



Maria Paulis Lumbreras
Irekiera hitzaldia | Lección inaugural

Zientzia emultsioan: aniztasuna batzeko artea
Ciencia en emulsión: el arte de unir lo diverso

Lehendakari jauna, Errektore jauna, Errektore oihak, Herri agintariok, Klaustroko doktoreak, Ikasleak, Lankide eta lagunok: Egun on guztioi.

Lehenik eta behin eskerrak eman nahi nizkioke Errektore jaunari eta bere taldeari ikasturte honen hasiera-ekitaldiko hitzaldia emateko gonbidapena luzatzeagatik. Ohore handia da niretzat, baina aldi berean, erantzukizun handia ere izan da.

Nere ikerkuntzaren berri ematerako orduan, "Ciencia en emulsión: el arte de unir lo diverso" edo "Zientzia emultsioan, aniztasuna batzeko artea" izenburu hau bururatu zitzaidan, eta egia esan, aurkezpena prestatzen nuen bitartean, nere ibilbidean zehar ezberdinen arteko elkartasunak duen botereaz jabetu egin naiz.

Ibilbide akademiko hau Kimika fakultatean hasi zen orain dela 35 urte. Ni Ibaetako kanpus honetan hasi nintzen Kimika ikasten, baino fakultateak bere ibilbidea 15 urte lehenago hasi zuen Altzan. Orain dela 50 urte, Kimika Zientzien Fakultate hartan 117 ikasle hasi ziren Kimika ikasten (orduan Valladolid-eko unibertsitateari atxikita zegoena), Gonzalo Martin Guzmanen dekanotzapean. Beraz, ohore bat da neretzat Kimika Fakultateko 50. urteurrena zuekin ospatzea kurtso hasiera honetan. Ikusi daitekeen bezala, fakultatearen sarrera ez da gehiegi aldatu urte hauetan, ezta sartzen diren ikasle berrien gogoak ere. Garai hartan Kimika ikasteaz gain, beste zereginak ere bagenituen, boleibol talde bat osatzearena adibidez. Esan beharra dago, Gipuzkoako kanpus mailan txapelkun bukatu gurela urte batean, nahiz eta EHU mailako txapelketa jokatzera joan ginenean, Gasteizko Hezkuntza eta Kirol fakultateko neskek izugarritzko jipoia eman ziguten.

The Chemistry Faculty also allowed me to follow my last year of the Degree outside San Sebastian, in the framework of the Erasmus program. I am sure that you are able to recognize in which country I lived that year, by the picture of the Graduation Ball... I can say now that I started learning to value the diversity with the different nationalities I found there. In fact, even if you see the four men in the picture wearing kilts, just one of them was a true Scottish, the rest were from all around Europe. Probably that Erasmus stay was the main reason for accepting the offer done by the Dean of the Chemistry Faculty (Marian Iriarte) to serve as Vicedean for International Relations of the faculty in the 2016-2020 period. It was my way of

thanking the Erasmus program for the opportunities and benefits I had enjoyed during my student years. Since 2020, when I left the Vicedean position, I have not fully left this international perspective of the academic life, because since that year, I am part of the managing Group of the Double Master in Polymer Science between the University of the Basque Country and the University of Bordeaux. This Double Master was started from the complementarity in polymer science that researchers from both universities had found in the collaboration projects they had together. Therefore, with the help of Euskampus and both rectoral groups at that moment, we were able to establish it in 2020, and since then either Basque, French and international students all over the world have followed this Double Master in Polymer Science.

Volviendo a mi trayectoria académica, después de volver de acabar mis estudios de Química en Glasgow, di mis siguientes pasos en la ciencia durante la realización de la tesis doctoral bajo la dirección del Prof. Mario Montes del grupo de Ingeniería Química de la Facultad de Química. La tesis se basaba en el "Estudio de catalizadores de Pt y Pd soportados para la eliminación de COVs". Dichos Compuestos Orgánicos Volátiles se generan tanto por la actividad industrial como por el transporte (en menor medida), y pueden ser contaminantes primarios (tóxicos por sí mismos) o secundarios (que derivan en otro tipo de contaminación como el smog fotoquímico o el ozono troposférico). Mi tesis consistió en el estudio de catalizadores sólidos que produjeran la conversión completa de dichos compuestos gaseosos a CO₂ y agua. De nuevo vemos la necesidad de aunar dos fases diferentes, una sólida y una gaseosa, para obtener el resultado de eliminación de contaminantes esperado.

Cuando estaba terminando mi tesis, en 1999, recogiendo la creciente demanda de investigación y servicios en materiales plásticos (polímeros) que algunos profesores de la Facultad de Química habían ido detectando en diversas empresas locales y nacionales, los profesores Juan J. Iruin, Catedrático de Química Física y José M. Asua, Catedrático de Ingeniería Química y Premio Euskadi de Investigación 2005, pusieron en marcha el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT). Después de pasar por la dirección del Prof. José M. Asua y del Prof. Jose Ramón Leiza, fue un gran honor para mí celebrar como directora de dicho Instituto su 25 aniversario el año pasado, con aquellos que lo impulsaron en sus inicios, con una representación de las empresas con las que hemos colaborado y con las nuevas generaciones de estudiantes y profesores que forman parte de él hoy en día.

POLYMAT-en polimeroen inguruan egiten dugun ikerkuntza oso anitza da, eta baterien mundutik abiatuta, medikuntzan erabili daitezkeen polimeroetara hedatzen da, 3D inprimaketa edota polimerizazio errektoreak ere ikasten ditugularik. Azkeneko atal honetan, polimerizazioaren ingeniartzan oinarritzen da nire ikerketa taldea, batez ere ur fasean dispartsatutako polimeroen ekoizpenerako erabiltzen den emultsio polimerizazioan. Ur fasean dispartsatutako egonda, beraien jasangarritasuna handiagoa da beste polimerizazio prozesuen bitartez lortzen diren polimeroekin alderatuta. Baina zer dira polimero emultsio hauek? Erreaktoretik lortzen dugun polimero emultsioen edo latexen itxura honako hau da, esnearen antzeko likido likatsu bat. Mikroskopia

eletroniko bat erabiltzen badugu lagin hori aztertzeko, bere baitan 50-500 nanometro arteko polimero partikulak uretan dispartsatuak daudela ikusiko genuke. Gutxi gora behera hile baten diametroa baino 500 aldiz txikiagoak. Polimero partikula horiek erreakzioan zehar sortu dira, erradikal askeen bitarteko monomeroen polimerizazioaren bitartez. Hau da, monomero unitateak elkartuz polimero kateak sortu dira, polimero partikulen barruan kokatzen direnak.

Polimero dispartzio hauek hainbat abantaila dauzkate, toxikoa ez den ura erabiltzeaz gain. Likatasun txikia erakusten dute (aplikaziorako egokia), polimeroen kate luzeagoak abiadura azkarragoan lortzeko aukera ematen dute eta partikulen morfologia eraldatzeko aukera ere, honek ezaugarri bereziak ekarri ditzakeelarik. Gainera, esan bezala, disolbatzaile organikoen erabilpena ekidin dezakete. Disolbatzaile organiko hauek, nire tesian deuseztatu nahi nituen Konposatu Organiko Hegazkor toxikoak izan daitezkeelarik. Eta nola lortu daitezke ur fasean dispartsatutik dauden polimero partikula hauek? Polimero partikulen barruan dauden polimero kateak hidrofobikoak dira berez: hau da, ez dute ura maite eta ez dira berarekin nahasten, olioaren antza daukate zentzu honetan. Hortaz, ur fasean polimeroak sakabanatzeko trikimailu bat erabili behar da: emultsifikatzaileak hain zuzen ere. Molekula hauek bi alderdi dauzkate kate berdinean. Alderdi hidrofobiko bat, polimeroarekin eroso egongo dena eta alde hidrofilikoa bat, urarekin eroso egongo dena. Beraz, emultsifikatzaile hauek polimeroen gainazalean kokatzen dira, bateraezinak diren polimero eta ura batuz. Hau da, aniztasuna batuz.

And do these polymeric emulsions have real applications? Yes, they do! They can be used for tyres, after separating the rubber particles from water (by coagulation). Or they can be used as impact modifiers for brittle polymers after separating the polymer from the water by spray drying. But this waterborne polymeric dispersion can also be used as such, in paints or adhesives. And these are probably the applications that are closer to the consumer use, as all of us have been using them in the white glue when we were doing artwork in the school or in waterborne paints to coat the walls of our houses. In these applications, once the adhesive or the paint is applied on the paper or on the wall, the water starts to evaporate, bringing the polymer particles closer together, and once the water is fully gone, particles deform to fill all the spaces between them and merge into a continuous polymer film, which can be sticky (in the case of adhesives) or rigid (in the case of coatings). This difference in properties comes from the monomers that are used to produce those polymer chains inside the polymer particles, which determine the glass transition temperature (T_g) of the polymer. The higher this T_g , the harder the polymer at room temperature, and the lower the T_g , the softer and stickier. In fact, the rate of the last two steps of this film formation process (the particle deformation and the polymer interdiffusion), depends on the difference between the temperature at which the films is being formed and the glass transition temperature (T_g).

Therefore, if the temperature of film formation is higher than the T_g of the polymer, so we cast the film at a temperature that is higher than its glass transition temperature, the

polymer will be in a soft state, with the polymer chains able to move and the particle deformation and interdiffusion steps will be very easy. In this case good films will be formed, without cracks or inhomogeneities. This is the case for adhesives. However, if we try to cast a film at room temperature of a polymer dispersion containing a polymer with a higher T_g (higher than room T), the polymer will be in a harder state and the polymer chains will not be able to diffuse so freely. Therefore, when water is evaporated from the film, the polymer particles will remain as spheres that will not deform, creating a non-coherent cracky film. This is what is named as the film formation dilemma, that states that hard films (as the ones necessary in coatings to be efficient) cannot be obtained from waterborne latexes by film formation at room temperature.

However, when we paint walls with waterborne paints, we do it at room temperature, and after drying, a non-sticky hard film is in fact formed on the wall. The reason behind is that commercial paints include a small amount of plasticizers that favour the film formation of hard polymers. The amount of these plasticizers, which are again volatile organic compounds, is very low for indoor use, but they can be higher for outdoor use or high demand coating applications like the ones for car coatings. Therefore, there is a scientific need to overcome the film formation dilemma of hard coatings, without the use of organic plasticizers. And this is one of the topics in which I have focused my research. I will show you now three strategies that we have proposed to overcome this film formation dilemma.

La primera aproximación que voy a enseñar para producir films duros sin necesidad de añadir plastificantes orgánicos es la de añadir cadenas más cortas del propio polímero que ya se encuentra en las partículas. Estas cadenas más cortas actúan como lubricantes durante la formación de film, favoreciendo la formación de films continuos a menores temperaturas. Esa temperatura, llamada temperatura mínima de formación de film (o MFFT) se puede medir aplicando el látex sobre una superficie metálica en la que hemos creado un gradiente de temperaturas. Normalmente a bajas temperaturas, el film aparece craqueado, mientras que a temperaturas altas se obtienen films continuos. La transición entre ambas zonas es la MFFT. Lo que se puede conseguir añadiendo oligómeros a las partículas de polímero es reducir la MFFT 9 °C, sin perder la dureza de la película final, o su T_g .

Otra manera de superar el dilema de la formación de film es la utilización de monómeros funcionales con mayor hidrofiliidad en las cadenas de polímero, como el ácido metacrílico o el ácido itacónico, que tienen una zona hidrofóbica por donde se van a unir al polímero, y una o dos zonas hidrófilas del grupo ácido. Estas zonas hidrófilas absorben agua y hacen que las cadenas de polímero que las contienen estén más blandas en su presencia, lo que favorece la formación de film de polímeros duros. Al intentar formar un film a temperatura ambiente de estos látex que tenían una T_g mayor de la temperatura ambiente, únicamente el que se sintetizó con ácido itacónico, con dos funcionalidades ácidas pudo formar una película continua y dura, gracias al efecto de hidroplastificación del ácido itacónico.

Para algunas aplicaciones, estas dos aproximaciones no presentan una dureza suficiente tras la formación de film a temperatura ambiente, y se requieren soluciones más avanzadas. En este caso, se pueden incluir reactividades diferentes en diferentes partículas de polímero, de manera que cuando se forma el film y las partículas entran en contacto unas con otras, reaccionan entre sí, formando una película mucho más dura que si no se produjera dicho entrecruzamiento, como se puede observar realizando ensayos de resistencia al bloqueo de superficies pintadas. La idea es evitar que materiales pintados y apilados uno encima de otro no presenten daños en la pintura por contacto.

As you could see, our research is fundamental research on polymerization in dispersed media, which is quite close to final industrial applications. In fact, this is recognized by the Industrial Liaison Program in Polymerization in Dispersed Media that runs since 2000. This program was initially established by Prof. Asua following a similar consortium from Lehigh University in Pensilvania. In this program, a number of international companies, which work all in the area of polymerization in dispersed media, and which may be competitors in some areas, finance a number of PhD students to carry out research in areas that are of interest for all of them. Since its start in 2000, around 40 students have carried out their PhDs within the consortium.

Doktoretza ikasle horiek dira gure taldearen alderdi garrantzitsuenetarikoa bat. Munduko leku ezberdin askotatik etorriak, aniztasun hori batzen saiatzen gara taldean. Eta noski, doktoretza batekin bukatzen dutenean eta munduko hainbat lekuetara lanera doazenean, gure unibertsitateko leloak dioen bezala esaten diegu: EMAN TA ZABAL ZAZU.