

Polilaktida plastifikatua elikagaien ontziratzeko: plastifikatzailearen pisu molekularren eragina bolumen aske eta hesi-ezaugarrietan

(Plasticized polylactide for food packaging applications: the effect of the molecular weight of the plasticizer on the free volume and transport properties)

Ainara Sangroniz¹, Ana Chaos¹, Javier del Río², Marian Iriarte¹,
Agustin Etxeberria*¹

¹ POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila (UPV/EHU), Donostia

² Materialen Fisika Saila, Madrilgo Unibertsitate Konplutentsea, Madril

LABURPENA: Gaur egun plastikoen hondakinek sorrarazten duten arazoari aurre egiteko aukera bat polimero biodegradagarriak erabiltzea da. Horien artean polilaktidak interes handia piztu du, baina elikagaien ontziratzean erabilgarria izan dadin bere deformakortasuna hobetu behar da. Helburu horrekin lan honetan polilaktidari polietilenglikol (PEG) plastifikatzailea gehitu zaio. Zehazki pisu molekular desberdina daukaten hiru polietilenglikol erabili dira, eta pisu molekularrak propietate fisikoetan daukan eragina aztertu da. Plastifikatzailea gehitutakoan beira-trantsizio tenperatura jaitsi egiten da, bereziki pisu molekular altuena duen polietilenglikola gehitutakoan, eta kristalinitate-maila handiagoa egiten da. Bolumen askean aldaketak txikiak badira ere, plastifikatzaile kantitatea handitu ahala, bolumen askea nabarmen handiagoa egiten da. Hesi ezaugarri dagokienez, oxigenoaren kasuan iragazkortasuna murriztu edo bere horretan mantentzen da; karbono dioxidoaren eta uraren kasuan, ordea, iragazkortasuna handitu egiten da plastifikatzaile kantitatearekin batera. Aipatzekoa da plastifikatzaile nahaste desberdinen artean pisu molekular baxueneko plastifikatzailea duen sistemak azaltzen dituela iragazkortasun balio altuenak. PEG 1500 eta PEG 4600 sistemen kasuan aldaketak ez dira hain nabariak, eta, pisu molekularraz gainera, beste faktore batzuek, hala nola beira-trantsizio tenperaturak, kristalinitate-mailak eta bolumen askeak, ere eragina daukate.

HITZ GAKOAK: polilaktida, plastifikatzailea, hesi-ezaugarriak, ontziratzea.

ABSTRACT: Nowadays the main strategy to solve the problem of plastic waste is to use biodegradable polymers. Among them, polylactide has attracted a great attention. However in order to be suitable for packaging applications its ductility must be improved. With this aim, polylactide has been blended with polyethylene glycol (PEG). More exactly, three different polyethylene glycols have been used and the effect of the molecular weight on the physical properties has been analysed. The addition of the plasticizer reduces the glass transition temperature, especially the polyethylene glycol with the highest molecular weight, and the crystallinity level is increased. The changes in the free volume fraction are small but with high plasticizer content the free volume fraction increases considerably. Regarding the barrier character, the oxygen permeability is reduced or maintained, whereas carbon dioxide and water permeability increase with the addition of the plasticizer. It is worthy to note that among the blends containing different plasticizers, the system containing the plasticizer with the lowest molecular weight shows the highest permeability values. In the case of systems containing PEG 1500 and PEG 4600 the changes are subtle and apart from the molecular weight, other factors such as the glass transition temperature, the degree of crystallinity and the free volume influence the transport properties.

KEYWORDS: polylactide, plasticizer, barrier properties, packaging.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Agustin Etxeberria. POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Manuel de Lardizabal 3 Pasealekua (20018 Donostia). – agustin.etxeberria@ehu.eus – https://orcid.org/0000-0001-6836-4685.

Nola aipatu / How to cite: Sangroniz, Ainara; Chaos, Ana; Del Río, Javier; Iriarte, Marian; Etxeberria, Agustin (2020). «Polilaktida plastifikatua elikagaien ontziratzeko: plastifikatzailearen pisu molekularren eragina bolumen aske eta hesi-ezaugarrietan»; *Ekaia*, 38, 2020, 199-213. (https://doi.org/10.1387/ekaia.21475).

Jasoa: 17 otsaila, 2020; Onartua: 07 maiatza, 2020.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2020 UPV/EHU



Obra hau Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Polimeroak elikagaiak ontziratzeke gehien erabiltzen diren materialak dira merkeak direlako, erraz prozesa daitezkeelako eta propietate fisiko egokiak dituztelako. Hala ere, ontziak denbora labur batez erabiltzen direnez eta, birziklapen sistema egokirik ez dagoenez, erabilitako ontziak ingurunean pilatzen dira, eta arazo larria dira [1, 2].

Hondakin plastikoen arazoa konpontzeko estrategia bat baino gehiago aztertu dira; horietariko bat, polimero biodegradagarriak erabiltzea. Mota horietako materialak, baldintza egokietan, hidrolitikoki edo entzimatikoki degrada daitezke, eta karbono dioxidoa, ura eta biomasa eman. Modu horretan ez da hondakinik sortzen, eta ekonomia zirkularra bultzatzen da [1, 2].

Polimero biodegradagarrien artean erabilienetariko bat polilaktida (PLA) da. Polilaktidak ezaugarri interesgarriak ditu: zurruna da, propietate optiko egokiak agertzen ditu, eta, biodegradagarria izateaz gainera, biobateragarria da. Biobateragarria denez biomedikuntzan izan ditzakeen aplikazioak xeheki aztertu dira. Azken urteetan polilaktidaren produkzioa nabarmen merkatu da [3], eta horrek PLA beste esparru batzuetan ere erabiltzea ahalbidetu du; esaterako, elikagaien ontziratzean. Hala ere, material horrek baditu zenbait desabantaila: deformakortasun baxua azaltzen du, eta, ondorioz, ez da egokia ontziratzean erabilia izateko [4-6]. Polilaktida ontziratzean erabili nahi bada, haren deformakortasuna hobetu behar da, eta hori egiteko modu bat plastifikatzaileak gehitzea da.

Plastifikatzaileak pisu molekular baxuko molekulak dira polimero kateen deformakortasuna areagotzeko gai direnak. Plastifikatzailea eraginkorra izan dadin, polimeroarekin nahaskorra izan behar du, eta polimeroaren beira-trantsizio tenperatura murriztu behar du, hala kateen mugikortasuna handitzeko [5].

Polilaktidarentzat egokiak izan daitezkeen plastifikatzaile ugari ikertu dira bibliografian; esaterako, zitrato esterrak [7-9], laktida monomeeroa [10], pisu molekular baxuko polilaktida oligomeroak [11], polietilenglikola [12], polipropilenglikola [13], etab. Lan horietan, oro har, propietate termikoak eta ezaugarri mekanikoak xeheki ikertu dira. Hala ere, material horiek ontziratzean erabili nahi badira haien hesi-ezaugarriak aztertzea premiazkoa da, baina, zoritxarrez, mota horretako lanak urriak dira bibliografian [14, 15].

Hori kontuan izanda, PLA/plastifikatzaile sistemen bolumen askeak eta garraio-ezaugarriak xeheki aztertu dira gure taldean [14, 15]. Polilaktida/tributil zitratoaren kasuan, plastifikatzaile horren gehikuntzak aldaketa txikiak eragiten ditu beira-trantsizio tenperaturan. Bolumen askea, aldiz, linealki handitzen da plastifikatzaile kantitatearekin batera. Era berean, oxigenoaren eta karbono dioxidoaren iragazkortasunak ere handitu egiten dira

plastifikatzailea gehitu ahala beira-trantsizio tenperaturaren beherakada eta bolumen askearen igoera direla eta. Uraren iragazkortasunak, ordea, aldaketa txikiagoak jasotzen ditu. Gas batzuen eta uraren jokaera desberdin horiek molekulen izaera kimikoarekin daude erlazionatuta [14].

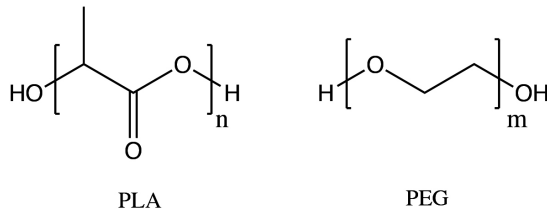
Bestalde, literaturan polietilenglikolak (PEG 1500) eta laktida-polietilenglikol-laktida blokezko kopolimeroek PLA plastifikatzeko daukaten eraginkortasuna ere aztertu da [15]. Beira-trantsizio tenperatura nabarmen murrizten da polietilenglikola gehitzean. Haatik, bolumen askeen aldaketak ez dira oso nabarmenak plastifikatzaile kantitate txikiak gehitzen direnean. Hesi-ezaugarriei dagokienez plastifikatzailearen gehikuntzak ez du oxigenoaren eta karbono dioxidoaren iragazkortasuna nabarmen areagotzen; urarena, ordea, bai. Azkenik, kopolimeroen kasuan laktida blokeen presentziak polimeroarekin bateragarritasun hobea izatea eragiten du, eta pisu molekular baxuko plastifikatzailearekin baino emaitza hobek lortzen dira, iragazkortasuna baxuagoa baita [15].

Aurrekari horiek kontuan izanda, interesgarria litzateke plastifikatzailearen pisu molekularren eragina aztertzea hainbat propietate fisikotan, hala nola propietate termikoetan, bolumen askean eta hesi-izaeran. Horretarako, lan honetan pisu molekular desberdineko hiru polietilenglikol (PEG) aukeratu dira, eta aipatutako ezaugarriak aztertu. Modu horretan plastifikatzailearen pisu molekularrak amaierako propietateetan daukan eragina aztertuko da. Horrek garrantzia handia dauka elikagaien ontziratzeko material berriak garatzerakoan.

2. ALDE ESPERIMENTALA

2.1. Materialak

Polilaktida (PDLA 3051D, % 4,5 D) Natureworks etxekoa da, eta batez besteko pisu molekularra zenbakian $162.500 \text{ g mol}^{-1}$ da. Pisu molekular desberdinetako polietilenglikolak (630 g mol^{-1} , 1.500 g mol^{-1} eta 4.600 g mol^{-1}) Sigma Aldrich etxekoak dira, eta kloroformoa Panreac etxekoa. Ikus PLAn eta PEGen egitura kimikoak 1. irudian.



1. irudia. PLA polimeroaren eta PEG plastifikatzailearen egitura kimikoak.

2.2. Laginen prestaketa

Nahasteak polilaktida eta dagokion PEG kantitatea (% 5, 7,5, 10 eta 15) kloroformotan disolbatuz prestatu dira. Mintzak egiteko disoluzioa Petriren plaketan isuri da, eta jarraian 24 orduz lehortu dira giro tenperaturan. Gero, beste 24 orduz lehortu dira 70 °C-an eta hutsean, eta, amaitzeko, 7 egunez giro tenperaturan eta hutsean. Bolumen askea neurtzeko prestatutako laginak, berriz, 70 °C-an mantendu dira 48 orduz, eta ondoren 7 egunez giro tenperaturan eta hutsean. Iragazkortasuna neurtzeko erabili diren mintzek 25-85 µm arteko lodiera daukate, eta bolumen askea neurtzeko erabilitako laginek, berriz, 1 mm-koa .

2.3. Ekorketazko kalorimetria diferentziala

Propietate termikoak aztertzeko TA Instrument etxeko Q2000 V24 kalorimetroa erabili da. Aluminioko kapsuletan 5 mg lagin jarri dira, eta bi beroketa egin: -80 °C-tik 200 °C-ra 10 °C min⁻¹-eko abiaduran.

Kristalinitate-maila kalkulatzeko honako ekuazio hau erabili da:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

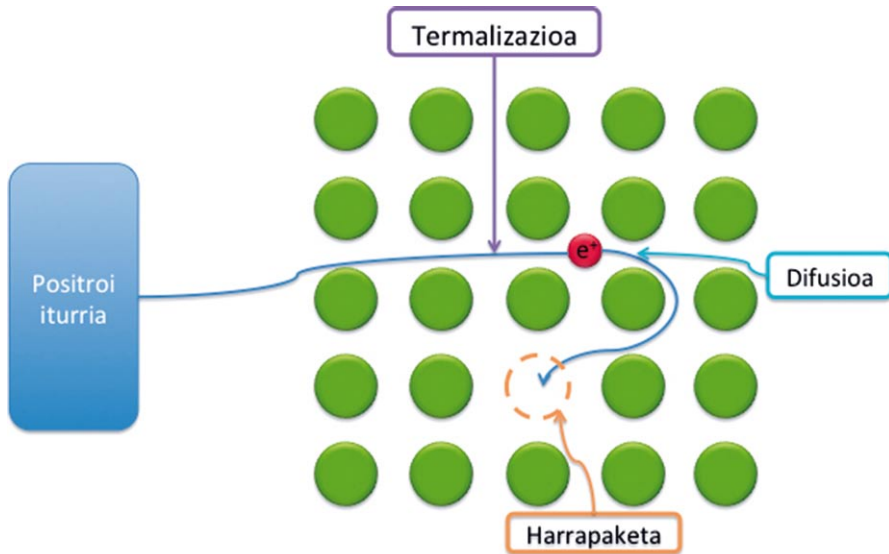
non ΔH_m^0 % 100 kristalinoa den laginari dagokion fusio entalpia baita, $\Delta H_m^0 = 93 \text{ J g}^{-1}$ PLA-ren kasuan [16] eta $\Delta H_m^0 = 196,8 \text{ J g}^{-1}$ PEGaren kasuan [17].

2.4. Positroien-deuseztapenaren bizi-denborazko espektroskopia (PALS)

PALS neurketak 230 ps bereizmena (FWHM) daukan espektrometro batean egin dira. Positroi iturria Kapton paperean lurrundutako NaCl-a da. Bizi-denbora espektroak erregistratu eta aztertzeko PATFIT-88 programa erabili da. Teknika horri buruzko informazio gehiago bibliografian aurki daiteke [18].

²²Na positroi iturriak 1,28 MeV energia daukan fotoi bat emititzen du; hori detektoreak hautematen du, eta erlojua martxan jartzen da. 1,28 MeV erradiazioa laginean sartu, eta termalizazioa gertatzen da, zeinak 1 pikosegundo irauten baitu. Denbora hori arbuigarria da aztertuko den bizi-denborarekin alderatuta. Termalizazioa gertatu eta gero, positronioak laginean zehar difunditzen du, eta zulo baten harrapatuta gelditzen da han dentsitate elektronikoa txikiagoa delako. Eskuarki zuloetan harrapatuta dauden positronioak O-Ps motakoak izaten dira, bizi-denbora luzeagoa baitaukate. O-Ps positronioak elektroi batekin deuseztatzen dira, eta bi γ fotoi emiti-

tzen dira, 511 KeV-ekoa bakoitza. Fotoi horietako bat detektatzean erlojua gelditu egiten da, eta positronio sortzen denetik deuseztapena gertatu arteko denbora jakin daiteke. Prozesu guztia 2. irudian ageri da.



2. irudia. Positroien termalizazio, difusio eta deuseztapena.

Eldrup-ek garatutako teoriaren arabera [19] ortopositronioaren bizitza, τ_{0-Ps} , eta bolumen askearen zuloaren erradioa, R , honako ekuazio honen bidez daude erlazionatuta:

$$\tau_{0-Ps} = 0,5 \cdot \left(1 - \frac{R}{R_0} + \frac{\sin 2\pi(R/R_0)}{2\pi} \right) (\text{ns}) \quad (2)$$

non $R_0 = R + \Delta R$, ΔR 1,66 Å balioa duen parametro semienpiriko bat den [20]. (ns) adierazpenak ekuazioa nanosegundotan dagoela adierazten du. Bolumen askearen zuloaren tamaina esferikoa dela jota, bolumena, V_H , ekuazio hau erabiliz kalkula daiteke,

$$V_H = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^3}{3} \quad (3)$$

PALS teknikaren bidez beste parametro bat ere lortzen da: ortopositronioaren intentsitatea, I_{0-Ps} , hori bolumen aske zulo kopuruarekin dago lotuta.

Bolumen askearen zuloaren tamaina, τ_{0-Ps} , eta intentsitatea, I_{0-Ps} , uzartuz bolumen askearen frakzioa, f , kalkula daiteke [21]:

$$f = c \cdot V_H \cdot I_{0-Ps} \quad (4)$$

non c material bakoitzaren parametro bereizgarria den eta 0,001-0,002 \AA^{-3} bitarteko balioa daukan. Parametro hori zehaztea ez da erraza. Hori dela eta, ikertzaile batzuek 0,0015 \AA^{-3} balioa aukeratzen dute, eta beste batzuek itxurazko bolumen askearen frakzioa, f_{app} , kalkulatzeko dute [22],

$$f_{app} = V_H \cdot I_{0-Ps} \quad (5)$$

Literaturako lan batzuen arabera I_{0-Ps} positroi iturriaren aktibitatearen, polimeroaren konposizio kimikoaren eta laginaren historia termikoaren arabera da [22]. Hala ere, 5. ekuazioaren bitartez lortutako balioak maiz erabiltzen dira eta onartuta daude literaturan.

2.5. Garraio propietateen azterketa

Oxigenoaren iragazkortasuna Mocon Ox-tran 2/21 MH ekipoa neurtu da baldintza hauetan: 1 atm, 30 °C eta % 0 hezetasun erlatiboa.

Karbono dioxidoaren iragazkortasuna metodo manometrikoa erabiliz neurtu da. Aztertu beharreko mintza iragazpen-gelaxkan kokatzen da, hori presio transduktore bati konektatuta dagoela. Mintzak presio altuko eta presio baxuko eremuak banatzen ditu; gasa iragazten hasten denean, presio baxuko eremuan presioa handituz doa, eta datuak ordenagailuan erregistratzen dira. Ondoren, datuen tratamendu egokia eginez iragazkortasuna kalkulatu da. Lan honetan ageri diren iragazkortasunaren datuak gutxienez 5 neurketaren batezbestekoak dira.

Ur lurrunaren transmisio abiadura metodo grabimetrikoaren bidez neurtu da. Gelaxka bi zatiz dago osatuta: zati batek edukiontzi baten itxura dauka, eta urez beteta dago partzialki. Horren gainean mintza kokatzen da, eta sistema ixteko gelaxkaren beste zatia jartzen da goialdean. Neurketak Sartorius BP 210 D balantzan egin dira, eta horren zehaztasuna 10^{-5} g da. Lan honetan erakusten diren iragazkortasun datuak gutxienez 5 neurketaren batezbestekoak dira. Tresneriari eta metodoei buruzko informazio gehiago bibliografian aurki daiteke [23-24].

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. Propietate termikoak

Polimero/plastifikatzaile nahasteen propietate termikoak ekorketazko kalorimetria diferentziala erabiliz aztertu dira. Plastifikatzailea eraginko-

rra bada, PLAREN beira-trantsizio tenperatura baxuagoa izango da. Horrez gain, ezinbestekoa da kristalinitate-maila zehaztea, kristalek hesi-ezaugarrietan eragina baitute.

1. taulan, PLA eta pisu molekular desberdineko PEG plastifikatzaileekin lortutako nahasteak ageri dira. PLA hutsaren T_g -a $52\text{ }^\circ\text{C}$ da. Beraz, giro-tenperaturan beira egoeran dago, eta kristalinitate-maila $\% 27$ da. Nahasteei dagokienez, PEG plastifikatzaileen gehikuntzak beira-trantsizio tenperatura jaitsarazten dute. Plastifikatzaile eraginkorra pisu molekular baxuena duen PEGa da; T_g -a nabarmen murrizten du $\% 7,5$ PEG gehitu arte. Hala ere, $\% 10$ eta $\% 15$ PEG gehitzean pisu molekular altuko plastifikatzaileek (PEG 1500 eta PEG 4600) eraginkortasun altuagoa erakusten dute. Emaitza horiek ez dira espero zitezkeenak, pisu molekular baxuagoko plastifikatzaileek polimero kateen mugikortasuna gehiago erraztu behar bailukete.

Aurretik aipatu den bezala, kristalinitatea aztertzea oso garrantzitsua da. Polilaktida polimero erdikristalinoa da; haren fusio tenperatura $148,1\text{ }^\circ\text{C}$ da, eta kristalinitate-maila $\% 27$. Oro har, PEGaren gehikuntzak ez du aldaketa nabarmenik eragiten PLAREN fusio tenperaturan, baina nahaste gehienetan sorbalda bat ageri da $130\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ artean. Emaitza horiek bigarren osagaiaren gehikuntzak kristalaren perfekzioa murrizten duela adierazten dute. Aipagarria da $\% 10$ edo $\% 15$ PEG daukaten nahaste batzuek bi fusio tontor erakusten dituztela: PEGari dagokiona eta PLARI dagokiona. Beraz, PEG kantitate batetik aurrera, kasu honetan $\% 10$ PEG, sistema nahastezina da, literaturan frogatu den bezala [12, 15]. Kristalinitate-mailari dagokienez, berriz, aldaketak txikiak dira, baina aipatzekoa da PEG 1500 plastifikatzaileak PLAREN kristalizazioa areagotzen duela. Izan ere, kateek mugikortasun altuagoa daukate, eta horrek kristalizazioa errazten du.

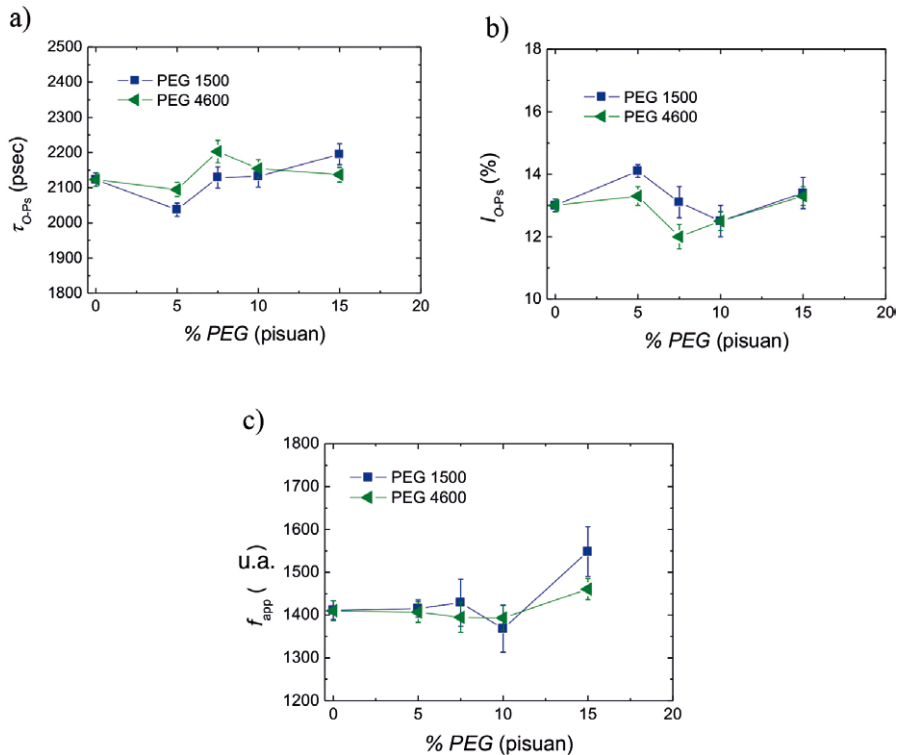
1. taula. PLA/PEG sistemen propietate termikoak.

PEG % (pisuan)	PEG 630				PEG 1500				PEG 4600			
	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c (%) PLA, X_c (%) PEG	X_c PLA (%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c (%) PLA, X_c (%) PEG	X_c PLA (%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c (%) PLA, X_c (%) PEG	X_c PLA (%)
0	52	148,1	27	27	52	148,1	27	27	52	148,1	27	27
5	38	135,6 147,3	27	29	39	137,2 148,4	34	35	42	137,2 148,7	26	27
7.5	32	132,7 146,0	28	31	39	137,2 149,2	33	36	35	150,0	26	28
10	30	145,5	24	27	30	39,4 138,8 148,1	34; 2	37	27	137,5 147,6	28	31
15	31	146,0	30	36	22	38,9 43,4 139,1 148,1	31; 2	36	21	57,8 61,1 140,1 149,7	26; 2	31

3.2. Bolumen askea

Hesi ezaugarrietan eragina daukan beste parametro garrantzitsu bat bolumen askea da. Bolumen askea PALS bidez neurtu da. Teknika horren birtartez bi parametro lortzen dira: τ_{0-PS} (ortopositronioen bizi-denbora) eta I_{0-PS} (ortopositronioen intentsitate erlatiboa) [18].

Bolumen askea PEG 1500 eta PEG 4600 plastifikatzaileak dauzkaten sistemetan neurtu da. 3a) irudian, τ_{O-PS} ortopositronioen bizi-denbora ageri da, zeina bolumen askearen zuloen tamainarekin lotuta dagoen 2 Ekuazioaren bidez. Ikus daitekeen bezala, plastifikatzailea % 5eko kantitatean gehitzean zuloen tamaina murriztu egiten da, baina hortik aurrera plastifikatzaile gehiago gehitutakoan zuloen tamaina handituz doa. Aipatzekoa da PEG 1500 plastifikatzailearekin PEG 4600 plastifikatzailearekin baino zulo txikiagoak lortzen direla. PEG 4600 plastifikatzailea gehitzean, beiratrantsizio tenperatura nabarmen murrizten da, eta, ondorioz, bolumen askea handiagoa da.



3. irudia. PLA/PEG sistema desberdinen a) ortopositronioen bizi-denbora b) ortopositronioen intentsitate erlatiboa, eta c) itxurazko bolumen askearen frakzioa.

Ortopositronioen intentsitate erlatiboa, I_{0-Ps} , 3b) irudian ageri da, parametro hori bolumen askearen zuloen kopuruarekin lotuta dago. Kasu horretan, plastifikatzailearen gehikuntzak ez du aldaketa nabaririk eragiten bolumen askearen zulo kopuruan. Aipatzekoa da % 5 eta % 7,5 PEG 1500 gehituta zulo kopurua handiagoa dela PEG 4600ekin alderatuz. Antzeko portaerak ikusi dira polimero nahasteetan [25,26]. Plastifikatzaile kantitate handiagoen gehikuntzarekin zulo kopurua berdina da bi sistemetan.

3c) irudian itxurazko bolumen askearen frakzioa ageri da, ortopositronioaren bizi-denbora eta intentsitatea uztartzen dituen. Bi plastifikatzaileen kasuan, % 10 PEG gehituta ere aldaketak oso txikiak dira, eta bi sistemek antzeko balioak azaltzen dituzte. % 15 PEG gehitutakoan, ordea, itxurazko bolumen askearen frakzioa areagotu egiten da, bereziki PEG 1500en kasuan.

Eraitza horiek PLA/tributil zitrato (TbC) sistemarekin alderatzen badira [14], TbCaren gehikuntzak PEG plastifikatzaileak baino gehiago handitzen du bolumen askearen zuloen tamaina eta kopurua, eta, ondorioz, itxurazko bolumen askearen frakzioa. Kontuan eduki behar da PEG plastifikatzaileak, beraren pisu molekular altuagoa dela eta, mugikortasun txikiagoa duela tributil zitratoarekin alderatuz.

Eraitza horiek aztertuta % 15 PEG daukaten sistemek PLA hutsak baino iragazkortasun altuagoa izatea espero da, bolumen askea handiagoa delako. Plastifikatzaile gutxiago daukaten nahasteetan berriz, iragazkortasunaren aldaketa txikiagoa izan daiteke, baina kontuan izan behar da halako nahasteetan gertatzen den beira-trantsizio tenperaturaren beherakada, horrek eragin nabaria izan baitezake iragazkortasunean.

3.3. Garraio propietateak

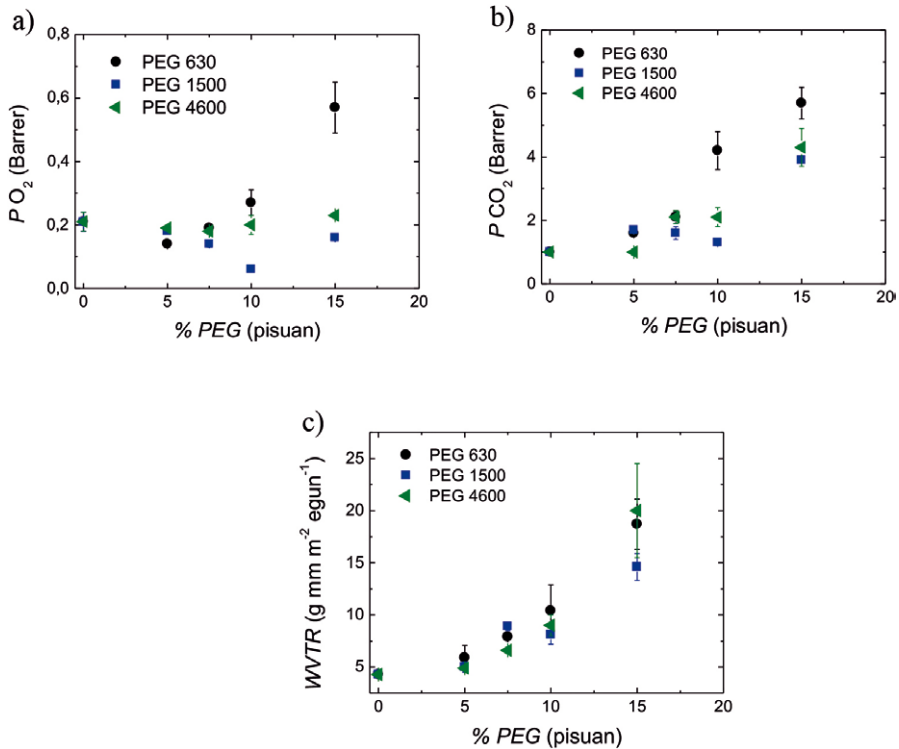
Sarreran aipatu den bezala, ontziratzean erabiltzen diren materialen hesi-ezaugarriak ezagutzea ezinbestekoa da. Oxigenoaren iragazkortasuna neurtu da, oxigenoak oxidazio erreakzioak eragin ditzakeelako eta hala elikagaien ezaugarri organoleptikoak aldatu eta mikroorganismo aerobikoen hazkundera erraztu [27].

4a) irudian PLA/PEG nahaste desberdinen oxigenoaren iragazkortasuna ageri da. PLAREN iragazkortasuna 0,21 Barrer da $\left(10^{-10} \frac{cc STP cm}{cm^2 cm Hg s}\right)$; beste

polimero biodegradagarri batzuekin alderatuz, polikaprolaktonak 0,88 Barrer [26] eta polihidroxibutiratoak 0,01 Barrer [14] balioak dituzte. Beraz, esan daiteke horiekin alderaturik tarteko balioa azaltzen duela.

Nahasteei dagokienez, PEG 1500 eta PEG 4600 plastifikatzaileen gehikuntzak iragazkortasuna murrizten du PLA hutsarekin alderatuta. Plastifikatzaile kantitatea handiagoa denean, % 15, iragazkortasuna areagotu egiten da. Hala ere, lorturiko balioak PLA hutsaren antzekoak dira.

PLA/PEG 630 sistemaren portaera antzekoa da, baina plastifikatzaile kantitate handiagoak gehituta iragazkortasunaren igoera nabariagoa da: % 15 PEG duen nahasteak 0,57 Barrer balioa dauka.



4. irudia. PLA/PEG sistemen a) oxigenoaren iragazkortasuna b) karbono dioxidoaren iragazkortasuna eta c) ur lurrunaren transmisio abiadura.

Karbono dioxidoaren iragazkortasuna neurtzea oso garrantzitsua da, alde batetik edari karbonodunen ontziratzean, materialek CO_2 -aren iragazkortasun baxua agertu behar dutelako eta, bestetik, eraldatutako atmosferadun ontziratzean, gas hori mikroorganismoak hiltzeko duen ahalmenegatik erabiltzen delako [27].

4b) irudian, karbono dioxidoaren iragazkortasuna ageri da PLA/PEG nahaste desberdinentzat. PLAk iragazkortasun baxua azaltzen du, 1 Ba-

rrer. Goian aipatutako beste polimero biodegradagarri batzuekin alderaturik, PLAREN iragazkortasuna polikaprolaktonarena baino baxuagoa da, 14,3 Barrer [28], eta polihidroxibutiratoarena baino pixka bat altuagoa, 0,47 Barrer [29]. Oro har, PEG 630 eta PEG 4600 plastifikatzaileen gehikuntzak iragazkortasuna areagotzen dute. Iragazkortasunaren igoera apala da %10 PEG gehitu arte, ondoren %15 PEG gehitzean iragazkortasuna nabarmen handitzen da.

Aipatzekoa da PEG 1500 daukan nahastearen portaera desberdina dela: hiru sistemen artean plastifikatzaile honekin lortzen dira balio baxuenak, eta % 5-10 plastifikatzaile gehitzean iragazkortasuna jaisten da. Nahaste honen portaera berezia kristalinitate-mailarekin lotu daiteke: sistema honek kristalinitate-maila altuena azaltzen baitu. Ezaguna den bezala, kristalak iragaztezinak dira. Beraz, alde batetik, gas molekularak ez dira disolbatzen bertan, eta, bestetik, bide malkartsu bat eratzen dute, eta, ondorioz, difusioa murriztu eta iragazkortasuna jaitsi [6].

Karbono dioxidoaren eta oxigenoaren iragazkortasuna alderatzen bada, karbono dioxidoaren kasuan PLA/PEG nahasteek PLA hutsak baino iragazkortasun handiagoa azaltzen dute. Oxigenoaren kasuan, berriz, zenbait nahastek PLA hutsak baino iragazkortasun apalagoa azaltzen dute. Oxigenoaren eta karbono dioxidoaren iragazkortasunaren jokaera desberdina molekulen tamaina eta geometriarekin eta molekula-polimero interakzioekin dago lotuta [6, 24].

Urak elikagaien propietate fisiko eta kimikoak aldatzen ditu elikagaiak hondatuz eta mikroorganismoen hazkundera eraginez. 4c) irudian, PLA/PEG nahaste desberdinen ur lurrunaren transmisio abiadura (WVTR) ageri da. PLAk tarteko ur iragazkortasuna azaltzen du, 4,3 g mm⁻² egun⁻¹, goian aipatutako beste polimero biodegradagarri batzuekin alderatuta; izan ere, polikaprolaktonak 8,6 g mm⁻² egun⁻¹ balioa dauka [28], eta polihidroxibutiratoak, berriz, 1,2 g mm⁻² egun⁻¹ [14]. Plastifikatzailearen gehikuntzak ur iragazkortasuna areagotzen du, beira-trantsizio tenperatura murrizten baitu eta bolumen askea areagotu. Oro har, hiru plastifikatzaileekin antzeko balioak lortzen dira, eta esan daiteke plastifikatzailearen pisu molekularrak eta propietate termikoetan eta bolumen askean ikusten diren aldaketek ez daukabela eragin handirik.

Uraren iragazkortasuna, oxigenoarenarekin eta karbono dioxidoarena-rekin alderatzen bada, portaera desberdina dela ikus daiteke. Izan ere, molekulen geometria eta tamainaz gainera, interakzioek paper garrantzitsua jokatzen dute: urak interakzio sendoak osa ditzake, hidrogenozko zubi edo dipolo-dipolo motakoak. Molekula apolarrek, berriz, soilik Van der Waals interakzio ahulak osa ditzakete [24].

Gorago aipatu den bezala, polilaktida/plastifikatzaile sistema gutxi-
ren hesi-ezaugarriak ikertu dira literaturan. Hori dela eta, interesgarria

da datu horiek PLA/TbC sistemarekin alderatzea [14], plastifikatzaile motek iragazkortasunean daukaten eragina aztertzeko. Kontuan izan prestaketa metodoak eta historia termikoak eragina dutenez iragazkortasunaren balio absolutuen ordeaz igoera edo jaitsiera ehunekoak alderatuko direla.

Adibide bezala % 10 plastifikatzaile daukaten nahasteak aztertzen bada, ikus daiteke karbono dioxidoaren kasuan oro har TbC-ak iragazkortasunaren igoera handiagoa eragiten duela (% 10 PEG 4600 igoera % 110, eta % 10 TbC igoera % 200). Oxigenoaren kasuan, TbC-aren gehikuntzak iragazkortasuna nabariago areagotzen du (% 10 PEG 4600 nahastean % 5 jaisten da, eta % 10 TbC-aren kasuan % 93 areagotzen da). PEG plastifikatzaileak, eskuarki, TbC plastifikatzaileak baino gutxiago handitzen du iragazkortasuna. Hori bat dator bolumen askean ikusitako emaitzekin; izan ere, PEG plastifikatzaileak ez du bolumen askearen igoera hain nabarmena eragiten.

Uraren kasuan, berriz, jokaera desberdina da: PEG plastifikatzaileak uraren iragazkortasuna nabarmen igotzen du TbC-arekin alderaturik (% 10 PEG 4600 igoera % 110 eta % 10 TbC igoera % 40). Portaera hori oxigeno eta karbono dioxidoarekin alderaturik desberdina da. Izan ere, nahiz eta bolumen askea txikiagoa izan, PEG plastifikatzailea daukaten nahasteetan horiek hidrofiliakoak dira, eta, ondorioz, elkarrekintzek paper garrantzitsua goa jotzen dute ezaugarri fisikoek baino (T_g , kristalinitatea eta bolumen askea, besteak beste).

4. ONDORIOAK

Polilaktida eta pisu molekular desberdinetako polietilenglikol nahasteak aztertu dira. Ezaugarri termikoei dagokienez, plastifikatzaileen gehikuntzak beira-trantsizio tenperatura nabarmen murrizten du, beherakada hori nabariagoa izanik pisu molekular altuko plastifikatzaileak erabiltzen direnean. Propietate termikoei dagokienez, kristalinitate-maila areagotu egiten da plastifikatzailearen presentzian, kateek mugikortasun altuagoa baitaukate, eta urte tenperaturaren beherakadak kristalak inperfektuagoak direla adierazten du.

Bolumen askea aztertu da positroien deuseztapenaren bizi-denbora espektroskopia erabiliz. Bolumen askearen zuloen tamainan aldaketak apalak dira; zuloen tamaina handiagoa da PEG 4600 plastifikatzailea daukaten nahasteetan PEG 1500 daukaten nahasteetan baino. Bolumen askearen zulo kopuruari dagokionez, berriz, aldaketak ere txikiak dira; kasu horretan PEG 1500 plastifikatzailearekin zulo kopuru handiagoa lortzen da. Bolumen askearen itxurazko frakzioan ere, aldaketak txikiak dira, baina % 15 PEG nahasteetan nabarmen areagotzen da.

Hesi-ezaugarriei dagokienez eta PLA hutsarekin alderatuz, plastifikatzailearen gehikuntzak oxigenoaren iragazkortasuna murriztu edo mantentzen du. Karbono dioxidoaren eta uraren kasuan, berriz, iragazkortasuna areagotzen da, bereziki uraren kasuan. Hiru plastifikatzaileen nahasteak aztertuz, pisu molekular baxueneko plastifikatzailea duen sistemak azaltzen ditu iragazkortasun balio altuenak. PEG 1500 eta PEG 4600 plastifikatzailea dauzkaten nahasteak alderaturik, berriz, desberdintasunak txikiak dira, eta zenbait kasutan PEG 1500 plastifikatzailea daukaten nahasteek iragazkortasun baxuagoa azaltzen dute.

Lorturiko emaitzak aztertuta, pisu molekular desberdineko plastifikatzaileen gehikuntzak beira-trantsizio tenperatura, kristalinitate-maila eta bolumen askea eraldatzen dituela ikusi da. Ondorioz, faktore horiek hesi-ezaugarrietan eragina daukate, baina ez da posible faktore bakoitzaren efektua modu berezian aztertzea.

5. ESKER ONAK

Egileek Eusko Jaurlaritzaren laguntza (GC IT-1313-19) eskertu nahi dute. Ainara Sangronizek Eusko Jaurlaritzari tesia egiteko emandako laguntza eskertu nahi dio.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SIRACUSA V., ROCCULI P., ROMANI S., ROSA M.D. 2008. «Biodegradable polymers for food packaging: a review». *Trends in Food Science & Technology*, **19**, 634-643.
- [2] GROSS R.A. eta KALRA B., 2002. «Biodegradable polymers for the environment». *Green Chemistry*, **297**, 803-817.
- [3] LASPRILLA A.J.R., MARTINEZ G.A.R., LUNELLI B.H., JARDINI A.L., FILHO R.M., 2012. «Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review». *Biotechnology Advances*, **30**, 321-328.
- [4] AURAS R., HARTE B., SELKE S., 2004. «An overview of polylactides as packaging materials». *Macromolecular Bioscience*, **4**, 835-864.
- [5] ANDERSON K.S., SCHRECK K.M., HILLMYER M.A., 2008. «Toughening polylactide». *Polymer Reviews*, **48**, 85-108.
- [6] LIZUNDIA E., VILAS J.L., SANGRONIZ A., ETXEBERRIA A., 2017. «Light and gas barrier properties of PLLA/metallic nanoparticles composite films». *European Polymer Journal*, **91**, 10-20.
- [7] LABRECQUE L.V., KUMAR R.A., DAVÉ V., GROSS R.A., MCCARTHY S.P., 1997. «Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)». *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 1507-1513.

- [8] LJUNGBERG N. eta WESSLÉN B., 2002. «The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)». *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 1227-1234.
- [9] LJUNGBERG N. eta WESSLÉN B., 2003. «Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging». *Polymer*, **44**, 7679-7688.
- [10] LÓPEZ-RODRÍGUEZ N., SARASUA J.R., 2013 «Plasticization of Poly-L-lactide with L-lactide, D-lactide, and D,L-lactide monomers». *Polymer Engineering & Science*, **53**, 2073-2080.
- [11] MARTIN O. eta AVÉRUS L., 2001 «Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems». *Polymer*, **42**, 6209-6219.
- [12] JACOBSEN S. eta FRITZ H.G., 1999. «Plasticizing polylactide: the effect of different plasticizers on the mechanical properties». *Polymer Engineering & Science*, **39**, 1303-1310.
- [13] KULINSKI Z., PIORKOWSKA E., GADZINOWSKA K., STASIAK M., 2006. «Plasticization of Poly(l-lactide) with Poly(propylene glycol)». *Bio-macromolecules*, **7**, 2128-2135.
- [14] CHAOS A., SANGRONIZ A., GONZÁLEZ A., IRIARTE M., SARASUA J.R., DEL RÍO J.R., ETXEBERRIA A., 2019. «Tributyl citrate as an effective plasticizer for biodegradable polymers: effect of the plasticizer on the free volume, transport and mechanical properties». *Polymer International*, **68**, 125-133.
- [15] CHAOS A., SANGRONIZ A., FERNÁNDEZ J., DEL RÍO J., IRIARTE M., SARASUA J.R., ETXEBERRIA A., 2020. «Plasticization of poly(lactide) with poly(ethylene glycol): Low weight plasticizer vs triblock copolymers. Effect on free volume and barrier properties». *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, 48868.
- [16] TAKAYAMA T., TODO M., TSUJI H., 2011. «Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends». *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **4**, 255-260.
- [17] PIELICHOWSKI K. eta FLEJTUCH K., 2003. «Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials». *Polymers for Advanced Technologies*, **13**, 690-696.
- [18] DEL RÍO J., ETXEBERRIA A., LÓPEZ-RODRÍGUEZ N., LIZUNDIA E., SARASUA J.R., 2010. «A PALS Contribution to the Supramolecular Structure of Poly(L-lactide)». *Macromolecules*, **43**, 4698-4707.
- [19] ELDRUP M., LIGHTBODY D., SHERWOOD J.N., 1981. «The Temperature Dependence of Positron Lifetimes in Solid Pivalic Acid». *Chemical Physics*, **63**, 51-58.
- [20] NAKANISHI H., WANG S.J., JEAN Y.C., 1988. *Positron Annihilation Studies of Fluids*; Ed. SHARMA C. World Scientific, Singapore.
- [21] NAKANISHI H., JEAN Y.C., SMITH E.G., SANDREZCKI T.C., 1989. «Positronium Formation at Free-Volume Sites in the Amorphous Regions of

- Semicrystalline PEEK». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **27**, 1419-1424.
- [22] WANG C.L., HIRADE T., MAURER F.H.J., ELDRUP M., PEDERSEN N.J., 1998. «Free-volume distribution and positronium formation in amorphous polymers: temperature and positron- irradiation-time dependence». *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 4654-4661.
- [23] SANGRONIZ A., CHAOS A., IRIARTE M., DEL RÍO J., SARASUA J.R., ETXEBERRIA A., 2018. «Influence of the Rigid Amorphous Fraction and Crystallinity on Polylactide Transport Properties». *Macromolecules*, **51**, 3923-3931.
- [24] SANGRONIZ A., SANGRONIZ L., GONZÁLEZ A., SANTAMARIA A., DEL RÍO J., IRIARTE M., ETXEBERRIA A., 2019. «Improving the barrier properties of a biodegradable polyester for packaging applications». *European Polymer Journal*, **115**, 76-85.
- [25] WÄSTLUND C., BERNDTSSON H., MAURER F.H.J., 1998. «Miscibility of Styrene-Maleic Anhydride and Styrene-Acrylonitrile Blends Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy». *Macromolecules*, **31**, 3322-3327.
- [26] MACHADO J.C., SILVA G.G., SOARES L.S., 2000. «Positron annihilation and differential scanning calorimetry investigations in poly(methylmethacrylate)/low molecular weight poly(ethylene oxide) polymer blends» *Journal of Polymer Science Part B. Polymer Physics*, **38**, 1045-1052.
- [27] KOROS W.J., 1990. *Barrier Polymers and Structures*, American Chemical Society, Washington.
- [28] CORRES M. PhD Thesis, 2012. «Mezclas y nanocompuestos de PCL y PH: Caracterización, morfología y propiedades de transporte». Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Donostia.
- [29] MIGUEL O., EGUIBURU J.L., IRUIN J.J., 2001. «Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapour». *Polymer*, **42**, 953-962.