.

Irudietan ikus daitekeen bezala, polimero partikulak esferikoak dira. Horrez gain, atal esperimentalean azaldu bezala, tintatutako fasea PB da eta, esan bezala, STEM-ean tintatutako fasea txuria ikusten da. Ondorioz, esan daiteke irudietan ikusten den matrize txuria PB fasea dela.

Bestalde, bi kasuetan ikus daiteke PB matrizean zehar esfera beltz txiki batzuk sakabanatuta daudela; horiek SAN dispersio txikiak izango lirateke, barne txertatze bidez lortuak. Horrez gain, partikularen inguruan “shell” edo oskola moduko bat antzeman beharrea (sarrerako 2. irudian bezala), ikus daiteke “kluster” moduko batzuk daudela partikularen inguruan, kanpo txertatze bidez lortuak. Beraz, orokorrean esan daiteke sarrerako 2. irudian aurreikusitako esferaren egitura ez dela lortu.

Agirre et al.^[2]-en ikerkuntza lanean lortutako emaitzak aztertuz (hastarazle hidrofilikoa), ikusten da STEM bidez lortutako morfologiaren irudiak sarrerako 2. irudiaren oso antzekoak direla. Hau da, matrize txuria PB fasea da; bestalde, SAN kopolimeroa bi modutara ikusten da: bata barne txertatze bidez dispersio beltz moduan matrizean zehar, eta bestea kanpo txertatze bidez “shell” moduan partikularen inguruan.

Beraz, lan honetan lortutako emaitzak Agirre et al.-en emaitzekin alderatuz, esan daiteke hastarazle hidrofobikoa erabiltzeak eragina duela polimero partikulen itxuran, eta ez dela hastarazle hidrofilikoen morfologia berdina lortzen.

3.6. Txertatze-propietateak

Lehenik eta behin, aipatu AIBN hastarazlearekin sintetizatutako E2 latexaren kasuan ezin izan direla txertatze-propietateak determinatu, goian aipatu den bezala erreakzioa bukatu baino lehen latexa koagulatu zelako. Beste hiru latexen kasuan, txertatze-propietateak kalkulatzeko lehendabiziko pausua latexaren zati disolbagarria eta disolbaezina bereiztea izan da (ultrazentrifuga bidez, azetonarekin). Behin hori eginda, 8. taulan ikus daitezke latex bakoitzaren frakzio disolbagarria eta disolbaezina (θ_{sol} eta θ_{ins} , hurrenez hurren). Ikus daitekeen bezala, hiru kasuetan zati disolbaezina da latexean ugariena (PB disolbaezina eta ABS txertatua dauzkana).

8. Taula. Hiru ABS latexen frakzio disolbagarri eta disolbaezinak (θ_{sol} eta θ_{ins}).

	θ_{sol} (%)	θ_{ins} (%)	\pm (%)
E1 (AIBN)	23.10	76.90	1.05
E1 (TBHP + FF6)	16.73	83.27	3.13
E2 (TBHP + FF6)	9.36	90.64	0.34

Behin hori eginda, fase disolbaezina ATR-FTIR-etik pasa da. Bestalde, atal esperimentalean aipatu bezala, gogoratu fase disolbagarria ez dela neurtu suposatu delako guztiz SAN dela eta ez dagoela PB-rik. Hurbilketa hau egin da, lehen esan bezala, Agirre et al.^[2]-en ikerkuntza lanean zati disolbagarriaren X_{SAN} eta X_{PB} determinatu zirelako eta ikusi zelako ia guztiz SAN askea zela, eta ez zegoela ia PB-rik. Beraz, lan honetarako hurbilketa hori kontutan hartu da.

ATR-FTIR-ean ABS-aren osagai desberdinen bandak lortzen dira (Sty, ACN eta PB isomeroak), eta banda horien azalera osagai bakoitzaren masa-portzentaiarekin erlazionatzen da. Dena den, aipatu infragorri espeketroan 1,4-cis-PB -ren banda estirenoaren deformazio-bandarekin gainezartzen dela eta, ondorioz, teknika hau ez dela nahikoa PB-ren masa-portzentaia determinatzeko. Horregatik, NMR espektroskopia beharrezkoa da latexeko PB-aren isomero desberdinen erlazioa determinatzeko (1,4-cis, 1,4-trans eta 1,2 isomeroak). Beranduago, erlazio hori ATR-FTIR-ean erabiltzen da osagai bakoitzaren portzentaia determinatzeko. Kasu honetan, Agirre et al.^[2]-en ikerkuntza lanean lortutako NMR datuak erabili dira oinarri gisa.

Era berean, behin osagai bakoitzaren masa-portzentaiak lortuta, fase disolbaezineko X_{SAN} eta X_{PB} kalkulatu daitezke portzentai hauen bidez. Izan ere, 9. taulan ikus daitezke latexaren fase disolbaezineko osagai desberdinen masa-portzentaiak eta SAN eta PB frakzioak.

9. Taula. Latex desberdinetako fase disolbaezinaren osagai desberdinen masa-portzentaiak eta SAN eta PB-ren pisu-frakzioak, ATR-FTIR bidez neurtuak.

	ACN (%)	Sty (%)	PB 1,2 (%)	PB 1,4 (%)	X_{SAN}	X_{PB}
E1 (AIBN)	8.2 ± 1.5	24.6 ± 2.9	14.6 ± 0.8	52.6 ± 2.6	0.33 ± 0.02	0.67 ± 0.02
E1 (TBHP + FF6)	4.1 ± 0.6	8.8 ± 0.9	17.7 ± 0.4	69.4 ± 1.0	0.13 ± 0.01	0.87 ± 0.01
E2 (TBHP + FF6)	2.9 ± 0.9	5.5 ± 0.7	19.4 ± 0.6	72.3 ± 0.7	0.08 ± 0.02	0.92 ± 0.02

Taulan ikus daitekeen bezala, orokorrean hiru latexen zati disolbaezinak PB-n aberatsagoak dira SAN-en baino. Dena den, TBHP + FF6 hastarazlea erabili den bi erreakzioetan, PB frakzioa nabarmenki handiagoa da (0.87 E1-en eta 0.92 E2-n), AIBN hastarazlea erabili den erreakzioan baino (0.67). Beraz, honek esan nahiko luke erredox hastarazlea erabili den erreakzioetan SAN gutxi txertatu dela eta kopuru gehiena zati disolbagarrian geratu dela aske.

9. taulako datu hauek Agirre et al.^[2]-ek KPS hastarazle termikoaren bidez sintetizatutako latexekin konparatuz gero (10. taula), esan daiteke AIBN hastarazlea erabiliz lortutako latexaren datuak direla

Agirre et al.-en laneko emaitzetara gehien hurbiltzen direnak. Beraz, desberdintasuna erreodox hastarazlean dagoela esan daiteke.

10. Taula. KPS hastarazle termikoa erabiliz lortutako latexen zati disolbaezinaren X_{SAN} eta X_{PB} ^[2].

	X_{SAN}	X_{PB}
R1 latexa	0.35	0.65
R2 latexa	0.28	0.72

Beraz, behin zati disolbagarri eta disolbaezinaren X_{SAN} eta X_{PB} ATR-FTIR bidez determinatu ondoren, azken pausua txertatze-propietateak kalkulatzeko da. Lehenik eta behin, SAN eta PB frakzio totalak (disolbagarria gehi disolbaezina) kalkulatu dira, ATR-FTIR bidez lortutakoak alde batetik, eta formulazioan oinarrituta lortu beharko lirakekeenak bestetik, eta datuak 11. taulan konparatu dira.

11. Taula. Latex bakoitzaren SAN eta PB frakzio totalak, ATR-FTIR eta formulazio bidez lortuak.

	ATR-FTIR		FORMULAZIOA	
	SAN (%)	PB (%)	SAN (%)	PB (%)
E1 (AIBN)	48.3	51.7	49.7	48.8
E1 (TBHP + FF6)	27.6	72.4	49.9	48.6
E2 (TBHP + FF6)	17.0	83.0	39.3	59.2

AIBN hastarazlearen bidez lortutako latexaren kasuan, formulazioko portzentaiak eta ATR-FTIR bidez lortutakoak oso antzekoak dira; TBHP + FF6 hastarazlearen kasuan, berriz, emaitzak nahiko desberdinak dira. Beraz, arazoa erreodox hastarazlearen kontua izan daiteke, edo ATR-FTIR teknikaren zehaztasun falta ere, benetan latexean dagoen SAN portzentaia baino gutxiago detektatzen baitu.

Azkenik, hiru latexen txertatze-maila eta txertatze-efizientzia atal esperimentalean azaldutako formulen bidez kalkulatu dira. Era berean, teorikoki lortu beharko lirakekeen txertatze-maila eta txertatze-efizientzia kalkulatu dira formulaziotik abiatuz, eta lortutako datu guztiak 12. taulan konparatu dira. Txertatze-propietateak formulaziotik abiatuz kalkulatzeko, erabili beharreko formulak hurrengoak dira:

$$T.M. = \frac{m \cdot \phi_{ins} \cdot X_{SAN}}{m \cdot (PB(\%)/100)} \cdot 100$$

$$T.E. = \frac{m \cdot \Phi_{ins} \cdot X_{SAN}}{m \cdot (SAN (\%)/100)} \cdot 100$$

Bertan, m laginaren masa totala da, eta X_{SAN} ATR-FTIR bidez lortutako SAN frakzioa zati disolbaezinean. Bestalde, PB (%) eta SAN (%) formulaziotik lortutako SAN eta PB frakzio totalak dira, 11. taulan adierazita daudenak.

12. Taula. Latex bakoitzaren txertatze-maila eta efizientzia, ATR-FTIR eta formulazio bidez kalkulatuak.

	ATR-FTIR		FORMULAZIOA	
	T.M. (%)	T.E. (%)	T.M. (%)	T.E. (%)
E1 (AIBN)	48.8 ± 3.9	52.2 ± 2.8	50.7 ± 3.4	51.6 ± 3.5
E1 (TBHP + FF6)	15.0 ± 1.4	39.6 ± 7.3	21.7 ± 2.5	22.3 ± 2.6
E2 (TBHP + FF6)	9.1 ± 2.3	44.4 ± 6.8	19.3 ± 4.6	12.8 ± 3.0

Ikus daitekeen bezala, hemen ere AIBN bidez lortutako latexen emaitzak oso antzekoak dira formulazioaren bidez kalkulatuta eta ATR-FTIR bidez kalkulatuta. Beraz, kasu honetan esan daiteke emaitza esperotakoa izan dela eta neurketak egokiak izan direla. TBHP + FF6 hastarazlearen kasuan, berriz, desberdintasun nabarmena dago formulazioko emaitzen eta infragorrikoen artean. Lehen esan bezala, ATR-FTIR teknikaren akatsa izan daiteke, Agirre et al.-ek bere ikerkuntza lanean esan zutena bermatuz. Agian teknika hau ez da egokiena txertatze-propietateak neurtzeko, benetan laginean dagoen SAN kopurua baino gutxiago detektatzen baitu eta, ondorioz, txertatze-propietateak ere nabarmenki aldatzen baitira.

Era berean, 13. taulan Agirre et al.-ek KPS hastarazle termikoa erabiliz sortutako latexen txertatze-propietateak ikus daitezke, hiru metodo desberdinen bidez kalkulatuta: formulaziotik, ATR-FTIR-etik eta NMR espektroskopia bidez. Bertan ikus daiteke NMR espektroskopia bidez lortutako emaitzak formulaziokoaren oso antzekoak direla, baina ATR-FTIR bidez lortutako emaitzen desberdintasuna nabaria dela. Hortaz, kasu honetan ere txertatze-propietateak kalkulatzeko ATR-FTIR teknikaren fidagarritasuna oso handia ez dela frogatzen da. Bestalde, 13. taulako datu hauek 12. taulan guk lortutakoekin konparatuz, ikus daiteke AIBN bidez sortutako latexaren emaitzak KPS bidez lortutakoaren nahiko antzekoak direla, baina erredox hastarazlearekin emaitzak oso desberdinak direla. Beraz, izan daiteke TBHP + FF6 erredox hastarazlea txertatze-propietate on batzuk lortzeko egokiena ez izatea.

13. Taula. KPS hastarazle termikoarekin sortutako latex desberdinen txertatze-maila eta efizientzia, ATR-FTIR, NMR eta formulazio bidez kalkulaturata ^[2].

	FORMULAZIOA		ATR-FTIR		NMR	
	T.M. (%)	T.E. (%)	T.M. (%)	T.E. (%)	T.M. (%)	T.E. (%)
R1 latexa	59.8	57.9	49.4	63.5	60.1	59.9
R2 latexa	40.6	62.8	37.2	64.2	44.8	67.4

4. ONDORIOAK

Ikerkuntza lan honetan ABS latexa sintetizatzeko bi hastarazle hidrofobiko erabili dira, bata termikoa eta bestea erredox motakoa. Polimerizazio erreakzioa burutu ondoren eta zinetika aztertu ondoren (konbertsioa eta solido edukia, dp, pH-a, zeta potentziala eta morfologia), esan daiteke diseinatu ziren lau esperimentutik hiru ondo atera direla.

Hala ere, E2 PB-a AIBN hastarazle termikoarekin sintetizatu denean, 240'-an latexa koagulatu da eta ezin izan da erreakzioa bukatu. Zinetika aztertuz, konbertsioa, solido edukia eta pH-a balio teorikoen antzekoak diren arren, ikusi da zeta potentziala esperotakoa baino txikiagoa dela eta, ondorioz, agian emulSIONATZAILEA ez dela gai izan sistema ondo egonkortzeko; hori dela eta, beharbada polimero partikulak itsasten hasi dira beraien artean eta latexa koagulatu da.

Horrez gain, morfologia aztertuz, lortutako irudiek konfirmatzen duten morfologia, ez dator bat uretan disolbatzen den hastarazlea erabiltzen den kasuarekin.

Bestalde, txertatze-propietateei dagokionez, Agirre et al.-en ikerkuntza lanarekin datuak konparatuz ikusi da hastarazle hidrofilikoa (KPS) edo hidrofobikoa (AIBN, TBHP + FF6) erabiltzeak eragina daukala txertatze-propietateetan. Orokorrean, hastarazle hidrofilikoeekin datu hobeak lortu dira. Dena den, hastarazle termiko hidrofobikoaren kasuan (AIBN) txertatze-propietateak KPS-aren nahiko antzekoak izan dira; baina erredox hastarazle hidrofobikoaren kasuan (TBHP + FF6) emaitzak nabarmenki okertu dira.

Bukatzeko, txertatze-propietateak neurtzeko teknikei dagokionez, frogatu da ATR-FTIR teknika ez dela zehatzena txertatze-propietateak kalkulatzeko, datu esperimentalak formulazioko datuen nahiko desberdinak izan baitira. Beraz, Agirre et al.-en ikerkuntzan esandakoa egiaztatu dela esan daiteke.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] 2023. *Applications best suited for ABS plastic sheet*. A&C Plastics INC. <https://www.acplasticsinc.com/informationcenter/r/using-abs-plastic-sheeting-compared-to-other-materials>

[2] AGIRRE, A., AGUIRRE, M. eta LEIZA, J. R. 2022. "Characterization of grafting properties of ABS latexes: ATR-FTIR vs NMR spectroscopy". *Elsevier*, **253**, 124997.

[3] 2023ko maiatzak 21. *Acrylonitrile butadiene styrene*. Wikidata. <https://www.wikidata.org/wiki/Q143496>

[4] AGIRRE, A., AGUIRRE, M. eta LEIZA, J.R. 2020. "ABS Polimeroaren Txertaketa Propietateen determinazioa: EMN eta FTIR-ATR arteko espektroskopien konparaketa". *Materialen Zientzia eta Teknologia V. Kongresua*.

[5] ABBASI, F., AGAH, A.M. eta MEHRAVAR, E. 2010. "Study on the Effective Process Parameters Influencing Styrene and Acrylonitrile Grafting onto Seeded Polybutadiene Latex". *Journal of Applied Polymer Science*, **119**, 1752-1761.

[6] ASUA, J.M. 2004. "Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments". *Highlight*, **42**, 1025-1041.

[7] IQBAL, S. eta AHMAD, S. 2017. "Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **60**, 53-84.

[8] DANIELS, E. S., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S. eta VANDERHOFF, J. W. 1990. "Preparation of ABS (Acrylonitrile/Butadiene/Styrene) Latexes Using Hydroperoxide Redox Initiators". *Journal of Applied Polymer Science*, **41**, 2463-2477.

[9] HU, R., DIMONIE, V. L. eta EL-AASSER, M. S. 1996. "Preparation and Characterization of Poly(butadiene-stat-styrene)/Poly(styrene-stat-acrylonitrile) Structured Latex Particles". *Journal of Applied Polymer Science*, **64**, 1123-1134.

[10] SUN, S., TAN, Z., ZHOU, C., ZHANG, M., eta ZHANG, H. 2007. "Effect of ABS Grafting Degree and Compatibilization on the Properties of PBT/ABS Blends". *Wiley InterScience*, **28**, 484-492.

- [11] IMROZ ALI, A. M., TAUER, A. eta SEDLAK, M. 2004. “Comparing emulsion polymerization of methacrylate-monomers with different hydrophilicity”. *Elsevier*, **46**, 1017-1023.
- [12] ASUA, J. M., RODRIGUEZ, V. S., SUDOL, E.D. eta EL-AASSER, M. S. 1989. “The Free Radical Distribution in Emulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators”. *Journal of Polymer Science*, **27**, 3569-3587.
- [13] 2022ko irailak 29. *Azobisisobutironitrilo*. Wikipedia.
<https://es.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutironitrilo>
- [14] *Reaction Calorimeters: The Gold-Standard for Process Safety*. Mettler Toledo.
https://www.mt.com/nz/en/home/products/L1_AutochemProducts/reaction-calorimeters.html
- [15] BHATTACHARJEE, S. 2016. “DLS and zeta potential – What they are and what they are not?”. *Elsevier*, **235**, 337-351.
- [16] 2023ko maiatzak 17. *Dynamic light scattering*. Wikipedia.
https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering
- [17] 2018. *Malvern Zetasizer Nano ZS*. LCPP.
<https://lcpp.fs.um.si/malvern-zetasizer/>
- [18] 2023. *The principles of dynamic light scattering*. Anton Paar.
<https://wiki.anton-paar.com/en/the-principles-of-dynamic-light-scattering/>
- [19] CLEMENTI, L.A., ARTETXE, Z., AGUIRREURRETA, Z., AGIRRE, A., LEIZA, J.R., GUGLIOTTA, L.M. eta VEGA, J.R. 2014. “Capillary hydrodynamic fractionation of hydrophobic colloids: Errors in the estimated particle size distribution”. *Elsevier*.
- [20] MULLER, D. 2009. “Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy”. *Nature Materials*, **8**, 263-270.
- [21] 2021. *Ultracentrifugas Hitachi CP-NX*. Controltecnica.
<https://www.controltecnica.com/bio/producto/ultracentrifugas-hitachi-cp-nx/>
- [22] PARKER, F. S. 1971. “Quantitative analysis in: Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry and Medicine”. *Springer*, 80–83.

[23] 2019. *Thermo Nicolet 6700 FT-IR with Specac Golden Gate ATR, Auxiliary Experiment Module and TGA Interface*. SpectraLab Scientific Incorporation.

<https://www.spectralabsci.com/equipment/thermo-nicolet-6700-ft-ir-with-specac-golden-gate-atr-auxiliary-experiment-module-and-tga-interface/>