



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

PLA/PBSA biopolíester nahastetan oinarritutako filmeak: konposizioaren eragina
morfoloia, hesi-propietate eta propietate termiko eta mekanikoetan

Egilea: June Martínez Lucio

Zuzendaria(k): Nora Aranburu Okariz eta Itziar Otaegi Tena

Donostia, 2023ko ekaina

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

LABURPENA

Gradu amaierako lan honetan, poli(azido laktiko) (PLA)/poli(butilen sukzinato-ko-adipato) (PBSA) nahaste bitarraren filmeak prestatu dira konposizio desberdinetan, urrats bakarreko nahaste-prozesu bat eta, ondoren, puzte bidezko estrusioa erabiliz. Era berean, propietate mekanikoak, termikoak, morfologikoak eta hesi-propietateak aztertu dira konposizioaren eragina behatzeko. Izan ere, plastikoak ingurumenean degradatzeko duten arazoari aurre egiteko PLAREN propietateen hobekuntza ikertu nahi izan da PBSAREN gehikuntzarekin; horrela, jatorri berriztagarrietatik eratorritakoa eta biodegradagarria den biopolimeroa lortzeko, gehienbat paketatze aplikazioetarako erabiliko dena. TEM bitartez egindako azterketa morfologikoek biopoliesterren arteko elkarrekintza egokia agerian utzi dute fase aldaketa nabarmen batekin batera. PBSA partikulak PLA matrizean sakabanatuta daude PLA/PBSA 40/60 konposizioa arte; PBSA eduki handiagoekin, PBSA matrizea izatera pasatzen da. Hau argi eta garbi islatzen da propietate mekaniko zein hesi-propietateetan. PBSAREN edukia handitu ahala, elastikotasun modulua zein isurpenarekiko erresistentzia jaitsi egiten dira. Baina, haustura deformazioan eta urradurarekiko erresistentzian aldeko igoera bat ematen da ur-lurrunarekiko, oxigenoarekiko eta karbono dioxidoarekiko iragazkortasunarekin batera. Analisi termikoak bi biopoliesterren nahasezintasuna baieztatu du, baita PBSAREN presentziagatik emandako PLA matrizean nukleazio heterogeneo efektua ere. Horrez gain, filmeek makina-norabidean (*machine direction, MD*) propietate hobeak aurkezten dituzte zeharkako-norabidean (*transversal direction, TD*) baino, kate molekularrek jasandako orientazioa eta, beraz, kristaltze-maila dela eta.

ABSTRACT

In this end-of-grade work, poly(lactic acid) (PLA)/poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) biobased binary blends have been prepared using a single step blending process, followed by blown film extrusion process. Likewise, mechanical, thermal, morphological and barrier properties have been analyzed to observe the effect of the composition. In fact, to face the problem of the environmental degradation of plastics, the improvement of the properties of PLA has been pursued with the addition of PBSA in order to obtain a biodegradable and renewable resourced biopolymer to be used mainly in packaging applications. Morphological studies performed using TEM have revealed the proper interaction between the biopolyesters together with a significant phase change. The PBSA particles are dispersed in the PLA matrix up to a 40/60 PLA/PBSA composition . From that point on, when more PBSA is added, the PBSA becomes the matrix. This is clearly reflected in both the mechanical and barrier properties. As the PBSA content increases, both the modulus of elasticity and the yield strength decrease. However, in elongation at break and tear resistance there is a favorable increase along with permeability to water vapor, oxygen and carbon dioxide. The thermal analysis has confirmed the immiscibility of both biopolyesters with a heterogeneous nucleation effect in the PLA matrix due to the presence of PBSA. Furthermore, the films present better properties in the machine direction (MD) than in the transversal direction (TD) due to the orientation undergone by the molecular chains and, therefore, to the degree of crystallization.

AURKIBIDEA

LABURPENA.....	3
ABSTRACT	4
1. SARRERA	7
2. BERRIKUSPEN BIBLIOGRAFIKOA	9
2.1. Biopolimeroak.....	9
2.2. Biopoliester alifatikoak	11
2.2.1. PLA	12
2.2.2 PBSA	13
2.3. Biopoliester alifatikoen nahasteak.....	14
2.3.1. PLA nahasteak.....	15
2.3.2. PBS edo PBSA nahasteak	17
2.3.3. PLA/PBSA nahasteak.....	18
2.4. Puzte bidez lortutako biopoliester nahasteetan oinarritutako filmeak.....	20
3. HELBURUAK	23
4. ALDE ESPERIMENTALA	24
4.1. Materialak.....	24
Poli(azido laktikoa) (PLA)	24
Poli(butilen sukzinato-ko-adipato) (PBSA)	26
4.2. Prozesatze-teknikak.....	27
4.2.1. Lehorketa.....	27
4.2.2. Nahasketa	28
4.2.3. Konformazioa. Puztutako filmeen estrusioa.....	30

3.3. Karakterizazio eta saiakuntza teknikak	31
3.3.1. Trakzio-saiakuntzak	31
3.3.2. Urradura-saiakuntzak	33
3.3.4. Analisi kalorimetrikoa (DSC).....	34
3.3.5. Analisi mekaniko-dinamiko (DMTA)	35
3.3.6. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM)	36
3.3.7. Hesi-saiakuntzak.....	36
5. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	40
5.1. Propietate termikoak	40
5.2. Morfologia.....	43
5.3. Propietate mekanikoak	46
5.4. Hesi-propietateak	52
6. ONDORIOAK.....	56
7. CONCLUSIONS	58
8. ERREFERENTZIAK.....	60

1. SARRERA

Jakina da polimeroek gaur egun oso paper garrantzitsua betetzen dutela, aplikazio sorta zabala baitute. Plastikoa dira, zalantzarik gabe, gehien kontsumitzen diren materiala eta, beraz, munduko prozesatuenak. Horregatik, polimeroen alorrean plastiko hauek ordezkatzeko dituzten aukera berriak bilatzen dira material hobeak eta ekonomikoagoak garatu nahian. Aukeretako bat da polimero berriak sintetizatzea monomero desberdinetatik abiatuta. Hala ere, horrek kostu ekonomiko handiak eta prozesatze denbora luzeak dakartza. Beste aukera bat, ekonomikoki errentagarriagoa eta gaur egun erabiliena, jada sintetizatuta dauden polimeroen nahasketa fisikoa da. Honen abantaila nagusienetako bat da nahastearen konposizioa aplikazioen beharren arabera egokitu daitekeela. Arazoa dator nahaste hauek ingurumenarekin kontaktuan jartzen direnean material plastiko gehienek ehunka urte behar izaten dituztela ingurumenean degradatzeko. Material horien erabilera masiboa erabili eta botatzeko objektuetan, oro har, ondorio katastrofikoak dituen akatsa da. Hots, nahasketa horiek biodegradagarritasun gutxi izaten dute normalean.

Hortaz, ingurumenarekin loturiko kezka horiek biodegradagarriak eta iturri berriztagarrietatik eratorritako biopolimeroen nahasteak garatzeko interesa piztu dute. Ezaugarri horiek betetzen dituzten polimeroen artean, poli(azido laktikoa) (PLA) eta poli(butilen sukzinato-ko-adipato) (PBSA) biopoliesterrak daude, aplikazio sorta zabal baterako duten potentziala dela eta irabazitako ezagutzari esker. Polimero hauek banaka erabili izan dira puzte bidezko filmeen produkzioan paketatzea, poltsak, ontziak eta pelikulak bezalako aplikazioetarako.

PLA polimero termoplastikoa da, artoa edo azukre-kanabera bezalako iturri berriztagarrietatik eratorritakoa. Hainbat industrian erabilia izan da konpostatze-baldintzetan deskonposatzeko duen gaitasuna dela eta. Hala ere, PLAk muga batzuk ditu bere propietate mekaniko eta termikoei dagokienez, eta horrek bere erabilera mugatu egiten du zenbait aplikazio espezifikokoetan.

Bestalde, PBSA propietate erakargarriak dituen beste polimero biodegradagarria da. PBSAk harikortasun handiagoa eskaintzen du PLArekin alderatuta, eta horrek material

xaflakorrak eskatzen dituzten aplikazioetan kontuan hartu beharreko materiala bihurtzen du. Gainera, PLA bezala, PBSA konpostatze-baldintzetan deskonposatzen da, eta horrek aukera erakargarria bihurtzen du ingurumenaren ikuspegitik.

Bi biopolimero hauek nahastea haien abantailak konbinatzeko eta banakako mugak gainditzeko estrategia gisa sortu da. PLA eta PBSA proportzio desberdinetan konbinatzean, nahastearen azken propietateak doitu eta hobetu daitezke aplikazio espezifikoetara egokituz. Izan ere, nahastearen konposizioa doitzean, propietateen konbinazio optimo bat lor daiteke, materiala puzte bidezko filmeen aplikazioen behar espezifikoetara egokituz.

Beraz, gaur egungo ezagutzaren berrikuspen bibliografiko baten ondoren (2. Berrikuspen bibliografikoa), ikerketa lan honetan bilatzen diren helburuak (3. Helburuak) planteatzen dira. Horrekin batera, erabilitako materialen eta prozesatze- eta karakterizazio-tekniken deskribapenaren ondoren (4. Alde esperimentalak), 5. Atalean (Emaitzak eta eztabaida) nahastearen konposizioak morfologia, propietate termiko, hesi-propietate eta propietate mekanikoetan duen eragina aztertzen da; amaieran (6. Ondorioak), hainbat ondorioetan bilduko den informazioa eskaintzeko.

2. BERRIKUSPEN BIBLIOGRAFIKOA

2.1. Biopolimeroak

Kimikarien eta ingeniari kimikoen zati handi bat gaur egun polimeroen zientziaren edo teknologiaren alderdiren batean sartuta dagoenez, batzuek gure garaiari polimeroen aroa deitu diote. Egia esan, beti bizi izan gara polimeroen aro batean. Polimero hitza grekotik dator *poli* eta *meros*, asko eta segmentua esan nahi dutenak, hurrenez hurren. Baina, zientzialari gehienek nahiago dute makromolekula edo molekula handia terminoa erabili¹.

Zoritxarrez, polimero sintetikoen erabilera polimero naturalena baino handiagoa da, industria aplikazio ugari baitituzte. Polimero sintetiko horiek petroliotik lortzen dira batez ere, eta funtzio espezifikoetarako sortzen dira². Plastikoak ezagunak dira aldi berean ekonomikoak, arinak, aldakorak, korronte elektrikoaren isolatzaileak, oxidazioarekiko erresistenteak eta agente atmosferikoekiko aldaezinak direlako eta zura, harria edo metala ordeztu dezaketelako. Hala ere, abantaila horiek haien eragozpen okerrenak izan daitezke. Izan ere, korrosioarekiko, urarekiko eta bakterioen deskonposizioarekiko erresistentzia handiak desagerrarazten zailak diren hondakinetan bihurtzen ditu eta, ondorioz, ingurumen-arazo larri batean³.

Polimero sintetikoak aire zabalean erabiltzen direnean organismo bizidunekin kontaktuan jartzen direla duela gutxi hasi da nabaritzen. Industria-polimeroak, jatorriz eraso mikrobianoarekiko erresistentziagatik aukeratuak, orain bioegonkortasunarekin lotutako arazoan iturri dira, material bat hondakin bihurtu aurretik denbora mugatuko aplikazioen kontzeptuari dagokionez⁴. Horrez gain, iturri berriztagarrietan oinarritutako lehengaietatik sortutako produktu kimikoen ekoizpenari mesede egin diote petrolioaren munduko prezioen gorakadak, munduko erreserba handienak dituzten eremuetako geopolitikaren aurreikusteko ezintasunak eta berotegi-efektuak gasen emisioa, hala nola CO₂-a, murrizten duen teknologiaren garapena bultzatzeko beharrari buruzko mundu mailako adostasunak⁵.

Birziklatzea irtenbide bat da eta izango da beti, baina sortu diren hondakinetatik dator eta ez da plastiko guztientzat alternatiba eraginkorra. Biopolimeroak, aldiz, arazoaren jatorritik sortutako konponbidea dira. Izan ere, gehienak iturri berriztagarriak dituztenak, plastikoaren industriarako alternatiba interesgarria dira⁶. Bioplastiko horiek ohiko material termoplastikoen teknologia berdinekin prozesatu daitezke, hala nola estrusioa, injekzioa edo puztearekin. Horrela, iturri berriztagarriko polimeroak edo biodegradagarriak direnak gero eta interes handiagoa sortzen ari dira, bai gizartean oro har, bai plastikoen industrian.

Biopolimeroak iturri berriztagarrikoak eta biodegradagarrietan sailkatzen dira. Biopolimero horiek plastikoen eta produktu plastikoen biodegradagarritasunerako eta konpostagarritasunerako zientifikoki onartutako estandarren irizpide guztiak betetzen dituzte. Lehenengoak ez dira nahitaez biodegradagarriak edo konpostagarriak izan behar, baina gehienak badira. Bigarren taldekoek, aldiz, ez dute zertan lehengai berriztagarrietan oinarrituta egon behar estandarrarekin betetzeko, biodegradagarritasunak lotura zuzenagoa baitu egitura kimikoarekin lehengaien jatorriarekin baino⁷.

Biodegradazioa polimeroa edo ingurumenaren degradazio-produktuak erabat ezaba ditzakeen degradazio-bide bakarra da⁸. Biodegradazio prozesua bi etapa desberdinetan ematen da. Lehenengoan, makromolekulak kate laburragoetan despolimerizatzen dira. Etapa hau, normalean, organismotik kanpo ematen da kate polimerikoaren tamaina dela eta. Bigarren etapa mineralizazioari dagokio. Behin tamaina txikiko zati oligomeriko nahikoak sortu direnean, zeluletara garraiatzen dira mikroorganismoek bioasimilatzeke eta ondoren, mineralizatzeke⁹. Biodegradazioa bi baldintza desberdinetan eman daiteke oxigeno presentziaren arabera; biodegradazio aerobikoa edo biodegradazio anaerobikoa. Biodegradazioa edo mineralizazio totala hondakinik geratzen ez denean ematen da, hau da, jatorrizko produktua erabat gas-produktuetan edo gatzetan bihurtzen denean¹⁰.

Esan bezala, plastikoak aplikazio askotarako aproposak izatea eragiten duten iraunkortasun-propietate berberak ezabatzeko arazoak sor ditzakete petrolioz egindako plastiko tradizionalekin batera. Izan ere, material horiek biodegradatzeko zailak dira, degradazioarekiko erresistentziagatik eta ingurumenean mikrobioak metatzeagatik. Gainera, petrolioaren prezioak nabarmen igo dira.

Ondorioz, gertakari horiek lagundu dute polimero biodegradagarriekiko interesa pizten eta, bereziki, biopolimero biodegradagarriekiko.

Plastikoak eta polimero biodegradagarriak 1980ko hamarkadan sartu ziren lehen aldiz polimeroen munduan. Plastikoen biodegradagarrien iturri asko daude, polimero sintetikoetatik hasita polimero naturaletaraino. Polimero naturalak kantitate handietan daude eskuragarri iturri berriztagarrietatik abiatuta; polimero sintetikoak, berriz, petrolio-baliabide berriztaezinez eginda daude.

2.2. Biopoliester alifatikoak

Biopoliesterrak poliester termoplastiko biodegradagarri eta konpostagarrien gama bat dira, eta biomasa berriztagarrietik abiatuta partzialki ekoiztu daitezke, azukre-kanabera bezala. Datozen urteetan %100 jatorri biologikoak izango dira.

Poliester alifatikoak gehien aztertu den polimero biodegradagarrien mota da, duten aniztasun eta aldakortasun sintetiko garrantzitsua dela eta. Material polimeriko guztien artean, oso interesgarriak eta garrantzitsuak dira dituzten abantailak direla-eta, hala nola biodegradagarritasuna, ingurumenarekiko errespetua, biobateragarritasuna, berritzeko gaitasuna eta erabilgarritasun zabala¹¹. Poliester alifatikoak sintetizatzeko hainbat ibilbide daude¹². Monomero difuntzionalen polikondentsazioak pisu molekular baxuko polimeroak sortzen ditu batez ere. Pisu molekular altuko polimeroak lortu nahi direnean eraztun irekitzearen bidezko polimerizazioa nahiago da. Poliester biodegradagarri gehienak sei edo zazpi kideko laktona eraztunaren irekiera bidezko polimerizazio bidez prestatzen dira¹³.

Poliester alifatikoak pisu molekular altuko konposatu biodegradagarri ia bakarrak dira, eta, beraz, asko ikertuak izan dira¹⁴. Haien ester lotura hidrolizagarriek biodegradagarriak bihurtzen dituzte. Izan ere, polimero sintetiko hauetan ester loturak toxikoak ez diren metabolito naturaletara hidrolizatzen dira eta arnasketaren bitartez gorputzetik ezabatzen dira¹⁵.

Poli(azido laktikoa) (PLA), poli(3-hidroxibutiratoa) (PHB), poli(ϵ -kapolaktona) (PCL), poli(butilen sukzinatoa) (PBS) eta poli(butilen adipato-ko-tereftalato) (PBAT) poliester alifatiko biodegradagarrien ordezkari nagusiak dira, jatorri biologikoa dutenak edo petroliotik eratorritakoak direnak¹¹.

2.2.1. PLA

Poli(azido laktikoa) (PLA) α -hidroxiazidoetatik eratorritako poliester alifatiko familiakoa den polimero biodegradagarri bat da, iturri berriztagarrietatik eratorritakoa, hala nola arto-azukrea, patata eta azukre-kanabera, eta oinarri biologikoa duena. PLAk paper oso garrantzitsu bat izan du jatorri fosileko polimeroak ordezkatzeko aplikazio jakin batzuetarako¹⁶. Merkatuan izan duen inpaktu handiagatik, mundu-mailako arreta eta PLAREN ekoizpena hazkundearen ondorioz¹⁷, azken urteotan gehien aztertu den biopolimeroetako bat da.

Aipatzeko da, PLA optikoki aktiboak diren D- edo L-enantiomeroetan aurki daitekeela. Enantiomeroen proportzioaren arabera, material propietate anitzeko PLA deriba daiteke. Horri esker, errendimendu-baldintzak betetzeko PLA polimeroen espektro zabala sor daiteke¹⁸.

PLAREN erabilera nagusiak aplikazio medikoetara mugatu dira, hala nola inplante-gailuetara, ehun-aldamioetara eta barne-josturetara. Izan ere, kostu handia, erabilgarritasun txikia eta pisu molekular mugatua dituelako. Hala ere, duela gutxi pisu molekular altuko PLAREN ekoizpen ekonomikoa ahalbidetzen duten teknika berriek, hala nola injekzio bidezko moldekatzea, filmeen estrusioa, puzte bidezko moldekatzea, termomoldeaketa eta aparraren sorkuntza, honen erabilera zabaldu dute¹⁹. 1970eko hamarkadan AEBetako Droga eta Elikagaien Administrazioak onartu zuenetik, oso erabilia izan da klipetan, torlojuetan eta sendagaiak emateko gailuetan.²⁰

Horrez gain, PLAk duen toxikotasun baxua dela eta²¹, ingurumenaren aldetik onberak diren ezaugarriekin batera, elikagaiak eta beste kontsumo-produktu batzuk paketatzeko material ezin hobea bihurtu da²². Gaur egun, soilik PLA erabiltzen da komertzialki

elikagaiekin kontaktuan dauden paketatze aplikazioetarako. Honen propietateak ondo modulatu daitezke erabileraren arabera. Puntu negatibo bakarra prezioa da, plastiko tradizionalena baino askoz handiagoa oraindik. Muga hori dela eta, PLA batez ere merkatu-nitxoetan erabiltzen da, balio handiko elikagaietan, hala nola produktu biologikoetan, non paketatze materialaren prezio altua justifikatuta dagoen elikagaien prezio altuagatik²³.

PLAk petroliotik eratorritako beste hainbat polimeroekin alderatuta, nahiko onak diren propietate mekanikoak eta hesi-propietateak ditu. Adibidez, CO₂, O₂ eta uraren iragazkortasun koefizienteak poliestirenoarekin (PS) alderatuta txikiagoak dira, baina polietilen tereftalatoarenak (PET) baino handiagoak^{24,25}. Propietate mekanikoei dagokienez, PLA kateak orientaturik ez izanda oso hauskorra da, baina erresistentzia eta zurruntasun onak ditu; aldiz, PLA kateak orientatuekin errendimendu hobea aurkezten du orientatutako Psrekin alderatuta, baina PETaren antzekoa²⁶. Horrez gain, PLAREN trakzio-modulua eta flexio-modulua dentsitate altuko polietilenoarenak (HDPE), polipropilenoarenak (PP) eta poliestirenoarenak (PS) baino altuagoak dira; hala ere, Izod talkarekiko erresistentzia eta hausturarako deformazio baloreak polimero hauenak baino txikiagoak dira²⁷.

Oro har, PLAk aplikazio jakin batzuetarako beharrezkoak diren propietate mekanikoak eta hesi-propietateak ditu, petrolioz ekoiztutako polimero termoplastikoekin lehiatzeko moduan. Hala ere, dituen gabeziak direla eta, propietate desberdinak dituzten beste polimeroekin nahasteko aukerak aztertu dira, propietate hobetuak dituen produktu batera iristeko nahian. Hots, talkarekiko erresistentzia eta hausturarako deformazio baloreak hobetzea beharrezkoak dituzten aplikazioetan.

2.2.2 PBSA

PBSA, poli(butilen sukzinato) (PBS) polimeroaren ausazko kopolimero bat da ekoizpen kostu nahiko baxua duena eta propietate fisiko interesgarri ugari erakusten dituena biodegradagarritasuna barne²⁸. Izan ere, PBSA, PBSarekin alderatuta, biodegradaziorako arrisku handiagoa du, kristaltze-maila txikiagoa eta kate polimerikoen malgutasun handiagoa baitu²⁹. Era honetan, PBSA polimero oparoenen artean sailkatzen da. Bere

ezaugarri onak direla eta, estrusio, injekzio eta puzte bidezko estrusio bidez prozesatu daiteke. Gainera, hainbat lodieretako filamentuak eta filmeak lor daitezke³⁰.

Ondorioz, PBSAren berezko propietateei buruzko ulermena handitzeak eta propietate horiek nola hobetu daitezkeen jakiteak termoplastikoen prozesamenduaren, fabrikazioaren eta azken erabileraren eskakizunetarako egokitasuna lortzeko, PBSAren interes teknologikoa eta komertziala handitu du²⁸.

Hala ere, polimero puruak beste hainbat propietate ditu, hala nola egonkortasun termikoa, zurruntasuna eta gasentzat iragazkortasun txikia eta hauek zenbait aplikazioetarako desegokiak dira³¹. Arazo hori konpontzeko, edo, gutxienez, arintzeko, hainbat hobekuntza estrategia proposatu dira azken urteotan, kopolimeroen garatzea eta sartzea eta kargen edo gehigarrien sartzea, besteak beste³². Baina bat ere ez beste polimero batzuekin nahasketa bitarra edo hirutarra egitea bezain ona.

2.3. Biopoliester alifatikoen nahasteak

Polimeroen nahasketak bi material desberdin edo gehiagoren, polimeroen edo kopolimeroen arteko konbinazioa dira nahasketa fisikoaren bidez, elkarrekintza kimikoarekin edo gabe³³. Nahasketa fisikoa polimeroen industria bezalako zaharrak diren polimeroetatik abiatuta material berriak diseinatzeko teknika ekonomiko eta etorkizun handikoa da, eta hori kontsumo-produktuetan duen mundu mailako presentziak froga dezake.

Polimero biodegradagarrien nahasketa, kasu honetan biopoliester alifatikoena, materialaren guztizko kostua murrizteko eta nahi diren propietateak eta degradazio-tasak aldatzeko ikuspegi bat da. Horregatik, nahasketaren bidez hain garestiak ez diren beste polimero batzuk sartzea garrantzitsua da. Horrekin batera, nahasketen nahaskortasun maila polimeroaren azken propietateei eragiten dien faktore garrantzitsuenetako bat da. Izan ere, polimeroen nahaste gehienak nahastezinak dira eta bateragarritasun txikia dute³⁴.

2.3.1. PLA nahasteak

Aurretik aipatu den bezala, PLA oso erabilia izan da paketatzeko aplikazioetan, besteak beste. Hala ere, medikuntzako eta paketatzeko teknologiaren betekizun praktikoak kontuan hartzen direnean, PLAk hainbat eragozpen nabarmen ditu. Izan ere, bere degradazio-tasak ezin ditu aplikaziorako espezifikoak diren zenbait baldintza bete. Bestalde, PLA paketatze material gisa erabiltzen denean, askotan hautsi egiten da duen hauskortasunaren ondorioz. Beraz, industriaren interesekoa da PLAREN errendimendu mekanikoa hobetzea²⁰. Testuinguru honetan, PLAREN eta potentzial handiko beste biopolimero batzuen arteko nahasteak egitea proposatzen da PLAREN propietate mekanikoak, termikoak eta hesi-propietateak hobetzeko. Horrela, hainbat ikerketetan honen kristalinitatearen, erresistentziaren eta hausturarekiko deformazioaren aldaketak aztertu dira. Hots, hainbat polimero biodegradagarri PLAREkin nahastu dira honen errendimendua hobetzeko.

Esate baterako, Mattak eta kolaboratzaileek³⁵ egindako ikerketa batean PLA eta polikaprolaktona (PCL) nahaste biodegradagarrien prestakuntza eta karakterizazioa burutu zen. PLA/PCL nahaste horiek gorakada bat erakutsi zuten elongazioaren ehunekoan, inpaktuarekiko erresistentzian, galera-moduluan eta beherakada trakzioarekiko erresistentzian eta erresistentzia moduluan PLA puruarekin alderatuta. Lan horretan kontuan hartutako nahasketa-proporzio desberdinen artean, PLA/PCL 80/20 nahasteak inpaktuarekiko eta trakzioarekiko erresistentzia handiena erakutsi zuen. Horrez gain, DSC teknikaren bitartez ikusi zen PCL edukiaren eragina beira-trantsiziozko tenperaturaren (T_g), fusio-tenperaturaren (T_m) eta nahasteen kristaltze-mailan. Eragin hori Urquijok eta kolaboratzaileek³⁶ aztertzea lortu zuten: PLAREN kristaltze-maila handitu egiten zen PCL gehituta, eta PCLak kristalizazio zatikatua erakusten zuen PLAREN presentzian. Konposizio guztietan interfaseen arteko atxikipen bat ikusi zen. Propietate mekanikoei dagokienez, aurreko kasuan izandako portaera bera ikusi zen. Wachirahuttapong³⁷ egindako ikerketan ezin izan zuten PLAREN T_g -a ikusi PCLREN T_m -arekin gainezartzen zelako. Hala ere, SEM bitartez nahasketaren morfologiak bi fase polimerikoen nahasgaitzkortasuna berretsi zuen, PCLREN partikula handiagoak adieraziz PLAN sakabanatuak. Ikerketa honetan plastifikatzaile (pluronic) baten laguntzaz PLAREN kristaltze-maila txikitzea lortu zen, baita

PLA/PCL nahasketaren harikortasuna handitzea ere. Izan ere, sakabanatutako PCL partikula finen PLA katearen orientazioa errazten zuten proportzio mugaren ondoren, eta, ondorioz, trakzioarekiko erresistentzia handitzen zuten.

Jiangek eta kolaboratzaileek³⁸ PLA/PBAT nahaste biodegradagarrien azterketa egin zuten. Lan honetan, prozesaketan bertan, egoera urtuaren elastikotasuna eta biskositatea handitu zirela ikusi zen PBAT kontzentrazioarekin batera. Karakterizazioari dagokionez, nahasketak bi faseko sistema bat osatzen zuen, PBAT uniformeki sakabanatuta zegoen PLA matrizean zehar. Gainera, PBAT edukiera handitzean, nahasteak trakzioarekiko erresistentzia eta elastikotasun modulua murriztuak erakusten zituen; hala ere, elongazioa nabarmen egin zuen gora. PBAT gehituta, PLAREN haustura hauskor batetik nahastearen haustura harikor batera aldatzen zela ikusi zen trakzio-saiakuntzei eta SEM mikroskopiari esker. Ludwiczak eta kolaboratzaileak³⁹ haratago joan ziren eta nahastearen propietateak hobetzeko nahian bi gehigarri mota erabili zituzten. Alde batetik, CE (kate luzatzailea), osagaien arteko atxikipena hobetzeko eta, bestetik, MMT (Montmorillonita), nahastearen hesi-propietateak hobetzeko. PLAREN hesi-propietateak hobetu zirela berretsi zen PBAT eta MMT edukia handitzean. PBAT eta bi gehigarriak gehitzearen ondorioz, nahastearen likatasuna txikitzen zen eta, horrekin batera, PLAREN kristaltze-maila handitu.

Beste ikertua izan den nahasteetako bat PLA/PBS da. Bhatia eta kolaboratzaileen⁴⁰ ikerketa batean, PLA/PBS nahasteak prestatuak izan ziren eta propietateak neurtu zituzten paketatze aplikazioetarako egokiak ziren aztertzeko. Hauen morfologia SEM bitartez aztertu zen eta horrek faseen banaketa argia erakutsi zuen. DSC termogramekin ikusi zen PBS gehikuntzak PLAREN T_g -a ez zuela asko aldatzen, baina analisiak erakutsi zuen PLA/PBS 80/20 konposizioak bi polimeroen arteko nahasketa partziala zegoela. Horrez gain, trakzioarekiko erresistentzia, elastikotasun modulua eta hausturarekiko deformazioaren ehunekoak murriztu egin ziren PBS gehikuntzarekin. Horrekin batera, PBSk PLAREN harikortasuna handitu zuen eta horrek paketatze aplikazioetarako plastikoak ordezkatzeko lehiakide bihurtu zuen. Baina, ez PLAK ezta PBSk ere dute likatasun nahikorik egoera urtuan. Horregatik, Zhou eta kolaboratzaileek⁴¹ OMMTren (organikoki modifikatutako Montmorillonita) gehikuntza PLA/PBS nahastera frogatu zuten aparaketaren errendimendua hobetzeko asmoz. Horrela ikusi izan zuten nahastearen propietate

mekanikoetan hobekuntza nabarmen bat, hala nola konpresioarekiko, flexioarekiko eta talkarekiko erresistentziaren gorakada. Beraz, Bhatia eta kolaboratzaileek⁴² honen inguruko beste ikerketa bat egin zuten eta OMMTren gehikuntzak nahastearen hesi-propietateak %26 inguru hobetzen zituela ohartu ziren.

2.3.2. PBS edo PBSA nahasteak

PBSAren egonkortasun termikoa, zurruntasuna eta hesi-propietateak hobetzeko nahian beste polimeroekin nahaste bitarrak edo hirutarrak egitea proposatzen da. Baina, kasu honetan, ez dira PLArekin bezainbeste nahasketa ikertu.

Jiang eta Li-k⁴³ epoxi erretxina baten gehikuntzaren eragina aztertu zuten PPC/PBSA nahasteko filmetan eta konposizio desberdinetan. Ikusi zuten epoxi taldeak bi polimeroen kate molekularrekin erreakziona dezakeela hauek luzatuz, eta, ondorioz, nahastearen bateragarritasuna handituz. PPC/PBSA nahasteen filmeek PPC puruko filmeek baino orientazio-egitura handiagoa aurkezten zuten. Gainera, behin erretxina gehituta, trakzioarekiko erresistentzia MD eta TD norabideetan handitu egiten zen. Horrekin batera, hesi-propietateak nabarmen hobetzen ziren.

Boonprasertpoh eta kolaboratzaileek⁴⁴ PBATaren eragina PBS/PBAT nahastearen propietate mekaniko, fisiko eta morfologikoetan aztertu zuten. Morfologiari dagokionez, PBAT sartzeak ez zuen ia hobetzen nahastearen biskositatea, eta, ondorioz, aldaketa txikiagoa izan zen honen dentsitatean. Hala ere, PBATen edukia handitzeak nahastearen malgutasuna eta harikortasuna hobetzen laguntzen zuen; izan ere, PBS/PBAT nahastearen trakzioarekiko erresistentzia eta Young-en modulua txikitzen ziren PBS puruaren emaitzekin alderatuta. Beraz, nahastearen propietate mekanikoetan matrizearen faseak eragiten zuela ondorioztatu zuten.

Salazar eta kolaboratzaileen⁴⁵ kasuan, PVC puruzko eta PVC/PBSA 80/20 eta 60/40 nahasteen filmeak prestatu ziren. PBSA gehikuntzak plastifikazio-efektu handiago bat eragin zuela PVC/PBSA nahasteetan ikusi zen, hausturaren deformazioa handitzeagatik. 80/20 nahasteak hausturaren deformazioa 50 aldiz handitu zuen PVC puruarekin alderatuta,

hurrenez hurren. Gainera, PVCaren izaera jasangarria areagotzeko, plastifikatzailea aukeratu egin zen baliabide berriztagarrietatik edo PHB biopolimeroaren lehengai birziklatzearen bidez sor daitezkeen monomeroen artean. Beraz, PVCaren gehigarriak eta bere karbono-aztarna murrizteko nahia eta plastifikatzeko eraginkortasuna handitzeko nahia konbinatu ziren.

2.3.3. PLA/PBSA nahasteak

Ikertutako biopoliester nahaste guztien artean, PLA/PBSA nahaste bitarra sailkatzen da. PLAREN harikortasuna hobetzeko asmoz, deformakortasun handia duen PBSA biopoliester alifatikoaren gehikuntzaren bitartez, heterogeneo den nahaste fisikoa ematen da. Hainbat ikerkuntza egin dira nahaste honen inguruan eta nahaste hau hobetzeko asmoarekin hainbat gehigarri erabili izan dira ere bai.

Horien artean, Lascano eta kolaboratzaileek⁴⁶ ikusi zuten PBSAREN gehikuntzak eragin nabarmena duela propietate mekanikoetan, elastikotasun modulua eta erresistentzia murriztuz. Beraz, nahasteen portaera hauskorra txikitu egiten da, eta, ondorioz, ezaugarri mekaniko harikorrak areagotu egiten dira. Horrez gain, analisi termikoak PBSAREN presentziak PLAREN T_g -aren eta T_m -aren jaitsiera dakarrela erakutsi zuen, eta horrek PLA eta PBSAREN arteko nahaskortasun txikia berresten du.

Amaya-Pinosek⁴⁷ ere antzeko emaitzak lortu zituen eta, gainera, azalpen bat eman zien. PBSA gehikuntzak PLAREN propietate mekanikoak eta elastikoak hobetzen ditu, eta fisikoki gero eta gardentasun gehiago galtzen doa. Hori gertatzen da hasiera batean ia amorfoa zen PLAREN fase kristalino bat dagoelako.

PLA/PBSA nahasteko zazpi konposizio desberdinen propietate termikoak zein morfologikoak Pivsa-Art eta kolaboratzaileek⁴⁸ ikertu zituzten. Nahasteek itsas irlen moduko morfologia tipikoa erakutsi zuten. PBSAREN edukia txikia zenean, PBSAREN fasea oso fin barreiatzen zen PLAREN matrizean. Bestalde, PBSAREN edukia altua zenean, PBSAREN fase txikiena tanta handien eran sakabanatzen zen. Propietate mekanikoei PBSAREN osagai txikiaren dispersio-egoerak eragin zien PLA matrizean. Inpaktuarekiko

erresistentzia ere hobetu egin zen PBSA gehituz. Hala ere, nahastearen zuntzen propietate mekanikoak tenkatu ondorengo baldintzek eta PBSA edukiak kaltetu zituzten.

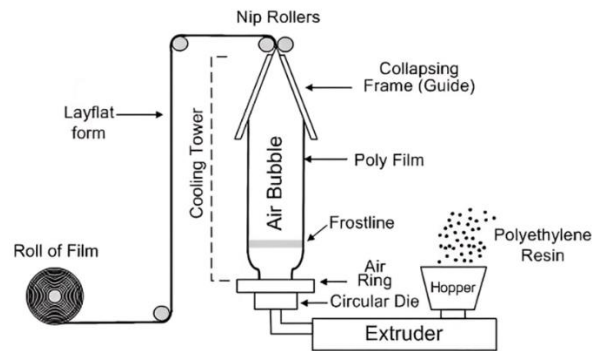
Aliotta eta kolaboratzaileak⁴⁹ haratago joan ziren eta ikusi zuten PLA/PBSA nahastearen propietate mekanikoen emaitzak materialen morfologiarekin erlazioa estua zutela. Hots, %20 PBSA konposiziora arte, PBSA fase esferiko barreiatu gisa aurkezten zen PLA matrizean, PLAREN eta PBSAREN arteko nahaskortasun eskasa adieraziz. Bestalde, PLA60/40PBSA nahasteak berretsi egiten zuen beste ikerkuntza lanetan oro har ikusten dena, hau da, morfologian aldaketa bat (PBSAREN partikula sakabanatuetatik egitura jarraitu batera). Beraz, hausturarekiko deformazioaren hobekuntza nabarmena inbertsio-puntuaren eskualdearen lorpenarekin azaltzen zuten.

PLA/PBSA nahasteari buruzko sakonagoa den beste ikerketa lan bat Messin eta kolaboratzaileek⁵⁰ egin zuten. Kasu honetan geruza anitzeko koestrusio prozesatze teknika aplikatu zen eta lortutako PBSA geruzaren lodiera 60 nm ingurukoa izan zen PLAREN aurka konfinatua egonda. Horrek PBSA erdi-kristalinoa eta PLA amorfoa etengabe konfinatuak prozesatzea ahalbidetu zuen. Geruzen jarraitutasuna PLA/PBSA 80/20 konposizioan mikroskopiararen bitartez ikusi ahal izan zen. Análisi termikoek erreferentziatzko filmeen antzeko portaera termikoak erakutsi zituzten, fusio prozesuan polimeroen difusiorik ez zegoela adieraziz. Propietate mekanikoen kasuan, lortutako emaitzek agerian utzi zuten delaminaziorik ez zegoela PLA/PBSA filmetan. PLAK eragindako konfinamendu-efektuak kristalak pixka bat orientatzea ekarri zuen, PBSAN frakzio amorfoa zurruna handitzea, eta frakzio hori trinkotzea, filmearen kristaltasuna aldatu gabe. Egitura-aldaketa horiei esker, PBSAREN hesi-propietateak nabarmen hobetu ahal izan ziren. PBSAREN egitura geruza oso mehe eta jarraituetan konfinatzean, posible izan zen sistema biodegradagarri baten hesi-errendimendua hobetzea, eta ondoriozko hesi-propietateak korrelazionatu ziren fase amorfoko kate-segmentuaren konfinamenduaren eta mugikortasunaren ondorioekin. Gainera, hesi-saiakuntzen emaitzek erakutsi zuten lortutako hesiaren hobekuntza bolumen librea murriztearekin lotuta dagoen disolbagarritasunaren murrizketari zor zaiola batez ere, eta bihurguneen efektua, espero zen bezala, ez zela benetan ikusi.

2.4. Puzte bidez lortutako biopoliester nahasteetan oinarritutako filmeak

Puzte bidezko estrusioa paketatze aplikazioa duten filmeak fabrikatzeko teknika ohikoena da. Prozesu konplexu bat da hainbat prozesatze parametroren eta egitura parametroren eragina baitu. Polimero biodegradagarrien kasuan, PLA besteak beste, egoera urtuko erresistentzia ahulagoa izatearen ondorioz, estrusioan burbuila egonkor bat sortzea zailagoa da⁵¹.

1. irudian ikusten den sistema lortzeko, lehenik eta behin nahastea estrusio unitatearen toberatik elikatzen da eta zilindro barruan urtu egiten da. Erabiltzen den estrusio burua angeluarra da. Materiala pitatik bigunduta ateratzen da eta aireak, presio jakin batekin, tutu malgua puzten du diametro askoz handiago bat izan arte pitatik aire konprimatuta sartuz. Puztea kontrolatzeko buruaren ondoren eraztun bat dago eta hortik aire hotza sartzen da. Temperatura jaisten denean biskositatea handitzen da eta kristaltze-prozesua ematen da polimeroa solidotuz. Behin solidotze-lerroa ikusita, oreka batera iritsi behar da puztutako tutuaren diametroa konstante mantentzeko. Polimeroaren hozte-abiadurak eragin handia du filmearen prozesatzean eta errendimenduan. Polimeroaren tenperatura kristaltze-tenperaturaino jaitsi aurretik, kateak ez daudelako oraindik orientatuta, deformazio plastikoa jasan dezakete arrabolen presioak eragindako tentsioaren pean. Amaitzeko, angeluan dauden bi arrabolen bitartez filmea jaso izaten da gero bobinatzeko. Estruitua luzeran egituratzen da estrusio-abiadura baino handiagoa den arraste-abiadura erabiltzen delako, eta honek tutu malguaren tenkatzea eragiten du. Horrela, bi ardatzetako orientazioa duten filmeak lortzen dira: MD (Machine Direction) eta TD (Transversal Direction).



1. Irudia. Puzte bidezko estrusioa filmek lortzeko.

Teknika honen abantailak honako hauek dira: produktuari ezartzen zaion eta prozesuari atxiki dakioken bi ardatzeko egituraketa, zabalera desberdineko pelikulak lortzeko pitaren moldagarritasuna, buru txikiekin zabalera handiak lortzeko erraztasuna eta, azkenik, fluxuaren banaketari dagozkion arazo larriak ez izatea estruituaren simetria erradiala dela eta.

Puzte bidezko estrusio prozesua barietate handiko produktuak ekoizteko erabiltzen da; poltsak egiteko geruza bakarreko film sinpleetatik, elikagaiak ontziratzeko erabiltzen diren geruza anitzeko egitura konplexuetaraino⁵².

Pan eta kolaboratzaileek⁵³ prozesu honetan oinarrituta PGA/PBAT nahasteko filmek prestatu zituzten. Kasu honetan, prozesatze-baldintza desberdinak erabili ziren bi film mota lortzeko eta hauen arteko alderaketa egiteko. PGA kristalek paper garrantzitsua bete zuten filmeen propietate mekanikoen eta hesi-propietateen hobekuntzan. Lehenengo film mota sortzeko, puzte bidezko estrusioa baino lehen jada kristalak zituen PGA erabili zen; beraz, honen kate molekularra are gehiago kristalizatu zen PGAREN kristalizazio orientatua osatuz. Horrela, kristaltze-maila eta kristalen tamaina film mota honetan handiagoak izan ziren. Horrekin batera, propietate mekaniko zein oxigeno-hesi propietate bikainak lortu ziren orientazioaren ondorioz. Aitzitik, urarekiko iragazkortasuna behera egin zuen PGAREN edukia handitu ahala. Propietate mekanikoei dagokienez, Trakzioarekiko erresistentzia 45,0

MPa izatera iritsi zen, eta urradurarekiko erresistentzia 138,2 kN/m-tik gorakoa izan zen; hausturarekiko luzapena, berriz, %750era iritsi zen PBAT/PGA 85/15en kasuan. Lan honek prozesatze-teknika egingarri bat erakutsi zuen PGAREN hasierako kristalizazioaren bidez propietate mekaniko eta hesi-propietate bikainak lortzeko.

Biopoliester nahaste berdinarekin jarraituz, Samantaray eta kolaboratzaileek⁵⁴, EBTK filmeen gainazalean eta hesi-propietateetan zuen eragina ikertu zuten, paketatze aplikazioetarako. EBTK eragin minimoa izan zuen propietate mekanikoetan, trakzioarekiko erresistentzia pixka bat handituz eta hausturarekiko deformazioa apur bat gutxituz, %577,5etik %541,2ra. EBTK filmearen oxigenoarekiko iragazkortasuna murriztu zuen, baina ur-lurrunarekiko iragazkortasuna pixka bat handitu zela ikusi zen, erretikulazio gehigarria zela eta.

Palai eta kolaboratzaileek⁵⁵ ere PLA/PBSA nahasteak aztertu zituzten, PLAn aberatsak zirenak gehien bat. Kasu honetan, PLA/PBSA nahasteko puzte bidez estrapolatutako filmeen eragina ikusi nahi izan zuten paketatze aplikazioetarako. Analisi morfologikoak matrizearen (PLA) eta fase sakabanatuaren (PBSA) arteko nahastea erakutsi zuen, interfasean PBSA eduki handiagoa duen zuntz-egitura bat eratzearekin batera. PBSA eduki txikiagoa zuten Young-en moduluak eta trakzioarekiko erresistentziak balio altuagoak erakutsi zituzten. Aitzitik, PBSA karga handiagoko nahasteak elongazio eta urradurarekiko erresistentzia handiagoa erakutsi zuten. Filmeen egonkortasun termikoa hobetu egin zen PBSA gehikuntzarekin eta horrek nahaste sisteman nukleazio heterogeneoa sortzea ekarri zuen. Hesi-propietateei dagokienez, oxigenoarekiko eta ur-lurrunarekiko iragazkortasuna PBSA eduki handiagorekin murriztu egin zen.

3. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusia PLA eta PBSA biopolímeroen nahasteetatik abiatuta, propietate mekaniko, termiko, morfologiko eta hesi-propietate hobeak dituen biopolímero bat lortzea da, jatorri berriztagarrietatik eratorritakoa eta biodegradagarria dena. Horretarako, bi biopolímeroen nahasteak egin dira konposizio ezberdinetan eta puzte bidezko estrusioaren bitartez filmeak lortu dira.

Ikerketa lan honi esker, propietate hobetuak eta paketatze industriaren beharretara egokitzen diren material biodegradagarriak gara daitezke. Gainera, material iraunkorren alorrean aurrera egiten laguntzen du ingurumena gehiago errespetatzen duten aukerak bultzatuz eta etorkizun iraunkorragoa sustatuz.

Helburu nagusia lortzeko, beste hainbat helburu espezifikoko planteatu dira, hala nola PLA eta PBSA nahasteko baldintza optimoak ikertzea, propietate mekaniko, termiko, morfologiko eta hesi-propietate onenak dituzten filmeak lortzeko. Horrekin batera, propietate mekanikoak aztertzea, hala nola trakzioarekiko erresistentzia, elongazioa eta urradurarekiko erresistentzia. Propietate termikoen kasuan, beira trantsiziozko tenperatura eta kristalinitatea aztertu dira. Eta, hesi-propietateei dagokienez, gasekiko iragazkortasuna ebaluatzea; ur-lurrunarekiko, oxigenoarekiko eta karbono dioxidoarekiko iragazkortasuna, hain zuzen ere.

Aurreko helburu guztiak aurrera eramateko, ezinbestekoa da erabili beharreko makinekin trebatzea eta hauek eskaintzen dituzten parametroak interpretatzen jakitea ondoren, hauen arteko lotura eta konparaketa egin ahal izateko.

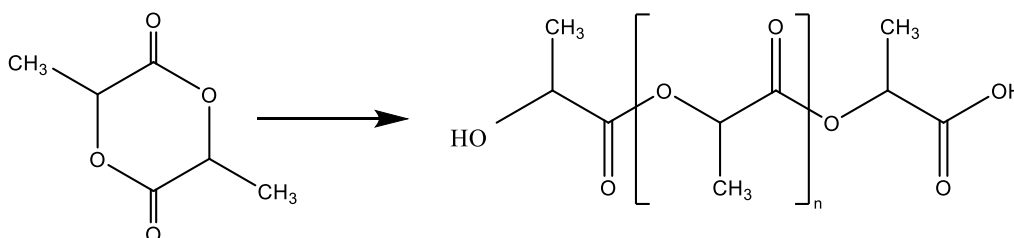
4. ALDE ESPERIMENTALA

4.1. Materialak

Poli(azido laktikoa) (PLA)

PLA poliester alifatiko linealen familiakoa da (normalean α -hidroxiazidoz eginda), termoplastikoa, biodegradagarria eta iturri berriztagarrietatik lortua.

PLA azido laktiko monomeroaren (LA) polimerizazioaren ondorioz lortzen da, almidoiaren hartxiduratik zehazki. Hartxidurak bi enantiomero optikoki aktibo sortzen ditu: D (-) eta L (+) azido laktikoak. Bien arteko nahasketaren kondentsazioaren bitartez laktida sortzen da. Purifikazioaren ondoren, laktida eraztunaren irekitze bidezko polimerizazioa egiten da (2. Irudia) pisu molekular altuko poli(azido laktikoa) emateko, bere egiturazko formula $-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}]_n-$ izanik⁵⁶.



2. Irudia. Laktida eraztun irekitze bidezko polimerizazio erreakzioa PLA emateko.

PLA ester loturaren hidrolisi erreakzioaren bidez degradatzen da eta entzimen presentzia ez da beharrezkoa hidrolisia katalizatzen.

Azido laktiko monomeroaren edukian oinarrituta, komertzialki hainbat PLA gradu ezberdin eskaintzen dira. Horren arabera, polimeroaren katearen erregulartasuna eta, ondorioz, kristaltzeko duen gaitasuna aldatuko da.

Kasu honetan, erabilitako PLA NatureWorks®-ek komertzializatutako 3052-D da eta 1. Taulak honen propietate fisiko zein mekanikoak biltzen ditu. Hornitzaileak gradu hau gomendatzen du injekzio bidezko moldeaketa ekipo konbentzionaletan prozesatzeko. Lehortze-prozedura egokiak jarraituz gero, materiala egonkor mantenduko da urtze egoeran. 3052-D-rekin fabrikatutako produktuen barietatea azkar zabalduz doa; horien artean mahai-tresnak, katiluak, platerak eta kanpoaldean erabiltzeko berrikuntzak, besteak beste. Eta hau aukeren hasiera besterik ez da.

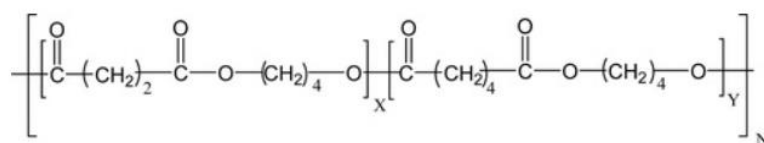
Propietate fisikoak	PLA NatureWorks 3052D	ASTM Metodoa
Grabitate espezifikoa	1.24	D792
MFI, g/10 min (210°C, 2.16 kg)	14	D1238
Likatasun erlatiboa	3.3	
Urtze-tenperatura (°C)	145-160	D3418
Beira trantsiziozko tenperatura (°C)	55-60	D3418
Argitasuna	Gardena	
Propietate mekanikoak		
Trakzio-erresistentzia (MPa)	62	D638
Hauturako deformazioa (%)	3.5	D638
Izod talkarekiko erresistentzia (J/m)	16.0	D256
Flexioarekiko erresistentzia (MPa)	108	D790
Modulua flexioan (MPa)	3600	D790
Distortsio termikoaren tenperatura (°C)	55	E2092

1. Taula. PLA NatureWorks® 3052D-ren propietate fisikoak eta mekanikoak.

Poli(butilen sukzinato-ko-adipato) (PBSA)

PBSA poliester alifatiko linealen familiakoa da ere bai eta, PLArekin batera, polimero termoplastikoa, biodegradagarria eta iturri berriztagarrietatik lortua.

PBSA poli(butilen sukzinato) (PBS) polimeroaren ausazko kopolimero bat da. 1,4-butanodiolaren polikondentsazioz sintetizatzen da azido sukziniko eta adipikoen presentzian. Ekoizpen-kostu baxu samarra eta prozesagarritasun bikaina ditu. Horrez gain, poliolefinen antzeko propietate mekaniko egokiak aurkezten ditu⁵⁷. 3. irudiak PBSaren egitura kimikoa azaltzen du.



3. Irudia. Poli(butilen sukzinato-ko-adipato) (PBSA)-ren unitate erreplikakorra.

Lan honetan erabilitako PBSA NaturePlast[®]-ek komertzializatutako PBE 001 da eta 2. taulan adierazita daude honen propietate orokorrak estrusiorako. Biopoliester hau erabilia izaten da puzte bidezko estrusioan, injekzio bidezko moldeatzean eta termokonformatzean. Horrez gain, hainbat aplikazioetarako gomendagarria da, hala nola ontzi malguak (filmeak, poltsak), ontzi zurrinak (potoak, latak), etab.

Propietate orokorrak estrusiorako	PBSA NaturePlast PBE 001	ISO Testa
Jatorri biologikoaren %	35	
Dentsitatea (g/cm ³)	1,24	1183
MFI, g/10 min (190°C, 2.16 kg)	5	1133
Propietate optikoak	Zeharrargia	
Modulua trakzioan (MPa)	290	527
Hausturako deformazioa (%)	>360	527
Charpy talkarekiko erresistentzia (kJ/m ²)	Ez da apurtzen	179
Temperatura aldaketekiko erresistentzia (°C)	63 (HDT B)	75-2 ou 306

2. Taula. PBSA NaturePlast[®] PBE 001-aren propietate orokorrak.

4.2. Prozesatze-teknikak

Polimero baten, polimero nahaste baten edo konposite baten prozesatzea honen erabilgarritasuna handitu asmoz honekin burutzen diren operazioekin erlazionatutako espezialitatea da⁵⁸. Hots, lehengai polimerikoak produktu burutueta bihurtzea da helburu nagusia. Prozesatze-teknika ezinbestekoa da polimeroaren aurretratamendu bezala. Izan ere, material polimerikoak, beren propietate fisiko, kimiko eta elektrikoen konbinaketa dela medio, erabilera anitzeko lehengaiak dira. Hortaz, amaierako produktuaren izaeran eragina handia izango du bere parametro molekularrek aldaketak jasaten dituztelako eta horiek bukaerako produktuaren propietateetan eragina dute.

Gainera, polimero termoplastikoek temperatura altuetan eta polimero termoegonkorrek kimikoki “gogortu” baino lehen azaltzen duten deformazio plastikoko egoera dela eta, konforma daitezke makina batek produktu burutuak lortuz, batzuk konplexutasun geometriko handikoak. Konformazio operazioak nahiko azkarrak eta sinpleak direnez, oso egokiak dira kopuru handietako produkzioarako, kalitatea eta estetika derrigorrean alde batera utzi gabe. Zalantzarik gabe, polimeroen eta plastikoen erabilgarritasuna eta beren eragin sakona teknologian eta gaur egungo bizieran, konformazio bideen malgutasunari eta aldaberatasunari eta beren berezko propietateei dagozkie.

Lan honetan, konposizio guztien prozesatzean protokolo berdina jarraitu da. Lehenengo, materialen grantzak lehortu dira. Ondoren, kasuan kasu behar den proportzioetan nahastu dira eta azkenik, estrusio eta puzte bidezko estrusioaren bitartez prozesatu dira.

4.2.1. Lehorketa

Polimeroak zaku txikietan banatu ohi direnez eta jatorritik lehorrak datozenez, teorian lehortu gabe prozesatzea posible izan beharko litzateke. Errealitatean, ordea, zaku hauek ez dira erabat hermetikoak eta ondorioz, materialak lehortu beharko dira. Horrez gain, lehortu den materialak azkar pasa behar du lehorketa-ekipotik prozesatze-makinara. Bestela, toki

batetik bestera pasatzeko denbora gehiegi behar bada, materialak ura berriro xurgatzeko denbora izango du.

Material plastiko guztiek neurri batean giro-hezetasunetik ura xurgatzen dute. Xurgatutako ur kopurua polimeroaren egitura eta giro-baldintzen (tenperatura eta hezetasuna, batez ere) araberakoa da. Uraren presentziak prozesatzen ari den materialean akats nabariak sorrarazi ditzake amaierako produktuan eta, kasu batzuetan, materialaren propietateak aldatuko dituzten degradazio erreakzioak. Horregatik, materialak aipatutako arazoak sortzen dituen ur kopurua baino kantitate txikiagoa dutenean prozesatzen dira.

Esan bezala, xurgatutako ur kopurua materialaren egitura kimikoaren araberakoa da. Kasu honetan, materialak (PBSA eta PLA) higroskopikoak dira, hots, ura xurga dezakete makromolekula polarrak direlako. Ondorioz, lehorketa prozesua beharrezkoa da.

Horrez gain, material bakoitzak lehorketa-maila desberdina eskatzen du urak eragin ditzakeen akatsak ekiditeko. PLA eta PBSA biopolimeroak, poliesterrak diren heinean, hidrolizagarriak dira; hau da, kondentsazio-polimerizazioz lortutako polimeroak dira eta, ondorioz, ohiko prozesatze-tenperaturetan eta uraren presentzian hidrolisi-erreakzio azkarrak pairatzen dituzte. Erreakzio hauek kate nagusia apurtzen dute eta pisu molekularren jaitsiera garrantzitsuak eragiten dituzte, propietateak okertuz. Hori ekiditeko, lehorketa materialaren ur kopurua %0,02 baino txikiagoa izan arte egin behar da. Horretarako, materialak labean sartu dira 72 orduz 80°C-tan.

4.2.2. Nahasketa

Prozesatze-tekniken aurretik, grantzak konposizio desberdinetan eskuz nahasten dira osagaien banaketa heterogeneo egokia duen nahastea lortzeko. Oso pausu garrantzitsua da, izan ere, materiala estruitzen hasten bada eta soilik material bakar baten grantza sartzen bada, nahasketa ez litzateke horren homogeneoa izango.

Erabili diren konposizioak eta erabilitako nomenklatura 3. taulan erakusten dira.

Konposizioaren izena	PLA-PBSA (wt.%)
PLA PURUA	100-0
90/10	90-10
80/20	80-20
70/30	70-30
60/40	60-40
50/50	50-50
40/60	40-60
30/70	30-70
20/80	20-80
10/90	10-90
PBSA PURUA	0-100

3. Taula. Nahastearen izenak eta konposizioak.

Nahasteak estrusio bidez lortu dira, zehazki, torloju bikoitzeko COLLIN ZK 25T SCD 15 TEACH-LINE estrusio gailuan egin da. Estrusorak gutiz engranatuak dauden eta biraketa-noranzkoa paraleloa duten bi torloju ditu ($D=25$ mm, $L/D=18$). Torlojuak zilindroaren barrutik biratzen dute marruskadura eta degradazio bidez sortutako hondarren eraso kimiko posibleak ekiditeko. Torlojuen biraketa-abiadura 200 rpm-koa da. Horrez gain, toberak eta torloju dosifikatzaile bakarrak osatutako elikadura unitatea dauka, torloju dosifikatzaileen abiadura %45-koa izanik. Estrusio gailuaren burua zirkularra da eta, beraz, pita ere bai.

Pititik materiala urtua ateratzen da. Nahasteak ez du denbora askorik behar solidotzeko, beraz, ur-bainu batean pasaraziz nahikoa da. Hemendik ateratzean, grantza moduan mozten da COLLIN CSG-171/1 grantzeadora bat erabiliz.

Beste aldetik, torlojuaren eta zilindroaren funtzionamendu-parametroen artean, tenperatura optimizatu beharra dago. PBSAren urtze-tenperatura 90 °C ingurukoa da, baina, kontuan izanda PLAren $145-160$ °C tartean dagoela, zilindroaren zonalde guztiak 180 °C-tan jarri dira.

4.2.3. Konformazioa. Puztutako filmeen estrusioa.

Estruitutako filmeen puzte teknika konposizio ezberdinetako nahaste guztiei aplikatu zaie. Horretarako, COLLIN TEACH-LINE BL 50 T ekipoa erabili da.

Kasu honetan, torloju bakarra dago eta honen biraketa-abiadura 60 rpm-koa da. Ondoren, angeluan dauden bi plakek filmea zapaltzen dute gero biribilkatu ahal izateko. Tutu malguaren tenkatzea eragiteko erabili den arraste-abiadura 245 rpm-koa da. Film bakoitzetik 5 m jaso dira gutxi gora behera. Konposizio bakoitzerako erabilitako estrusio gailuaren tenperatura baldintzak (zonalde bakoitzarenak) 4. taulan adierazita daude.

Konposizioa	Zonalde 1	Zonalde 2	Zonalde 3	Zonalde 4	Zonalde 5
PLA PURUA	180	180	180	180	160
90/10	180	180	180	180	160
80/20	180	180	180	180	160
70/30	180	180	180	180	160
60/40	180	180	180	180	160
50/50	180	180	180	180	160
40/60	180	180	180	180	160
30/70	150	150	150	140	120
20/80	150	150	150	140	120
10/90	150	150	150	140	120
PBSA PURUA	150	150	150	140	120

4. Taula. Konposizio bakoitza estruitzeko erabilitako tenperatura baldintzak (°C-tan)

Taulan ikus daitekeen bezala, PBSAn aberatsenak diren konposizioak estruitzeko erabili diren tenperaturak ez direla berdinak. Izan ere, hauek hasierako baldintzekin estruitzerako orduan oso urtuak atera dira. Hortaz, ez da solidotze-lerrorik lortu eta puztean tutua apurtu egiten da. Horregatik, tenperatura baxuagoak erabili dira PBSAren urtze-tenperatura 115 °C ingurukoa baita.

Horrela, 20-25 cm-ko diametroa eta 10-50 µm-ko lodiera nominaleko filmeak edo burbuilak lortu dira.

Aipatu beharra dago, PLA/PBSA 80/20 eta 70/30 konposizioek ez dituztela filme egokiak eman nahiz eta baldintzak optimizatzen saiatu izana.

3.3. Karakterizazio eta saiakuntza teknikak

3.3.1. Trakzio-saiakuntzak

Trakzio-saiakuntzak burutzeko Instron 5569 makina erabili da, tentsio-deformazio saiakuntzak egiteko erabiltzen den makina unibertsala. Ekipo hau hainbat atalek osatzen dute, hala nola zubia, zama-zelula, barailak eta luzametroa. Saiakuntzen bidez lortutako propietate mekanikoak hurrengoak izan dira:

- Young-en modulua, E : tentsio-deformazio kurbako eremu zuzenaren malda.
- Pot puntuko erresistentzia, σ_y : tentsio-deformazio kurbako lehenengo maximoari dagokion tentsioa.
- Hausturako deformazioa, ϵ_b : tentsio-deformazio kurban haustura puntuari dagokion deformazioa.

Saiakuntzak egiteko bi probeta mota desberdin erabili dira. Alde batetik, eskuz moztutako probetak eta bestetik, trokelatutako probetak.

a) Eskuz moztutako probetak.

ASTM D882 arauan oinarrituta, laukizuzen formako probetak (luzera 250 mm-koa eta zabalera 10 mm-koa) moztu dira guraizeekin. Horretarako, 4. irudian ikus daitekeen patroiaz baliatu da. 10 probeta MD eta beste 10 probeta TD moztuak izan dira. Probeta bakoitzean lodiera 3 puntu desberdinetan neurtu da eta hauen batezbestekoa erabili da kalkuluak egiteko.



4. Irudia. Eskuz moztutako probeten patroia.

Kasu honetan, trakzio-saiakuntzak egiteko erabili diren baldintzak hurrengoak izan dira konposizio guztietarako:

- Zama-zelula: 100 N
- Bi mordazen arteko hasierako distantzia: 180 mm
- Trakzio-abiadura: 10 mm/min

b) Trokelatutako probetak.

Eskuz moztutako aurreko probetekin lortutako emaitzengatik trakzio-saiakuntzak trokelatutako probetekin egitea erabaki da. Izan ere, mozterako orduan egindako akatsak direla eta hausturak eman behar diren momentua baino lehenago edo beranduago gertatzen dira desbideratze estandar handiak emanez. Hori dela eta, trokelatzeko makinaz baliatuta, probeta trokelatuak egin dira. Horrela, akatsen bat baldin badago, hau minimoa izan dadin.

Kasu honetan, ASTM D638 V mota dimentsioetako laginak (60 mm-ko luzera eta 3,18 mm-ko zabalera) trokelatu dira txakur-hezur formarekin (5. Irudia), 5 probeta MD eta beste 5 probeta TD izanik.



5. Irudia. Trokelatutako probeta.

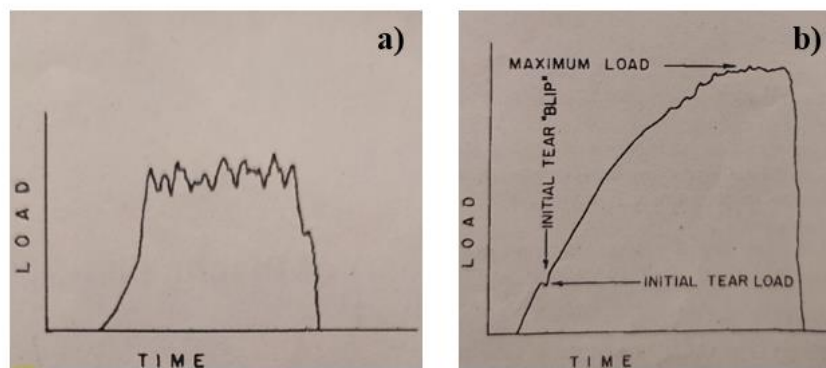
Trakzio-saiakuntzak burutzeko erabili diren baldintzak ondorengoak izan dira probeta eta orientazio guztietarako:

- Zama-zelula: 100 N
- Bi mordazen arteko hasierako distantzia: 30 mm
- Trakzio-abiadura: 10 mm/min

3.3.2. Urradura-saiakuntzak

Saiakuntza mota honek plastikozko filmeetan edo lamina mehetan urradura bat hedatzeko beharrezkoa den indarra adierazten du. Metodoa ez da aplikagarria saiakuntzan zehar hauskortasunagatik pitzadurak sortzen diren filme edo material laminatuentzat.

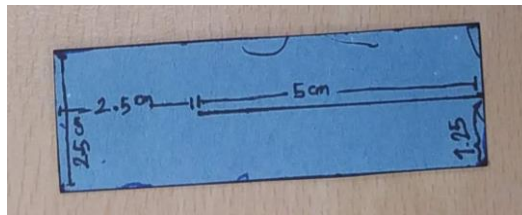
Urradura-saiakuntzak oso baliagarriak dira filmeen urraduraren hedapenaren aurkako erresistentzia ebaluatzeko. Harikortasun handia duten filmeetan, probetaren hanken deformazio-energia urradura-energia baino askoz handiagoa da. Harikortasun gutxiko edo hauskorra den filme batean urradurarekiko erresistentzia oso desberdina da harikortasun handia duen filme batekiko, karga-denbora edo karga-desplazamendu datuei erreparatuta. Urradurarekiko erresistentzia harikortasun txikia edo hauskorra den filme batentzat batezbesteko urradura indarretik abiatuta neurtzen da (6a. Irudia). Aldiz, harikortasun handia duen filme batean hasierako indarraren maximo bezala zehazten da (6b. Irudia).



6. Irudia. (a) Karga-denbora grafikoa harikortasun baxuko filmeetarako; (b) Karga-denbora grafikoa harikortasun handiko filmeetarako.

Urradura-saiakuntzak burutzeko trakzio-saiakuntzetan erabilitako Instron 5569 makina berbera da. Nahiz eta ekipo berdina izan, probetak eta, ondorioz, behar izan diren saiakuntza baldintzak ezberdinak dira.

Alde batetik, erabilitako probetak eskuz moztuak izan dira ASTM D-1938 arauaren arabeko dimentsioekin (75 mm-ko luzera, 25 mm-ko zabalera eta 50 mm-ko urradura). Horretarako, 7. irudian ikus daitekeen patroiaz baliatu da. Konposizio bakoitzetik 5 probeta saiatu dira eta guztiak MD orientazioan.



7. Irudia. Urradura-saiakuntzarako probeten patroia.

Baldintzak ere D-1938 arauaren arabera jarri dira eta ondorengoak dira:

- Zama-zelula: 100 N
- Bi mordazen arteko hasierako distantzia: 50 mm
- Trakzio-abiadura: 250 mm/min

3.3.4. Analisi kalorimetrikoa (DSC)

DSC (Differential Scanning Calorimetry) materialen propietate termikoak karakterizatzeko erabiltzen den metodo analitikoa da. Polimeroen kasuan, normalean posiblea da T_g eta T_m bezalako trantsizioak determinatzea.

Lagin guztien analisi termikoak egiteko Perkin Elmer DSC-7 ekorketazko kalorimetro diferentziala erabili da, eta aplikatutako protokoloa honako hau izan da:

- 1) Minutu bat 30 °C-tan
- 2) 30 °C-tik 200 °C-rainoko lehenengo beroketa 20 °C/min-ko berotze-abiaduran
- 3) 200 °C-tan mantendu 3 minutuz (historia termikoa ezabatzeke)
- 4) 200 °C-tik 30 °C-rainoko hozketa 20 °C/min-ko hozte-abiaduran

- 5) 30 °C-tan mantendu minutu batez
- 6) 30 °C-tik 200 °C-rainoko bigarren beroketa 20 °C/min-ko berotze-abiaduran

3-5 mg-tako laginak aluminiozko kapsula estandarretan sartu dira analisia bi aldiz errepikatuz. Airea erabiltzen da erreferentzia gisa (zuria) eta tenperaturak bero-fluxuen bidez identifikatzen dira. Prozesu guztian zehar nitrogenozko fluxu konstante bat mantendu da laginaren eta erreferentziaren ganberatan zehar atmosfera inerte sortzeko.

Kasu guztietan kontsideratu da fusioa prozesu endotermikoa dela; beraz, endotermaren balio maximotik fusio-tenperatura (T_m) neurtzen da. Horrez gain, PLAREN fusio-entalpia (ΔH_m) neurtu da ere bai.

Horrekin batera, konposizio desberdinen kristaltze-maila kalkulatu da. Horretarako, fusio-endotermatik lortutako fusio-entalpia erabili da. Kristaltze-maila kalkulatzeko ondorengo espresioa erabiltzen da,

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega_f \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100$$

1. Ekuazio. Kristaltze-maila kalkulatzeko formula.

Non, ΔH_m PLAREN fusio-entalpia den, ΔH_{cc} PLAREN hotzeko kristaltze-tenperatura, ΔH_m^0 PLA %100 kristalduari dagokion fusio-entalpia (93,6 J/g)⁵⁹ eta ω_f PLAREN pisu-frakzioa.

3.3.5. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMTA)

DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) analisia, oro har, modulu dinamikoa eta galera mekanikoa zehazteko erabiltzen da. Hala nola elastikotasun moduluak edo pilotze-moduluak (E'), modulu likatsuak edo galera-moduluak (E'') eta galera-faktorea ($\tan\delta$). Era berean, material polimerikoen beirazko trantsizio-tenperatura (T_g) jakin daiteke galera-faktoreko gailurretik edo galera-moduluko maximotik abiatuta⁶⁰. Gainera, polimeroen nahaskortasunaz gain, DMTA teknikak orientazioari, esfoliazioari eta interfaseen interakzioei buruzko informazio erabilgarria eskaini dezake⁶¹.

Lan honetan, 1 Hz-ko frekuentzia konstantea mantenduz tenperatura-ekorketa zabalak egin dira 15 μm -ko anplitudearekin. Ekorketak $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tik $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra egin dira $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -ko abiaduran. Tenperatura baxuak lortu ahal izateko nitrogeno likidozko hozte-sistema bat erabili da eta kasu honetarako frogatu diren probetak film angeluzuzen dimentsiokoak izan dira (30 mm-ko luzera eta 6,5 mm-ko zabalera). Erabilitako ekipoa TA INSTRUMENTS DMA Q 800 izan da.

Konposizio bakoitzetik 2 probeta frogatu dira MD orientazioarekin.

3.3.6. Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM)

TEM (Transmission Electronic Microscopy) mikroskopian, elektroien-sorta baten bitartez nanoeskalako irudiak lor daitezke. Mikroskopia honen ezaugarri nagusia lagin ultrafin bat erabiltzea da. Mikroskopiak materialen egitura eta morfologia aztertzea ahalbidetzen du. Ondorioz, oso erabilia da polimeroen munduan nahasteak aztertzeko. Teknika hau erabili ahal izateko laginek oso meheak izan behar dute, 30-60 nm inguruko lodierakoak.

Lan honetan, filme bakoitzeko faseen banaketa eta morfologia ikusi ahal izateko, hainbat filme zati txiki moztu dira konposizio bakoitzetik. Laginak Tecnai G2 20 Twin transmisiozko mikroskopia elektronikoa behatu ziren, 200 kV-eko azelerazio potentzial-diferentzia erabiliz.

3.3.7. Hesi-saiakuntzak

Saiakuntza mota hau filmeen iragazkortasuna kalkulatzeko datza. Filmearen alde batean gas-presio bat emango da eta presio hori filmearen beste aldeko presioa (zero izatea espero dena) baino handiagoa izango da. Presio-diferentzia horren ondorioz, fluxua sortuko da. Gertatzen den prozesu honi iragazkortasuna deritza eta filmeek duten bolumen askeagatik ematen da; hau da, polimeroen kateek okupatzen ez duten bolumenagatik. Nahaste hauen aplikazio nagusia paketatzea denez, gasa filmea ez zeharkatzea komeni bada ere, filmeek beti aurkeztuko dute irtenbideren bat. Hau guztia gertatzen da disoluzio-difusio mekanismoagatik. Hots, presioa dagoen filmearen aldeko gasa alde horretan disolbatuko da.

Disolbatzean, filmearen lodieran zehar sakabanatuko da bolumen askearen hutsuneetatik, eta, beste aldera gurutzatzean desorbitu egingo da.

Erabilitako hiru ekipoen berezitasuna da modu desberdin batean neurtu egiten dutela hasiera batean zero inguruko presioan zegoen filmearen beste aldera iristen dena.

Iragazkortasuna, kontzeptuz, fluxua bider filmearen lodiera zati transferentzia-azalera bider gradiente (presio-diferentzia) da eta Barrer unitateetan ematen da. Beste era batean esanda, iragazkortasuna gasaren disolbagarritasuna filmean eta honek gasa sakabanatzeko duen gaitasuna (difusioa) da. Disolbagarritasuna iragazkorraren eta bolumenaren arteko interakzioa da. Disolbagarritasun baxuak gasak filmearen nahastearekin elkarrekintza txikia duela adierazten du eta hori nahastean dauden talde funtzionalen arabera izango da. Difusioa nahastearen bolumen askearen arabera izango da. Zenbat eta bolumen aske handiagoa edo zenbat eta polimero gutxiago egon, orduan eta gasa gehiago zabalduko da.

Iragazkortasunari eragiten dioten faktoreak honako hauek dira, besteak beste:

- Kristaltze-maila
- Nahasketaren nahaskortasuna
- Filmearen lodiera (gehien bat)

Oxigenoarekiko iragazkortasuna

Mocon Ox-Tran 2/21 modeloko sentsore espezifikoko iragazkorra filmearen mintzetik igarotzen den oxigeno-fluxua neurtzen du haren bi aldean artean sortzen den kontzentrazio-gradientearen ondorioz.

Ekipoa ordenagailu eta modulu batez osatuta dago. Ordenagailuak datuak eskuratzeko eta tenperatura, presio eta abarreko sentsore guztiak kontrolatzeko aukera ematen digu. Moduluan paraleloan jarritako bi neurketa-zelulak daude eta horiei esker bi datu lor daitezke aldi berean.

Horrez gain, ekipoaren ordenagailuak zuzenean ematen du oxigenoaren transmisio-abiadura (OTR), fluxu bat dena, baina Barrer-en iragazkortasuna kalkulatzeko aukera ematen du hurrengo adierazpen honen bidez:

$$OTR \text{ (cc mil/ m}^2\text{eguna)} \times \frac{0,29398}{p \text{ (mm Hg)}} = P \text{ (Barrer)} \quad 2. \text{ Ekuazio}$$

Erabilitako baldintzak 23 °C-ko temperatura eta 1 atm-ko presioa izan dira, besteak beste.

Ur-lurrunarekiko iragazkortasuna

Ur-lurrunaren iragazketa lagin desberdinen bitartez iragazketa ez-komertzialeko gelaxka grabimetriko batekin karakterizatu da, zehazki PERME W3/0120 modeloko iragazkor gabimetrikoa Labthink etxe komertzialekoa.

Ur-lurruna gelaxkatik irten ahal izateko polimeroaren bidez iragazketa egin behar da. Iragazkortasuna P iragazkortasun koefizientea bezala neurtzen da; hots, filme batetik zehar iragazten duen fluxua, iragazten duen eremuaren eta aplikatutako presioaren (indar bultzatzailea) artean zatituta. Iragazkortasun hori hurrengo adierazpenaren bidez lortzen da:

$$WVTR \left[\frac{\text{g}\cdot\text{mm}}{\text{m}^2\cdot\text{eguna}} \right] = 8.64 \cdot 10^5 \frac{pte \cdot \ell}{A(1-a_{ext})} \quad 3. \text{ Ekuazio}$$

Non, WVTR (Water Vapor Transmission Rate) ur-lurrunaren transmisio-abiadura den, konstantea unitate-doikuntza simple bat, ℓ (μm) filmearen lodiera, A (cm^2) iragazketaren eraginpean dagoen filmearen azalera (2.54 cm^2) eta a_{ext} iragazketa-gelaxkaren kanpoko ur-lurrunaren aktibitatea, hau da, hezetasun erlatiboa.

Hertsiki, WVTR ez litzateke iragazkortasuna deitu behar, ez baitu barne hartzen sartzailaren presio partziala izendatzailean, eta hori bere definiziotik eratorritako baldintza bat da. Baina literatura zientifiko eta teknologikoan uraren iragazketarako koefizienteei erreferentzia egiteko terminologiarik ohikoena da.

Ur-lurrunaren iragazketaren neurriak hiru aldiz errepikatu dira konposizio bakoitzeko, esperimentu bakoitzean film berriak erabiliz, emaitzen erreproduzigarritasuna

egiaztatzen. Horrez gain, erabilitako baldintzak %90-ko hezetasun erlatiboa eta 23 °C-ko tenperatura izan dira, besteak beste.

Karbono dioxidoarekiko iragazkortasuna

Iragazkortasun-koefizientea zehazteko erabiltzen den beste aparatuetako bat metodo manometrikoa deritzon oinarritzen dena da. Iragazkortzeko metodo hau gas iragazkorak, karbono dioxidoa kasu honetan, eragiten duen presioaren neurketan datza, gas iragazkorak behe-presioko eremura iristen denean. Gasak presioa handitzea eragingo du eta denboraren arabera neurtuko da.

Kasu honetan, kapazitantzia bidezko hutseko bi transduktoretara dagoen gailu bat erabili da, biak MKS INSTRUMENTS-eko BARATRON 627B eredua 0,001-1000 mbar tartea hartzen dutenak, %0,15-eko prezisioarekin eta kapazitantzia bidezko presio-transduktore bat, MKS INSTRUMENTS-eko BARATRON 740B modelokoa 8 atmosfera arteko presio atmosferikoaren neurketa-tartearekin, neurtzeko \pm %1-eko prezisioarekin.

Iragazkortasuna 3. ekuazio honen bidez adierazten da:

$$P = \frac{BLV_c T_{STP}}{p_A p_{STP} T A} \quad 4. \text{ Ekuazio}$$

Non, V_c (cc_{STP}) gas iragazkorak presio eta tenperatura baldintza estandarretan hartzen duen bolumena den, A (cm^2) iragazketarako esposizioan dagoen filmearen eremua, L (cm) filmearen lodiera eta $B \Delta p_B / \Delta t$ -ren malda.

T_{STP} eta p_{STP} tenperatura eta presioa, 298,15 K eta 14,7 PSI dira. T saiakuntzaren tenperatura da Kelvinetan. P zuzenean Barrer-an kalkulatu da.

5. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

5.1. Propietate termikoak

PLA/PBSA faseen karakterizazioa DSC eta DMTA analisisien bidez burutu da.

8. irudian konposizio desberdinentzako DSC bidez lortutako berotze-ekorketak aurkezten dira. Era berean, 5. taulan, analitik lortutako urtze-entalpiaren balioak, dagozkien gailurren tenperaturak (PLAren eta PBSAren urtze-tenperaturak) eta PLArentzako kalkulaturako kristaltze-maila azaltzen dira.

Kristaltze-mailari dagokionez, esan beharra dago kristaltze-mailaren kalkulua burutzeko hotzeko kristaltze-entalpiaren balioa beharrezkoa dela, baina gure kasuan, ezinezkoa izan da PLAren hotzeko kristaltzeari dagokion exoterma ongi definitzea PLA duten konposizioetan. Hortaz, kristaltze-mailaren kalkulurako, arbuiatu egin da hotzeko kristaltze-entalpiaren balioa (ikus 1. Ekuazioa, 3.3.4.atalean). Hortaz, alde aurretik esan beharra dago aurkeztutako balioak hurbilketak besterik ez direla, eta erroreak azaltzen dituztela. Horrek aldagarritasun oso handiak eragiten ditu kalkulaturako kristaltze-mailetan eta kontuan hartzekoa da.

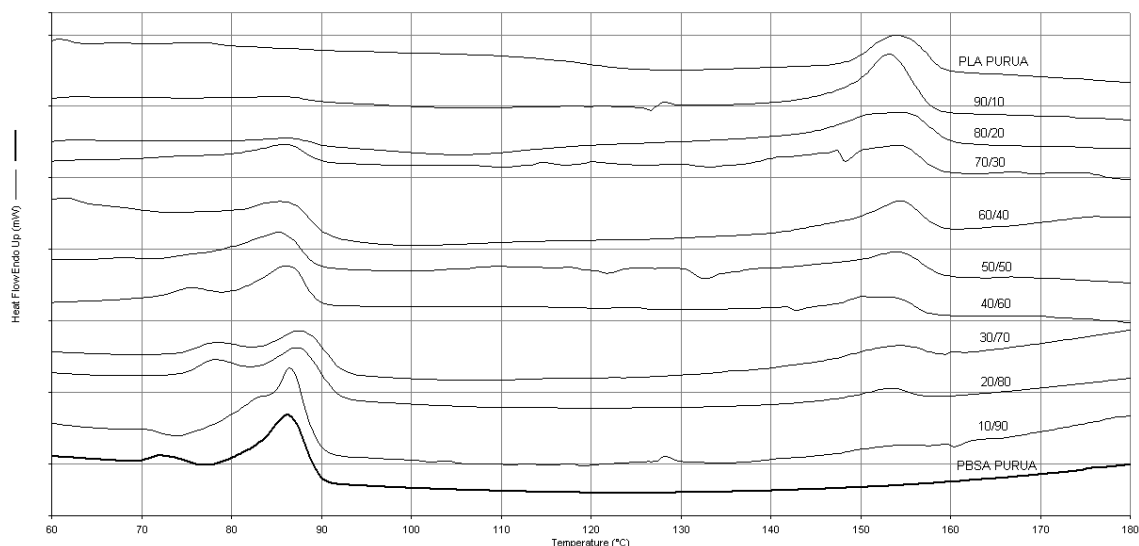
Konposizioa	$T_{m, PBSA}$ (°C)	$T_{m, PLA}$ (°C)	$\Delta H_{m, PLA}$ (J/g)	X_c (%)
PLA PURUA	-	154	8	8
90/10	86	153	28	33
80/20	87	154	16	21
70/30	86	154	18	27
60/40	86	154	11	19
50/50	85	154	9	20
40/60	86	153	7	10
30/70	87	154	4	14
20/80	87	151	2	9
10/90	86	151	5	58
PBSA PURUA	86	-	-	-

5. Taula. PLA/PBSA nahasteen urtze-tenpeTMra (T_m), urtze-entalpia (ΔH_m) eta kristaltze-maila (X_c).

5. taulako datuek adierazten duten bezala, PLA purua erdi-kristalinoa da. Hala ere, kristaltze-maila txikia du; beraz, zati amorfoa bere egituren nabarmenagoa da zati kristalinoa baino.

Emaitza hauek bibliografian aztertutako PLA/PBSA nahasteen emaitzekin alderatuta nahiko antzekoak dira^{46,48,55,62,63}. Analisi termikoak PLAREN egonkortasunaren hobekuntza marjinala eta nukleazio heterogeneoaren efektua erakusten ditu PLA matrizean PBSAREN presentziaren ondorioz. PBSA gehitzean, honek nukleatzaile heterogeneo gisa jokatzen du eta horrek esan nahi du PLAREN matrizean kristalak sortzeko guneak ematen dituela. PBSAK sortutako gune edo “nukleo” horiei esker, PLA molekula azkarrago antola daitezke hozte-prozesuan ordenatutako kristal-egitura batean. Efektu horri esker, PBSAK PLAREN kristalizazio-abiadura bizkortzen du, eta horrek nahi den egitura kristalinoa lortzeko beharrezkoa den hozte-denbora murriztea dakar. Gainera, kristal kantitate handiagoa egoteak propietate mekanikoen hobekuntza ekar ditzake, hala nola zurruntasuna.

Beraz, nukleazio heterogeneoak gailurren maximoari dagokion tenperaturaren jaitiera eragiten ditu, baita kristaltze-mailaren igoera arinak ere. Hala ere, kristaltze-mailan izandako efektuaren eragina ezin daiteke berretsi ez baita argi ikusten balioen arteko joerarik.

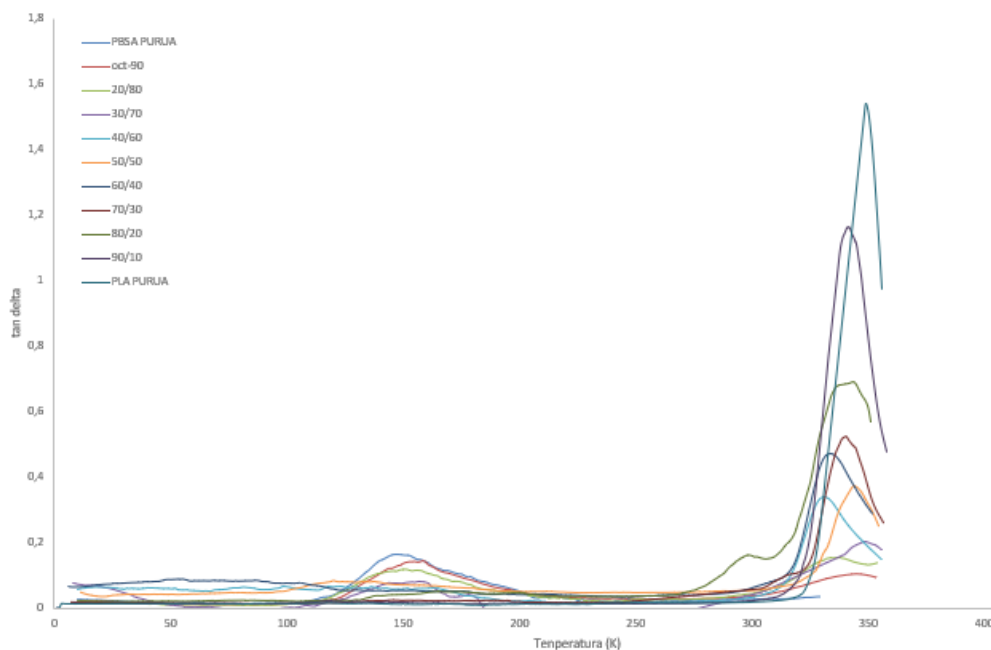


8. Irudia. Nahasteen eta material puruen bero fluxua vs. T irudikapena.

9. irudian $\tan\delta$ tenperaturaren aurrean irudikatuta ageri da PLA/PBSA nahaste guztientzat. Kasu bakoitzerako ikusten diren maximoak PLAREN eta PBSAREN T_g -ei dagozkie.

Konposizioa	$T_{g, \text{PBSA}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g, \text{PLA}} (^{\circ}\text{C})$
PLA PURUA	-	73
90/10	-19	69
80/20	-19	67
70/30	-19	68
60/40	-20	65
50/50	-26	70
40/60	-20	64
30/70	-23	73
20/80	-26	65
10/90	-25	69
PBSA PURUA	-26	-

6. Taula. PLA/PBSA nahasteeko filmeen beira-trantsiziozko tenperatura.



9. Irudia. Konposizio bakoitzaren $\tan\delta$ vs. T irudikapena.

6. taulak adierazten duen bezala, lehenengo gailurrak PBSAREN beira-trantsizio tenperaturari erreferentzia egiten dio, -26°C -koa izanik, eta bigarren gailurrak PLAREN T_g -

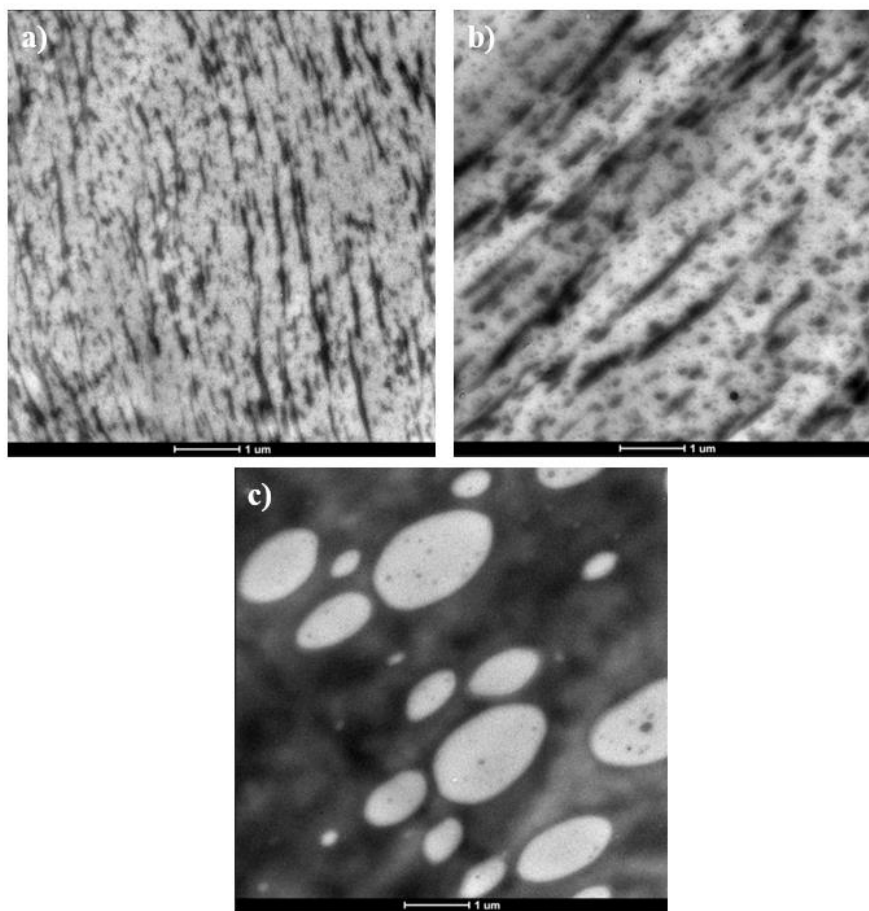
ri, 73 °C-koa. Gainerako konposizioetan, PLAREN eta PBSAREN T_g tenperaturak aipatutako balio horietatik gertu azaltzen dira. Beira-trantsizio tenperaturek ez dute aldaketa nabarmenik azaltzen konposizioa aldatu ahala. Aipatzekoa da, PBSARI dagozkien gailurren azalerak PLAREN baino txikiagoak direla. Honen arrazoia kristaltze-mailan egon daiteke. Izan ere, kristaltze-maila altuak intentsitate baxuko beira-trantsizioekin lotuta daude, zati amorfoa txikiagoa baita polimeroan. Gainera, egitura kristalinoaren inguruan dauden segmentu amorfoek mugikortasun txikiagoa aurkezten dute. Ondorioz, esan daiteke bi polimeroen artean interakziorik ez dagoela eta beraz, PLA eta PBSA nahasezinak dira.

Bibliografian aipatutako PLA/PBSA nahastei buruzko lanetan antzeko emaitzak ikusi dira^{46,55,63}.

5.2. Morfologia

Nahasteen eta material puruen morfologiari dagokionez, 10. Irudian agertzen diren mikrografiei esker, konposizio bakoitzaren mikroegitura azter daiteke. TEM bidez lortutako irudi hauek PLA/PBSA 20/80, 40/60 eta 80/20 nahasteak ageri dira.

Aipatu beharra dago, hurrengo irudian agertzen diren TEM mikrografiak Leire González-ek lortutakoak direla. Alegia, injekzio moldekatze bidez lortutako PLA/PBSA nahasteen probeten morfologiak dira eta ez filmeena.



10. Irudia. PLA/PBSA nahasteen TEM mikrografiak. a) PLA/PBSA 80/20 konposizioa; b) PLA/PBSA 40/60 konposizioa; c) PLA/PBSA 20/80 konposizioa.

Ikus daitekeen bezala, nahasteak bifasikoak dira konposizio guztietan. Hots, bi osagai desberdin aurkezten dituzte (PLA eta PBSA) eta hauek nahasezinak dira. Osagai beltza PBSA izanik eta txuria den osagaia PLA. Beraz, fase-egiturari dagokion propietate termikoen atalean ikusitako emaitzak berretsi egiten dira.

Horrez gain, bi faseen dispersioa homogeneoa dela esan daiteke, baita PBSA fasearen partikula tamaina txikia dela ere. Hala ere, partikula hauen tamaina handitzen doa nahastearen PBSA edukia handitu ahala, nahiz eta oso balio txikietan izan.

Beste aldetik, PLA/PBSA 40/60 konposiziora arte itsaso-huarte morfologia antzeman daiteke; hau da, matrize batez eta fase sakabanatu batez osatutako morfologia. PLA/PBSA 80/20 konposizioak azaltzen duen bezala, PLA matrizea da eta PBSA partikulak matrizean

zehar sakabanatuak ageri dira. PBSA eduki handiagoekin, berriz, PBSA matrizea izatera pasatzen da, PLA partikula moduan sakabanatuta egonik PLA/PBSA 20/80 konposizioan ikus daitekeen bezala. Hots, PLA fase jarraia izatetik fase ez-jarraia izatera pasatzen da. Aldaketa hau PLA/PBSA 30/70 konposizioan ematen dela espero daiteke. Fase inbertsioaren konposizio horri kojarraia den morfologia dagokio. Alegia, bi egitura jarraituen koexistentzia bolumen beraren barruan.

Morfologiaren aldaketa nabarmena ikus daitekeela eta PLA eta PBSA nahastezinak direla literaturarekin bat datoz. Hala ere, morfologia aldaketa %40 PBSA duen konposizioan eman beharrean⁴⁹ %70 PBSA duen konposizioan eman da. Beraz, ez dira emaitza berdinak lortu.

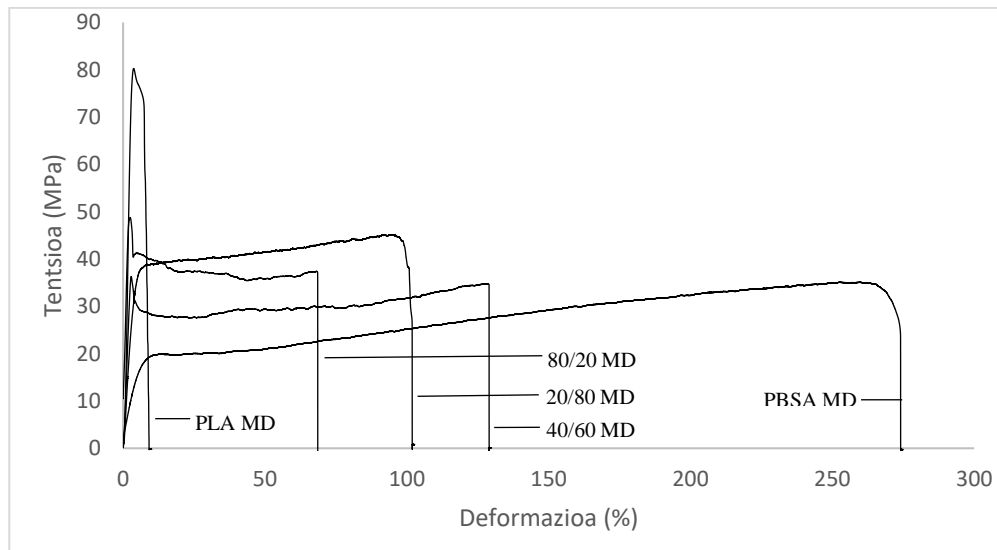
5.3. Propietate mekanikoak

Propietate mekanikoak aztertzeko bi saiakuntza mota desberdin burutu dira. Alde batetik, trakzio-saiakuntzak egin dira, non aztergai ditugun PLA/PBSA nahasteen elastikotasun edo Young-en modulua, isurpenarekiko erresistentzia eta hausturako deformazioa parametroen inguruko hausnarketa egingo den. Bestetik, urradura-saiakuntzak ere gauzatu dira, materialak urradurarekiko duen erresistentzia kuantifikatzen dutenak. 7. taulan laburbiltzen dira trakzio propietate guztien balioak, PBSA edukiaren arabera.

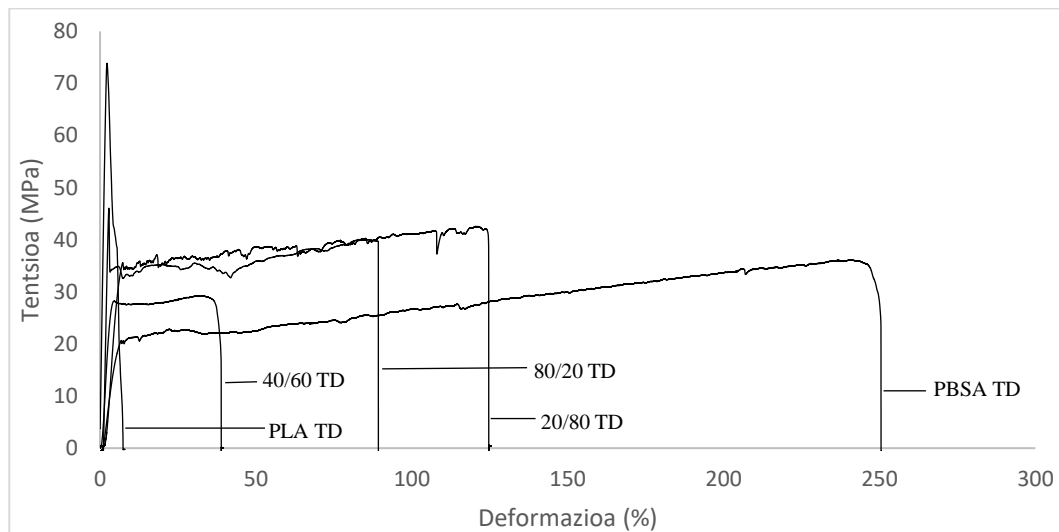
Konposizioaren izena	Young-en modulua (MPa)		Muga elastikoa (MPa)		Haustura deformazioa (%)	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD
PLA PURUA	3680 ± 280	3710 ± 400	75,7 ± 7,1	73,5 ± 8,8	5 ± 15	4 ± 0
90/10	3790 ± 660	3450 ± 70	48,1 ± 11,3	52,7 ± 4,9	11 ± 9	13 ± 11
80/20	3210 ± 450	3050 ± 410	57,5 ± 6,0	41,8 ± 11,2	51 ± 15	15 ± 7
70/30	2390 ± 560	1940 ± 110	45,4 ± 6,6	41,6 ± 1,1	32 ± 18	69 ± 3
60/40	2250 ± 130	1610 ± 330	41,0 ± 2,8	30,6 ± 2,8	123 ± 17	26 ± 0
50/50	1900 ± 360	1650 ± 390	34,9 ± 3,6	32,6 ± 8,1	105 ± 26	36 ± 23
40/60	1680 ± 160	1160 ± 300	34,9 ± 3,1	28,6 ± 5,7	114 ± 34	52 ± 25
30/70	574 ± 44	581 ± 100	16,1 ± 2,0	17,7 ± 2,7	117 ± 5	15 ± 6
20/80	1030 ± 100	775 ± 156	40,4 ± 5,5	33,3 ± 5,2	109 ± 8	116 ± 47
10/90	436 ± 63	432 ± 43	19,2 ± 2,5	19,0 ± 1,7	250 ± 53	258 ± 32
PBSA PURUA	348 ± 128	300 ± 104	32,2 ± 5,9	21,6 ± 7,8	270 ± 15	229 ± 31

7. Taula. Konposizio bakoitzaren trakzio propietateak.

Horrekin batera, 11. eta 12. irudietan agertzen diren PLA puruaren, PBSA puruaren eta PLA/PBSA 20/80, 40/60 eta 80/20 nahasteen filmeen tentsio-deformazio kurbak erreferentzia edo adibide gisa erabiliko dira.



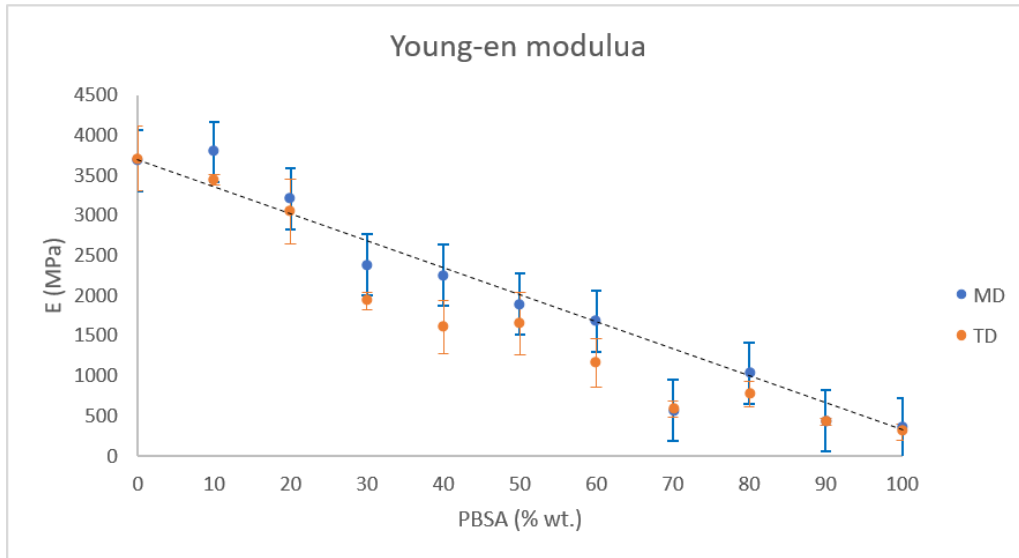
11. Irudia. PLA puruaren, PBSA puruaren eta 20/80, 40/60 eta 80/20 nahasteen tentsio-deformazio kurbak MD orientazioan.



12. Irudia. PLA puruaren, PBSA puruaren eta 20/80, 40/60 eta 80/20 nahasteen tentsio-deformazio kurbak TD orientazioan.

Aurreko irudikapen grafikoetan oinarriz, ez dago bi orientazioen emaitzen arteko desberdintasun esanguratsurik, PLA/PBSA 40/60 konposizioa kenduta. Konposizio honen kasuan, argi ikus daiteke nola MD orientazioak TD orientazioa baino harikortasun handiagoa aurkezten duen eta hori 15. irudian berresten da.

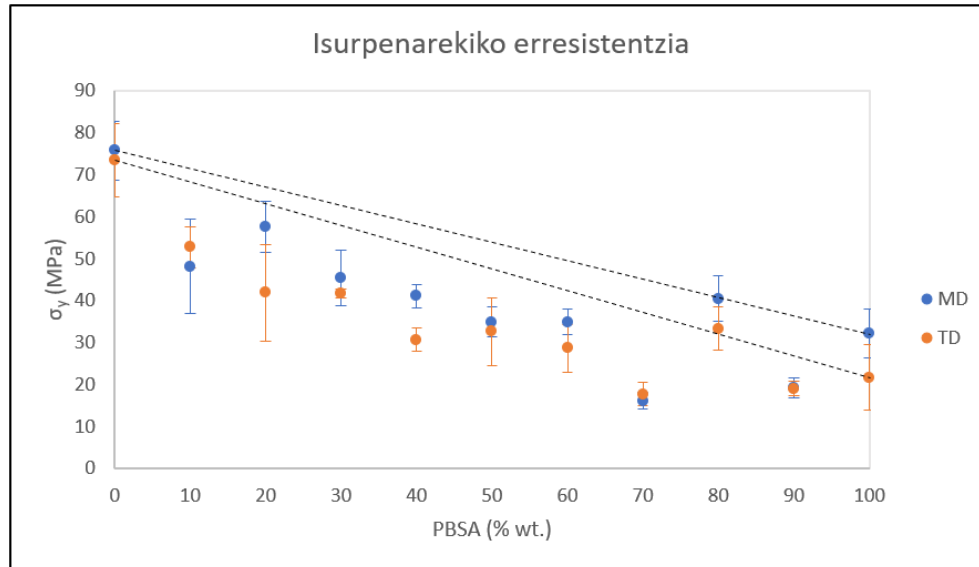
Alde batetik, Young-en modulua aztertzen da. Honek material edo nahastearen zurruntasunaren buruzko informazioa eskaintzen du; hau da, materialak elastikoki deformatzeari eragiten duen erresistentzia.



13. Irudia. Young-en moduluaren joera PBSA edukiaren arabera.

13. irudian ikus daitekeen bezala, joera orokorra PBSA proportzioa handitu ahala elastikotasun modulua eta, beraz, zurruntasuna jaitsi egitea da. Joera orokorra nahasteen arau orokorrarekin bat dator, hots, irudian ikusten den marra etenarekin. Bi orientazioetan joera nahiko antzekoa mantentzen dela esan daiteke, nahiz eta TD orientazioak konposizio guztietan balio txikiagoak eman. Baina, %70 PBSA duen nahastearen kasuan, joera horren beherakada nabarmena antzematen da.

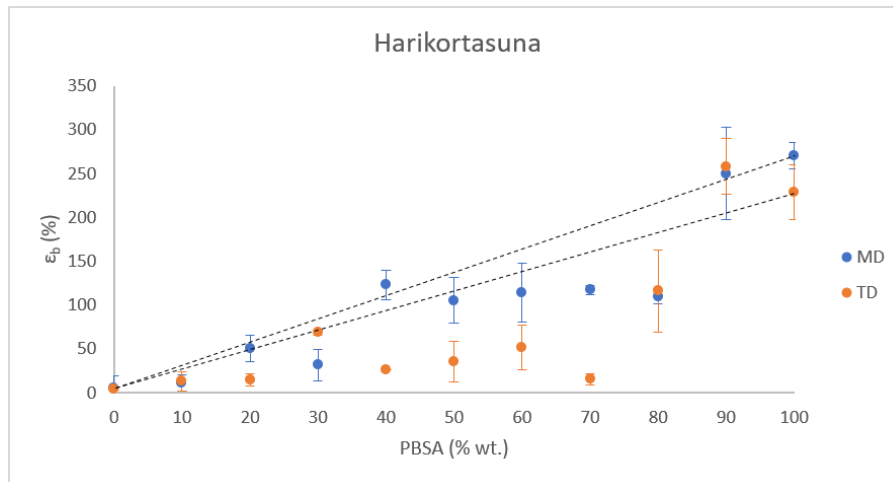
Beste aldetik, isurpenarekiko erresistentzia edo muga elastikoa 14. irudian aurkezten da. Parametro hau kurbaren lehenengo maximoari dagokio, hau da, tentsio-deformazio kurbako maldaren zuzentasuna galtzen den puntuari. Honek materialaren gogortasunari buruzko informazioa ematen du, hots, deformazio lokalarekiko erresistentziarekin lotuta dago. Izan ere, puntu honetatik aurrera deformazioa plastikoa izaten hasten da.



14. Irudia. Isurpenarekiko erresistentziaren joera PBSA edukiaren arabera.

Grafiko honetan, PBSA proportzioa handitu ahala, isurpenarekiko erresistentzia jaitsi egiten da. Horrekin batera, orientazioetako batek ere ez du nahasteen arau orokorra betetzen, argi ikusten baita balio guztiak lerro etenaren azpitik daudela, PLA/PBSA 20/80 nahastearen kasuan izan ezik. Bi orientazioak alderatuta, elastikotasun moduluarekin gertatzen zen bezala, TD orientazioaren balioak txikiagoak dira MD orientazioan lortutako balioak baino. Horrekin batera, %70 PBSA duen konposizioan nabarmena den beherakada antzematen da berriz ere.

Horrez gain, hausturako edo etendurako deformazioa aztertu da. Parametro honek konformaziorako informazio garrantzitsua eskaintzen du, baita materiala zenbat deformatu daitekeen haustura eman baino lehen ere. Hots, materialaren harikortasuna edo deformagarritasuna ematen du (15. Irudia), etendurako deformazioarekin lotuta baitago.



15. Irudia. Hausturako elongazioaren joera PBSA edukiaren arabera.

Kasu honetan, joera orokorra aurreko bi propietateen (hots, Young-en modulua eta isurpenarekiko erresistentzia) kontrakoa dela ikus daiteke: PBSA proportzioa handitu ahala, hausturako deformazioa eta, beraz, materialaren harikortasuna handitu egiten da. Hala ere, nahasteen arau orokorra kontuan hartuta (lerro etenak), argi ikusten da nahasteek ez dutela joera hori jarraitzen, balioak joera-marratik kanpo baitaude, salbuespenak salbuespen. Berrito ere, MD orientazioan balioak handiagoak dira, %30, %80 eta %90 PBSA duten nahasteen kasuetan izan ezik.

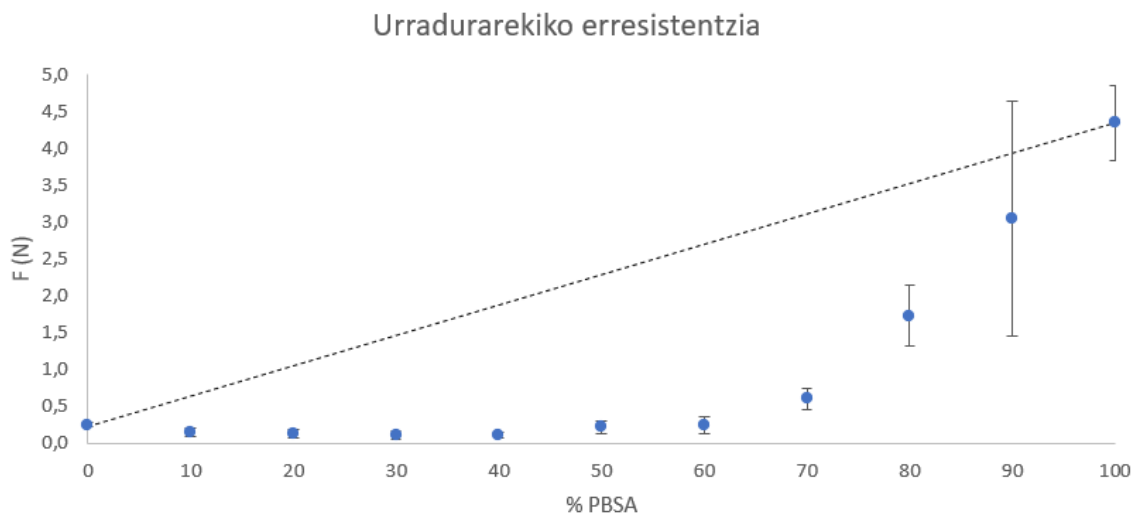
Emaitzak bibliografiarekin^{63,55} alderatuta, joera orokorra beste lanekin bat datorrela esan daiteke. Elastikotasun moduluaren eta isurpenarekiko erresistentziaren jaitziera, hausturako deformazio handiagoarekin batera, PBSAren izaera harikorrarekin erlazionatzen da. PBSA PLArekin nahasteak pixkana murriztu egiten du PLA/PBSA nahasteen filmeen modulua, 6. taulak erakusten duen bezala. 30PLA/70PBSA nahastearen kasuan, matrizearen aldakuntza nabarmena antzematen da (fase-inbertsioa gertatzen da), eta hori TEM irudietan berresten da. PLA matrize izatetik PBSA matrizea izatera pasatzen da. Horrez gain, hausturako deformazioaren igoera nahasteen tenkatzearen norabidean emandako egitura mikrofibrilarra sortzearen ondorio izan daiteke.

Bestetik, emaitzetan azter daitekeen bezala, MDn balio altuagoak erakusten dituzte TDn baino. Horrek adierazten du materiala (polimero-kateak) MDn orientatuagoak daudela.

Propietate mekanikoekin amaitzeko, urradurarekiko erresistentzia behatzea komeni da. Esan bezala, saiakuntza mota honen bidez urradura bat hedatzeko beharrezkoa den indarra neur daiteke. Horrek, materialaren harikortasunari buruzko informazioa ematen du, lehen ikusitako hausturako deformazio parametroa bezala. Beraz, espero daitekeen joera orokorra berdina izan beharko litzateke. Datuak 8. taulan biltzen dira.

Konposizioa	Urradurarekiko erresistentzia (N)
PLA PURUA	0,25 ± 0,03
90/10	0,15 ± 0,05
80/20	0,05 ± 0,00
70/30	0,05 ± 0,02
60/40	0,08 ± 0,04
50/50	0,09 ± 0,03
40/60	0,17 ± 0,10
30/70	0,22 ± 0,12
20/80	1,40 ± 0,49
10/90	3,14 ± 1,56
PBSA PURUA	4,34 ± 0,51

8. Taula. Konposizio desberdinetako filmeen urradurarekiko erresistentzia.



16. Irudia. Urradurarekiko erresistentziaren joera PBSA edukiaren arabera.

16. irudikapen grafikoan ikusten den bezala, PLA/PBSA 30/70 konposiziora arte ez da hobekuntzarik antzematen urradurarekiko erresistentzian. Gainera, nahasteen arauarekin alderatuta, oso balio txikiak lortu dira eta horrek, propietate mekanikoekiko atzerapena

dakar. Aipatzekoa da 10/90 nahasteak desbideratze estandar esanguratsua aurkezten duela beste konposizioekin alderatuta.

Bibliografiako emaitzei⁵⁵ erreparatuta, argi ikus daiteke PLA puruaren urradurerekiko erresistentzia (2,09 N) txikiagoa dela PBSA puruarena (2,13 N) baino. Hala ere, diferentzia ez da horren nabarmena. Gainera, PLAn aberatsak diren konposizioek, hala nola PLA/PBSA 80/20 eta 90/10, PBSA purua baino balio altuagoak ematen dituztela ikusi da.

Beraz, ikusita lan honetan lortutako eta literaturan ikusitako emaitzen arteko desberdintasuna, interesgarria izango litzateke urradurerekiko erresistentziari buruzko ikerketa lan sakonago bat egitea PLA/PBSA nahasteen filmeetan.

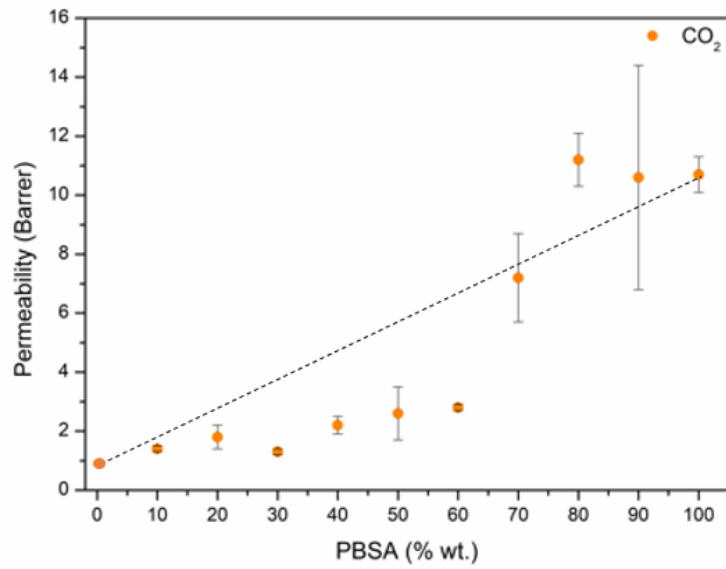
5.4. Hesi-propietateak

Hesi-propietateak aztertzeko hiru iragazkor mota desberdin erabili izan dira: ur-lurruna, oxigenoa eta karbono dioxidoa. Hiru gas horiez baliatuz, konposizio bakoitzaren filmeak duen iragazkortasun maila jakin daiteke. 9. taulan biltzen dira hesi-saiakuntza bakoitzean lortutako iragazkortasun balioak.

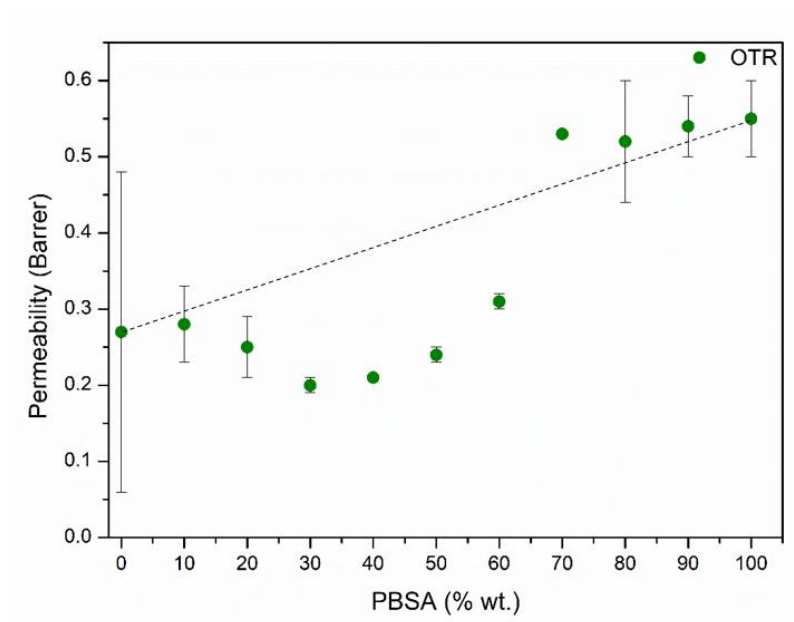
Konposizioa	CO ₂ (Barrer)	OTR (Barrer)	WVTR (g·cm/cm ² ·s·Pa)
PLA PURUA	*(0,99) ⁶⁴	0,27 ± 0,21	1,2E-13 ± 2,1E-14
90/10	1,4 ± 0,1	0,28 ± 0,05	1,4E-13 ± 1,4E-14
80/20	1,8 ± 0,4	0,25 ± 0,04	1,2E-13 ± 7,1E-15
70/30	1,3 ± 0,1	0,20 ± 0,01	8,5E-14 ± 7,1E-15
60/40	2,2 ± 0,3	0,21 ± 0,00	1,3E-13 ± 2,1E-14
50/50	2,6 ± 0,9	0,24 ± 0,01	1,3E-13 ± 1,4E-14
40/60	2,8 ± 0,1	0,31 ± 0,01	1,8E-13 ± 7,1E-15
30/70	7,2 ± 1,5	0,53 ± 0,00	1,8E-13 ± 7,8E-14
20/80	11,2 ± 0,9	0,52 ± 0,08	1,8E-13 ± 7,1E-15
10/90	10,6 ± 3,8	0,54 ± 0,04	2,2E-13 ± 7,1E-15
PBSA PURUA	10,7 ± 0,6	0,55 ± 0,05	3,2E-13 ± 7,1E-15

*PLA PURUAren filmea hautsi egiten da honen lodiera txikiak presioa jasan ezinagatik.

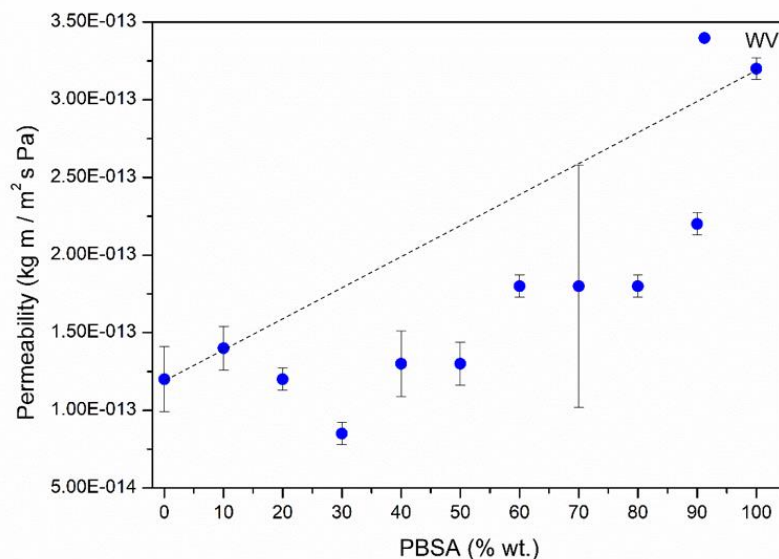
9. Taula. Oxigenoaren, karbono dioxidoaren eta ur-lurrunaren iragazkortasunaren balioak PLA/PBSA konposizioen filmeetan.



17. Irudia. Karbono dioxidoaren iragazkortasunaren joera PBSA edukiaren arabera.



18. Irudia. Oxigenoaren iragazkortasunaren joera PBSA edukiaren arabera.



19. Irudia. Ur-lurrunaren iragazkortasunaren joera PBSA edukiaren arabera.

Hiru saiakuntzetan lortutako irudikapen grafikoei erreparatuta (17, 18 eta 19 irudiak), joera orokorra hiru kasuetan berdina dela esan daiteke: zenbat eta handiagoa izan PBSA edukia, orduan eta handiagoa da iragazkortasuna. Nahasteen arau orokorrari erreparatuta (lerro etenaz adierazia hiru kasuetan), datuek ez dute araua betetzen eta balio baxuagoak ematen dituzte. Horrek esan nahi du esperotakoak baino emaitza hobekuntza lortu direla; izan ere, balioen txikitzeak iragazkortasunaren gutxitzea esan nahi du, eta, beraz, hesi-propietateen hobekuntza.

Gainera, bi multzo desberdinetan sailka daitezke datuak. Alde batetik, PLA aberatsak diren konposizioak daude, non PLA den matrizea. Bestetik, PBSA matrizea bilakatzen den 30PLA/70PBSA konposiziotik aurrerako datuak ditugu. Horrek berresten du propietate mekanikoetan ikusitako eta TEM bitartez egiaztatutako morfologiaren aldaketa, hau da, PLA matrizea izatetik PBSA matrize izaterako trantsizioa.

Lortutako emaitzak bibliografia-iturri desberdinetan aurkitutako emaitzekin alderatuta, ezarritako tartearen barruan sartzen dira; alegia, 0,19-0,75 Barrer-eko tartea oxigenoarentzat, 0,003-11,5 Barrer-ekoa karbono dioxidoarentzat eta 10-250 g·m⁻²·24 h⁻¹ -ko tartea ur lurrunarentzat. Hau da, hainbeste balio desberdin aurkitu dira, oro har desbideratze estandar handiekin, non esan daitekeen lan honetan lortutako emaitzak eta

bibliografiakoak antzekoak direla, betiere kontuan hartuta aipatutako literaturan gradu komertzial desberdinetako materialak erabili direla, giro-baldintza desberdinak, etab. Faktore horiek guztiek eragina dute bukaerako emaitzetan; horregatik, ezin da datu bibliografikoekin zuzeneko konparaketarik egin. Hala ere, joera orokorra betetzen dela frogatu ahal izan da (zenbat eta PBSA edukia handiagoa izan, orduan eta handiagoa da iragazkortasuna)^{50,55,56,64-67}.

Atal esperimentalean azaldu den bezala, iragazkortasuna hainbat faktoreren menpe dago. Horietako bat kristaltze-maila da. Hesi-saiakuntzetan erabili izan diren tenperaturak giro-tenperaturak dira. Giro-tenperaturan PBSA bere T_g -tik gora dago, eta, beraz, kautxu egoeran egongo da honen fase amorfoan segmentu-mugimenduak ematen direlako. Aldiz, PLAk giro-tenperaturan ez du bere T_g -a gainditzen; ondorioz, solido erdikristalino bezala aurkitzen da kristal-sareak mantenduz eta kate amorfoaren mugikortasuna galaraziz. Horrek gasaren hedapena filmean zehar mugatzea ekartzen du.

6. ONDORIOAK

Lortutako emaitzak ikusi eta gero, hasierako helburu nagusia bete egin dela esan daiteke. Hots, PLA eta PBSA biopolíesterren nahastetatik abiatuta, propietate mekaniko, termiko, morfologiko eta hesi-propietate hobeak dituen biopolímero bat lortu da, jatorri berriztagarrietatik eratorritakoa eta biodegradagarria dena.

Analisi termikoaren emaitzei erreparatuta, PBSAk kristaltze-maila altuago bat aurkezten du PLA baino. Analisi kalorimetrikoak PLAREN egonkortasun termikoaren hobekuntza marjinala eta nukleazio heterogeneoaren efektua erakutsi ditu PLA matrizean PBSAREN presentziaren ondorioz. Horrekin batera, analisi mekaniko-dinamikoaren bitartez bi biopolíesterren beira-trantsiziozko tenperaturak aztertu izan dira PLA/PBSA nahastea nahastezina dela ondorioztatuz.

Morfologiari dagokionez, fase aldaketa argi bat ikusi da. PLA/PBSA 30/70 konposiziora arte, PBSA partikulak PLA matrizean zehar sakabanatuta daude. Aitzitik, konposizio horretatik aurrera, PBSA matrizea da eta fase ez-jarraitua PLA da. Nahiz eta dispersio homoginoa izan, PLA/PBSA nahastea nahastezina dela berresten da.

Propietate mekanikoen kasuan, PBSAk harikortasun handiagoa aurkezten du PLAREkin alderatuta, eta, horrekin batera, urradurarekiko erresistentzia altuagoa. Aitzitik, PLAK zurruntasuna eta gogortasuna handiagoak ditu. Gainera, propietate horiek MD norabidean hobeak dira TD norabidean baino, kate polimerikoek jasandako orientazioa dela medio.

Hesi-propietateen inguruko emaitzek PLAREN iragazkortasun txikia adierazten dute. Izan ere, hesi-propietateen hobekuntza kate amorfoen segmentuen mugikortasuna murriztearen, kateen orientazioaren eta, beraz, kristaltze-mailaren ondorio da. Hortaz, oso interesgarria izango litzateke egituraren bolumen librearen murrizketa kuantifikatzea.

Ondorio orokor bezala, ondo legoke lanari etekina ateratzea eta benetan interesgarriak diren PLA/PBSA konposizioak jakinaraztea etorkizuneko paketatze aplikazioetarako.

PLAren aldetik, harikortasunean duen mugari dagokionez, %10 PBSA soilik gehituta nabarmen hobetzen da dituen gogortasuna eta zurruntasuna bezalako propietate onak mantenduz. Gainera, zurruntasunaren kasuan igoera bat ikus daiteke konposizio honetan. Hala ere, urradurarekiko erresistentzia nahaste honen arazoetako bat da oraindik. Bestalde, PBSAk iragazkortasunean duen mugari dagokionez, PLAren %20 bat gehituta hobetu egin daiteke; horrela, bere hesi-propietateak hobetu egiten ditu dituen harikortasun eta urradurarekiko erresistentzia bezalako propietate onak aldatu gabe. Zurruntasuna eta gogortasuna nabarmen hobetzen ez badira ere, konposizio honek emaitza onak aurkezten ditu.

Etorkizuneko lan bezala, berrikuspen bibliografikoa ikusita, interesgarria izango litzateke lortutako filmeen biodegradagarritasuna eta konpostagarritasuna ikertzea. Horrekin batera, erabilitako materialen bizi-ziklo osoa aztertzea ingurumen-iraunkortasunaren ebaluazio osatuago bat egiteko merkataritza-garapen posible batekin batera. Horrez gain, aurretik aipatutako urradurarekiko erresistentziaren inguruko gabeziak direla eta, honen inguruko ikerketa sakonago bat egitea talka-saiakuntzekin osatuz.

7. CONCLUSIONS

In view of the results obtained, it can be said that the initial main objective has been met. In other words, from the blends of PLA and PBSA biopolyesters, a biopolymer derived from renewable resources and biodegradable with better mechanical, thermal, morphological and barrier properties has been obtained.

According to the results of the thermal analysis, PBSA presents a higher level of crystallization than PLA. Calorimetric analysis has shown a marginal improvement of PLA thermal stability and a heterogeneous nucleation effect due to the presence of PBSA in the PLA matrix. Along with this, through mechanical-dynamic analysis, the glass transition temperatures of both biopolyesters have been detected, concluding that the PLA/PBSA blend is immiscible.

Regarding morphology, a clear phase change has been observed. Up to the PLA/PBSA 30/70 composition, PBSA particles are dispersed throughout the PLA matrix. On the contrary, from this composition, PBSA is the matrix and PLA is the non-continuous phase. Although it is a homogeneous dispersion, it is confirmed that the PLA/PBSA blend is immiscible.

In the case of mechanical properties, PBSA presents a higher elongation at break compared to PLA and, with it, a greater tear resistance. On the contrary, PLA has greater rigidity and hardness. Furthermore, these properties are better in the machine direction (MD) than in the transversal direction (TD) of the films due to the orientation suffered by the polymer chains.

The results on barrier properties indicate the low permeability of PLA. The improvement of barrier properties is due to the reduced mobility of amorphous chain segments, the orientation of chains and, therefore, the degree of crystallization. It would therefore be very interesting to quantify the reduction of the free volume in the structure.

As a general conclusion, it would be nice to take advantage of the work and report some really interesting PLA/PBSA compositions for future packaging applications. On the PLA side, its limit in ductility is improved by the only significant addition of 10% wt. PBSA, maintaining good properties such as its hardness and rigidity. Furthermore, in the case of rigidity, an increase can be observed in this composition. However, tear resistance is still one of the problems of this blend. On the other hand, with regard to the limit of PBSA permeability, it can be improved by adding about 20% of PLA, thus improving its barrier properties without altering good properties such as ductility and tear resistance. Although rigidity and hardness are not noticeably improved, this composition presents good results.

As a future work, given the bibliographic review, it would be interesting to investigate the biodegradability and compostability of the films obtained. In addition to that, it would be interesting to analyse the entire life cycle of the materials used for a more comprehensive environmental sustainability assessment together with a possible commercial development. Besides, due to the deficiencies in tear resistance mentioned above, further investigation should be carried out in this regard, supplementing with dart impact tests.

8. ERREFERENTZIAK

1. Marcel Dekker, I. *Introducción a la química de los polímeros*. (Reverté, S.A., 1995).
2. Bastioli, C. Global status of the production of biobased packaging materials. *Starch-Stärke* **53**, 351–355 (2001).
3. Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y. & Uscategui, Y. BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS. *Dyna rev.fac.nac.minas* **80**, 171–180 (2013).
4. Vert, M. *et al.* Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. *Pure Appl. Chem.* **84**, 377–410 (2012).
5. Gregorio, B. E. Biobased performance bioplastic: Mirel. *Chem. Biol.* **16**, 1–2 (2009).
6. Philp, J. C., Ritchie, R. J. & Guy, K. Biobased plastics in a bioeconomy. *Trends Biotechnol* **31**, 65–67 (2013).
7. Bastioli, C. Biodegradable material for various applications. *Biopolymers: General Aspects and Special Applications* **10**, (2003).
8. Luckachan, G. E. & Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* **19**, 637–676 (2011).
9. Hamid, S. H. Handbook of polymer degradation. *CRC Press* 55 (2000) doi:10.1023/A:1015297727244.
10. Grima, S., Bellon-Maurel, V., Feuilloley, P. & Silvestre, F. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. *J Polym Environ* **8**, 183–195 (2000).
11. Przybysz-Romatowska, M., Haponiuk, J. & Formela, K. Reactive extrusion of biodegradable aliphatic polyesters in the presence of free-radical-initiators: A review. *Polym Degrad Stab* **182**, 109383 (2020).

12. Okada, M. Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Progr. Polym. Sci.* **27**, 87–133 (2002).
13. Lofgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P. & Herome, R. Recent advances in ring opening polymerization of lacones and related compunds. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **35**, 379–418 (1995).
14. Chandra, R. & Rustgi, R. Biodegradable polymers. *Progr. Polym. Sci.* **23**, 1273–1335 (1998).
15. Kim, B.-S. & Mooney, D. J. Development of biocompatible synthetic extracellular matrices for tissue engineering. *Trends Biotechnol* **16**, 224–230 (1998).
16. Auras, R., Lim, L.-T. & Rubino, M. Processing technologies for poly (lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **33**, 820–852 (2008).
17. Aeschelmann, F. & Carus, M. Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications–Status Quo and Trends Towards 2020. *Industrial Biotechnology* **11**, 154–159 (2015).
18. Lim, L.-T., Auras, R. & Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* **33**, 820–852 (2008).
19. Datta, R. & Henry, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies-a review. *J Chem Technol Biotechnol* **81**, 1119–1129 (2006).
20. Yanling, C., Shaobo, D., Paul, C. & Roger, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. **4**, 259–264 (2009).
21. Conn, R. *et al.* Safety assesment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food Chem Toxicol* **33**, 273–283 (1995).

22. Weber, C., Haugaard, V., Festersen, R. & Bertelsen, G. Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Addit Contam* **19**, 172–177 (2002).
23. Siracusa, V., Lotti, N., Munari, A. & Dalla Rosa, M. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments. *Polym Degrad Stab* **119**, 35–45 (2015).
24. Auras, R., Harte, B. & Selke, S. Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films. *J Appl Polym Sci* **92**, 1790–1803 (2004).
25. Lehermeier, H. J., Dorgan, J. R. & Way, J. D. Gas permeation properties of poly(lactic acid). *J Memb Sci* **190**, 243–251 (2001).
26. Singh, S. P., Auras, R. A. & Singh, J. J. Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science: An International Journal* **18**, 207–216 (2005).
27. Dorgan, JR., Lehermeier, H. & Mang, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s. *J Polym Environ* **8**, 1–9 (2000).
28. Ray, S. S., Bandyopadhyay, J. & Bousmina, M. Thermal and thermomechanical properties of poly[(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polym Degrad Stab* **92**, 802–812 (2007).
29. Nikolic, M. S. & Djonlagic, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polym Degrad Stab* **74**, 263–270 (2001).
30. Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degrad Stab* **59**, 209–214 (1998).

31. Ray, S. S., Bousmina, M. & Okamoto, K. Structure and Properties of Nanocomposites Based on Poly(butylene succinate-co-adipate) and Organically Modified Montmorillonite. *Macromol Mater Eng* **290**, 759–768 (2005).
32. Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog Polym Sci* **23**, 707–757 (1998).
33. Work, W. J., Horie, K., Hess, M. & Stepto, R. F. T. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry* **76**, 1985–2007 (2004).
34. Utracki, L. A. Compatibilization of Polymer Blends. *Can J Chem Eng* **80**, 1008–1016 (2002).
35. Matta, A. K., Rao, R. U., Suman, K. N. S. & Rambabu, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Materials Science* **6**, 1266–1270 (2014).
36. Urquijo, J., Guerrica-Echevarría, G. & Eguiazábal, J. I. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* **132**, n/a-n/a (2015).
37. Wachirahuttapong, S., Thongpin, C. & Sombatsompop, N. Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends. *Energy Procedia* **89**, 198–206 (2016).
38. Jiang, L., Wolcott, M. P. & Zhang, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate- co -terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* **7**, 199–207 (2006).
39. Ludwiczak, J., Frackowiak, S. & Leluk, K. Study of Thermal, Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable PLA/PBAT Films with Highly Oriented MMT. *Materials* **14**, 7189 (2021).

40. Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S. & Choi, H. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application. *Korea-Australia rheology journal* **19**, 125–131 (2007).
41. Zhou, J., Yao, Z., Zhou, C., Wei, D. & Li, S. Mechanical properties of PLA/PBS foamed composites reinforced by organophilic montmorillonite. *J Appl Polym Sci* **131**, (2014).
42. Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N. & Choi, H. J. Effect of Clay on Thermal, Mechanical and Gas Barrier Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) (PLA/PBS) Nanocomposites. *International Polymer Processing* **25**, 5–14 (2010).
43. Jiang, G. & Yu, L. High Strength and Barrier Properties of Biodegradable PPC/PBSA Blends Prepared by Reaction Compatibilization for Promising Application in Packaging. *Macromol Mater Eng* **306**, 2000723 (2021).
44. Boonprasertpoh, A., Pentrakoon, D. & Junkasem, J. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. *Cellular Polymers* **39**, 31–41 (2020).
45. Salazar Avalos, A., Hakkarainen, M. & Odelius, K. Superiorly Plasticized PVC/PBSA Blends through Crotonic and Acrylic Acid Functionalization of PVC. *Polymers (Basel)* **9**, 84 (2017).
46. Lascano, D., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., Boronat, T. & Montanes, N. Toughened Poly(Lactic Acid)—PLA Formulations by Binary Blends with Poly(Butylene Succinate-co-Adipate)—PBSA and Their Shape Memory Behaviour. *Materials* **12**, 622 (2019).
47. Amaya-Pinos, J. Thermo-mechanical study of the mixture of polylactic acid PLA obtained from potato starch with an aliphatic copolyester PBSA (polybutylene succinate adipate). *Dyna (Medellin)* **89**, 142–150 (2022).

48. Pivsa-Art, W. *et al.* Compression molding and melt-spinning of the blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate- *co* -adipate). *J Appl Polym Sci* **132**, n/a-n/a (2015).
49. Aliotta, L. *et al.* Poly(lactic acid) (PLA)/Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) Compatibilized Binary Biobased Blends: Melt Fluidity, Morphological, Thermo-Mechanical and Micromechanical Analysis. *Polymers (Basel)* **13**, 218 (2021).
50. Messin, T. *et al.* Structure and Barrier Properties of Multinanolayered Biodegradable PLA/PBSA Films: Confinement Effect via Forced Assembly Coextrusion. *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 29101–29112 (2017).
51. Ashter, S. A. Processing Biodegradable Polymers. in *Introduction to Bioplastics Engineering* 179–209 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-323-39396-6.00007-5.
52. McKeen, L. W. Production of Films, Containers, and Membranes. in *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* 41–60 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-323-50859-9.00003-8.
53. Pan, H.-W. *et al.* Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(glycolic acid) Films: Effect of Poly(glycolic acid) Crystal on Mechanical and Barrier Properties. *Chinese Journal of Polymer Science* (2023) doi:10.1007/s10118-023-2934-2.
54. Samantaray, P. K. *et al.* Electron Beam-Mediated Cross-Linking of Blown Film-Extruded Biodegradable PGA/PBAT Blends toward High Toughness and Low Oxygen Permeation. *ACS Sustain Chem Eng* **10**, 1267–1276 (2022).
55. Palai, B., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Synergistic effect of polylactic acid(PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications. *Polym Test* **83**, 106130 (2020).

56. Auras, R. A., Harte, B., Selke, S. & Hernandez, R. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting* **19**, 123–135 (2003).
57. Ray, S. S., Bandyopadhyay, J. & Bousmina, M. Thermal and thermomechanical properties of poly [(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polym Degrad Stab* **92**, 802–812 (2007).
58. Tadmor Zehev & Costas G. Gogos. Principles of Polymer Processing. *John Wiley & Sons* (1979).
59. Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R. & Heuzey, M.-C. Poly (lactic acid) blends: processing, properties and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **125**, 307–360 (2019).
60. Maffezzoli, A. & Lionetto, F. Relaxations during the postcure of unsaturated polyester networks by ultrasonic wave propagation, dynamic mechanical and dielectric analysis. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **43**, 596–602 (2005).
61. Corcione, C. E. & Frigione, M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials* vol. 5 2960–2980 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ma5122960> (2012).
62. Lee, S. & Lee, J. W. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate). *Korea-Australia Rheology Journal* **17**, 71–77 (2005).
63. Coiai, S., Di Lorenzo, M. L., Cinelli, P., Righetti, M. C. & Passaglia, E. Binary Green Blends of Poly(lactic acid) with Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and Their Nanocomposites. *Polymers (Basel)* **13**, 2489 (2021).

64. Bao, L. *et al.* Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited. *J Memb Sci* **285**, 166–172 (2006).
65. Marano, S., Laudadio, E., Minnelli, C. & Stipa, P. Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications. *Polymers (Basel)* **14**, 1626 (2022).
66. Subbuvel, M. & Kavan, P. Development and investigation of antibacterial and antioxidant characteristics of poly lactic acid films blended with neem oil and curcumin. *J Appl Polym Sci* **139**, 51891 (2022).
67. Li, X. *et al.* The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender. *Polym Adv Technol* **29**, 1706–1717 (2018).