



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Zientzien Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

PLA/PBSA biopolimeroen nahasteak: konposizioaren eragina injekzio-moldekatze bitartez lortutako produktuen propietate mekanikoetan

Egilea: Leire González Etxenagusia

Zuzendariak: Nora Aranburu Okariz eta Itziar Otaegi Tena

Polimeroak eta Material Aurreratuak:
Fisika, Kimika eta Teknologia Saila

Donostia 2023ko ekaina

Donostiako Kimika Fakultatea

AURKIBIDEA

LABURPENA.....	3
ABSTRACT	3
1. SARRERA	4
2. BERRIKUSPEN BIBLIOGRAFIKOA	5
2.1. BIOPOLIMEROAK	5
2.2. BIOPOLIESTER ALIFATIKOAK.....	10
2.2.1. PLA	11
2.2.2. PBSA.....	14
2.3. BIOPOLIMEROTAN OINARRITUTAKO NAHASTE POLIMERIKOAK	16
2.3.1. PLA-N OINARRITUTAKO NAHASTEAK	20
2.3.2. PBSA-N OINARRITUTAKO NAHASTEAK.....	22
2.3.3. PLA/PBSA NAHASTEAK	23
3. HELBURUAK	25
4. ATAL ESPERIMENTALA	25
4.1. MATERIALAK	25
4.1.1. PLA	25
4.1.2. PBSA.....	27
4.2. PROZESAKETA TEKNIKAK	28
4.2.1. MATERIALEN LEHORKETA.....	28
4.2.2. BI TORLOJODUN ESTRUSIO-MAKINA BIDEZKO PROZESATZEA	29
4.2.3. INJEKZIO BIDEZKO MOLDEKATZEA	29
4.3. KARAKTERIZAZIO ETA SAIKUNTZA TEKNIKAK.....	29
4.3.1. EKORKETAKO-KALORIMETRIA DIFERENTZIALA (DSC).....	30
4.3.2. SAIKUNTZA TERMIKO MEKANIKO DINAMIKOA (DMTA)	31
4.3.3. TRAKZIO SAIKUNTZA.....	31
4.3.4. IZOD TALKA SAIKUNTZA.....	32
4.3.5. TRANSMISIOZKO MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (TEM).....	32
5. EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	33
5.1. PROPIETATE TERMIKOAK.....	33
5.1.1. EKORKETAKO-KALORIMETRIA DIFERENTZIALA (DSC)	33
5.1.2. SAIKUNTZA TERMIKO MEKANIKO DINAMIKOA (DMTA)	36
5.2. MORFOLOGIA.....	37
5.3. PROPIETATE MEKANIKOAK	39
6. ONDORIOAK	46
7. BIBLIOGRAFIA.....	48

LABURPENA

Gradu Amaierako Lan honetan bi biopolimeroen nahasketa burutu da egoera urtuan: poli(azido laktikoa) (PLA), Young-en modulu eta isurpenarekiko erresistentzia handia duena baina hauskorra dena, eta poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) (PBSA), harikorra dena. Konposizio desberdinetan nahastu dira morfologia eta propietate termiko eta mekanikoetan duen eragina aztertzeko. Konposizioen nahastea eta prozesatzea estrusio bidez egin da eta injekzio-moldekatze bitartez saiakuntzetan erabiliko diren probetak lortu dira. PLA/PBSA 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 konposizio tartea aztertu da. TEM bidez behatutako argazkiek, DSC eta DMTA saiakuntzek agerian utzi dute bi biopolimeroen arteko nahastea nahasezina dela. Guztietan bi materialak bereiziak ikusiz eta bi T_g desberdinen gailurrak ageriz. Gainera, PBSAak eragiten duen efektu nukleatzailea behatu da DSC-an, PLAaren kristaltzea tenperatura baxuagotan ematea erraztuz. Saiakuntza mekanikoetan Young-en moduluaren eta isurpenarekiko erresistentziaren jaitsiera ikusi da, harikortasunaren eta talka erresistentziaren gorakadaren aurrean gero eta PBSA kantitate gehiago gehitzean.

ABSTRACT

In this Final Degree Project, the melt-blending of two biopolymers has been performed: polylactide (PLA), which has high modulus and yield strength but is brittle, and poly[(butylene succinate)-co-adipate] (PBSA), which is flexible. Different compositions were mixed to analyze the morphology and its influence on the thermal and mechanical properties. The mixing and processing of compositions has been carried out by extrusion and the specimens to be used in the tests have been obtained by injection-molding. The PLA/PBSA 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 composition range was analyzed. TEM observations and DSC and DMTA tests have shown that the mixture between the two biopolymers is immiscible. In all of them the materials were phase-separated and peaks corresponding to two different T_g -s appeared. In addition, the nucleating effect produced by PBSA has been observed by DSC, facilitating the crystallization of PLA at lower temperatures. Tests of mechanical properties showed a decrease in Young's modulus and yield strength with increasing PBSA content versus an increase in ductility and impact strength.

1. SARRERA

XXI. mendetik aurrera polimeroen erabilera gero eta handiagoa da eta handitzen joatea espero da. Honek arazo larriak ekartzen ditu. Izan ere, petroliotik lortutako makromolekulen sintesiak kutsadura eragiten du, eta horrez gain, petrolioia ez da iturri amaiezina, baizik eta iturri mugatua da, beraz, beste baliabide batzuen beharra dago.

Material polimeriko hauek ekartzen dituzten arazo hauei eta beste batzuei aurre egitearren azken urteotan asko ikertu da biopolimeroen garapenaren esparruan. Izan ere, biopolimeroak polimero tradizionalen ordezkari bikainak dira, jasangarriagoak, eta ingurumenean eragin txikiagoa dute. Jatorri biologikoko polimeroak dira baliabide berriztagarrietatik lortutako material polimerikoak, biodegradagarriak eta ez-biodegradagarriak barne, baita petroliotik eratorritako polimero biodegradagarriak ere.

Hala ere, muga fisiko eta mekanikoak aurkezten dituzte, eta, era berean, kostu ekonomiko handiagoa dute, eta horrek gainerako polimeroekin ez-lehiakor bihurtzen dituzte. Beraz, azkeneko arazo honek mugatu egiten ditu industria-mailari begira. Gaur egun, ikerketak egiten ari dira haien propietateak hobetzeko eta industria-mailan lehiakorragoak bihurtzeko. Ikerketa hauen artean eta Gradu Amaierako Lan honen oinarria dena, biopolimeroen nahasketa aurkitzen da propietateen hobekuntza lortzeko eta aplikazio gehiagorako baliagarriak bihurtzeko.

Hori dela eta, proiektu honetan PLA eta PBSA biopolimeroak nahastuko dira konposizio ezberdinak lortuz eta hauen morfologia eta propietate termiko eta mekanikoetan duen eragina aztertuz. Modu honetan ebaluatu ahal izateko erabilera edo aplikazio desberdinetan zein konposizio izango den optimoa.

Proiektu hau 6 atal desberdinetan banatuta dago. Hasteko, sarrera labur baten ondoren (1. Kapituluan), Gradu Amaierako lan hau testuinguru batean kokatu da. 2. Kapituluan, lanean zehar baliagarri izan diren informazio iturrien inguruko berrikuspen bibliografiko bat ageri delarik. 3. Kapituluan proiektu honen helburuak azaleratzen dira. 4. Kapituluan, lanean zehar erabilitako materialak, prozesatzeko teknikak zein materialen azterketarako erabili diren tekniken inguruko azalpen bat eman da. Ondoren, 5. Kapituluan lorturiko emaitzen eztabaida bat eskaini da. 6. Kapituluan proiektutik ateratako ondorio garrantzitsuenak ageri dira eta, azkenik, 7. Kapituluan, erabilitako bibliografia zehaztu da.

2. BERRIKUSPEN BIBLIOGRAFIKO

Atal honen helburua Gradu Amaierako Lan honetan landutako gaiak eta metodologia testuinguru zientifikoan kokatzea da. Horrela, atal honetan zehar azalduko den informazioa proiektuaren metodologia definitzeko eta, era berean, lortutako emaitzak eztabaidatzeko baliagarria izan da. Aztertutako gaiarekiko gertueneko ikuspuntua duten lanak azpimarratu dira berrikuspen bibliografiko honetan.

2.1. BIOPOLIMEROAK

XXI. mendearen hasieran sei mila milioi pertsona inguru bizi ziren Lurrean, eta mende honen erdialdean biztanleria hamar mila milioitik gorakoa izatea aurreikusten da. Azken mendean, zientziak eta teknologiak modu harrigarrian egin dute aurrera, batez ere Bigarren Mundu Gerraren ondoren, gure eguneroko bizitza erosoagoa bihurtuz. Horrela, helburu hori duten polimeroen ekoizpena eta kontsumoa izugarri handitu da. Material polimerikoei dagokienez, hainbat polimero sintetiko garatu dira, zuntz sintetiko, plastiko eta kautxu sintetiko gisa erabiltzen direnak, tradizioz erabiltzen diren zuntz naturalen, egurren eta kautxu naturalen ordeztuak. Beste material batzuk ordezkatzeko joan dira ere, hala nola, altzairua, material zeramikoak edo beira ingeniariaritzaren sektorean. Gainera, ingeniariaritzaren sektoreaz gain, automozio, eraikuntza, elikagai-ontziak edo botikak, jostailu-industria, altzairu-industria eta etxetresna elektrikoaren fabrikazioan garrantzi handia hartu izan dute azken urteotan. Polimero horietako gehienak petroliotik eratorriak dira, eta garrantzitsuagoa eta kezagarriagoa dena: material polimeriko sintetikoaren iraunkortasun handiagoak, tradizionalki erabiltzeko material polimeriko naturalekin alderatuta, ingurumen-kutsadura larria eragiten du, ironikoki, alferrik galdutako eta degradatu gabeko polimeroen ondorioz.

Material hauen arrakasta haien propietate aniztasun handiari, moldekatzeko eta forma optimoak lortzeko erraztasunari eta bai merkatuan, bai prozesatzeko orduan duten prezio ekonomikoari dagokio. Lehen esan bezala, ia sektore guztietan duten abantaila handiei esker haien produkzioa gero eta gehiago handituko dela errealitate bat da, baina horrek oso kaltegarria den beste errealitate bat dakar: material horietako gehienek jatorri petrokimikoak dute eta baliabide hauek mugatuak dira, hauek eskala handian erabiltzeak hauen agortzea bizkortzen baitu. Honek ibilgailuentzat erabiltzen duten petroliotik eratorritako erregaien prezioaren gorakada eta baita plastikoen prezioaren igoera ere. Gainera, bere ekoizpenak

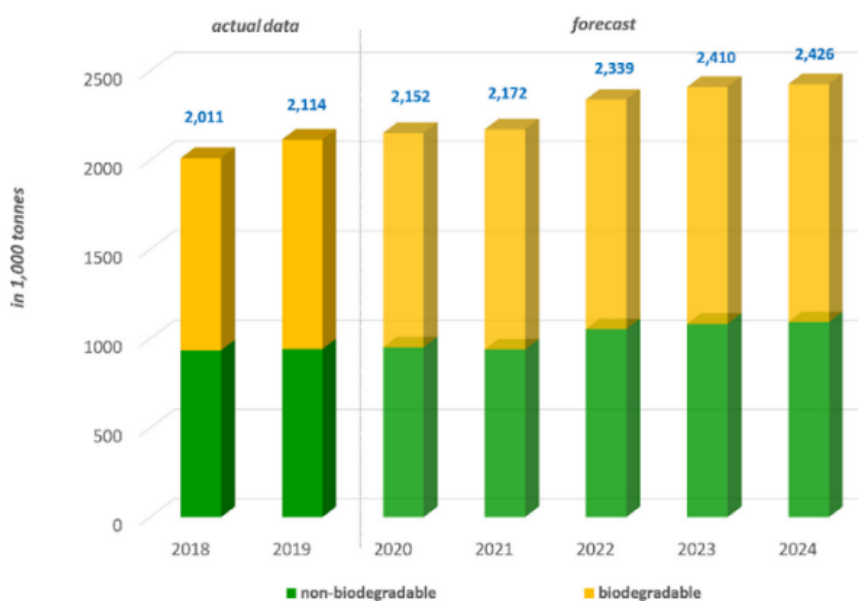
hainbat ingurumen-arazo sortzen ditu, CO₂ isuri handiak, negutegi efektuari zuzenki eragiten diotenak eta oso kaltegarriak direnak.

Material hauen beste desabantaila nagusietako bat sortzen duten hondakin bolumen handia da, kasu gehienetan ehunka urte behar izaten baitute degradatzeko. Izan ere, mikrobioen degradazioarekiko erresistentzia handia dutenez, deskonposizioa konplexua eta oso motela da. Hala ere, plastikoen zirkulartasunari esker, 2022an, Espainian, kontsumo osteko 5,5 milioi tona hondakin plastiko produktu eta pieza berrietan erabili izan ziren. Hau, plastikoen transformazioan birziklatze-edukiaren %10ari dagokio, eta %20 inguruko igoera suposatzen du 2020arekin alderatuta^[1]. Hauen berreskurapenean eta horien tratamenduan hobetu bada ere, oraindik ere arazo larria da, askok kontrolik gabeko zabortegetan amaitzen baitute, gertu dauden fauna eta landaredirako oso kaltegarriak izanik. Gainera honek biztanleriarako arazo zuzenak ekartzen ditu; adibidez, itsasoko fauna eta flora itsasora iristen diren mikroplastikoz elikatzen ari dira eta mikroplastiko horiek animalien organismoan jarraitzen dute, ondoren biztanleriaren zati handi baten elikagai bihurtuz.

Arazo hauek guztiak izan dira beste aukera batzuk bilatzearen nahiaren jatorria. Hauen artean, gobernuak produktu horiei jarritako mugak eta ingurumen-arazoei aurre egiteko proposaturiko estrategiak edo energia berreskuratzeko errausketa aurkitzen dugu. Hala ere, bide hauek ez dute arrakasta handirik izan birziklapenak dituen muga teknologiko eta ekonomikoak direla eta, baita errausketak sortzen dituen hondakin toxikoengatik ere.

Era berean, honek areagotu du gizarteak material polimerikoekiko duen kezka eta desatsegina eta, beraz, honek interes handia sortu du eguneroko polimero biodegradagarriekiko eta ingurumena errespetatzen duten materialak ikertzera behartuak ikusi dira gobernuak eta enpresak. Izan ere, kontsumitzaileak gero eta kontzientziatuago daude negutegi efektuari buruz. Material mota berri hori, jasangarriagoa eta ingurumenean eragin txikiagoa duena, bioplastiko edo biopolimero gisa ezagutzen da^[2]. Jatorri biologikoko polimeroak dira baliabide berriztagarrietatik lortutako material polimerikoak, biodegradagarriak eta ez-biodegradagarriak barne, baita petrolotik eratorritako polimero biodegradagarriak ere^[3]. Izan ere, plastiko fabrikatzaileen elkartearen azken datuen arabera, PlasticsEurope, 2021ean, munduko ekoizpena % 4 handitu zen, 390 milioi tonatik gorakoa izateraino^[1]. Gainera, 1. irudian ikus daitekeen bezala, espero da plastiko biodegradagarrien munduko merkatua 2019tik 2024era, 2,11 milioi tonatik 2,42 milioi tona ingurura haztea. Honek agerian uzten du plastikoen eskari handia eta etengabea. Bioplastiko fabrikatzaile

nagusien artean NatureWorks, BioMatero, Perstop, Solvay, Novamont, Mitsui, Corbion eta Dow daude.



1. irudia. Bioplastikoak ekoizteko munduko gaitasunen bilakaera 2018tik 2024ra. Iturria: *European Bioplastics, nova-Institute (2019) ([103])*

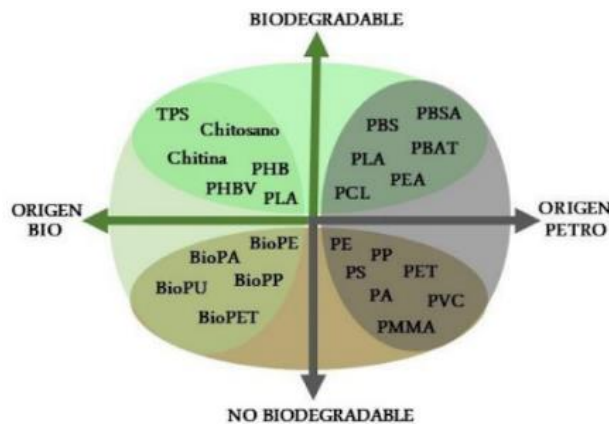
Jatorri berriztagarriko polimero biodegradagarriak landareetatik, mikroorganismoetatik eta animalietatik (adibidez, poli(azido laktikoa), polihidroxialkanoatoetatik, biopolimero naturaletatik (proteinak eta lipidoak, esaterako) edo artoa, azukrea edo almidoia bezalako material naturalen erreakzio kimikoaren bidez lor daitezke. Horrek ez du esan nahi bere erabilera-bizitzaren amaieran material biodegradagarriak direnik, propietate hori ez baitago materialaren jatorriaren menpe, egitura kimikoaren menpe baizik. Horregatik, adibidez, badira biodegradagarriak diren polimero petrokimikoak ere.

Material bat biodegradagarria izan dadin, mikroorganismo naturalen bidez deskonposatzeko gai izan behar da, hala nola bakterioak, onddoak edo algak, eta modu honetan karbono dioxidoa, ura, gatz mineralak eta biomasa berria bezalako substantziak sortu. Gainera, material hori ingurumen- eta industria-ikuspegitik interesgarria izan dadin, zenbait baldintza bete behar ditu^[4]:

- Polimero horrek gutxienez %90eko degradazio-maila izan behar du, eta 2 mm baino txikiagoak diren zatiek osatu behar dute, 3 hilabeteren barruan.

- Polimero horrek %90etik gorako degradazioa-maila izan behar du 6 hilabete baino gutxiagoan, azken konpostetan hondakin ikusgarri, bereizgarri edo toxikorik utzi gabe.
- Polimeroak ezin du metal astunen ehuneko handi bat izan.

Ondorioz, biopolimeroak jatorriaren (berriztagarria edo berriztaezina) eta biodegradazio-ahalmenaren arabera sailkatzen dira, 2. irudian ikus daitezkeen bezala: lehen taldean, iturri berriztagarrietatik lortutako baina biodegradagarriak ez diren materialak; bigarren taldean, baliabide ez-berriztagarrietatik datozenak baina biodegradagarriak direnak; azkeneko multzoan, iturri berriztagarrietatik sortutako materialak, biodegradagarriak direnak; Azkenik, kontutan izan behar dira polimero tradizionalak, iturri ez-berriztagarrietatik eratorriak eta biodegradagarriak ez direnak.



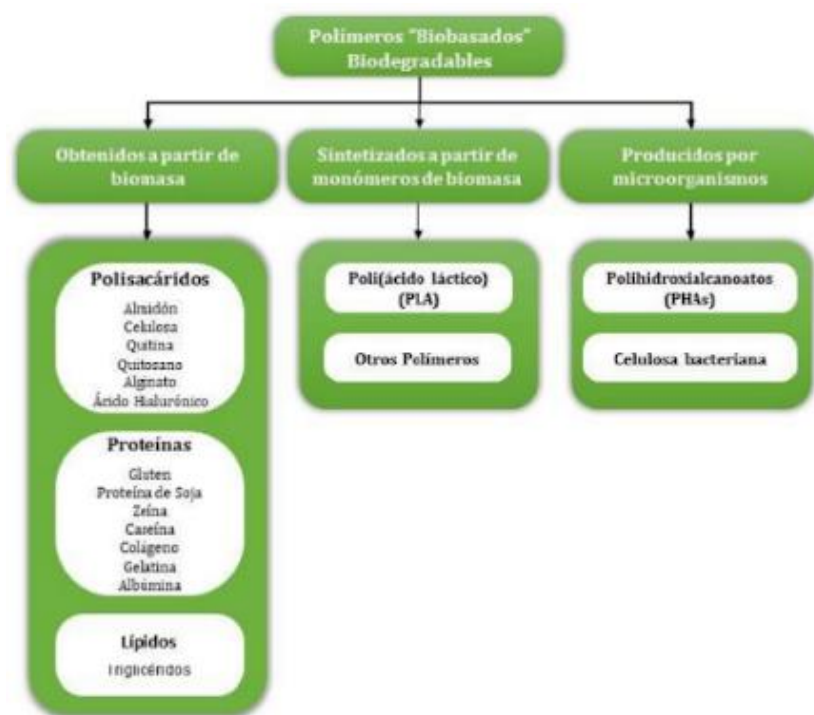
2.irudia. Polimeroen sailkapena bere jatorri eta biodegradabilitatearen arabera.

Lehenengo taldearen barruan, petroliotik eratorritako polimeroen egitura berdinak dituzten polimeroak aurkitzen dira, hauek aldiz, iturri berriztagarrietatik lortzen dira partzialki edo erabat. Beraz, petroliotik eratorritako polimeroen antzeko propietate mekaniko eta termikoak dituzte, baina ingurumen-inpaktua askoz txikiagoa da. Adibidez, polietilenoa (Bio-PE), polietilen tereftalatoa (Bio-PET) edo poliamida (Bio-PA).

Bigarren taldean, jatorri berriztaezinekoak baina biodegradagarriak diren polimeroak aurkitzen dira. Hauek, kimikoki sintetizatuta daude, baliabide berriztaezinetatik lortutako monomeroak polimerizatuta, eta biodegradatzeko gaitasuna dute. Adibide bezala, poli(butilen adipatoa) (PBA) edo poli(butilen sukzinatoa) (PBS) eta bere kopolimeroa, poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) (PBSA). Hauen biodegradazio-maila esterra bere egituretan erraz hidroliza daitekeelako gertatzen da, eta honek biodegradagarritasunari

laguntzen dio^[2-5]. Ondorioz, aurrekoek baino ingurumen-arazo gutxiago sortzen dituzte baina jatorri ez-berriztagarrietatik lortzen direnez, bere ekoizpenak karbono-aztarna handitzen du.

Hirugarren taldea jatorri berriztagarriko polimeroena da, aldi berean biodegradagarriak direnak, honek sortzen du interes handieneko biopolimeroak izatea, aurretik aipaturiko arazoei konponbide hobereana ematen dutenak baitira. Hauek, 3. irudian ikusten den bezala, hainbat iturritatik lor daitezke: biomasatik, zelulosatik, kitinatik, glutenetik, kaseinatik edo kolagenotik^[9,10]. Iturri berriztagarrietako monomeroetatik ere lor daitezke polimeroak, horien artean poli(azido laktikoa) (PLA).



3. irudia. Jatorri berriztagarriko polimero biodegradagarrien iturriak.

Hala ere, muga fisiko eta mekanikoak aurkezten dituzte eta, era berean, kostu ekonomiko handiagoa dute, gainerako polimeroekin ez-lehiakor bihurtzen dituenak. Beraz, azkeneko arazo honek mugatu egiten ditu industria-mailari begira. Gaur egun, ikerketak egiten ari dira haien propietateak hobetzeko eta industria-mailan lehiakorragoak bihurtzeko.

Polimero biodegradagarriak batez ere ontziratzean eta nekazaritzan erabili ohi dira, nahiz eta zenbait motatako aplikazio medikoak ere garrantzitsuak izan daitezkeen, aurrerago atal honetan deskribatuko dugun bezala.

2.2. BIOPOLIESTER ALIFATIKOAK

Orain arte, biopolimeroen informazio orokorrari buruz hitz egin da, baina proiektu honetan interes handia izango duen biopolimeroen barruko familia bat poliester alifatikoena da. Gradu Amaierako Lan honetan aztergai izango diren bi materialak poli(azido laktikoa) PLA eta poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) PBSA biopoliester alifatikoak baitira.

Material polimeriko guztien artean, poliester alifatikoek funtsezko interesa eta garrantzia dute, dituzten abantailak direla eta, hala nola biodegradagarritasuna, ingurumenarekiko errespetua, biobateragarritasuna, berriztagarritasuna eta erabilgarritasun zabala.

Azido dikarboxilikodun diolen polikondentsazio bidezko poliester alifatikoen sintesia Carothersek hogeita hamarreko hamarkadan egindako lanetatik dator, baina poliester alifatikoei atxikitzen zaizkien fusio-puntu baxuek, pisu molekular handiko polimeroak lortzeko zailtasunarekin batera, denbora luzez poliester alifatikoak material polimeriko gisa erabiltzea eragotzi zuten. Hala ere, lurreko ingurumen-kutsadura zabaldu ahala, poliester alifatikoak lehen planora pasa dira, biodegradagarritasun berezia dutelako. Gaur egun, helburu praktikoetarako aplika daitezkeen pisu molekular handiko poliesterrak sortzeko teknika eraginkorrak garatu dira, eta poliester alifatikoak merkaturatu dira, hala nola poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) eta poli(butileno-ko-butileno adipatoaren sukzinatoa), material polimeriko biodegradagarri gisa. Helburu berdinarekin, beste hainbat polimero sintetiko biodegradagarri diseinatu dira. Adibidez, eraztun aromatikoak edo eterren frakzio ziklikoak, poli(ester amidak), poli(ester karbonatoak), poli(ester uretanoak) dituzten poliesterrak. Hala ere, oraindik ez da haien garapenean asko sakondu, tereftalatozko molekulak dituzten poliesterrak izan ezik. Pisu molekular handiko polimero binilikoak biodegradazioarekiko erresistenteak izan ohi dira, nahiz eta jakina den polimero batzuk, hala nola poli(alkohol binilikoak), biodegradagarriak direla. Binilozko polimeroen kateetan ester elementuak sartzea bezalako saiakerak proposatu dira binilozko polimeroak biodegradagarriak izan daitezkeen. Hala ere, oraindik ez da garatu binilozko polimeroei biodegradagarritasun nahikoa ematen dien metodo eraginkor eta praktikorik, berezko propietate mekaniko eta termikoak sakrifikatu gabe. Gainera, polikondentsazio zuzeneko prozedura ere ezarri da, industria-eskalan pisu molekular handiko poli(azido laktikoa) sortzeko. Horietaz gaiz, poli(e-kaprolaktona), poli(L-laktida), eta poli(butileno-sukzinato)-aren ekoizpenak handitzen jarraitzen du.

Orain arte, asko aztertu da poliestere alifatikoen biodegradazioa, eta horretan eragina duten faktore nagusiak proposatu dira^[11,12]. Egitura primarioari dagokionez, lotura kimikoak, oreka hidrofila/hidrofoba, ordezkatzailen tamaina, erretikulazioa eta katearen luzera dira biodegradagarritasuna menderatzen duten faktore garrantzitsuak. Goiko mailako egiturek ere, hala nola konformazioak, kristal-egiturak, kristaltasunak, morfologiak, orientazioak eta abarrek poliesteren biodegradagarritasunari eragiten diote.

Azkenik, biopoliestere alifatikoen familian sartuz, azpimarragarrienak poli(azido laktikoa) (PLA), poli(3-hidroxi-butaratoa) (PHB), poli(ϵ -kaprolaktona) (PCL) eta poli(butilen sukzinatoa) (PBS) dira. PHBak hezetasunaren eta aromen aurkako hesi-propietate onak ditu, eta horiek funtsezkoak dira ontziratze-industriarako. Zoritxarrez, PHBaren eta haren deribatuen aplikazioak mugatuak dira bere hauskortasunagatik, prozesagarritasun eskasagatik eta tenperatura altuetan degradatzeko joeragatik^[13]. PCL (poli- ϵ -kaprolaktona) poliestere lineal hidrofilo bat da, petroliotik eratorria eta merkatuan eskuragarri dagoena, laktone baten eraztun-irekieraren (ROP, ingeleseko *Ring Opening Polymerization* terminotik) polimerizazio bidez sintetizatzen dena^[14]. Bere izaera biobateragarria eta toxikotasun-eza dela eta, aplikazio biomedikoetan material ezin hobea dela onartzen da, farmakoen liberazio kontrolatuko agente gisa eta hezur-ehunen konponketetan erabil daitekeena, baita ontziratzearen industrian ere, malgutasuna eta biodegradagarritasun ona duelako^[15].

Propietate onak izan arren, badirudi poliestere biodegradagarrien implantazioa eguneroko bizitzan nahiko motela dela, batez ere kostu handi samarra dutelako. Zailtasun hau saihesteko, biopoliestere nahasketa ugari aztertu izan dira hurrengo ataletan azaltzen dugun bezala.

Hemendik aurrera, proiektu honetan aztergai izan diren bi poliestere alifatikoen ezaugarrietan sakonduko da, bai PLA eta bai PBSA.

2.2.1. PLA

Azido laktiko monomeroaren aurkikuntza Carl Willhem Scheele kimikari suediarri egozten zaio 1780an, baina 1845an Pelouzek lehenengo aldiz kondentsatu egin zuen pisu molekular txikiko poli(azido laktikoa) (PLA) urarekin egindako destilazio baten bidez. 1954an Dupontek Carothersen prozesua patentatu zuen. Nahiz eta kostu handiak suposatzen

zituen, aurkikuntza hori jostura medikoak eta inplanteak egiteko eta sendagaiak dosifikatzeko erabili zen. 1948an Watsonek PLAREN balizko aplikazioak argitaratu zituen estalduretarako eta erretxinetarako osagai gisa. Beraz, begi bistan dago biopolimero honen garapenerako arazo nagusia ekoizpen-kostu handia izan zela, baina aurrerapen teknologikoekin eta glukosaren hartxidurarekin, azido laktikoaren lorpenak jaitsiera nabarmena izan du azidoaren produkzio-kostuan polimeroaren interesa asko handituz.

Azido poli laktikoaren produkzioaren garapena nahiko berria dela esan daiteke. Cargill izan zen hau sustatu eta ikertu zuen lehen kanpainietako bat. 1987an PLA ekoizteko teknologia eta 1992an bere solairu-ekoizpena ikertzen hasi zen. 1997an Dow Chemical Company-rekin elkartu zen NatureWorks LLC sortuz, jatorri naturaletatik material polimerikoak ekoizten dituen konpainia nagusia izanik.

PLA polimero biodegradagarria den eta azido laktiko monomerotik lortzen den polimero kristalinoa da. Poliester alifatikoa da eta termoplastikoen multzoan sailkatzen da. Gainera, petroliotik zein baliabide berriztagarrietatik lor daiteke. Jatorri berriztagarrien artean zelulosa, azukre-kanabera, patata, artoa eta azukre-erremolatxa aurkitzen dira^[13]. Bere monomeroa hartxidura edo sintesi kimikoren bidez sortzen da. Biopolimero hau 3 teknika erabiliz sintetizatu daiteke; azido laktikoaren kondentsazio bidezko polimerizazio zuzena, kondentsazio azeotropiko deshidratatzailea edo laktida eraztunaren irekieraren bidezko polimerizazioaren bitartez^[7-10,13,14]. Azido laktikoaren sintesitik bi isomero optiko desberdin lortzen dira duen karbono asimetrikoari esker, L-azido laktikoa eta D azido laktikoa, eta hauetatik abiatuz poli (L-azido laktikoa) (PLLA) eta poli (D-azido laktikoa) (PDLA) lortzen dira.

Merkatuan dauden polimero biodegradagarrien artean PLA da interes handiena piztu duen biopolimeroa bere ekoizpen-kostu txikia (beste polimero biodegradagarri batzuekin alderatuta) eta dituen propietate mekaniko onak direla eta. Biobateragarritasunak, biodegradagarritasunak, berriztagarritasunak, erresistentzia mekaniko, trakzioarekiko erresistentzia, modulu, gardentasun handiak eta prozesagarritasun errazak poli(azido laktikoa) (PLA) petroliotik eratorritako ohiko polimeroen ordeko bikain bihurtzen dute; hala nola, dentsitate altu eta baxuko poli(etilenoak) (HDPE/LDPE), poliestirenoa (PS), polietilenoa (PE), polipropilenoa (PP) eta polietilenoazko tereftalatoa (PET)^[18-19]. Esan bezala, prozesagarritasun erraza du; estrusioaren, injekzio bidezko moldekatzearen, puztutako filmen estrusioaren, termoformatuaren eta hiru dimentsioko inprimaketaren bidez fabrikatu

daiteke^[20-22]. PLAREN beste abantaila nagusietako bat da plastiko biodegradagarria izanik erraz degradatzen dela ingurumenean dauden mikroorganismoen bidez, ohiko polimeroen kasuan ez bezala. Konpostatze-baldintzen eraginpean dagoen PLA bidez moldekatutako produktu bat uretan eta karbono dioxidoan degradatuko da, eta horrela, haren bizi-zikloa osatuko da. Propietate mekaniko, termiko eta biodegradagarri onak dituen arren, bere aplikazioa mugatua da harikortasun eskasagatik eta, beraz, hauskortasun handiagatik, inpaktuarekiko erresistentzia txikiagatik, hausturarekiko deformazio txikiagatik, beroaren aurkako erresistentzia txikiagatik beirazko trantsizio-tenperatura baino tenperatura handiagoetan erabiltzen denean^[24] eta distortsio termikoko tenperatura baxuagatik^[25]. Aurrerago azalduko den moduan, eragozpen hauek mugatzen dituzten aplikazioetara iristeko beste polimero batzuekin nahastea bilatu da azken urteetan ezaugarri horietako batzuk gainditzeko eta hobetzeko. Horrela, harikortasun handiagoa eta inpaktuarekiko erresistentzia handiagoa lortuz.

Bere propietate batzuk aplikazio batzuetarako mugak ezartzen dieten arren, oraindik aplikazio esparru handi batean aurki dezakegu PLA. Bere aplikazioen artean medikuntzaren alorrean daukan garrantzia handitu da. Izan ere, urteak igaro ahala, frogatu izan da aleazio biobateragarrien bidez egindako protesiak ez direla irtenbiderik onena, metalosia eta metalen difusioa gorputzean eragin dezaketelako. Arrazoi hauengatik, azken urteotan aztertu diren aukeren artean interes handia piztu du PLAREN erabilpena aplikazio hauetarako. Organismoak PLA erraz xurga dezake, azido laktikoa gure gorputzaren zati bat baita, eta, horrela, metabolizatu egin daiteke. Beraz, dituen propietate mekanikoen eta biobateragarritasunak material bikaina bihurtzen du PLA medikuntza-sektorerako protesi, jostura-puntuetarako, hezurak konpontzeko plaketarako, etab.^[23]

Gizarteak interes handia duen beste aplikazio bat da polimero ez-biodegradagarriak, biodegradagarriak direnekin ordezkatzeko. Baliabide berriztagarrietatik sortzen denez, ezaugarri ez-toxikoak izatean gain, PLA material ezin hobea da elikagaietarako ontziak diseinatzeko eta fabrikatzeko, bereziki kontsumo handikoak eta balio-bizitza laburra dituztenak^[16-23]. Izan ere, material polimerikoak molekula txikietarako iragazkorak dira; hala nola, gasetarako, lurrunketarako eta likidoetarako. Baina ontzien eta enbalantzearen sektorean erabiltzen den PLAREN kasuan, bere hesi-propietateak oso onak dira aplikazio hauetarako. Aplikazio honen helburu nagusietako bat da elikagaien oxigenoak eragindako oxidaziorik ez jasatea, elikagaiak ahalik eta luzaroen babestuz. Horrela, degradagarriak ez diren hondakinek ingurumenean duten eragina minimizatzeko helburua lortu nahi da.

Arrazoi hauen guztiengatik PLA materiala etorkizunean arrakasta handia izango duela agerian dago. Material biodegradagarria eta konpostagarria denez, bere bizi-zikloaren amaieran material hori konpostatzearen parte izatera igaroko da edo kultibo berriek modu naturalean sintetizatuko dute. Aurretik aipaturiko aplikazioak dira PLAREN kontsumo gehien suposatzen dutenak.

Ehungintzaren sektorean bere ekoizpena hobetzen ari da zuntzen erabilpena sustatuz ehunak eta gainerakoak egiteko. Hala ere, sektore honetan oraindik ere zuntz sintetikoak dira nagusi, propietate hobekaitzak baitituzte. Automobilgintzako enpresak ere material ekologikoak erabiltzen hasi dira ibilgailuen tapizerietarako. Baita, material polimerikoak nekazaritzaren sektorean erabili izan dira kultiboak eguzkitik, animalietatik eta intsektuetatik babesteko ere.

2.2.2. PBSA

Urte askotan, Showa Highpolymer enpresak (Shanghai, Txina) PBS eta PBSA ekoiztu ditu iturri petrokimikoetatik abiatuta. Polimeroaren izen komertziala Bionolle da, eta ohiko erretxinen antzeko prozesagarritasuna du, polietilenoa bezala. Bionollea material egokienetako bat da film-ak sortzeko. Gero, nekazaritzarako, erosketa-poltsetarako eta konposta-poltsetarako erabil daiteke. Showa Highpolymerrek Bionolle eta almidoizko konposatu bat ekoiztea lortu du eta beraz, Bionolle homogeneoaren antzeko propietateak izateaz gain, ingurumena errespetatzea lortu du^[26,27].

Berriztagarritasun ezak eta baliabide fosilen prezioaren igoerak mugatu egin dute azido sukziniko petrokimikoaren aplikazioak. Beraz, hurrengo urratsa metodo sintetiko bat garatzea zen iturri berriztagarri batetik azido biosukzinikoa lortzeko, biomasatik adibidez. Legamia edo bakterioetatik azido sukzinikoa ekoizteak eta metodo ekologikoetatik 1,4 butanodiol lortzeko aukerak PBS eta bere kopolimeroak baliabide berriztagarrietatik sortzen diren polimero biodegradagarri erakargarri bihurtzen dituzte^[28,29].

Gaur egun, gai honi buruzko ikerketa PBSaren aplikazio berrien bilaketarekin erlazionatuta dago, adibidez, nekazaritza ekologikorako material berrien garapenarekin. Garatutako materialak, hala nola material akoltzatuetarako ehundu gabeko oihalak eta ehundu gabeko ohialetatik sortutako loreontziak, polipropilenoazko produktuen alternatiba gisa interesgarriak dira^[30,31].

Beste lan-eremu bat polibutileno sukzinatoa gehigarri bezala erabiltzea da, beste polimero biodegradagarri batzuk plastifikatzeko, PLArekin adibidez.

Poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa), PBSA, poliester alifatiko biodegradagarria da. Bere komonomeroetako bat butileno adipatoa (BA) da, zeina oso harikorra den eta azido adipiko eta 1,4-butanodiolaren bitartez lortzen den; bestea berriz, butileno sukzinatoa (BS), azido sukzinikoaren eta 1,4-butanodiolaren kondentsazioaren bidez lortzen da^[32]. Harikortasun handia, prozesagarritasun ona, biodegradagarritasun ona^[33,34], inpaktuarekiko erresistentzia bikaina eta erresistentzia termiko eta kimiko ona aurkezten du^[35]. Materialaren propietate orokorrak, hala nola, dentsitatea, trakzioarekiko erresistentzia eta zurruntasuna, PP, PET, HDPE eta LDPE petroliotik eratorritakoekin aldera daitezke^[36]. Honengatik, petroliotik eratorritako plastiko arrunten aurrean, poliester hau alternatiba jasangarri gisa aurkezten da, eta aplikazio industrial askotan erabil daiteke.

1993an Showa Denko K.K. enpresa japoniarrak Bionolle izen komertzialarekin lehen poli(ester) biodegradagarria merkaturatu zuenetik, Mitsubishi Chemical, BASF edo Eastman bezalako enpresek garatu eta ikertu dute PBS, kostua murrizteko eta ekoizpena handitzeko helburuarekin. Ingurumenarekiko gero eta kontzientziario handiagoari eta biopolimeroen fabrikazio-prozesuen hobekuntzari esker, enpresa nagusiak sektore horren aldeko apustua egiten ari dira, petroliotik eratorritako polimeroen alternatiba komertzial eta bideragarri gisa.

Material hau hainbat sektoretan erabiltzen da, batez ere medikuntzan, nekazaritzan eta ontzi eta enbalajeetan. Hala ere, arrantza aplikazioetan^[37], ingeniarietza zibilean eta eraikuntzan ere erabili izan da. Gainera, biopolimero honek interesa piztu du automobilgintzaren sektorean ere; adibidez, Toyota enpresak, PBSz egindako barne-osagarriak zituen ibilgailu baten prototipoa egin zuen.

Azken urteotan, garrantzi berezia hartu du PBSaren erabilerak biomedikuntza sektorean, eta ikerketa gune nagusietako bat izan da^[38]. Izan ere, bere propietate biodegradagarriak, biokonpatibilitateak eta organismoak absorbatzeko duen gaitasunari esker.

2.3. BIOPOLIMEROTAN OINARRITUTAKO NAHASTE POLIMERIKOAK

Aurreko ataletan aztertuko diren biopolimero bakoitzaren ezaugarrietan sakondu da, baina benetan interesgarria dena eta gero eta interes handiagoa bereganatzen ari dena, biopolimero hauen nahasketa da, hau Gradu Amaierako lan honetan aztertutakoa izanik. Jakina da, biopolimero berri hauek ezaugarri abantailatsu eta onuragarri asko dituztela, baina biopolimero konbinaketa desberdinak eginez hauen propietateetan hobekuntzak garatu daitezke. Beraz, material hauen nahasketaren arrazoi nagusia propietate konbinaketa da, biopolimero bakoitza bera bakarrik dituen desabantailak hobetearren. Horrela, aplikazio batzuetan dituzten mugei aurre egin daitezke eta industriari begira material lehiakorragoak bihur daitezke.

Polimeroen nahasteak material desberdinen bi polimero edo gehiagoren edo material ezberdinen kopolimeroen konbinazioak dira, haien arteko elkarreragin kimikoa duen edo ez duen nahasketa fisikoaren bidez^[39]. Polimeroen nahasketa, polimeroetatik abiatuta material berriak diseinatzeko, materialaren kostu osoa murrizteko, propietate mekaniko eta transformazio egokiak dituzten materialak lortzeko teknika ekonomikoa eta etorkizun handikoa da, polimeroen industria bera bezain zaharra. Kopolimerizazio-metodoarekin alderatuta, nahasketa nahi diren propietateak lortzeko modu errazagoa eta azkarragoa izan daitezke. Nahasteen nahaskortasuna polimeroaren azken propietateei eragiten dien faktore garrantzitsuenetako bat da eta, beraz, nahasteak nahasgarriak edo nahasgaitzak bezala klasifikatzen dira; lehenak homogeenak dira, maila molekularreraino. Polimeroen nahasketa gehienak nahasezinak dira eta aldatutako interfaze eta morfologia batekin konpatibilizatu behar dira^[40].

Nahasketa fisikotzat edo “blending” bezala ulertzen dugu urtutako egoeran dauden material polimerikoen nahasketa soila, erreakzio kimikorik sortu gabe. Nahi diren propietateak konbinatuta material berriak sortzeko bide eroso da. Kasu honetan, monomeroak konbinatu beharreak, aldeztatik urtutako polimero ezberdinak nahasten dira, eta hoztean, bien ezaugarriak konbinatzen dituen material homogeenagoa lortzen da. Prozesu horretan ez dira lortzen kopolimerizazioko prestazio berdinak, baina ekonomikoagoa da. Lortzen den material berriak fase homogeenoa bakarrik izan dezake hasierako bi osagaien arteko nahasketa dagoenean, edo, aitzitik, materialak fase-egitura bat izango du, non osagaietako batek matrize gisa jardungo duen eta besteak fase sakabanatu gisa. Polimero nahasezinen nahasteak propietate mekaniko okerragoak izan ohi dituzte homogeenotasun

ezagatik. Nahasketa ohiko makinak erabiliz egin daiteke, hau da, ez da inbertsio garestirik egin behar, eta hori industriara begira oso garrantzitsua da. Metodo honi esker, propietate sorta zabala lor daiteke nahi den aplikazioaren eskakizunak nahiko denbora laburrean eta kostu baxuarekin betetzeko, monomero eta polimerizazio-teknika berrien garapenarekin alderatuta.

Nahasketaren helburua propietateak hobetzeaz aparte aplikazio jakin batera egokitzea edo material baten errendimendua maximizatzea izan daiteke. Hala ere, nahastearen motibazio espezifikoa eta nagusia askoz ere askotarikoagoa izan daiteke. Helburu nagusiak dira, kostuak murriztea^[41] propietate mekanikoak oro har hobetzea^[42], eta inpaktuarekiko erresistentzia bereziki^[43,44] edo urarekiko sentikortasuna murriztea^[45].

Adibidez, polihidroxialkanoatoak (PHA) propietate oso onak dituzten arren, oso garestiak dira, eta beraz ez da harriztekoa nahasketen bidez aldatzeak, almidoia inplikatzeko eta material-kostua murriztea.

Plastifikazioak eta nahaste fisikoak ikuspegi egokiak eskaintzen dituzte biopolimeroak modifikatzeko, baina oinarriko polimeroekin gertatzen den bezala, biopolimero nahasketa gutxi dira nahaskorrak. Ondorioz, askotan erabiltzen dira ibilbide kimikoak (osagaien eraldaketa kimikoa), aplikazio espezifikoetan eskatzen diren propietateen konbinazioak lortzeko. Honen adibide on bat PHBren kopolimerizazioa da. Komonomero mota eta kantitatea aldatuz, polihidroxialkanoatoen propietateak nahiko tarte zabalean alda daitezke^[46]. Gainera, Pellegrinik eta Tomkak^[47] proposatu duten bezala, polisakaridoen kateak jatorrizko almidoian duen barne-mugikortasun maila txikia neurri handi batean hobetu daiteke hidroxialkanoatoekin esterifikatuta edo transesterifikatuta. Txertaketa, kopolimeroak blokean prestatzea edo konposatu bifuntzionalekin edo multifuntzionalekin erreakzionatzea biopolimeroak aldatzeko eta beste batzuekin duten bateragarritasuna hobetzeko modu egokiak dira.

Esan bezala, nahasketa gehienak nahasezinak dira, gehienetan entalpia nahasketa baxuagatik eta, ondorioz, fase bereziak osatzen dituzte^[48,49]. Sistema bifasiko baten eboluzio morfologikoa nahasketaren konposizioaren, prozesatzeko baldintzen, propietate erreologikoen eta bi osagaien gainazal-tentsioaren araberakoa da^[50,51]. Hainbat morfologia lor daitezke (tantatxoak, ko-jarraituak, emultsio bikoitza) materialaren proportzioa egokituz

polimero gomosoarekiko eta, ondorioz, azken materialaren errendimendu mekanikoa kontrola daiteke^[52,53].

Biopolimeroen nahasketari buruzko artikuluen kopurua handia da, polimero horien kopuru eta aniztasun handiagatik eta gero eta interes handiagoa pizten dutelako. PLA eta almidoia dira gehien aztertutako materialak, baina honako hauek aipa daitezke interes handia aurkezten baitute ere: poli(3-hidroxi-butirato-co 3-hidroxi-hexanoato)/poli(bisfenol)^[54], fenol formaldehidoaren erretxina termoplastikoa/poli(e kaprolaktona)^[55], PHB/PCL^[56], PLA/poli (butileno-suzkzinato) (PBS)^[57] poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato)/PLA^[58], PHB/PLA^[59], kitosanoa/soja-proteina^[60], PHB/zelulosa azetato butiratoa^[47], PLA/PEG^[61], PHB/PEG^[62], PHB/PBS^[63] eta PLA/poli(epiklorhidrina-ko-oxido etilenoa) (PEEO)^[64]. Esan bezala, nahasketaren helburuak askotarikoak dira: T_g aldatzea, hausturerekiko erresistentzia, malgutasuna eta prozesagarritasuna hobetzea, eta beste propietate batzuk aldatzea, hala nola ezaugarri optikoak edo sukoitasuna.

Biopoliester alifatikoen nahasteen kasuan bereziki, Ratto eta kolaboratzaileek^[65] kostu txikiko almidoi biodegradagarria poli (butileno-ko-butileno adipato-sukzinatoa)ari gehitzea ikertu zuten, kostuetan lehiakorragoak diren konposatu biodegradagarriak sortzeko bide gisa, aldi berean propietate mekaniko onak eta prozesagarritasuna mantenduz. PBSA/almidoiaren filmak % 5-30eko almidoia pisuarekin prestatu ziren, eta pelikulen puzte estrusio bidez prozesatu ziren. Almidoi-edukia handitzeak modulua handitzea eta trakzioarekiko erresistentzia, hausturarainoko luzapena eta irmotasuna murriztea eragin zuen. Ekortze-mikroskopia elektronikoak agerian utzi zuen etengabeko fasean PBSAn txertatutako almidoi-granuluek PBSaren biodegradazioa errazten dutela. SEC neurketek adierazi zuten PBSaren pisu molekularra gutxitu egin zela lurtean lurperatu ondoren, eta egiaztatu zuten biodegradazioa hobetzen zela beraz, almidoiaren presentziarekin.

Pivsa-Art eta kolaboratzaileek^[66] antzeko konposizio bat aztertu zuten pelikula puztuen industrian aplikatzeari dagokionez, eta fusio-fluxuaren indizeak (MFI) eta trakzioarekiko erresistentziak behera egiten zutela ikusi zuen, baina deformazioaren ehunekoak gora egiten zuen PBATen ehunekoa igotzearekin batera. Trakzioarekiko eta inpaktuarekiko erresistentzia ezin hobea ikusi zen, PBATen pisuaren % 20arekin, bai eta aurreko nahasketa hirutarreko sistemaren bateragarritasun onarekin eta faseen banaketa txikiarekin ere.

Arrudak eta kolaboratzaileek ^[67] ikerketa bat egin zuen PLA/PBAT nahasketako pelikula puztu bat ekoiztuz, ESA (Joncryl) kate-hedagailu gisa erabiliz, eta ikusi zuen elastikotasun-moduluak, luzapenak eta hausturaren tentsioak nabarmen egiten zutela gora PLAREN % 60 eta kate-hedagailua zituen konposizioan. Kate-hedapenaren erreakzioaren ondorioz aurpegiarteko atxikimendu handiagoa izateak eragin zuen hobekuntza.

Aurreko ataletan aipatu den bezala, polimero biodegradagarriak batez ere ontziratzean eta nekazaritzan aplikatzen dira, nahiz eta zenbait motatako aplikazio medikoak ere garrantzitsuak izan daitezkeen. Bizitza erabilgarri laburreko aplikazioetan, batez ere, almidoiz edo PLAZ egindako materialak erabiltzen dira, poliester mota desberdinekin (adibidez, kopoliester alifatiko-aromatikoak) egindako nahasketen bidez modifikatuak. Nahasketa horien kasuan, lehengaien eduki berriztagarria azpimarratzen da. Bestalde, PLAN oinarritutako sistema hibridoak errendimendu handiagoa eskatzen duten aplikazioetarako garatu ohi dira, eta, beraz, normalean ingeniarietako polimeroetatik sortzen dira. Material horien abantaila eduki berriztagarri handia izan daiteke, eta PLAREN prezio erlatiboki altua ere hobeto onar daiteke aplikazio-eremu horietan. Hala ere, ohartarazi behar da merkatuan dauden biopolimeroen bidezko nahaste gehienak bateragarri egiten direla. Bestela, ezinezkoa da polimero nahastezinak eta bateraezinak dituzten nahasketak erabiltzea.

Ereku biomedikoan, biopolimeroak, ingeniarietako material tradizionalak hainbat modutan ordezkatzeko dituzte, horien ezaugarriak ez baitituzte osasun-arreta modernoaren eskakizun handiak asetzen^[68-70]; izan ere, makromolekula biologikoen antzekoak izatearen abantaila eskaintzen dute, eta haien propietateak, oro har, matrize extrazelularren propietateekin aldera daitezke, eta horrek inflamazio, erreakzio immunologiko eta toxikotasun txikiagoa eragiten du^[68].

Aplikazio biomedikoaz hitz egitean, hidrogelak ere aipatu behar dira. Sistema polimeriko hidrofiliako disolbaezinak eta oso puzgarriak dira, mintz selektibo gisa erabiltzen direnak^[71], eta farmakoen administrazio sistema bezala^[72]. Ur asko dutenez, oso material bigunak dira, ehun bizien antzeko propietate biskoselastikoak dituztenak^[73], eta metabolitoei malguak, iraunkorak eta iragazkorak fabrika daitezke.

Aplikazio esparru honen barruan baita biomaterialen erabilera aurkitzen da ere, bere funtsezko funtzioa biobateragarritasuna da, hau da, sistema artifizialen eta biologikoen arteko zubi izatea, zelulen arteko elkarreaginak eta ehunen garapena errazteko. Berrito ere, hauek

biodegradagarriak, biorreabsorbagarriak, esterilizatzeko errazak eta ez-toxikoak izan behar dira^[74].

Lehenengo atalean azaldu den bezala, biopolimeroen aplikazioetako bat nanoportikulen eta mikropartikulen sorrera da, farmakoen administraziorako eta liberazio kontrolatutako aplikazioetarako, zauriak bendatzeko mintzetara...etb. Aplikazio hauetan osagai eta heterogeneotasun anitzeko sistema biopolimerikoek eta nahasketek^[69,70], mikrokonposatuek^[75] eta nanokonposatuek^[76] arau zorrotzak bete behar dituzte.

Ikerketa askok polimero naturalen propietate biologikoak sintetikoaren ezaugarri termiko eta mekaniko onuragarriekin konbinatu nahi dituzte^[77]. Duela gutxi egindako azterlanetan hainbat biomaterial daude, hala nola poli (azido laktikoa)/alginato kaltzio^[69], poli (alkohol binilikoa)/gelatina^[78], poliuretano/kitina^[79] nahasteak.

Aplikazio guztiak laburbilduz, 1.taulan gradu-komertzial adierazgarriak eta biopolimeroen nahasketen aplikazio-eremu batzuk azaltzen dira.

1.taula. Gradu-komertzial adierazgarriak eta biopolimeroen nahasketen aplikazio-eremuak ([80]-tik hartua).

Components	Targeted application area	Brand name	Supplier
<i>Biopolymer blends</i>			
Starch Aliphatic polyesters	Packaging, agriculture	Bionolle Starcla	Showa Denko
Starch Aliphatic polyesters	Packaging	Biograde	Biograde
Starch Co-polyester	Consumer goods, packaging, agriculture	Terraloy	Teknor Apex
Starch AAC	Packaging, agriculture	Biolice	Limagrain
Starch AAC	Packaging	Compostables	Cereplast
Starch AAC, PCL	Consumer goods, packaging, agriculture	Mater-Bi	Novamont
PLA Co-polyester	Consumer goods, packaging, agriculture	Bio-Flex	FKuR
PLA AAC	Packaging	Compostables	Cereplast
PLA AAC	Packaging	Ecovio	BASF
<i>Hybrid blends</i>			
Starch PP	Consumer goods, packaging, automotive	Biopropylene	Cereplast
Starch PE, PP	Packaging	Cereloy Eco	Cerestech
Starch PE, PP	Consumer goods, packaging, coatings	Cardia Biohybrid	Cardia Bioplastics
Starch PE, PP	Packaging	Biograde	Biograde
Starch PE, PP, HIPS	Consumer goods, packaging, agriculture	Terraloy	Teknor Apex
PLA ABS	Consumer goods, packaging, electronics	Biolloy	Techno Polymer
PLA PE, PC, PMMA, ABS	Consumer goods, automotive, electronics	RTP 2099 X	RTP
PLA Engineering thermoplastics	Consumer goods, automotive, electronics	reSound	PolyOne

2.3.1. PLA-N OINARRITUTAKO NAHASTEAK

PLAk ingurumen-onura nabarmenak dituen arren, aplikazioetan erabilera mugatua dauka bere propietate batzuegatik. Esan bezala, PLAk hauskortasun handia aurkezten du, hau bere propietate desabantailatsu nagusia izanik, aplikazioei begira harikortasun puntu bat behar dutenentzat ez baita baliagarria. Hortaz, PLAREN harikortasuna eta zailtasuna hobetzeko, ikerketa-ikuspegi asko erabili dira.

Horietako bat plastifikatzaile konbentzionalekin plastifikatzea da; hala nola, poli(etileglikol) (PEG), poli(propilenglikol) (PPG), azido laktikoaren oligomeroak (OLA), landare-olio eraldatuak (MVO) azido zitrikoaren edo azido adipikoaren esterrak, etab.^[81,82] Plastifikatzaile horiek guztiek propietate harikorrak hobetzen laguntzen dute, beirazko trantsiziozko tenperatura nabarmen jaisten baita, T_g , baina erresistentzia mekanikoko propietateak oso murriztuta ikusten dira. PLAREN muturreko hauskortasuna minimizatzeko beste ikuspegi bat da beste polimero malgu batzuekin nahastea; hau da, harikortasun handiagoa duten polimeroekin. Nahasketa hauei dagokienez, kontuan izan behar dira bateragarritasun eta nahaskortasun arazoak^[83]. Bhatia eta kolaboratzaileek^[84] PLA eta PBS nahasketaren propietateen berri eman dute. PLARI PBS pisuaren %30 gehitzeak zailtasuna nabarmen aregotzea eragin zuen, baina PBS pisuaren %50etik gora gehitzean, materialaren gardentasuna murriztu zuen. PCLA beste poliestere alifatiko harikor bat da, PLARI zailtasun handiagoa eman diezaiokeena, Matta eta kolaboratzaileek^[7]. Poli(butileno-ko tereftalato-adipatoa) (PBAT) malgutsaun handia du eta biodegradagarritasun-propietate bikainak ditu eta beraz, Khatsee eta kolaboratzaileek^[85], demostratzen duen bezala, PLA/PBAT nahasketak lor daitezke elektrospining bidez antibiotikoak modu kontrolatuan askatzeko. Era berean, poli(propileno karbonatoa) (PPC) arrakasta handiarekin erabili da forma memoria ona duten polimeroekin egindako PLA nahasketetan

Biobateragarritasun errektiboa beste aukera bat izan zen bateragarritasun ona eta fasearteko itsaspena lortzeko. Yue Dingek^[86] PLA eta PBATen bateragarritasun errektiboa lortu zuen PLA-PBATen tribloke kopolimero bat sintetizatuz. Tribloke kopolimero hau PLA/PBAT nahasketak prestatzeko erabili zen. Kate luzeko PLA blokea kate laburreko blokea baino eraginkorragoa zela ikusi zen. Bakarrik tribloke-kopolimeroaren % 5 gehitzeak elongazioa 7 aldiz handitu zuen, nahaskortasuna eta fasearteko itsaspena hobetuz.

Era berean, P. Mak^[87] PLA/PBAT nahasketaren bateragarritasuna aztertu zuen erradikal askeen abiarazle gisa dikumilo peroxidoa (DCP) aplikatuz, eta bateragarritasuna injertoaren eta PLA-g-PBAT kopolimeroaren eraketaren ondorioz gertatzen zela ikusi zuen. Azterketa termiko eta mekanikoen agerian utzi zuten PLAREN T_g ez zela aldatu, eta PBATREN T_g pixka bat handitu zen, baita zailtasuna nabarmen handitu ere. Degradazio-azterketak erakutsi zuen pisu-galerak ez zuela eraginik izan, eta ezaugarri hidrolitikoak, berriz, DCPren erabilerak eragin txikia izan zuela.

Yan Zhaok^[88] PLA plastifikatua (azetil tributiloaren zitratoarekin (ATBC) polietileno oktano txertatuarekin (GPEO) nahastu zuen. Txertaketa egiteko, glizilato metakrilatoa (GMA) erabili zen torloju bikoitzeko estrusio-makina batean txertaketa-erreaktibo gisa, eta pelikulak, pelikula puztuaren estrusio bidez prestatu ziren. Lortutako filmek hausturarekiko elongazio handiagoa, urradurarekiko erresistentzia, gardentasun handiagoa eta urarekiko tolerantzia handiagoa zuten. Entzima-degradazioak behera egin zuen ATBC eta GPOE edukia handitzearekin batera.

Gehien ikertu diren biopolimeroen artean, hasierako harikortasun ona erakusten dutenak eta PLArekin erraz nahas daitezkeenak honako hauek dira: poli(butileno-sukzinatoa)^[89,90], poli(butilen sukzinato-koadipato] (PBSA)^[24,91], poli(kaprolaktona)^[92], poli(butileno-tereftalato-adipatoa) (PBAT)^[93,94]. Lan hau PBSA biopolimeroarekin nahastean aurkezten dituen aldaketetan oinarrituko da.

2.3.2. PBSA-N OINARRITUTAKO NAHASTEAK

Hainbat prozesu daude material plastikoen zenbait propietate hobetzeko. Kasu batzuetan, kopolimerizaziora jotzen da, eta prozesu horren bidez, hainbat monomero konbinatzen dira polimerizazioan, eta horrek aukera ematen du monomero desberdinen ezaugarriak konbinatzeko, prestazio bikainak dituzten materialak lortuz. PBSaren kopolimerizazioa gertatzen da beste monomero batzuk gehitzen direnean, PBSA adibidez, azido adipikoaren monomeroekin biodegradazio eta malgutasun abiadura handitzeko, baita PBSTaren kasuan ere, azido tereftalikoa gehituz egonkortasun termikoa hobetzeko^[95,96].

PBSaren kasuan, beste polimero batzuekin nahasten dira propietate mekaniko, termiko edo erreologiko jakin batzuk hobetzeko. Horregatik, PBSetan oinarritutako nahaste bitar ugari daude, hala nola poli(uretano) termoplastiko biodegradagarria – BioTPU^[97], poli(e-kaprolaktona) – PCL^[98], almidoi termoplastikoa – TPS^[99], zelulosa-triazetatoa – CTA, zelulosa-azetato butiratoarekin – CAB^[100], kaltzio-karbonato nanometrikoarekin (nano-CaCO₃), edo proteinetatik eratorritako termoplastikoekin^[101]. Beste konbinazio batzuk elastomero termoplastiko biodegradagarriak – kautxu natural epoxidatuko BTPE – ENR eta PBS^[102].

Kasu batzuetan, PBSak kopolimero deribatuekin nahasten dira, hala nola poli(butileno adipato-ko-tereftalato) – PBAT^[103] edo poli(butilen sukzinato-ko adipato) – PBSA PBSren permeabilitatea edo biodegradazio-abiadura hobetzeko^[104].

Bestalde, PBSak interes berezia bereganatu du azken hamarkadan PLAREN propietate mekanikoak eta prozesatze maila hobetzeko erabiltzearen ikerketa ugari argitaratu baitira, geroago sakonduko den bezala.

Azken urteetan, nahaste hirutarrak ere garatu dira, PBSren propietate mekanikoak eta beste osagaiekin arteko nahasmena hobetzeko, hala nola; poli(etilenglikol) duten PBS konbinazioak – PEG eta zelulosazko nanokristalak – CNCak^[105], edo adibidez PHBV/PBSren nahaste hirutarrak haloysita nanotuhoeekin – HNTak^[106].

2.3.3. PLA/PBSA NAHASTEAK

Azkenik, eta Gradu Amaierako lan honen helburua izan dena, PLA biopolimeroa PBSAREKIN nahastuta izango dituen propietateak aztertu dira.

PBSA baliabide berriztagarrietan (bio-based) edo baliabide fosiletan oinarritzen den arren, desintegrazioa jasan dezake konposta kontrolatuan^[28]. PBSAK malgutasun handia, prozesagarritasuna eta inpaktuarekiko erresistentzia bikaina ditu, baita erresistentzia termiko eta kimiko ona ere^[29]. Hala ere, PBSAREN erabilera, berez, ezinezkoa da gai zurrunetan, baina bere beira trantsizio-tenperatura baxuari esker bere portaera kautxu batenaren nahiko antzekoa da eta, beraz, oso ona da PLAREKIN nahasteko bere harikortasuna handitzeko.

PLAREKIN nahasteak, harikortasuna eta zailtasuna hobetzeaz gain, azken nahasketaren kristalizazio tasa, prozesagarritasuna eta biskoelastikotasuna hobetzen du, PLAREN eragozpen esanguratsuenak direnak^[107]. Izan ere, bizi-amaierako aukeren arabera (EOL) PBSAK eraginkortasun hobea du lehen aipatutako beste biopolimeroekin alderatuta^[108]; gainera, bere erabilgarritasuna oso handia da, urtean 100.000 tona inguru ekoizteko gaitasunari esker^[109].

Adibidez, PBSak interes berezia bereganatu du azken hamarkadan PLAREN propietate mekanikoak eta prozesatze maila hobetzeko erabiltzearen ikerketa ugari argitaratu baitira^[107]. Nabarmentzekoa da PLA biopolimero erabilienetako bat dela industrian, eta, bereziki, elikagai-ontzi biodegradagarrien sektorean, baina hauskortasun handia daukala.

Ikerketa horiek erakusten dute PLAk eta PBSak bateragarritasun eta nahaste ona dutela, eta nahasteak eraginkorrak direla ontzien sektorean eta aplikazio medikoen esparruan erabiltzeko. Ikerketa berri batean, Budtri eta kolaboratzaileek^[110] ondorioztatu dute PBSk nabarmen hobetzen duela PLAREN harikortasuna eta propietate erreologikoak. Hala ere, jakinarazi da PLA PBSarekin nahasezina dela, eta horrek morfologia lodia eta bateragarritasun eskasa sortzea dakarrela. Bateragarritasuna hobetzeko eta aurpegiarteko atxikimendua hobetzeko hainbat saiakera egin dira.

Pivsa-Art eta kolaboratzaileek^[111] PLAREN kristalizazioa eta portaera mekanikoa ikertu zuten poli(butileno-ko adipato-sukzinatoa) PBSAREkin nahastuz eta poli(butileno koteriftato-adipatoa) PBAT gehigarri gisa erabiliz. PLA/PBSA nahasketak PBATren pisuaren % 20 aurrean 80/20ko proportzioan talkarekiko erresistentzia handiena erakusten zuela ikusi zuen.

Ojijok eta kolaboratzaileek^[112] trifenilo fosfatoak (TPP) PLA/PBSA nahasketan duen eragin gogortzailea aztertu zuten, eta ikusi zuten inpaktuarekiko erresistentzia eta nahasketaren hausturarekiko luzapena areagotu egin zirela. Nahasteak PBSAREN % 30 eta % 10 zituen.

Ojijok eta kolaboratzaileek^[113] PLA/PBSA nahasketa bat prestatu zuen, kate-hedagailu supergogorri bat erabiliz, zehazki epoxiarekin funtzionalizatutako estireno-akrilatoa (ESA), nahasketa urtuaren bidez, eta kate-hedagailuak inpaktuarekiko erresistentzia, hausturarekiko luzapena, egonkortasun termikoa eta kristalizagarritasuna hobetzen zituela ikusi zuen, aurpegiaren arteko atxikipena katearen hedapen-erreakzioaren bidez hobetzen baitzuen.

PLA eta PBSA nahastuz propietate mekaniko onak lor daitezkeen arren, bi polimero horien arteko nahasgarritasun eskasak ez du interakzio onik ahalbidetzen interfasean, Nofar eta kolaboratzaileek^[45] ikertu zuten bezala. Horregatik, Boronat eta kolaboratzaileek^[114] agente konpatibilizatzaile bat gehitu zieten, Joncryl®, PLAREN pisuaren %80ko eta PBSAREN pisuaren %20ko nahasketa bitarrari. Agente hori asko erabili da poliesteren kate hedatzaile gisa, epoxi taldeek poliesteren hidroxilo terminal taldeekin izan duten erreakzioen ondorioz^[115,116]. Portaera berezi hori positiboa izan daiteke poliesteren nahasketa binarioetan. Izan ere, agente horrek erreakziona dezake bai PLAREN bai PBSAREN hidroxilo terminalen taldeekin, eta, horrela, bateragarritasun-efektua eragin dezake.

PLA eta PBSA nahasketen ezaugarri mekanikoak hobetzeko, hainbat ikerketa landu dira suberaketa-prozedura batzuk erabiliz kristalizazioa eragiteko^[117,118]; oro har, suberaketa-prozesuak faseen bereizketa okertu zuen, eta horrek inpaktuarekiko eta trakzioarekiko erresistentzia murriztu zuen, baina beroak eragindako distortsio-tenperaturan hobekuntza batzuk jaso ziren, PLAREN kristalinitasuna handitu zelako.

Beraz, begi bistan dago, gutxi badira ere, PLA/PBSA nahasketaren inguruko ikerketak egin direla. Hala ere, ez da ikerketarik egin PLA/PBSA nahasketaren konposizio tarte hain handi batean propietate mekanikoengan duen eraginaren inguruan. Hortaz, Gradu Amaierako lan hau konposizio guzti horien nahasketen eraginetan oinarritu da.

3. HELBURUAK

Lan honen helburua PLA/PBSA nahasteen konposizioak morfologia eta propietate termiko eta mekanikoetan duen eragina aztertzea da. Modu honetan ebaluatu ahal izateko erabilera desberdinetan zein konposizio izango den optimoa.

4. ATAL ESPERIMENTALA

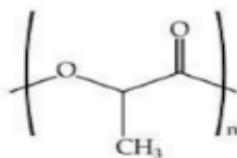
Atal honetan, Gradu Amaierako Lanean erabili diren materialen, PLA eta PBSAREN inguruko datuak eta informazio esanguratsua azalduko da. Era berean, erabilitako prozesatzea, karakterizazioa eta saiakuntza teknikak azalduko dira.

4.1. MATERIALAK

Proiektu honetan erabili diren materialak PLA eta PBSA komertzialak dira. Material hauen inguruko datu gehiago dira honako hauek.

4.1.1. PLA

Proiektu honetan zehar erabili den materiala, PLA biopolimero Ingeo 3052D izenpean NatureWorks LLC enpresak hornitutakoa da. 4. irudian agertzen da PLAREN unitate errepikakorra.



4.irudia. Poli(azido laktiko)-aren unitate errepikakorra.

Proiektu honetan zehar aztertutako PLAak propietate interesgarriak azaldu ditu. Produktu hau injekzio bidezko moldekatze-aplikazioetarako diseinatuta dago. 2-3. tauletan ageri dira PLA honen propietate zehatzak.

12.taula. PLA Biopolimero Ingeo 3052D-ren propietate fisikoak.

PROPIETATE FISIKOAK	Ingeo Erretxina	ASTM Metodoa
Grabitate Espezifikoa	1.24	D792
MFR, g/10 min (210 °C, 2,16kg)	14	D1238
Biskositate Relatiboa	3.3	
Urtze Temperatura (°C)	145-160	D3418
Beira-Trantsiziozko Temperatura (°C)	55-60	D3418
Propietate optikoak	Gardena	

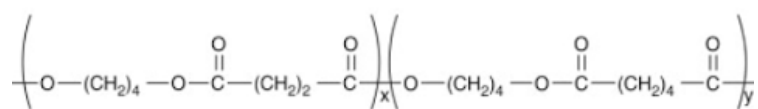
3.taula. PLA Biopolimero Ingeo 3052D-ren propietate mekanikoak.

PROPIETATE MEKANIKOAK	Ingeo Erretxina	ASTM Metodoa
Trakzioarekiko Erresistentzia, (MPa)	62	D638
Harikortasuna, (%)	3.5	D638
Talka erresistentzia, hozkadarekin (J/m)	6.0	D256
Makurdurarekiko erresistentzia (MPa)	108	D790
Young-en Modulua (MPa)	3600	D790
Distortsio Termikoaren Temperatura (°C)	55	E2092

Material honetaz baliatuta sortzen diren produktuen fabrikazioa gero eta gehiago hazten ari da eta hazkuntza azkarra aurkezten du. Mahai-tresna, katiluak, platerak, kanpoaldeko produktuen berrikuntza... aurki daitezke bere aplikazioen artean. Beraz, eta bere propietateak kontutan hartuz, biopolimero gradu hau elikagaiak ontziratzekeo materialetan erabiltzen da, eta beraz, material osagai baimendua da, Sendagaiei eta Kosmetikoei buruzko Lege Federalaren 201 (s) atalaren eta Elikagai Gehigarriei buruzko Araudiaren 182, 184 eta 186 atalen arabera. Gainera, biopolimero honen formulazioan gehituriko gehigarri eta aditibo laguntzaile guztiek betetzen dituzte Elikagaien, Sendagaien eta Kosmetikoen Lege Federalaren atal aplikagarriak. Hortaz, biopolimero produktu bukatua elikagai mota eta B-H erabilera-baldintza guztietarako onartuta dago.

4.1.2. PBSA

Proiektu honetan zehar erabili den materiala, PBSA PBE001 izenpean Natureplast enpresak hornitutakoa da. 5. irudian PBSAren unitate errepikakorra azaltzen da. Gainera, 4.taulan erabilitako PBSA graduaren hainbat propietate ageri dira.



5.irudia. Poli(butileno sukzinato-ko-adipato) (PBSA)ren unitate errepikakorra.

4.taula. PBSA PBE 001 materialaren hainbat propietate.

Jatorri biologikoaren ehunekoa, %	%35
Dentsitatea (g/cm ³)	1,24
MFI (g/10min; 190 °C/2,16kg)	5
Propietate optikoak	zeharargia
Young-en modulua (MPa)	290
Harikortasuna, %	>360
Talka erresistentzia, hozkadarekin (KJ/m ²)	ez dago apurketarik
Distorsio termikoaren temperatura (°C)	63 (HDT B)

PBSA gradu hau paketatze aplikaziotan erabiliko diren filmak egiteko edo beste poliesteren propietateak modifikatzeko erabiltzen da.

4.2. PROZESAKETA TEKNIKAK

Lan honetan materiala honako urrats hauek jarraituz prozesatu da:

1. Materiala labean lehortu da 72 orduz estruitu aurretik, estrusioan zehar hidrolisi erreakzioak eta, ondorioz, polimeroaren degradazioa ekiditeko.
2. Lehortutako materiala labetik atera da hau estruitua izateko. PLA eta PBSA nahastearen propietateak aztertzeke, estruitua bi materialen konposizio desberdinetan egin da (5.taula)

5.taula. Aztertutako PLA/PBSA nahasteen konposizioak.

PLA (%)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
PBSA (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Estruitu ondoren materiala grantzeatu egin da eta labean 72 orduz lehortu da.

3. Aurreko urratsean lortutako material lehorra hartu eta injekzio-makinan moldekatu da, PLA eta PBSA nahastearen morfologia, propietate mekanikoak eta termikoak aztertzeke.

4.2.1. MATERIALEN LEHORKETA

Lan honetan PLAREN eta PBSAREN lehortzea aire beroko labe batean burutu da. Lehortu den material guztia gutxienez estrusioa burutu aurretik 72 ordu lehenago sartu da labean 80 °C-tan. 3.1 atalean azaldu den bezala 2 materialak higroskopikoak dira kondentsazio-polimerizazioz lorturiko polimeroak baitira. Hortaz, prozesaketa-tenperaturetan eta uraren presentzian, hidrolisi-erreakzio azkarrak pairatzen dituzte. Beraz, kasu hauetan izan dezaketen ur kopuru maximoa %0,02 izan daiteke. Material hauek behar bezala lehortzen ez direnean pisu molekularren jaitsiera gerta daiteke beren propietateak

okerragotuz; hala nola, materialaren jariakortasuna igo, hauskortasuna igo eta erresistentzia jaitsi. Ondorioz, material mota hauen lehorketa oso garrantzitsua da.

4.2.2. BI TORLOJODUN ESTRUSIO-MAKINA BIDEZKO PROZESATZEA

Erabili den estrusio-makina COLLIN ZK 25T SCD 15 TEACH-LINE da. Engranatuta dauden zentzu berean eta paraleloki biratzen duten bi torlojuz ekipatuta dago eta hauen diametroa 25 mm-takoa da, hauen L/D erlazioa 18koa izanik.

Materiala dosifikatzaile bat duen tolbatik barrena elikatzen da, eta elikatze abiadura %45-an finkatu da. Bi materialen konposizio desberdin guztiak 180 °C-tan eta 200 rpm-ko baldintzetan prestatu da. Material urtua pita esferiko batetik irten da eta zuzenean ur bainu hotz batera eramaten da, bertan egoera urtutik solidora pasaz. Materiala urarekin kontaktuan solidifikatu bezain laster COLLIN CSG-171/1 motako grantzeadoratik pasatzen da.

4.2.3. INJEKZIO BIDEZKO MOLDEKATZEA

Erabili den injekzio-makina Battenfeld PLUS 350/75 izan da. Ixte indar maximoa 350 kN-ekoa da eta 25 mm-tako diametroko torloju plastifikatzailea. Materiala lantzeko garaian injekzio-makinako zilindroa 180 °C-tan ipini da eta moldea 18 °C-tan. Makinak, baita sistema hidrauliko bat dauka zilindro nagusian.

Gainera, erabili den moldea bi platerekoa da eta barrunbe bakarrekoa da. Hau, zenbait saiakuntza (trakzioa, talka, flexioa...) egiteko erabiltzen diren probetak ematen ditu. Hortaz, esan bezala, erabilitako moldearen bitartez trakzio eta talka probetak lortu dira. Trakziozko probetek ASTM D638-tipoIV araua jarraitzen dute (2,1 mm-ko lodiera). Talkazko probeten kasuan, ASTM D-256 araua jarraitzen dute (3,2 mm-ko lodiera).

4.3. KARAKTERIZAZIO ETA SAIKUNTZA TEKNIKAK

Proiektuaren atal honetan materiala prozesatu ostean bere karakterizazioa burutzeko erabili diren teknika ezberdinak azalduko dira. Teknika hauen erabileran finkatu diren parametroak zeintzuk diren ere azalduko da.

4.3.1. EKORKETAKO-KALORIMETRIA DIFERENTZIALA (DSC)

Neurketa hauetan PERKIN ELMER DSC-7 kalorimetroa erabili da. Lagin bakoitzari 3 ekorketa burutu zaizkio. 2 berotze ekorketa 30 °C-tik 230 °C-tara, eta hozte ekorketa bat, 230 °C-tik 30 °C-tara. Ekorketa guzti hauek 20 °C/minutuko abiaduran burutu dira. Neurketa hauek egiteko trakzio probetaren ertzeko zati bat erabili da. Zati honek 8-12 mg bitarteko pisua izan behar du.

Proiektu honetan erabili diren ekorketa pausuak honako hauek dira:

1. Minutu batez 30 °C-tan mantendu
2. 30 °C-tik 230 °C-tara berotu
3. Minutu batez 230 °C-tan mantendu
4. 230 °C-tik 30 °C-tara tenperatura jaitsi (hoztu)
5. Minutu batez 30 °C-tan mantendu
6. 30 °C-tik 230 °C-tara berotu

Ekortze-kalorimetria diferentziala edo DSC (ingelesez) analisi termikorako erabiltzen den teknika oso erabilia da. Honetan, tenperaturak material baten bero-ahalmenaren (C_p) aldaketan duen eragina ebaluatzen da. Lagina bero edo hotzaren eraginpean jartzen da, bero-fluxua aldatu ahala bero-ahalmenean gertatzen diren aldaketak aztertzeko. Honek ahalbidetzen du materialaren propietate termiko garrantzitsuenak aztertzea; hala nola, beira-trantsiziozko tenperatura (T_g), urtze-tenperatura (T_m), kristalinitate gradua (χ_c) eta hotzeko kristalizazio tenperatura (T_c). Gainera, fusio entalpia (ΔH_m) eta kristaltze entalpia (ΔH_c) ere lor daiteke.

Fusioa prozesu endotermikoa da, eta, hortaz, lortutako termogrametan urtze-tenperatura (T_m) maximo baten moduan aurkezten da eta gailur horren azalera fusio entalpia (ΔH_m) izango da. Aldiz, kristalizazioa minimo baten moduan aurkezten da prozesu exotermikoa baita. Kasu honetan, minimo horri egokitzen zaio tenperatura hotzeko kristalizazio tenperatura (T_c) da eta gailurraren azalera kristaltze entalpia (ΔH_c). PBSaren ΔH_m eta, ondorioz, kristaltze maila ez dira kalkulatu beren interpretazioa diagraman zaila eta ez-argia delako. Kristalinitate graduaren (χ_c) kalkulua burutzeko kalkulatzeko (1) ekuazioa erabili da:

$$\% \chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega_f \times \Delta H_m^{\circ}} \times 100 \quad (1)$$

non ΔH_m PLA-ren fusio entalpia den, ΔH_{cc} hozte kristalizazioaren entalpia den (berotze ekorketan ikusten dena), ω_f PLAren pisuaren frakzioa eta ΔH_m° %100 PLA kristalinoaren fusio entalpia teorikoa (93,6 J/g)^[119].

4.3.2. SAIKUNTZA TERMIKO MEKANIKO DINAMIKOA (DMTA)

Saiakuntza mekaniko-dinamikoak TA Instruments etxeko DMA Q800 makinaren bitartez burutu dira. 1 Hz maiztasunarekin, 15 μ m-ko anplitudearekin eta 4 °C/min-ko berotze abiadurarekin, aztertutako tenperatura tartea -100 °C-tatik 120 °C arte izanik. Saiakuntza honetan erabili den geometria “single cantilever” izan da. Neurketa hauek injekzio bidez moldekatu diren trakzio probetaren erdiko zatiarekin burutu izan dira.

Analisi mekaniko-dinamikoak sentikortasun handiko teknika bat da, oso aproposa material polimerikoen egituraren karakterizazioa egiteko. Polimeroen bigarren mailako trantsizioak aztertzeko erabiltzen da eta oso erabilgarria da polimero erdikristalinoekin intentsitate baxueneko T_g -ak aztertzeko gai baita.

Saiakuntza honen bitartez lortu diren datuak, pilatze-modulua (E'), galera-modulua (E'') eta galeren tangentea dira (2) ekuazioa aplikatuz.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2)$$

Hortaz, teknika honen bitartez PLA eta PBSAaren T_g -ak neurtu dira aztertutako nahaste desberdinetan. Hau $\tan \delta$ -T grafikoko maximo bezala hartu da kontuan.

4.3.3. TRAKZIO SAIKUNTZA

Trakzio saiakuntzak INSTRON 5569 makinan burutu dira. Konposizio bakoitzetik gutxienez 5 probetei egin zaie saiakuntza hau. Saiakuntza guztietan helgailuen arteko distantzia 64 mm-takoa izan da, eta hauen luzatze abiadura 10 mm/min-ekoa. Saiakuntza guztian giro tenperaturan egin dira.

Trakzio saiakuntza hauetatik lorturiko propietateak honakoak izan dira: Young-en modulua, E (MPa), isurpenarekiko erresistentzia, σ_y (MPa) eta harikortasuna, ϵ_r (%).

4.3.4. IZOD TALKA SAIKUNTZA

Izod talka saiakuntza CEAST 6548 makinan burutu da, 4 J-eko jotze mailua erabiliz konposizio guztientzat eta konposizio bakoitzetik 8 probeta aztertu dira. Probeta hauen dimentsioak ASTM D256 arauak definitutakoak dira. Probetak moldekatu ondoren, hozkada estandarrak egin zaizkie INSTRON CEAST ANSO entailadorearen laguntzaz. Hozkada guztien sakonera 2,54 mm-takoa da, hondoaren erradioa 0,25 mm-takoa eta 45 °-ko angelua dute.

4.3.5. TRANSMISIOZKO MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (TEM)

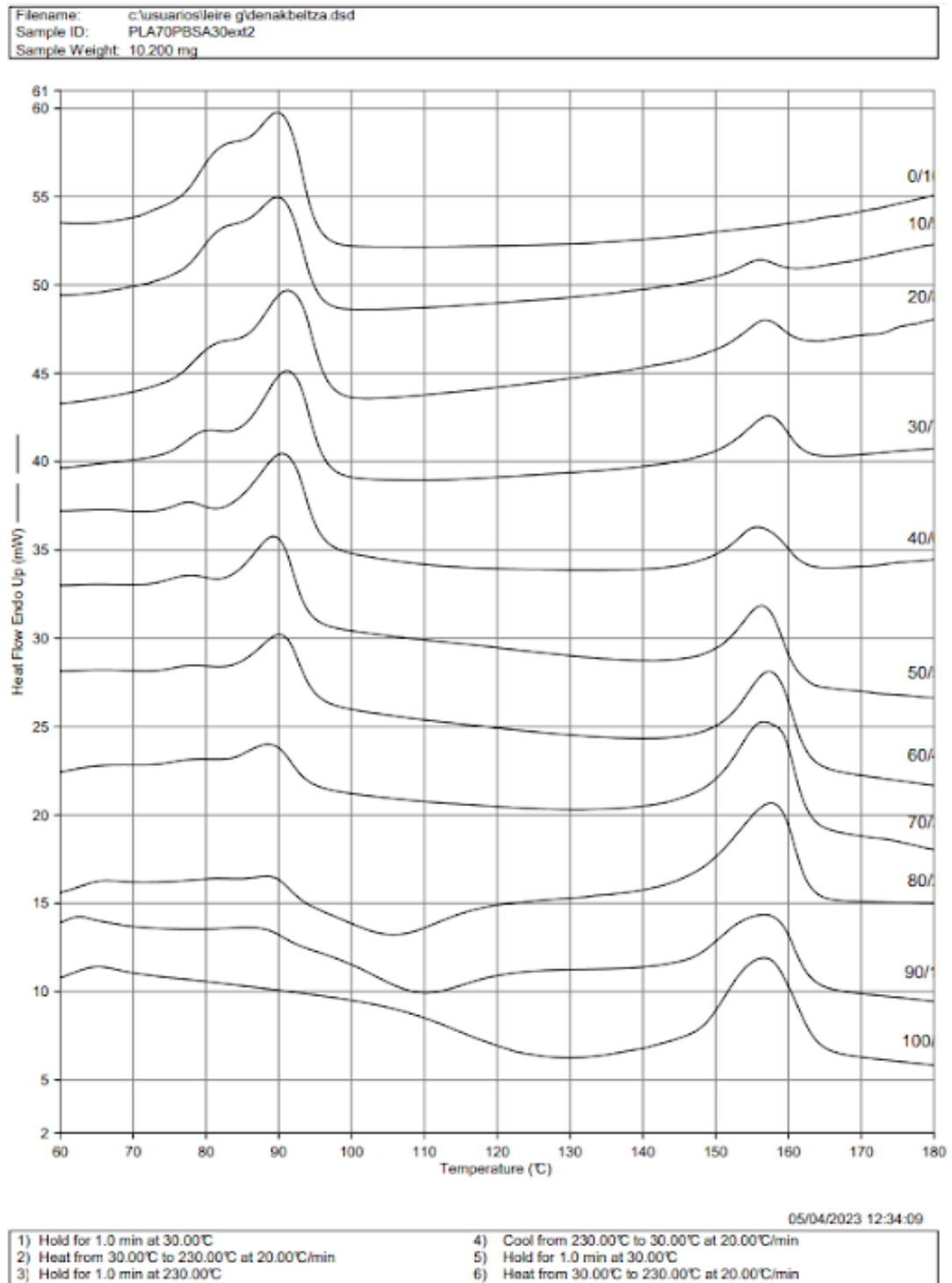
TEM (Transmisiozko mikroskopia elektroniko)-an, lagina zeharkatzen duen elektroiosortatik abiatuta sortzen da irudia. Transmittitutako elektroiosorta pantailan proiektatzen da eta irudi bilakatzen da. Horrek materialaren barne-mikroegituraren xehetasunak behatzea ahalbidetzen du.

Teknika hau erabili ahal izateko laginak oso meheak izan behar dira, 30-60 nm inguruko lodierakoak. Lan honetan, trakzio-probeten erdigunetik moztu dira Leica EM UC6 ultramikrotomoa erabiliz, zeinak diamantezko sorbatzaz hornitutako hortza duen. Ebaketak 45 °-ko angeluarekin egin dira. Laginak Tecnai G2 Twin transmisiozko mikroskopio elektronikoan behatu ziren, 200 kV-eko azelerazio potentzial-diferentzia erabiliz.

5. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

5.1. PROPIETATE TERMIKOAK

5.1.1. EKORKETAKO-KALORIMETRIA DIFERENTZIALA (DSC)



6.irudia. DSC-ko lehenengo berotze-ekorketako termogramen irudikapenak.

6.taula. DSC bidez lortutako lehengo berotze-ekorketako datuak. “*” X_{c,PLA} kalkulu ezinezkoa.

KONPOSIZIOAK	T _{m, PBSA} (°C)	T _{cc, PLA} (°C)	T _{m, PLA} (°C)	X _{c, PLA} (%)
100/0	-	126	157	0
90/10	87	109	157	0
80/20	89	105	158	0
70/30	89	106	157	*
60/40	90	121	157	*
50/50	90	107	156	*
40/60	91	114	156	*
30/70	91	110	157	*
20/80	91	105	157	*
10/90	90	105	156	*
0/100	90	-	-	-

DSC analitik lorturiko 6. irudian eta 6. taulan jasotako lehen beroketako termogramek injekzio bidezko moldekatze bidez sortutako laginen historia termikoa erakusten dute. Gainera, analisi honek informazio erabilgarria eman dezake nahasketetarako hartutako injekzio bidezko moldekatze prozesuari buruz. Izan ere, moldean gertatzen den kristalizazioak zeregin garrantzitsua izan zuen probetatik modu azkar eta eraginkorrean makinatik kanporatzea ahalbidetzeko, inolako distortsiorik gabe.

Bibliografiaren arabera^[124,125], PBSAk urtze-gailur hirukoitz bat du 87,14 °C inguruan, zeina proiektu honetan lorturiko datuekin, 6. irudian eta 6. taulan, bat egiten duena gutxi gorabehera, nahiz eta gailur bakarra ikusi, eta badirudi T_m balio hau ez dela asko aldatzen PLAREN gehikuntzarekin,

Ikusten den bezala, bai PBSA bai PLAREN urtze temperatura ez dira aldatzen konposizioaren baitan. Hau oso ohikoa da nahasezinak diren nahaste polimerikoetan. Hala ere, PLAREN hotzeko kristalizazio temperaturan bai ikusten da aldaketa bat. PLAREN T_{cc}-a % 10 PBSA gehitzean temperatura txikiagoetara desplazatzen da PLA puruarekin konparatuz; 126,4 °C-tik 109,4 °C-tara, eta horrela jarraitzen du PBSA % gehiago gehitzearekin, Lascano eta kolaboratzailekin^[130] bat eginez. Horrek esan nahi du PLA kristalizatzeko muga energetikoa murrizten dela. PBSAaren fusioak PLA katearen mugimendua handitzen laguntzen du, PLA kateak temperatura baxuagoetan paketatutako egituretan antolatzea ahalbidetuz, Lee eta kolaboratzaileek informatu zuten bezala^[6]. Ondorioz, hotzeko kristalizazio temperaturak behera egin zuen PBSA gehitzean. Hala ere, PLAREN hotzeko temperaturaren beherakadarik nabarmenena 90/10 nahastean ikusi zen, non PBSAREN fase sakabanatuak, eduki baxuan eta partikula tamaina txikiarekin, efektu nukleatzaile bat zuela zirudien^[90]. Honek, errazago kristalizatzen ari dela esan nahi du; hau da, PBSAk eragiten

duela efektu nukleatzaile bat, nolabait erraztuz PLAren kristal horiek sortzea temperatura baxuagotan. Hau ere nahiko ohikoa da. Nahiz eta nukleo txiki horien sortze hori erraztu, gero kristaltze mailan ez dauka eraginik; hau da, PBSAk ez du inolako eraginik kristaltze-mailari dagokionez; hots, amorfoa da kasu guztietan.

Zenbat eta PBSA kantitate gehiago gehitu, orduan eta temperatura txikiagoetara desplazatzen da eta momentu batean ikusezina bihurtzen da. Baliteke ikusezina izatea PBSAren T_m -arekin gainezartzen delako. Ondorioz, PBSA kantitate batetik aurrera (70/30 aurrera) ezin izan ziren zehatz neurtu PBSAren fusio-entalpia eta PLAren hotzeko kristalizazio entalpia, ustez, PBSAren urtze-gailurrarekin gainezarri egiten delako. Gainera, gainezartze horrek izugarri zailtzen du PLAren urtze-entalpiaren kalkulua eta, era berean, zaila bihurtzen da kristaltze mailaren kalkulu egokia egitea, Horregatik, 70/30 konposiziotik aurrera “ * “ bezala adierazita daude hotzeko kristalizazio tenperaturaren datuak eta $\chi_c(\%)$ datuak. Hala ere, termogramak erakusten duen tendentzia ikusita suposatzen da PLAren kristalinitatea 0 izango dela.

Aliotta eta kolaboratzaileek^[77] antzeman zuten PBSA adizioarekin batera, PLAren fusio bikoitzaren portaera ikusten zela, baina proiektu honetan ez da horrelakorik behatu. Tontor bikoitz horiek beroketan sortu berri ziren kristaltxoekin erlazionatu ziren. Modu desordenatuan (fusio temperatura baxuarekin) dauden α' motako kristaltxoak modu ordenatuagoan dauden α motako kristaltxoetan birkristaltzen dira, zeinak fusio-tenperatura altuagoa duten. Hala ere, PLAren urtze-gailur zuzena tenperatura-tarte altuenean zegoena zela pentsatu zen^[90].

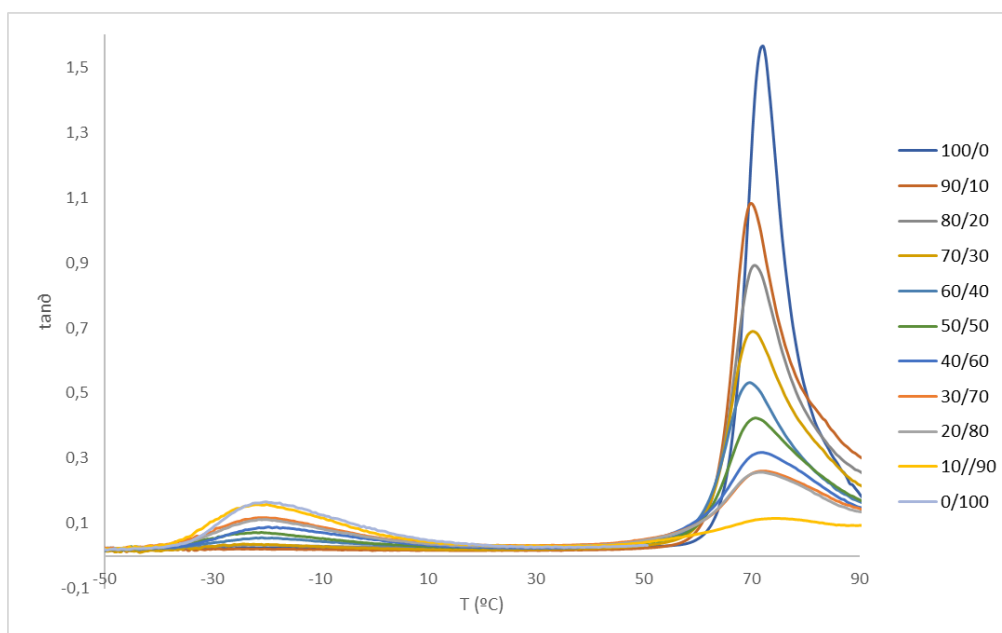
Fusio bidezko birkristalizazio ereduaren arabera^[126], kristal txiki inperfektuak kristal egonkorrago eta perfektuago bihurtuko liriateke. Hala ere, hozte-abiadura handian (injekzio bidezko moldekatze prozesuan lortzen den bezala), pikorrak hain azkar pasatu ziren birkristaltze eremura, non ez baitzen nahikoa denborarik izan material urtua kristal ordenatu berrietan berrantolatzea, eta, ondorioz, fusio txikiko kristaltxoak sortu ziren^[6]. Izan ere, literaturan jakina da berotze abiadurak eragin nabarmena duela α -0 formatik α -formara bihurtzean PLArako, bai eta fusio-tontor bikoitzak edo PBSA hirukoitzak izatean ere^[127,128].

Nahasteetan eta material puruan PBSAren hotzeko kristalizazioaren falta faktore ezberdinei egotzi dakieke. Garrantzitsuena, PBSA makromolekulek hoztean kristalizazio-

tasa oso azkarra izatearekin lotuta dago, eta horrek beroketan berriro birkristaldu daitezkeen domeinu amorfoen eza eragiten du^[24].

Beraz, PLArri PBSA gehitzeak edo PBSArri PLA gehitzeak ez dauka eraginik haien fusio-tenperaturetan nahaste ez-nahaskorretan, ikusten ohi den bezala eta Lee eta kolaboratzaileek berretsi zuten bezala^[6]. Izan ere, hauek bere kasa kristaltzen badute ez dute eragin esanguratsurik aurkezten.

5.1.2. SAIKUNTZA TERMIKO MEKANIKO DINAMIKOA (DMTA)



6. irudia. Konposizio bakoitzaren $\tan\delta$ vs T kurbak.

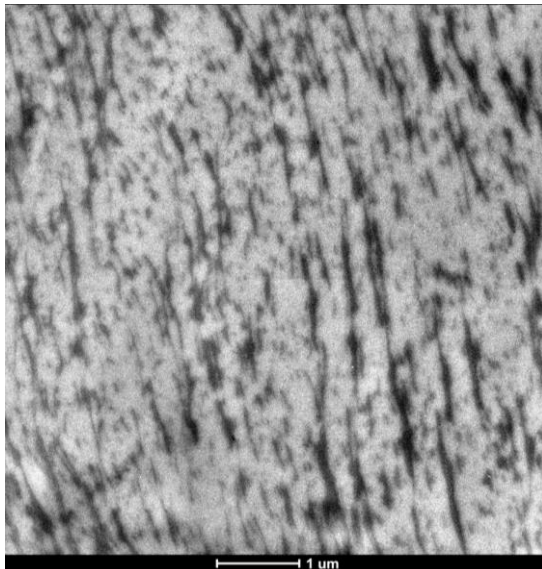
7.taula. DMTA bidez lortutako konposizio bakoitzaren PLArri eta PBSArri T_g balioak.

KONPOSIZIOAK	$T_{g, PLA}$	$T_{g, PBSA}$
100/0	71	-
90/10	69	-21
80/20	70	-23
70/30	69	-23
60/40	69	-22
50/50	70	-23
40/60	71	-20
30/70	71	-21
20/80	71	-21
10/90	72	-21
0/100	-	-20

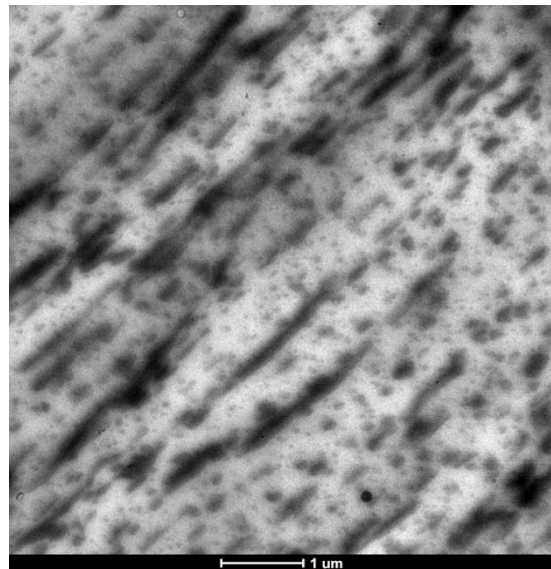
7. Taulan agertzen den bezala, PLA puruaren batezbesteko T_g -a (beira-trantsiziozko temperatura) 70 °C-koa da, eta 7. irudian ikusten den gailur nagusiari dagokio. PBSAren kasuan gailur nabarmena -21 °C-tan ikusten da, berriro ere 7. taulari dagokio bataz-besteko PBSAren T_g -ari dagokiona, nahiz eta intentsitate askoz baxuagorekin ageri. Oro har, bai PLAaren eta bai PBSAaren T_g -ak ez dute aldaketa esanguratsurik azaldu konposizio ezberdinen funtzioan.

Nahasteetan, kasu guztietan, bi gailur bereizita ikusten dira; hau da, 7. irudian bi T_g bereizten dira, osagai puruen posizio berdinetan. Horrek adierazten digu bi polimeroak nahasezina direla. Gainera, oro har ez da ikusten gailur horien inolako desplazamendurik polimero puruei dagozkien T_g -en posizioekin alderatuta, bi polimeroen arteko nolabaiteko bateragarritasunarekin erlazionatu litekeena; izan ere, 7. taulan ikusten den moduan, bi biopolimeroen T_g -ak nahiko konstante mantendu dira. Beraz, nahastea nahasezina dela aurreikusteaz gain, faseen arteko bateragarritasun zantzurik ere ez da aurreikusten DMAtik lortutako emaitza hauetatik. Hurrengo atalean, morfologia aztertzean, bi biopolimero hauen nahastea nahastezina dela baieztatuko da, Lee eta kolaboratzaileek berretsi zuten bezala^[6].

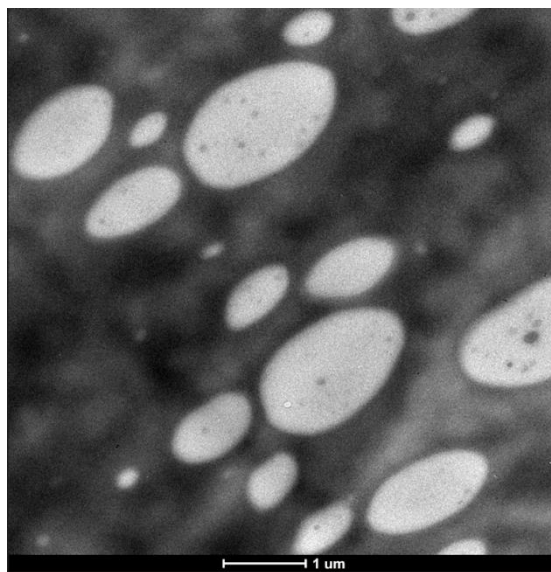
5.2. MORFOLOGIA



a)



b)



c)

8.irudia. TEM bitartez lorturiko konposizio ezberdinen irudiak $\times 6500$ handipenarekin: a) PLA/PBSA 80/20, b) PLA/PBSA 40/60 eta c) PLA/PBSA 20/80.

Ikus daitekeen bezala, 8.irudian, 80/20 konposizioan kolore txuria PLArri dagokio (fase jarraitua edo matrizea) eta beltza, berriz, PBSArri (fase sakabanatua). Aldiz, bere ispilukonposizioan, alegia, 20/80 konposizioan, matrizea PBSA da (beltza), eta tanta potolo txuriak PLArri dagozkio. Mikrografiek garbi uzten dute PLArren eta PBSArren arteko nahasezintasuna. 40/60 konposizioari dagokionez, konposizio hori aztertzea garrantzitsua zela erabaki zen, hurrengo azpiatalean azaltzen diren propietate mekanikoen emaitzek aditzera ematen baitzuten faseen inbertsioa konposizio horren inguruan gertatzen zela. Hala ere, konposizio horri dagozkion mikrografiak aztertu ondoren, nahiz eta PBSA kantitate gehiago egon, badirudi PLA dela oraindik fase jarraitua.

Aliotta eta kolaboratzaileek^[77], 60/40 PLA/PBSA nahasketan morfologia ko-jarraitu bat ikusi zuten^[163,164]. Gainera, lan horretan, oligomero epoxidiko batekin (EO) landu ziren nahasteak, zeinak faseen bateragarritasuna hobetu zuen, faseen dimentsioak murriztuz 80/20 eta 60/40 konposizioetan, eta gainazalarteko atxikipena areagotu egin zen, gainazal horiek analisisian behatzea zailduz.

Ojijo eta kolaboratzaileek^[129], morfologia jarraitua %60 PBSA edukiarekin eratzen zela ikusi zuten. PBSA kantitatea zenbat eta handiagoa izan, fase-inbertsioa ikusi zuten, PBSA matrizean PLA partikula esferiko sakabanatuekin. Prozesatze-tenperaturan (185 °C), PBSArren biskositatea PLArren baino askoz txikiagoa zen. Horrek azaltzen du PBSAk PLA

ez deformatzea, eta, horrela, PLA tanta handiagoak sortzea kontrako konposizioan PBSA sakabanatua baino. Gainera, ikertzaile hauek luzapen eta trakzio-modulu emaitza hobekoak lortu zituzten 70/30 konposizioetan; konposizio horretan, PBSA domeinuen gainazaleko eremua, SEM irudietatik kalkulatu zena, maximizatu egiten zen eta, beraz, osagai polimerikoen kateen gainazalarteko lotura areagotu zen.

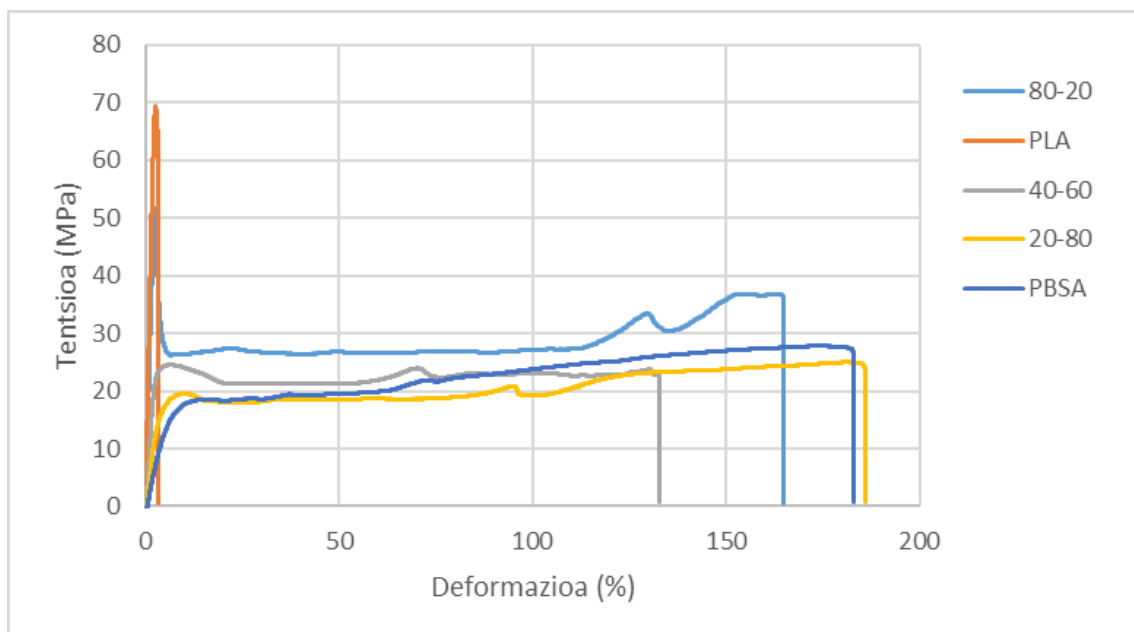
Aliotta eta kolaboratzaileek^[77] ikusi zuten, PBSA, nahasteetan pisuaren %20raino, fase barreiatu esferiko/elipsoidal gisa agertu zela PLA matrizean, horrela, proiektu honetan ageri den bezala, PLA eta PBSA nahasketa nahasezina dela bermatuz. Gainera, kasu batzuetan, posible izan zuten interfazean hutsuneak behatzea (*debonding*). Desitsaste horren arrazoa kriogenikoki apurtutako laginekin erlazionatuta egon zitekeela suposatuz; izan ere, lagin horietan dilatazio-tentsioak sortu ziren, PBSA partikulen eta PLA matrizearen arteko koefiziente termiko desorekaren ondorioz, hausturaren aurreko hozketan, PLA-PBAT sisteman ikusi zen bezala^[94].

Gainera, bi polimeroak poliesterrak izanik, afinitate kimiko ona dute ezaugarri, PBSA edukiaren funtzioan propietate mekanikoen bilakaeran ikusten den bezala. Hala ere, fase sakabanatuaren dimentsioak bat datoz kautxu bidezko sendotzeari buruzko arau orokorrek, zeinak ezartzen duen fase sakabanatua domeinu txikitik banatu behar dela matrize polimerikoan^[12]. Aspektu honek, gainazalarteko itsaspen on batekin konbinatuz, azken materialaren haustura-deformazioa eta talka-propietateak handituzko lituzke, saiakuntza mekanikoetan lortutako emaitzekin bat eginez.

5.3. PROPIETATE MEKANIKOAK

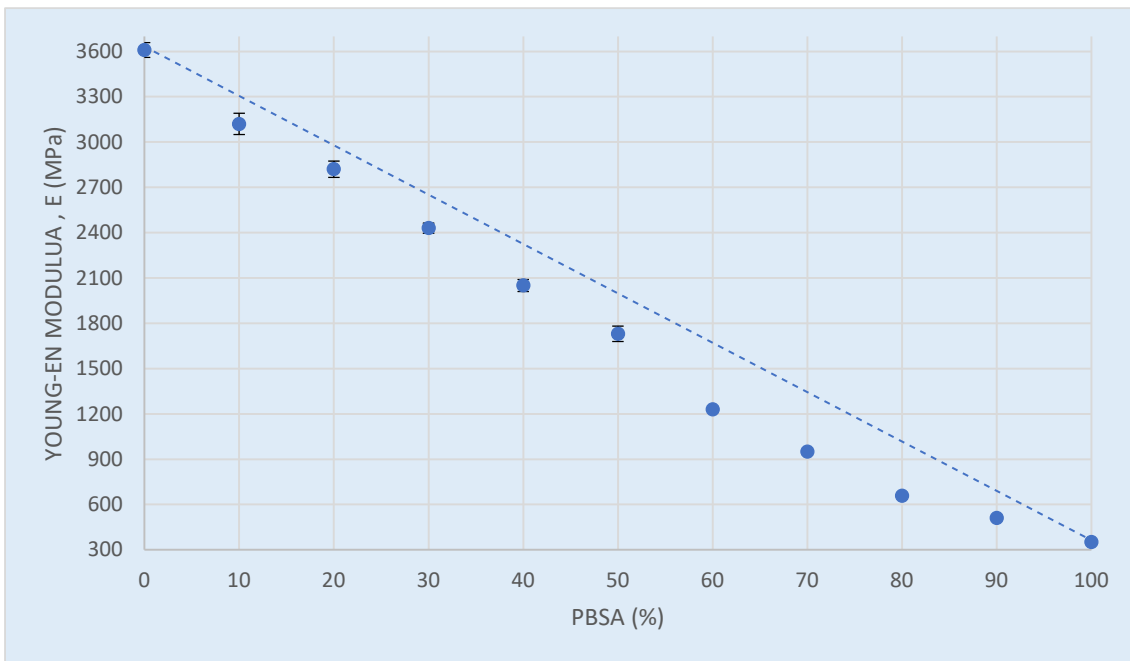
9. irudian aztergai ditugun PLA/PBSA nahasteen tentsio-deformazio kurbak irudikatu dira. 10., 11., 12. eta 13. Irudietan, berriz, PLA/ PBSA nahasteen Young-en modulua (E), isurpenarekiko erresistentzia (σ_y), haustura-deformazioa (\mathcal{E}_b) eta talkarekiko-erresistentzia (T.E.) balioak aurkezten dira, hurrenez hurren, PBSA edukiaren aurrean irudikatuta. Azkenik, 9. taulan, nahasteen propietate mekaniko esanguratsuenen balioak laburbiltzen dira.

9. Irudiaren kurbetatik kalkulatu ziren ondoren aurkeztu eta eztabaidatzen diren propietate mekanikoak: Young-en modulua, isurpenarekiko erresistentzia eta harikortasuna.



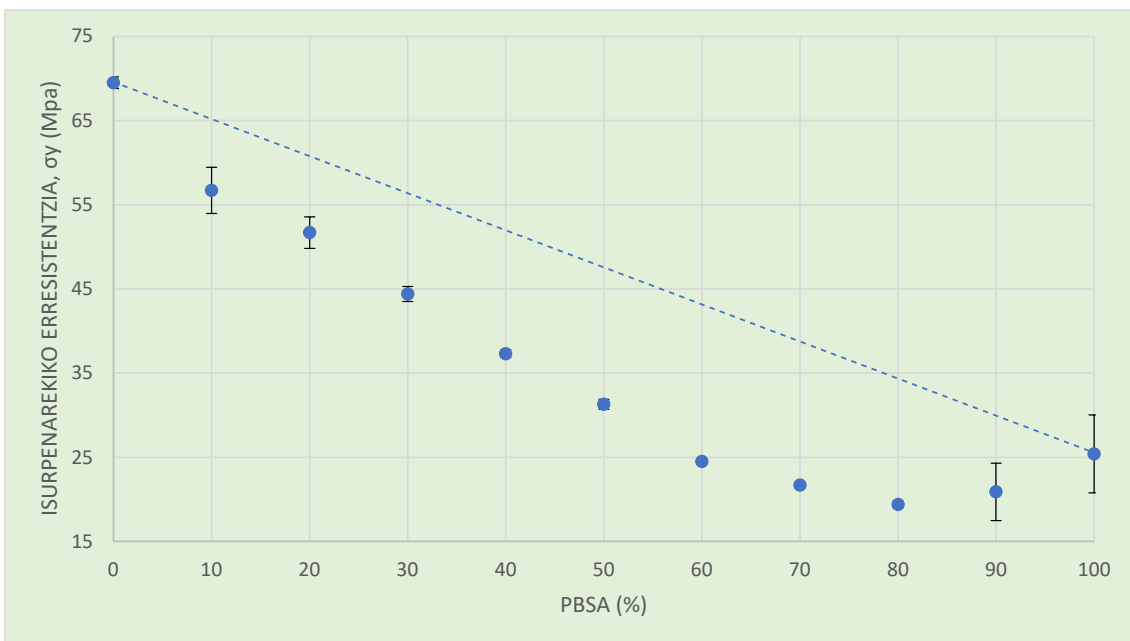
9.irudia. Tentsioa (MPa) vs Deformazioa (%).

9., 10. eta 11. irudietan ikusten den moduan, eta espero zen bezala, Young-en moduluak eta isurpenarekiko erresistentziak behera egiteko joera dute PBSA edukia handitzean. Bestalde, PLA puruaren kasuan, argi ikusten da material hauskor bati dagokion kurba dela, E balio oso handiarekin (zurruntasun handia eta gogortasun handia adierazten duena) eta haustura-deformazio (ϵ_b) balio txikiarekin, zeina pot-puntura iritsi aurretik apurtzen den. PBSA puruak, aldiz, E balio txikiak eta ϵ_b balio oso handiak aurkezten ditu, material harrikorren kasuan ikusi ohi den moduan. Hala ere, argi ikusten da PLArri %20 PBSA gehitzearekin nahasteak azkar bereganatzen dituela propietate harrikorren ezaugarriak, ϵ_b handituz eta E txikituz. PBSA % gehiago gehitzean propietate hauek areagotu egiten dira. Harritzekoa da 80/20 nahasteak 40/60 nahasteak baino ϵ_b altuagoa erakusten duela, 9. taulan ere ikus daitekeen bezala.



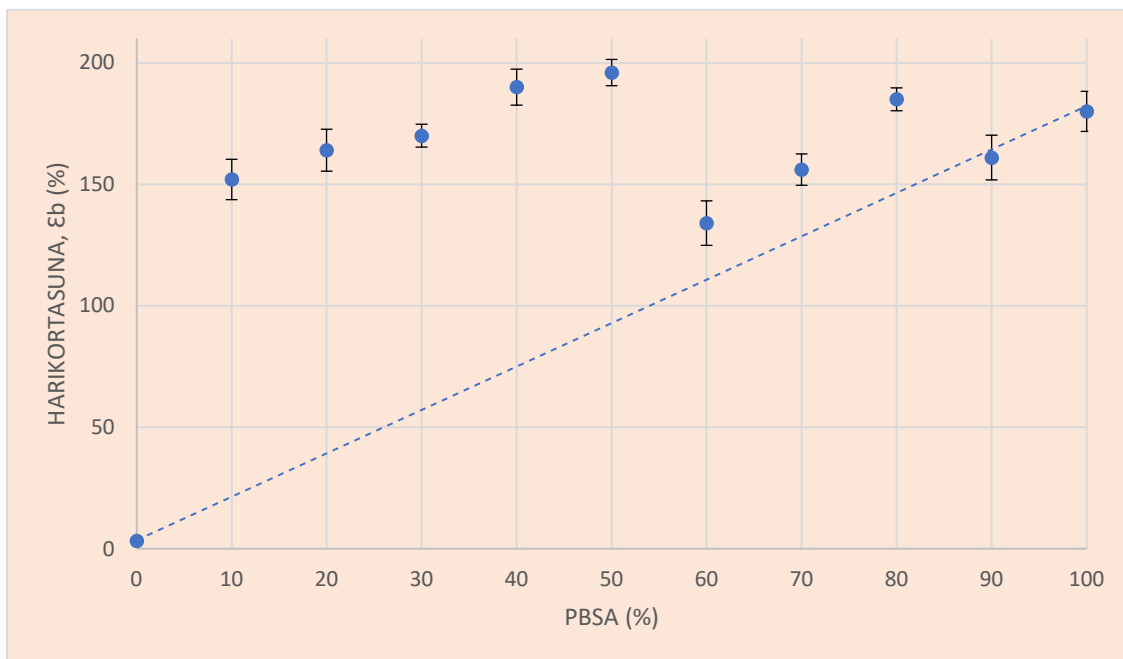
10. irudia. Young-en modulua, E vs PBSA (%)

10. irudian eta 9. taulan ikus daitekeen eran, PBSA edukia handitu ahala Young-en moduluak (E) beherazko joera aurkezten du; hau da, zurruntasuna jaisten doa PBSA kantitate gehiago gehitu ahala. PLA beherazko joera hau ia guztiz konstantea dela begi bistan dago.



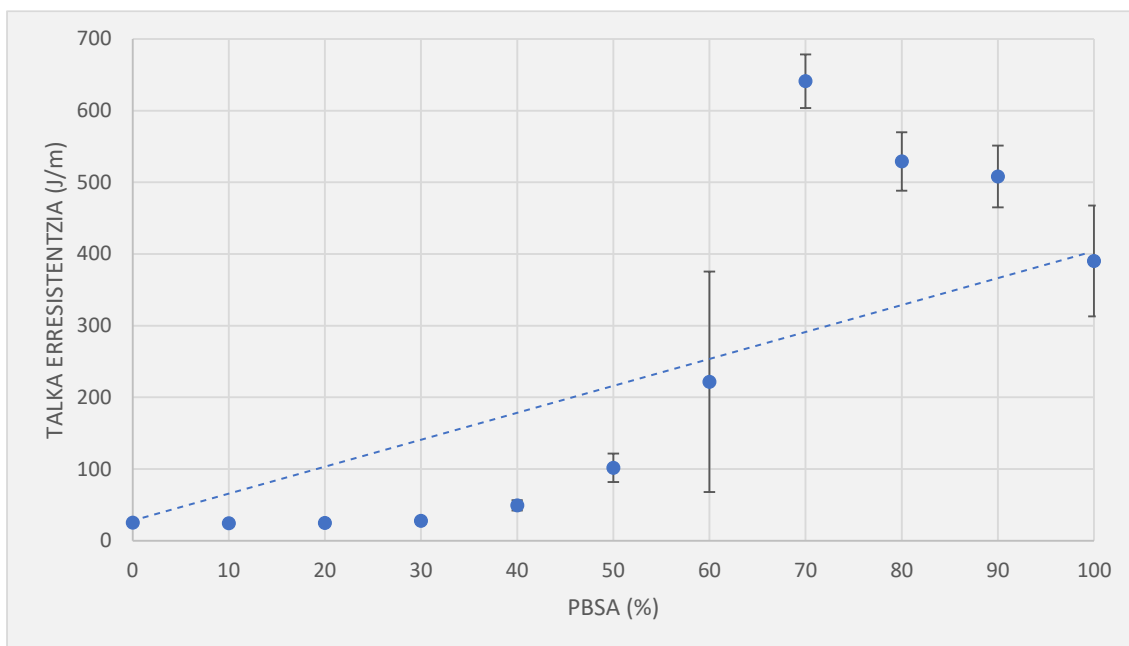
11. irudia. Isurpenarekiko erresistentzia, σ_y vs PBSA(%)

11. irudian eta 9. taulan berriro ere, malda negatibo bat ikus daiteke, zeinak isurpenarekiko erresistentziaren beherakada adierazten duen PBSA edukia handitzearekin batera. Honek materialaren erresistentzia txikiagotzen dela adierazten du PBSA kantitatea handitzean. Hala ere, aipatzekoa da azkeneko gorakada txiki hori, baina hala ere, isurpenarekiko erresistentzia txikitzearen joera argi dago.



12. irudia. Harikortasuna, E_b vs PBSA (%)

12. irudian eta 9. taulan ikus daiteke harikortasunaren igoera esanguratsua PBSA edukia handitu ahala. PLA oso hauskorra izatetik PBSA pixkat gehitzearekin nahikoa da bere harikortasuna izugarri handitzeko eta azkenean begi bistan dago PBSA purua oso harikorra dela. Nahiz eta gorabehera batzuk ikus daitezkeen, harikortasuna igotzeko joera argia da. Azkenean, ia ez dago aldaketarik, konposizio guztiak nahiko harikorrak bihurtzen dira PBSA kantitate pixka bat gehitzean.



13.irudia. Talka erresistentzia vs PBSA (%)

13. irudiari eta 9. taulari erreparatuz ikus daiteke talka erresistentziak igotzeko tendentzia aurkezten duela PBSA edukia handitzearekin batera. PLA puruak talkarekiko erresistentzia txikia daukala eta PBSA puruak, aldiz, handiagoa daukala begi bistan dago, eta beraz, zentzua dauka talka erresistentzia igotzeko joera horrek. 40/60 eta 30/70 faseen artean aldaketa esanguratsu bat ikusten da, hor faseen inbertsioa ematen dela pentsatzera eramaten diguna.

9. taula. PLA/PBSA nahasteen Young-en modulua (E), isurpenarekiko erresistentzia (σ_y), haustura-deformazioa (ϵ_b) eta talkarekiko erresistentzia (T.E.).

KONPOSIZIOAK	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)	T.E (J/m)
100/0	3610 ± 49	69,5 ± 0,7	3 ± 0	25 ± 3
90/10	3120 ± 70	56,7 ± 2,7	152 ± 8	24 ± 1
80/20	2820 ± 54	51,7 ± 1,9	164 ± 9	25 ± 0
70/30	2430 ± 33	44,4 ± 0,9	170 ± 5	27 ± 2
60/40	2050 ± 39	37,3 ± 0,5	190 ± 7	49 ± 7
50/50	1730 ± 51	31,3 ± 0,6	196 ± 5	102 ± 20
40/60	1230 ± 7	24,5 ± 0,2	134 ± 9	222 ± 154
30/70	951 ± 7	21,7 ± 0,3	156 ± 6	641 ± 37
20/80	659 ± 5	19,4 ± 0,4	185 ± 5	529 ± 41
10/90	511 ± 9	20,9 ± 3,4	161 ± 9	508 ± 43
0/100	351 ± 13	25,4 ± 4,7	180 ± 8	390 ± 77

9. taulan ageri den bezala, nahasketen portaera mekanikoa aldatu egin zen, PLA purutik PLA/PBSA nahaste bitarretara. PLA puruak material hauskor eta zurrun baten ohiko

erantzun mekanikoa zuela ikusi zen^[18,19], 9. taulan eta 10. irudian ikusten den moduan, isurpenarekiko erresistentzia (69,5 MPa) eta Young-en modulu (3610 MPa) handiarekin, bere zurruntasun handia agerian utziz, baina talkarekiko erresistentzia eta etendurako deformazio (%3) txikiekin. Izan ere, PLA purua pot-puntura iritsi aurretik apurtu zen, eta beraz, ez da isurpenik ikusten, haustura hauskor batean ohikoa den bezala. Boronat eta kolaboratzaileek^[174] PLA/PBSA konposizio desberdinak aztertzean Young-en modulu txikiagoa lortu zuten PLA puruarentzat, 1165 MPa-koa, baina isurpenarekiko erresistentzia nahiko antzekoa, 64,0 MPa ingurukoa. Young-en moduluaren eta isurpenarekiko erresistentziaren jaitiera PBSAren edukiarekiko ia proportzionala izan zen. PLA PBSA malgu batekin nahasteak eragin nabarmenak ditu, beraz, errendimendu mekaniko orokorrean. Horrela, PLArri %10 PBSA gehitzearekin bakarrik Young-en modulua 3120 MPa-ra jaitzi zen, isurpenarekiko erresistentzia 56,7 MPa-ra txikitu zen, eta aldi berean, deformazio-haustura %152-ra handitu zen. Horrela, PBSA gehitzeak materialaren zurruntasun maila onargarri batean mantendu zuen, baina, aldi berean, PBSA %10etik gorako nahasteetan malgutasuna hobetu zen, PBSA material harikor bat izatearen ondorioz. Gainera, zenbat eta PBSA % handiagoa gehitu, aldaketa hauek areagotu egiten ziren, zeinak ezaugarri mekaniko harikorrak nabarmen areagotzea ekarri zuen. Berriro ere, Boronat eta kolaboratzaileekin^[114] datuak konparatuz, beren saiakuntzetan 90/10 nahasteak ez zuen hain gorakada handia izan ϵ_b -ak (%12,2), baina bai 80/20 konposizioak, %121,2 balioa lortuz. Hala ere, oraindik talkarekiko erresistentzia baxua erakusten zuen. Beraz, ikertutako tartean propietateen modulazio zabala egin daiteke, nahasketaren konposizioa aldatuz. Saiakuntza mekanikoen emaitzek lotura estua dute materialen morfologiarekin. 60/40 nahasketak, oro har, literaturan^[52] ikusitakoa berretsi zuen, morfologia aldaketa bat gerta litekeela ikusiz. Izan ere, aldaketa esanguratsua 40/60 eta 30/70 konposizioen artean dagoela esan daiteke saiakuntza mekanikoekin eta TEM argazkietan ikusitakoarekin; hau da, PBSA %60 izanda matrizea oraindik ere PLA da eta %70 denean ia PBSA matrizea da.

Talka-saiakuntzetan ikusten den moduan, PLA purua material oso hauskorra da 25 J/m-ko talka erresistentzia aurkeztuz PBSA puruarekin konparatuz 390 J/m-ko balioa aurkeztu duena, eta beraz, material harikorra dena. Espero litekeen bezala, PBSA % gehitzerakoan talkarekiko erresistentzia handitzen joan da. Aipatzekoa da 30/70 nahasketarekin lortu zela talka erresistentzia handiena 641 J/m-ko balioa lortuz. Gainera, 40/60 konposizioan pentsa liteke morfologian aldaketaren bat egon izana, faseen inbertsioa adibidez, ematen den balioen arteko aldaketa handi horrengatik. Emaitza hauek Boronat eta kolaboratzaileekin^[114] bat egiten dute. Gainera, ikertzaile hauek frogatu zuten bezala,

Joncryl® agente konpatibilizatailearen gehikuntzari esker talka erresistentzia izugarri handitu zen. Hala ere, proiektu honetan morfologian TEM irudiak behatuz ez da ikusi faseen inbertsioa suposa zezakeen morfologia ko-jarrai bat.

6. ONDORIOAK

Lan honen emaitzak aztertu eta eztabaidatu ostean lortu diren ondorio esanguratsuenak ondorengo hauek dira:

1. Propietate termikoei dagokionez, DSC eta DMA bidez lorturiko emaitzetan oinarrituz, esan daiteke bai PBSAaren eta bai PLAaren T_g eta T_m -ak nahiko konstante mantendu direla saiakuntza osoan konposizio tarte guztian. Horrela, bi biopolimeroak nahasezinak direla eta beraz, nahasezina den nahaste polimeriko bat lortu dela ondorioztatuz eta bibliografia berretsiz.
2. Hala ere, baita propietate termikoen barruan ere, ekorketako-kalorimetria diferentzialaren saiakuntzan lorturiko PLAaren hotzeko kristalizazio temperaturaren emaitzetan oinarrituz, argi dago aldaketa bat eman dela. Izan ere, PLAaren T_c -a PBSA gehitzean tenperatura txikiagoetara desplazatzen da PLA puruarekin alderatuz. Hau, PBSAak eragiten duen efektu nukleatzailearen ondorio da, PLAaren kristaltzea tenperatura baxuagotan emanez. PBSAaren fusioak PLA katearen mugimendua handitzen laguntzen duenez, PLA kateak tenperatura baxuagoetan paketatutako egituretan antolatzea ahalbidetzen du.
3. Gainera, eta bigarren ondorioarekin erlazionatuta, DSC saiakuntzetan ikusi da PLAaren T_c -a PBSA kantitate batetik aurrera ikusezina bihurtzen dela. Honen ondorio bat izan daiteke PBSAaren T_m -arekin gainezartzen ari izatea eta kurbetan hauek bereiztea ezinezkoa bihurtzea.
4. Morfologiari dagokionez, TEM bidez lorturiko argazkietan oinarrituz ondoriozta daiteke argi eta garbi nahaste nahasezin baten eta nahasezinak diren biopolimeroen aurrean gaudela. Ateratako argazki guztietan bi materialak bereiziak ikusten dira eta ez morfologia ko-jarrai bat, nahiz eta propietate mekanikoetan 40/60 konposizioak faseen inbertsioa iradokitzen duen.
5. Propietate mekanikoei dagokienez, ondorio orokor bezala esan daiteke, PLArri zenbat eta PBSA kantitate gehiago gehitu, bere oinarritzko propietateak desagertzen joaten direla (hots, zurruntasuna eta hauskortasuna), PBSAaren propietate harikorrak

azaleratzen diren bitartean. Gainera, propietate harikorrak PBSA kantitate nahiko txikia gehitzearekin bakarrik lor daitezkeela ikusi da.

6. Propietate termikoak sakonago aztertuz, ikusi da PBSA gehitzeak PLAaren Young-en modulua (E) jaitsi duela, horrela zurruntasuna txikituz. Era berean, isurpenarekiko erresistentziaren beherakada konstantea ikusi da PBSA kantitatea handitu ahala. Harikortasunari dagokionez, PLAri PBSA kantitate txiki bat gehitzean izugarri handitzen da ϵ_b eta nahiko altu mantentzen da konposizio guztietan. Beraz, argi dago PLAari gero eta PBSA kantitate gehiago gehitzean material harikorrago batean bilakatzen dela, bere oinarriko hauskortasuna alde batera utziz.
7. Talka saiakuntzen emaitzak behatuz ondoriozta daiteke talka erresistentziak gora egiteko joera duela PBSAren gehikuntzarekin. Hala ere, gorakada hau ez da hain bat-batekoa. 40/60 eta 30/70 konposizioen arteko aldaketa esanguratsuak faseen inbertsioa konposizio horretan ematen dela iradokitzen du, baina TEMean ikusitakoarekin ezin da hau guztiz berretsi.
8. Gradu Amaierako Lan honek agerian uzten du bi biopolimeroen nahasketak beren propietateetan eragina duela eta, beraz, konposizio ezberdinek propietateen bilakaera bat aurkezten dutela biopolimero puruetatik diferentziatuz. Horrela, PLA eta PBSA puruak aplikazio batzuetarako material idealak ez diren arren, haien nahasteak aplikazio horietarako eskakizunak asetu ahal dituzte, bien aplikazio-esparrua handituz. Gainera, biak biopolimeroak direnez ingurumen-arazoan aurrean aukera bikaina bihurtzen da. Beraz, konposizio optimoa etorkizuneko aplikazioaren edo erabileraren funtzioan egongo da.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] European bioplastics: Europako plastikoen ekoizpen, eskari eta hondakinei buruzko datu berrien analisia. Hemen eskuragarri: "<https://www.plasticseurope.org>" [Consulta: 2023ko maiatzaren 17a].
- [2] Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable polymers. *Materials* 2009, 2, 307–344.
- [3] Q. Sun, Development of bio-based and biodegradable film from carbon dioxide based polymer and poly(lactic acid), University of Guelph (2015)
- [4] Torregrosa, J. S. (2020). Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso en mobiliario. *Universitat Politècnica De València*.
- [5] Axelsson, L.; Franzén, M.; Ostwald, M.; Berndes, G.; Lakshmi, G.; Ravindranath, N.H. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 2012, 6, 246–256.
- [6] Lee, S.; Lee, J.W. Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate). *Korea Aust. Rheol. J.* 2005, 17, 71–77.
- [7] Matta, A.K.; Rao, R.U.; Suman, K.N.S.; Rambabu, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *MSPRO* 2014, 6, 1266–1270.
- [8] Guecke, B. Dossier—Bioplastics as food contact materials. *Food Packag. Forum* 2014, 1–8.
- [9] Baran, A.; Vrábek, P.; Olčák, D.; Chodák, I. Solid state ^{13}C -NMR study of a plasticized PLA/PHB polymer blend. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46296.
- [10] Bledzki, A.K.; Jaskiewicz, A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres—A comparative study to PP. *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 1687–1696.
- [11] Pratt LM, Chu CC. In: Salamone JC, editor. *Polymeric materials encyclopedia*. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 583.
- [12] Nagata M, Machida T, Sakai W, Tsutsumi N. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1999;37:2005
- [13] B. Im re, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1215–1233.

- [14] M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1217–1256
- [15] P. Ma, Tailoring the properties of bio-based and biocompostable polymer blends, Technische Universiteit Eindhoven (2011).
- [16] Sudesh, K.; Iwata, T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. *Clean Soil Air Water* 2008, 36, 433–442.
- [17] Gruber, P.; O'Brien, M. Polylactides “NatureWorks® PLA”. *Biopolym.* Online 2005, 235–239.
- [18] J.B. Zeng, K.A. Li, A.K. Du, Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends, *RSC Adv* 5 (2015) 32546–32565
- [19] E. Forghani, H. Azizi, M. Karabi, I. Ghasemi, Compatibility, morphology and mechanical properties of polylactic acid/polyolefin elastomer foams, *J. Cell. Plast.* 54 (2016) 235–255
- [20] Koide, S.; Shi, J. Microbial and quality evaluation of green peppers stored in biodegradable film packaging. *Food Control* 2007, 18, 1121–1125.
- [21] Jonoobi, M.; Harun, J.; Mathew, A.P.; Oksman, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 1742–1747.
- [22] Harris, A.M.; Lee, E.C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 2246–2255.
- [23] Serna, L.; Albán, F. *Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones.* Ingeniería y Competitividad 2003, 5, 16–26.
- [24] Bureepukdee, C.; Suttireungwong, S.; Seadan, M. A study on reactive blending of (polylactic acid) and poly(butylene succinate co adipate). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2015, 87, 012070.
- [25] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 367–392.
- [26] Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, ‘BIONOLLE’, synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 209–214.

- [27] Ichikawa, Y.; Mizukoshi, T. Bionolle (Polybutylenesuccinate). In *Synthetic Biodegradable Polymers; Advances in Polymer Science*; Rieger, B., Künkel, A., Coates, G., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2011; Volume 245, pp. 285–313, ISBN 978-3-642-27153-3.
- [28] McKinlay, J.B.; Vieille, C.; Zeikus, J.G. Prospects for a bio-based succinate industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007, 76, 727–740.
- [29] Debuissy, T.; Pollet, E.; Avérous, L. Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4- and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties. *Polymer* 2016, 99, 204–213.
- [30] Lichocik, M.; Owczarek, M.; Miros, P.; Guzińska, K.; Gutowska, A.; Ciechańska, D.; Krucińska, I.; Siwek, P. Impact of PBSA (Bionolle) Biodegradation Products on the Soil Microbiological Structure. *Fibres Text. East. Eur.* 2012, 20, 179–185.
- [31] Siwek, P.; Libik, A.; Kalisz, A.; Zawiska, I. The effect of biodegradable nonwoven direct covers on yield and quality of winter leek. *Folia Hortic.* 2013, 25, 61–65.
- [32] M.S. Nikolic, J. Djonlagic, Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene adipate) s, *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2) (2001 Jan 1) 263–270.
- [33] Hassan, E.; Wei, Y.; Jiao, H.; Yu, M. Dynamic Mechanical properties and Thermal stability of Poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. *J. Fiber Bioeng. Inform.* 2013, 6, 85–94.
- [34] Gigante, V.; Coltelli, M.; Vannozzi, A.; Panariello, L.; Fusco, A.; Trombi, L.; Donnarumma, G.; Danti, S.; Lazzeri, A. Flat Die Extruded Biocompatible Poly(Lactic Acid). *Polymers* 2019, 11, 1857.
- [35] S. Lee, J.W. Lee, Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate), *Korea Aust. Rheol. J.* 17 (2) (2005) 71–77.
- [36] S. Lee, J.W. Lee, Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate), *Korea Aust. Rheol. J.* 17 (2) (2005) 71–77.
- [37] C.-S. Wu, Y.-C. Hsu, H.-T. Liao, F.-S. Yen, C.-Y. Wang, C.-T. Hsu, "Characterization and biocompatibility of chestnut shell fiber-based composites with polyester", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) 131, 40730.
- [38] U. Saeed, M.A. Nawaz, H.A. Al-Turaif, "Wood flour reinforced biodegradable PBS/PLA composites", *Journal of Composite Materials* (2018) 52, 2641-2650

- [39] W.J. Work, K. Horie, M. Hess, R.F.T. Stepto, Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1985–2007.
- [40] L.A. Utracki, Compatibilization of polymer blends, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (2002) 1008–1016.
- [41] Li H, Huneault MA. Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends. *J Appl Polym Sci* 2011;122(1):134–41.
- [42] M, Thomas NL. Preparation and properties of polyhydroxybutyrate blended with different types of starch. *J Appl Polym Sci* 2009;116(2):688–94.
- [43] Cao X, Zhang L, Huang J, Yang G, Wang Y. Structure–properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites. *J Appl Polym Sci* 2003;90(12):3325–32.
- [44] Jaratrotkamjorn R, Khaokong C, Tanrattanakul V. Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *J Appl Polym Sci* 2011;124(6):5027–36.
- [45] Belhassen R, Méndez JA, Boufi S, López JP, Puig J, Pélach A, Mutjé P. Preparation and properties of biocomposites based on jute fibers and blend of plasticized starch and poly(b-hydroxybutyrate). *J Appl Polym Sci* 2009;114(1):313–21.
- [46] Sudesh K, Abe H, Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog Polym Sci* 2000;25(10):1503–55.
- [47] Pellegrini C, Tomka I. Starch alkanoates as models for thermoplastic polysaccharides. *Macromol Symp* 1998;127(1):31–5.
- [48] Cardinaels, R.; Moldenaers, P. Morphology development in immiscible polymer blends. In *Polymer Morphology: Principles, Characterization and Properties*; Guo, Q., Ed.; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016; Chapter 19, pp. 348–373.
- [49] Thomas, S.; Grohens, Y.; Jyotishkumar, P. (Eds.) *Characterization of Polymer Blends Miscibility, Morphology and Interfaces*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG: Weinheim, Germany, 2014.
- [50] Hu, L.; Vuillaume, P.Y. Chapter 7—Reactive Compatibilization of Polymer Blends by Coupling Agents and Interchange Catalysts. In *Compatibilization of Polymer Blends*; Ajitha, A.R., Thomas, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 205–248.

- [51] Ito, E.N.; Pessan, L.A.; Covas, J.A.; Hage, E., Jr. Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the twin screw extrusion and injection molding processes. *Int. Polym. Process.* 2003, 18, 376–381.
- [52] Wu, D.; Yuan, L.; Laredo, E.; Zhang, M.; Zhou, W. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 2290–2298.
- [53] Ajitha, A.R.; Thomas, S. Chapter 1—Introduction: Polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization. In *Compatibilization of Polymer Blends*; Ajitha, A.R., Thomas, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 1–29.
- [54] Cai HY, Yu J, Qiu ZB. Miscibility and crystallization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/poly(vinyl phenol) blends. *Polym Eng Sci* 2012;52(2):233–41.
- [55] Yang J, Liu MK, Zhang B, Chen XC, Fu RW, Zhang MQ. Intrinsic fluorescence studies of compatibility in thermoplastic phenol formaldehyde resin/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Express Polym Lett* 2011;5(8):698–707.
- [56] Hinuber C, Hausler L, Vogel R, Brunig H, Heinrich G, Werner C. Hollow fibers made from a poly(3-hydroxybutyrate)/poly- ϵ -caprolactone blend. *Express Polym Lett* 2011;5(7):643–52.
- [57] Park JW, Im SS. Phase behavior and morphology in blends of poly(Llactic acid) and poly(butylene succinate). *J Appl Polym Sci* 2002; 86(3):647–55.
- [58] Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang JM, Noda I, Ochiai S, Ozaki Y. Comparison of miscibility and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/poly(L-lactic acid) blends with those of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy. *Polymer* 2007; 48(6):1749–55.
- [59] Wasantha LM, Gunaratne K, Shanks RA. Miscibility, melting, and crystallization behavior of poly(hydroxybutyrate) and poly(D,Llactic acid) blends. *Polym Eng Sci* 2008;48(9):1683–92.
- [60] Silva SS, Goodfellow BJ, Benesch J, Rocha J, Mano JF, Reis RL. Morphology and miscibility of chitosan/soy protein blended membranes. *Carbohydr Polym* 2007;70(1):25–31.
- [61] Suttiwijitpukdee N, Sato H, Unger M, Ozaki Y. Effects of hydrogen bond intermolecular interactions on the crystal spherulite of poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate blends: studied by FT-IR and FT-NIR imaging spectroscopy. *Macromolecules* 2012;45(6):2738–48.

- [62] Sungsanit K, Kao N, Bhattacharaya SN. Properties of linear poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends. *Polym Eng Sci* 2011; 52(1):108–16.
- [63] Lovera D, Marquez L, Balsamo V, Taddei A, Castelli C, Muller AJ. Crystallization, morphology, and enzymatic degradation of polyhydroxybutyrate/polycaprolactone (PHB/PCL) blends. *Macromol Chem Phys* 2007;208(9):924–37.
- [64] Zhang KY, Ran XH, Wang XM, Han CY, Han LJ, Wen X, Zhuang YG, Dong LS. Improvement in toughness and crystallization of poly(L-lactic acid) by melt blending with poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide). *Polym Eng Sci* 2011;51(12):2370–80.
- [65] Ratto JA, Stenhouse PJ, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R. *Polymer* 1999;40:6777.
- [66] W. Pivsa-Art, S. Pavasupree, N. O-Charoen, P. Jailak, S. Pivsa-Art, Preparation of polymer blends between poly (L-lactic acid), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) for blow film industrial application, *Energy Procedia* 9 (2011) 581–588.
- [67] L.C. Arruda, M. Magaton, R.E.S. Bretas, M.M. Ueki, Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends, *Polym. Test.* 43 (2015) 27–37.
- [68] Mano JF, Silva GA, Azevedo HS, Malafaya PB, Sousa RA, Silva SS, Boesel LF, Oliveira JM, Santos TC, Marques AP, Neves NM, Reis RL. Natural origin biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine: present status and some moving trends. *J Roy Soc Interface* 2007;4(17):999–1030.
- [69] Ginty PJ, Barry JJA, White LJ, Howdle SM, Shakesheff KM. Controlling protein release from scaffolds using polymer blends and composites. *Eur J Pharm Biopharm* 2008;68(1):82–9.
- [70] Tiyaboonchai W, Chomchalao P, Pongcharoen S, Sutteerawattananonda M, Sobhon P. Preparation and characterization of blended Bombyx mori silk fibroin scaffolds. *Fiber Polym* 2011;12(3):324–33.
- [71] Lieleg O, Ribbeck K. Biological hydrogels as selective diffusion barriers. *Trends Cell Biol* 2011;21(9):543–51.
- [72] Oh JK, Lee DI, Park JM. Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications. *Prog Polym Sci* 2009;34(12):1261–82.
- [73] Mallika SK. Imaging viscoelasticity in hydrogels and breast tissue ultrasound. PhD Thesis, University of California, Davis; 2006.

- [74] Kim BS, Baez CE, Atala A. Biomaterials for tissue engineering. *World J Urol* 2000;18(1):2–9.
- [75] Rezwani K, Chen QZ, Blaker JJ, Boccaccini AR. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2006;27(18):3413–31.
- [76] Armentano I, Dottori M, Fortunati E, Mattioli S, Kenny JM. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. *Polym Degrad Stabil* 2010;95(11):2126–46
- [77] Aliotta, L., Vannozzi, A., Canesi, I., Cinelli, P., Coltelli, M. B., & Lazzeri, A. (2021). Poly(lactic acid) (PLA)/Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) Compatibilized Binary Biobased Blends: Melt Fluidity, Morphological, Thermo-Mechanical and Micromechanical Analysis. *Polymers*, 13(2), 218.
- [78] Pawde SM, Deshmukh K. Characterization of polyvinyl alcohol/ gelatin blend hydrogel films for biomedical applications. *J Appl Polym Sci* 2008;109(5):3431–7.
- [79] Matsui M, Ono L, Akcelrud L. Chitin/polyurethane networks and blends: evaluation of biological application. *Polym Test* 2012;31(1):191–6.
- [80] Imre, B., & Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49(6), 1215–1233.
- [81] Piorowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer* 2006, 47, 7178–7188.
- [82] Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 651–658. [CrossRef]
- [83] Li, Y.; Shimizu, H. Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer. *Macromol. Biosci.* 2007, 7, 921–928. [CrossRef] [PubMed]
- [84] Bhatia, A.; Gupta, R.K.; Bhattacharya, S.N.; Choi, H.J. Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate) (PBS) Blends for Packaging Application. *Korea Aust. Rheol. J.* 2007, 19, 125–131
- [85] Khatsee, S.; Daranarong, D.; Punyodom, W.; Worajittiphon, P. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability-solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 46486. [CrossRef]

- [86] Y. Ding, B. Lu, P. Wang, G. Wang, J. Ji, PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 41–48.
- [87] P. Ma, X. Cai, Y. Zhang, S. Wang, W. Dong, M. Chen, P.J. Lemstra, In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator, *Polym. Degrad. Stab.* 102 (2014) 145–151.
- [88] Y. Zhao, X. Lang, H. Pan, Y. Wang, H. Yang, H. Zhang, H. Zhang, L. Dong, Effect of mixing poly (lactic acid) with glycidyl methacrylate grafted poly (ethylene octene) on optical and mechanical properties of the blown films, *Polym. Eng. Sci.* 12 (2015) 2801–2813.
- [89] Nofar, M.; Tabatabaei, A.; Sojoudiasli, H.; Park, C.B.; Carreau, P.J.; Heuzey, M.-C.; Kamal, M.R. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies. *Eur. Polym. J.* 2017, 34, 231–244.
- [90] Yokohara, T.; Yamaguchi, M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 677–685.
- [91] Lee, S.; Lee, J.W. Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate). *Korea Aust. Rheol. J.* 2005, 17, 71–77.
- [92] Semba, T.; Kitagawa, K.; Ishiaku, U.S.; Kotaki, M.; Hamada, H. Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 1066–1074.
- [93] Arruda, L.C.; Magaton, M.; Bretas, R.E.S.; Ueki, M.M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym. Test.* 2015.
- [94] Gigante, V.; Canesi, I.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Lazzeri, A. Rubber Toughening of Polylactic Acid (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed. *Eur. Polym. J.* 2019, 115, 125–137.
- [95] N. Jacquél, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, A. Rousseau, F. Fenouillot, "Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications", *Polymer* (2015) 59, 234-242.
- [96] J. Xu, B.H. Guo, "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization", *Biotechnology Journal* (2010) 5, 1149-1163

- [97] N. Jamaluddin, M.T. Razaina, Z.A.M. Ishak, "Mechanical and morphology behaviours of polybutylene (succinate)/thermoplastic polyurethane blend", *Procedia Chemistry* (2016) 19, 426-432.
- [98] E. Can, S. Bucak, E. Kinaci, A.C. Calikogly, G.T. Kose, "Polybutylene succinate (PBS) - polycaprolactone (PCL) blends compatibilized with poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) copolymer for biomaterial applications", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2014) 53, 1178-1193.
- [99] D. Liu, Z.G. Qi, Y. Zhang, J. Xu, B.H. Guo, "Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties", *Starch-Starke* (2015) 67, 802-809
- [100] X.H. Wang, S.H. Huang, Y.P. Wang, P. Wei, Y.W. Chen, Y.M. Xia, Y.M. Wang, "Ecofriendly cellulose acetate butyrate/poly(butylene succinate) blends: crystallization, miscibility, thermostability, rheological and mechanical properties", *Journal of Polymer Research* (2017) 24, 16.
- [101] K.I. Ku-Marsilla, C.J.R. Verbeek, "Compatibilization of protein thermoplastics and polybutylene succinate blends", *Macromolecular Materials and Engineering* (2015) 300, 161-171.
- [102] P. Faibunchan, Y. Nakaramontri, S. Pichaiyut, W. Chueangchayaphan, S. Wisunthorn, C. Kummerlowe, N. Vennemann, C. Nakason, "Optimizing mechanical and morphological properties of biodegradable thermoplastic elastomer based on epoxidized natural rubber and poly(butylene succinate) blends", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) 135, 46541.
- [103] S. Kim, P. Kim, J. Lim, H. An, P. Suuronen, "Use of biodegradable driftnets to prevent ghost fishing: physical properties and fishing performance for yellow croaker", *Animal Conservation* (2016) 19, 309-319
- [104] S. Vytejckova, L. Vapenka, J. Hradecky, J. Dobias, J. Hajslova, C. Loriot, L. Vannini, J. Poustka, "Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging", *Polymer Testing* (2017) 60, 357-364.
- [105] L.N. Luduena, E. Fortunati, J.I. Moran, V.A. Alvarez, V.P. Cyras, D. Puglia, L.B. Manfredi, M. Pracella, "Preparation and characterization of polybutylene-succinate/poly(ethyleneglycol)/cellulose nanocrystals ternary composites", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) 133, 43302.
- [106] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, C. Delaite, J.M. Lopez-Cuesta, "Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites", *European Polymer Journal* (2016) 75, 142-162.

- [107] M. Nofar, A. Tabatabaei, H. Sojoudiasli, C.B. Park, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M. R. Kamal, Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies, *Eur. Polym. J.* 90 (2017 May 1) 231–244.
- [108] Changwichan, K.; Silalertruksa, T.; Gheewala, S.H. Eco-efficiency assessment of bioplastics production systems and end-of-life options. *Sustainability* 2018, 10, 952.
- [109] European Bioplastics. Bioplastics Market Data. Available online: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed on 25 September 2020).
- [110] N. Budtri, S. Aekrum, W. Lertsiriyothin, "The compatibility of polylactides and polybutylene succinate in PLA blends based on thermal, mechanical, and rheological properties", *Oriental Journal of Chemistry* (2017) 33, 2766-2775.
- [111] S. Pivsa-Art, S. Thumsorn, S. Pavasupree, O. Narongchai, W. Pivsa-Art, Hideki Yamane, Hitomi Ohara, Effect of additive on crystallization and mechanical properties of polymer blends of poly (lactic acid) and poly [(butylene succinate)- co-adipate], *Energy Procedia* 34 (2013) 563–571.
- [112] V. Ojijo, S.S. Ray, R. Sadiku, Toughening of biodegradable polylactide/poly (butylene succinate-co-adipate) blends via in situ reactive compatibilization, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (10) (2013) 4266–4276.
- [113] V. Ojijo, S.S. Ray, Super toughened biodegradable polylactide blends with nonlinear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization, *Polymer* 80 (2015) 1–17.
- [114] Boronat, T., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., Boronat, T., & Montanes, N. (2019b). Toughened Poly(Lactic Acid)—PLA Formulations by Binary Blends with Poly(Butylene Succinate-co-Adipate)—PBSA and Their Shape Memory Behaviour. *Materials*, 12(4), 622. <https://doi.org/10.3390/ma12040622>
- [115] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111, 878–888.
- [116] Zhang, Y.; Yuan, X.; Liu, Q.; Hrymak, A. The Effect of Polymeric Chain Extenders on Physical Properties of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid Blends. *J. Polym. Environ.* 2012, 20, 315–325.
- [117] Pivsa-art, W.; Pivsa-art, S.; Fujii, K.; Nomura, K.; Ishimoto, K.; Aso, Y.; Yamane, H.; Ohara, H. Compression molding and melt-spinning of the blends of poly (lactic acid) and poly (butylene succinate-co -adipate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132.

- [118] Chiu, H.-T.; Huang, S.-Y.; Chen, Y.-F.; Kuo, M.-T.; Chiang, T.-Y.; Chang, C.-Y.; Wang, Y.-H. Heat Treatment Effects on the Mechanical Properties and Morphologies of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends. *Int. J. Polym. Sci.* 2013, 2013, 1–11.
- [119] Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1973, 251, 980–990.
- [120] Lazzeri, A.; Bucknall, C.B. Dilatational bands in rubber-toughened polymers. *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 6799–6808.
- [121] Wu, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. *Polym. Eng. Sci.* 1990, 30, 753–761.
- [122] Pötschke, P.; Paul, D.R. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *J. Macromol. Sci. Part C* 2003, 43, 87–141.
- [123] Coltelli, M.B.; Harrats, C.; Aglietto, M.; Groeninckx, G. Influence of compatibilizer precursor structure on the phase distribution of low density poly(ethylene) in a poly(ethylene terephthalate) matrix. *Polym. Eng. Sci.* 2008, 48, 1424–1433.
- [124] Wang, Y.; Bhattacharya, M.; Mano, J.F. Thermal analysis of the multiple melting behavior of poly(butylene succinate-co-adipate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2005, 43, 3077–3082.
- [125] Fenni, S.E.; Wang, J.; Haddaoui, N.; Favis, B.D.; Müller, A.J.; Cavallo, D. Crystallization and self-nucleation of PLA, PBS and PCL in their immiscible binary and ternary blends. *Thermochim. Acta* 2019, 677, 117–130.
- [126] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012; Volume 2, ISBN 0323148948.
- [127] Rasselet, D.; Caro-Bretelle, A.-S.; Taguet, A.; Lopez-Cuesta, J.-M. Reactive Compatibilization of PLA/PA11 Blends and Their Application in Additive Manufacturing. *Materials* 2019, 12, 485.
- [128] Aliotta, L.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Righetti, M.C.; Gazzano, M.; Lazzeri, A. Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly(lactic acid) (PLA). *Eur. Polym. J.* 2017, 93, 822–832.
- [129] Ojijo, V.; Sinha Ray, S.; Sadiku, R. Role of Specific Interfacial Area in Controlling Properties of Immiscible Blends of Bio-degradable Polylactide and Poly[(butylene succinate)-co-adipate]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 6690–6701. [CrossRef]

[130] 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* 2019, 12, 622.