

# Industria aplikazioetan polipropilenoa eta dentsitate baxuko polietilenoa ordezkatzeko polimero biodegradagarriak: polihidroxialkanoatoak eta polikaprolaktona

*Biodegradable polymers replacing polypropylene and low-density polyethylene in industrial applications: polyhydroxyalkanoates and polycaprolactone*

Ihintza Arakistain Urtzelai<sup>1,2</sup>, Amaia Butron<sup>2</sup>, Inger Martínez de Arenaza<sup>1</sup>, Jose Ramon Sarasua<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Euskal Herriko Unibertsitatea (EHU) - Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia

Saila eta POLYMAT, Bilboko Ingeniaritza eskola


<sup>2</sup>Tecnalia, Basque Research and Technology Alliance (BRTA)

**LABURPENA:** Egun, klima aldaketa izaten ari den hazkunde latzaren aurrean, kontrako erantzun bat emateko asmoz, gizartean hainbat aldaketa egiteko saiakuntza egin da arlo desberdinetan. Artikulu honetan, ontzien eta bilgarrien industriaren esparruan kezka sortzen duen arazo bati irtenbidea emateko ahalegina egin da. Kasu honetan, kaxen garraiorako euskarrien aplikazioan ipini da fokua. Hain zuzen ere, industria horretan, hainbeste erabiltzen diren eta hain kutsatzaileak diren bi plastiko (PP eta LDPE) ordezkatzea izan da helburua, biopolimero komertzialetatik abiatuta. Biopolimero guztien artean, PHA (Polihidroxialkanoato) familiak jakin-min handia piztu du sektore askotan, propietate-aniztasun handiko polimero desberdin asko barne hartzen baititu. Hori dela eta, talde horretako 3 biopolimero aztertu dira lan honetan; poli (3-hidroxiubutirato), poli (3-hidroxiubutirato-co-4-hidroxiubutirato) eta poli (3-hidroxiubutirato-co-5-hidroxi-pentanoato). Material guztiak baldintza optimoetan prozesatu, eta ondoren, karakterizatu egin dira, egitura aldetik (RMN), termikoki (DSC eta TGA) eta mekanikoki (trakzioa, flexioa eta inpaktua). Lehenik, ohiko 2 polimeroak, PP eta LDPE aztertu dira, aurkitu beharreko propietateak zeintzuk diren determinatzeko. Ondoren, PHA familiakoak karakterizatu eta aurrekoekin alderatu dira. LDPE material hain malgua izanik ez dira PHAen propietateak egoki doitu, eta alternatiba gisa PCL erabiltzea proposatu da, polimero bioinarriritua izan ez arren, biodegradagarria da eta. Azkenik, ondorio batzuk eman dira, baztertu beharreko materialak zein diren eta ordezko zein izan litezkeen azaldu da, eta aurrerantzean ikertzeko interesgarriak izan litezkeen beste biopolimero batzuk proposatu dira.

**GAKO-HITZAK:** PHA, PHB, LDPE, PP, karakterizazioa, DSC, trakzioa, flexioa, euskarriak, biodegradagarria, bioinarriritua, ontziak, bilgarriak

**ABSTRACT:** *At present, in order to provide an alternative to the severe growth that climate change is experiencing, various social changes have been attempted in different areas. This article seeks to resolve a problem of concern within the framework of the packaging industry. In this case, the focus has been on the application of box transport supports. The aim has been to replace two highly used and polluting plastics of this industry (PP and LDPE) from commercial biopolymers. Of all biopolymers, the PHA (Polyhydroxyalkanoate) family has aroused great curiosity in many sectors,*

1

**\*Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Jose Ramon Sarasua, EHU-Meatze eta Metalurgia Ingeniaritza eta Materialen Zientzia Saila eta POLYMAT, Bilboko Ingeniaritza Eskola 48013 Bilbo, Torres Quevedo ingeniaria plaza z/g.   
<https://orcid.org/0000-0002-7468-2417>, jr.sarasua@ehu.eus

**Nola aipatu / How to cite:** (Adibidea:) 1. Arakistain-Urtzelai, Ihintza; 2. Butron, Amaia; 3. Martinez de Arenaza, Inger; 4. Sarasua, Jose-Ramon (202X). <<Industria aplikazioetan polipropilenoa eta dentsitate baxuko polietilenoa ordezkatzeko polimero biodegradagarriak: polihidroxialkanoatoak eta polikaprolaktona>>, Ekaia, 50, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.28140>)

Jasoa: abenduak 19, 2026; Onartua: martxoak 30, 2026

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2026 UPV/EHU



Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

*as it includes many different polymers of great variety of properties. For this reason, three biopolymers belonging to this group have been analysed in this work: poly (3-hydroxibutirate), poly (3-hydroxibutirate-co-4-hydroxybutirate) and poly (3-hydroxibutirate-co-5-hydroxypentanoate). All materials have been processed in optimal conditions and then characterized, structurally (NMR), thermally (DSC and TGA) and mechanically (tensile, bending and impact). First, the two usual polymers, PP and LDPE, have been examined to determine the properties to be achieved. The PHA family has since been characterized and compared to the previous ones. LDPE is such a flexible material that the properties of PHAs have not been properly adjusted, and it has been proposed to use PCL as an alternative, because although it is not biobased polymer, it is biodegradable. Finally, some conclusions have been suggested, the materials to be discarded and their possible substitutes, and also other biopolymers have been proposed for further research.*

KEYWORDS: PHA, PHB, LDPE, PP, characterization, DSC, tensile tests, bending, supports, biodegradable, biobased, packaging

## 1. SARRERA

Azken urteotan hazkunde handia izan du petroliotik eratorritako materialen erabilerak ontzien eta bilgarrien industrian. Egun, zenbatesten da urtean 460 milioi tona plastiko ekoizten dela, eta horren % 40 bizitza baliagarri motzeko produktuei dagokiela; bestela esanda, berehala hondakin bihurtzen direnei [1].

Gizarteak plastikoekiko duen menpekotasunak ingurumen-erronka handiak eragin ditu; batez ere, material horien balio-bizitza amaitzean egiten den kudeaketa desegokia dela eta. Hondakin horien ehuneko handi bat ozeanoetara heltzen da, eta askotan, gizakion elikadura katean du bukaera.

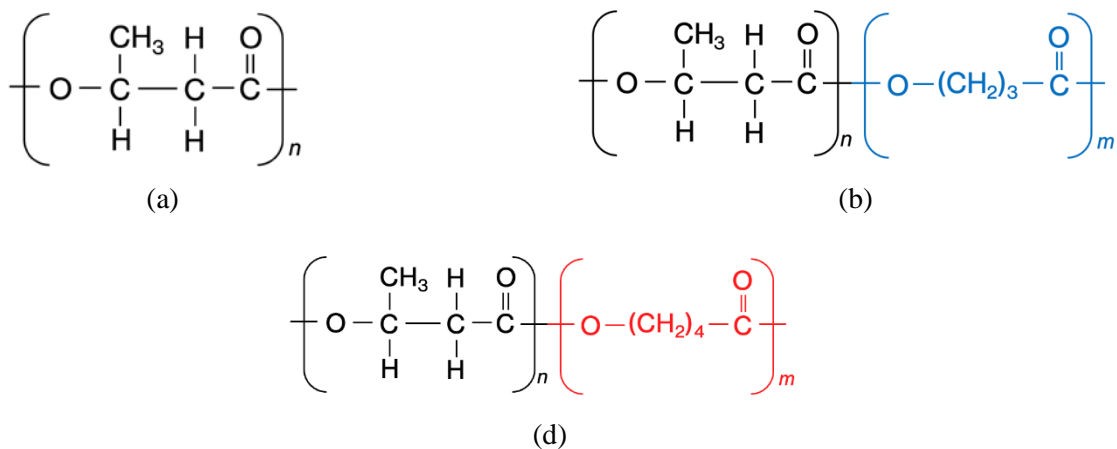
Horien ekoizpenaren inguruan ere bada zeresanik; energia asko kontsumitzeaz gain, berotegi efektua eragiten duten gasen isurpena (BEG) ere izugarria da, karbono dioxidoarena (CO<sub>2</sub>) batez ere. 2024garren urtean material polimerikoen balio-bizitzari lotutako isurpenak atmosferara iritsitako gasen % 5,3 izan ziren [2], eta balio hori hazten ari da urtez urte.

Mundu mailako arazo larri horren aurrean, garrantzi handia hartu du baliabide naturaletatik eratorritako materialen ikerketak, bilgarrien industriadako alternatiba jasangarri gisa. Polimero naturalen artean, polihidroxialkanoatoak (PHA) poliester biodegradagarrien barneko familia bat dira, eta mikroorganismo bariatate jakin batzuen bidez ekoizten dira. Elikagai eskasia dutenean, karbonoa eta energia zelula barnean (zitoplasman, hain zuzen ere) metatzen dituzte, granulu itxuran. Azken horiek erauztean PHA familiako polimeroa lortzen da [3]. Poliester naturalen artean familia ugariena da. 150 PHA monomero desberdin daude identifikatuta eta kate luzeraren arabera sailka daitezke; esaterako, poli(3-hidroxibutirato) (PHB) eta bere kopolimeroak kate laburreko PHAen ohiko adibideak dira [4].

Familiako ezagunena izan arren, PHBk zenbait desabantaila ditu ohiko polimero sintetikoekin alderatuta. Ekoizpen kostu handiez gain, kristaltze-maila altuak propietate mekaniko mugatuak izatea eragiten du. Horiek hobetzeko asmoz, beste lehengai natural edo polimero biodegradagarri batzuekin nahas daitezke, adibidez; almidoia [5,6], zelulosaren deribatua [7,8], lignina [9,10], poli (azido laktikoa) [11], polikaprolaktona [12] eta PHA nahaste desberdinekin [13]. Eraldatu ere egin daitezke, ausazko, bloke [14] edo adarkadura [15] kate-mikroegiturako kopolimeroak osatzeko. Oraindik ere erronka handia da PHA ohiko plastiko sintetikoaren ordezkotzat izatea.

Artikulu honetan, bilgarrien industrian etengabe erabiltzen diren ohiko bi materialen propietateak aztertuta dira; dentsitate baxuko polietilenoa (LDPE) eta polipropilenoa (PP), eta biak 3 PHA

desberdinekin parekatu dira; PHB eta, bere, 2 kopolimerorekin, poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) (PHB4HB) eta poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-pentanoato) (PHB5HP) (1. irudia). Xedea da biopolimero horien ahalmena ebaluatzea, ohiko materialen alternatiba jasangarri gisa, zehazki, kaxak garraiatzeko euskarrien aplikaziorako (2. irudia). Horretarako, materialak 3 eratara karakterizatu dira; egitura aldetik Erresonantzia Magnetiko Nuklear (RMN) bidez, termikoki Ekortze-kalorimetria diferentziala (DSC) eta Termograbitmetria (TGA) bidez, eta mekanikoki trakzio, flexio eta Charpy talka-saiakuntzen bidez.



1. irudia. (a) poly(3-hidroxi-butirato) (PHB), (b) poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) (PHB4HB) y (d) poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-pentanoato) (PHB5HP).



2. irudia. Ordezkatu nahi den PP (beltza) eta LDPE (zeharrargia) materialez egindako euskarria.

## 2. ATAL ESPERIMENTALA

### 2.1. Materialak

Guztira 6 material desberdin erabili dira. Alde batetik, biodegradagarriak ez diren eta ordezkatu nahi diren ohiko bi polimero, PP eta LDPE, eta beste aldetik, horien ordezeko gisa proposatutako 4 polimero biodegradagarri. Material bakoitzaren konposizioa RMN (Erresonantzia Magnetiko Nuklearra) bidez zehaztu da. PP, inpaktu handiko polipropileno komertziala da, % 98 PP eta % 2 PE (polietileno) duena. LDPE ere merkatuan eskuratu da eta % 1,5eko adarkadura-maila du. Aztertutako ordezeko polimero biodegradagarriak 2 azpitaldetan bana daitezke. Bata, biodegradagarriak izateaz gain, bioinarrituak diren polimeroez osatua. PHA familiako 3 biopolimero aukeratu dira, hirurak Helian Polymers enpresak (Herbehereak) [16] hornituak. Lehena, PHB (poly(3-hidroxi-butirato), PHB) purua da, Enmat Y3000P. Bigarrena, PHB4HB izena eman zaiona eta PHAx 11284 MFT10 jatorrizko izena duena, poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) kopolimeroa da, % 91 PHB eta % 9 PHB4HB duena. Azkenik, PHB5HP deitua, izatez PHACT S1000P dena, poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-pentanoato) kopolimeroa da, % 96 PHB eta % 4 PHB5HP duena. Ordezkoen bigarren azpitaldea polimero bakar batez dago osatua, PCL ( $\epsilon$ -policaprolactona). Hau biodegradagarria bada ere ez da bioinarritua, petrolioan baitu jatorria. Horren kasuan ere komertziala erabili da, Perstorp (Suedia) etxeak hornitutako PCL 6500 [17].

### 2.2. Probeten prestaketa

Biopolimeroek hezetasuna xurgatzeko joera dutenez, aurrez lehortu egin dira, hezetasun horrek prozesaketan materiala termodegradatu edo kateen hidrolisia eragin baitezake [18]. Horretarako, PHA familiako biopolimero guztiak 80 °C-an 2 orduz eduki dira labe ganbera batean. Ondoren, material guztien probetak Battenfeld PLUS 35 injekzio-makina erabiliz prestatu dira. Polimero bakoitzaren prozesaketa baldintzak optimizatu egin dira analisi termikoan lortutako emaitzen arabera. PP eta LDPE 205 °C eta 100 bar-etan prozesatu dira, moldearen temperatura 40 °C izanik. Biopolimeroak sentikorragoak dira, eta errazago degradatzen dira temperaturarekin. PHB 185 °C, PHB4HB 170 °C eta PHB5HP 175 °C-an prozesatu dira. Presioari dagokionez, 95, 75 eta 85 bar erabili dira, hurrenez hurren, eta moldearen temperaturak, berriz, 40 °C, 60 °C eta giro-temperatura izan dira. PCLren kasuan, temperatura-trantsizioak hain baxu izanik, 85, 90 eta 100 °C-an jarri dira temperatura erregulatzailerak. Horrez gain, 90 bar-eko presioan eta moldearen temperatura 20 °C-an prozesatu da. Trakzio probeten dimentsioak UNE-EN ISO 527-3 legearen arabekoak dira, eta flexiokoak eta inpaktukoak

UNE-EN ISO 178 eta UNE-EN ISO 179-1 legeen arabekoak, azken bi horiek dimentsioz berdinak direlarik.

### 2.3. Karakterizazio metodoak

Material polimerikoei, beren egitura erresonantzia magnetiko nuklearra (EMN) bidez aztertu ondoren, beste bi karakterizazio mota egin zaizkie: termikoa eta mekanikoa. Karakterizazio termikoan, polimeroen trantsizio termikoak eta degradazio-prozesuak aztertu dira. Karakterizazio mekanikoan, trakzioan, materialek indarraren aurrean duten erresistentzia, harikortasuna eta hauskortasunaren aurrean duten portaera ebaluatu da. Horrez gain, flexioaren eta inpaktuaren aurrean ere aztertu dira.

#### 2.3.1. Karakterizazio termikoa

Laginaren trantsizio termikoak ekortze-kalorimetria diferentzialaren (DSC) bidez zehaztu dira, DSC (Differential Scanning Calorimetry) Q200 (TA Instruments, Ameriketako Estatu Batuak) ekipoa erabiliz. Bi ekorketa egin dira material bakoitzeko, lehen ekorketa materialen prozesaketaren historiala ezabatzeko izan da, eta beraz, bigarrena hartu da kontuan. Ekorketa guztietan 10 °C/min-eko tenperatura malda erabili da, eta ekorketa batetik besterako hozketan tenplaketa (quenching) teknika aplikatu da; hau da, laginak ahalik eta azkarren hoztea urrutako egoeratik. Saiakuntza horri esker materialen beira-trantsizio tenperatura ( $T_g$ ), fusio-tenperatura ( $T_m$ ) eta fusio-entalpia ( $\Delta H_m$ ) ezagutu dira. Horiez gain, kristaltze-tenperatura ( $T_c$ ) eta kristaltze-entalpia ( $\Delta H_c$ ) ere ezagutu dira, kristalizaziorik izan den kasuetan. Datu horietatik abiatuta kristaltze-mailak ( $X_c$ ) kalkulatu ahal izan dira 1. ekuazioa erabiliz,

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

non,  $X_c$  material bakoitzaren kristaltze-maila den,  $\Delta H_m$  eta  $\Delta H_c$  DSCtik ateratako fusioko eta kristalizazio-hotzeko entalpiak eta  $\Delta H_m^\circ$  material bakoitzaren fusio-entalpia estandarra [19].

Degradazio-tenperatura eta gai-inorganikoen kantitatea termogravimetria (TGA) bidez zehaztu dira, TGA (thermogravimetric analyzer) Q50-0545 (TA Instruments) ekipoen bidez. Laginak giro tenperaturatik 800 °C-ra berotu dira 10 °C/min-eko abiaduran eta atmosfera inertean ( $N_2$ ). Era horretan, materialak termodegradatzen hasten diren tenperaturak ( $T_h$ ), termodegradatze bukaerako tenperaturak ( $T_b$ ), bi tenperatura horien arteko tartea ( $\Delta T$ ) eta degradazio-abiadura (malda) ezagutu dira. Horiez gain, materialek duten karga-inorganiko kantitatea ere neurtu da.

### 2.3.2. Karakterizazio mekanikoa

Trakzio-probak 1 mm-ko lodierako laginekin egin dira, Instron 5565 (Instron, Ameriketako Estatu Batuak) makina erabiliz. 500 N-eko karga-zelula erabili da, eta desplazamendu-abiadura 5 mm/min-an finkatu da. Ingurune baldintzak  $21 \pm 2$  °C eta %  $50 \pm 5$  hezetasun erlatiboan (RH) izan dira eta ISO 527-3:2018 araua [20] jarraitu da propietateen neurketarako. Material bakoitzetik 10 neurketa egin dira eta horien guztien batez bestekoak erabili dira balio gisa. Saiakuntza horietatik hainbat propietate mekaniko jaso dira; elastikotasun-modulua (Youngen modulua) (E), tentsio-deformazio kurbaren hasierako maldatik zehazten dena; isurpen-puntuko tentsioa ( $\sigma_i$ ) eta deformazioa ( $\epsilon_i$ ), elastikoki deformatzetik plastikoki deformatzera pasatzen deneko tentsioa, hain zuzen ere; eta haustura-puntuko tentsioa ( $\sigma_h$ ) eta deformazioa ( $\epsilon_h$ ). Isurpen puntu nabarmenik ez dagoen trakzio kurbetan,  $\sigma_i$  % 0,2ko deformazio elastikotasun-muga bezala zehaztu da.

Flexio-saiakuntzak Instron 5569 makinan egin dira,  $21 \pm 2$  °C eta %  $50 \pm 5$ eko hezetasuneko gelan. ISO 178:2019 araua [21] jarraitu da, eta horren arabera, 4 x 10 x 80 mm-ko dimentsioetako 5 probeta entseatu dira (ASTM D6110 plastikoentzat). 10 kN-ko karga zelula erabili da eta 2 mm/min-eko deformazio-abiaduran egin dira entseguak. Jasotako datuekin haustura-modulua (Modulus Of Rupture, MOR) eta elastizitate-modulua (Modulus Of Elasticity, MOE) atera dira 2. eta 3. ekuazioak erabiliz:

$$MOR = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (2)$$

$$MOE = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (3)$$

non, F jasaten duen karga maximoa den, L bi euskarrien arteko distantzia, b probetaren zabalera, d lodiera eta m kurbaren hasierako malda (zati elastikoarena) [22]. F eta m makinak berak emandako datuak dira, L 64,5 mm izan da saiakuntza guztietan eta gainerakoak, b eta d, probetaz probeta neurtu dira.

Azkenik, materialek inpaktuarekiko duten jarrera determinatzeko Charpy saiakuntzak egin dira. Horretarako, ATS FAAR Industries konpainiaren (Italia) IMPats 15 makina erabili da. ISO 179-1:2023 arauari [23] jarraiki, V itxurako hozka egin zaie 5 probetei (flexiokoen dimentsio bereko probetak dira). Hozka C motakoa da (erradioa  $0,1 \pm 0,02$  mm), eta 2 mm-ko sakonera eta 45°-ko angelua ditu. Penduluak 2 J-ko energia du eta 2,9 m/s-ko abiadurarekin kolpatu ditu probetak. Gelako baldintzak  $23 \pm 2$  °C eta %  $50 \pm 10$  izan dira. Makinak probetak xurgatutako energia (E) ematen du datu gisa eta 4. ekuazioaren

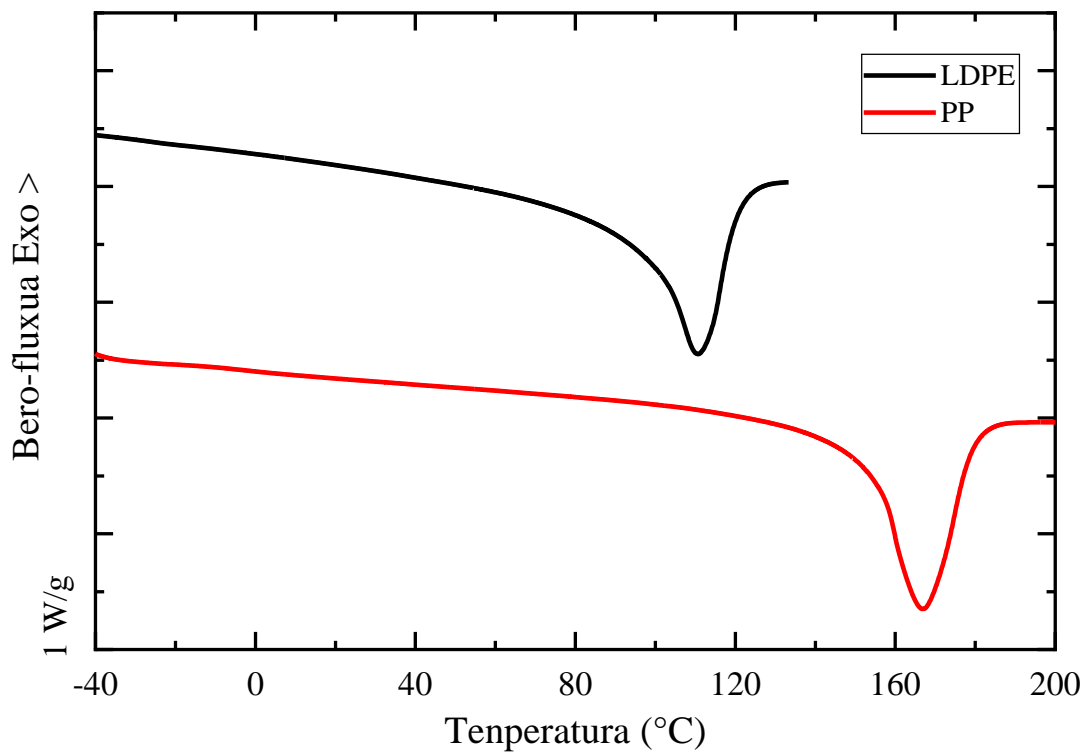
bidez kalkulatu da material bakoitzaren talkarekiko erresistentzia ( $R$ ), non  $A$  probetaren zeharkako azalera den.

$$R = \frac{E}{A} \quad (4)$$

### 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

#### 3.1. Ohiko polimeroak: PP eta LDPE

3. irudian eta 1. taulan ekortze-kalorimetriko datuak aurkezten dira. Ikusten da, PPk LDPEk baino kristaltze-maila ( $X_c$ ) altuagoa duela (% 41,4 eta % 33,8). Horrek adierazten du PPk egitura ordenatuagoa duela LDPEk baino, eta beraz, egitura zurrunagoa izatea espero da. LDPE, aldiz, adarkaduren ondorioz, malguagoa izatea espero da, zeren eta adarkadurek kateen paketatzea eragozten dute, kristalen eratzea oztopatuz. Fusio-entalpiak ( $\Delta H_m$ ) nahiko antzekoak dira (PP: 85,6 J/g; LDPE: 93,6 J/g), eta beraz, kristalek urtzeko behar duten energia nahiko parekoa da bi kasuetan; hala ere, PPren zerbait baxuagoa da, nahiz eta kristaltze-maila altuagoa duen. Izan ere, fusio-entalpia ez da soilik kristaltze-mailaren araberakoa, baizik eta baita material fusio-entalpia estandarraren ( $\Delta H_m^\circ$ ) araberakoa ere, zeina polimero mota bakoitzaren arabera aldatzen den. 3. irudian ikus daitekeenez, PPren fusio-tenperatura ( $T_m$ ) (167,0 °C) nabarmen altuagoa da LDPErena (110,7 °C) baino. Horrek adierazten du PPren kristalak termikoki egonkorragoak direla eta, beraz, tenperatura altuagoa behar dutela urtzeko. Azkenik, beira-trantsizioaren tenperatura ( $T_g$ ) balioei dagokienez, PPk  $-5,8^\circ\text{C}$ -koa du, eta beraz, giro-tenperaturan egitura nahiko malgua izango du. LDPEri, aldiz, ezin izan zaio  $T_g$  argirik zehaztu,  $-80,0^\circ\text{C}$  azpitik baitu balio hori, beraz, hau ere, giro-tenperaturan malgua izatea espero da.



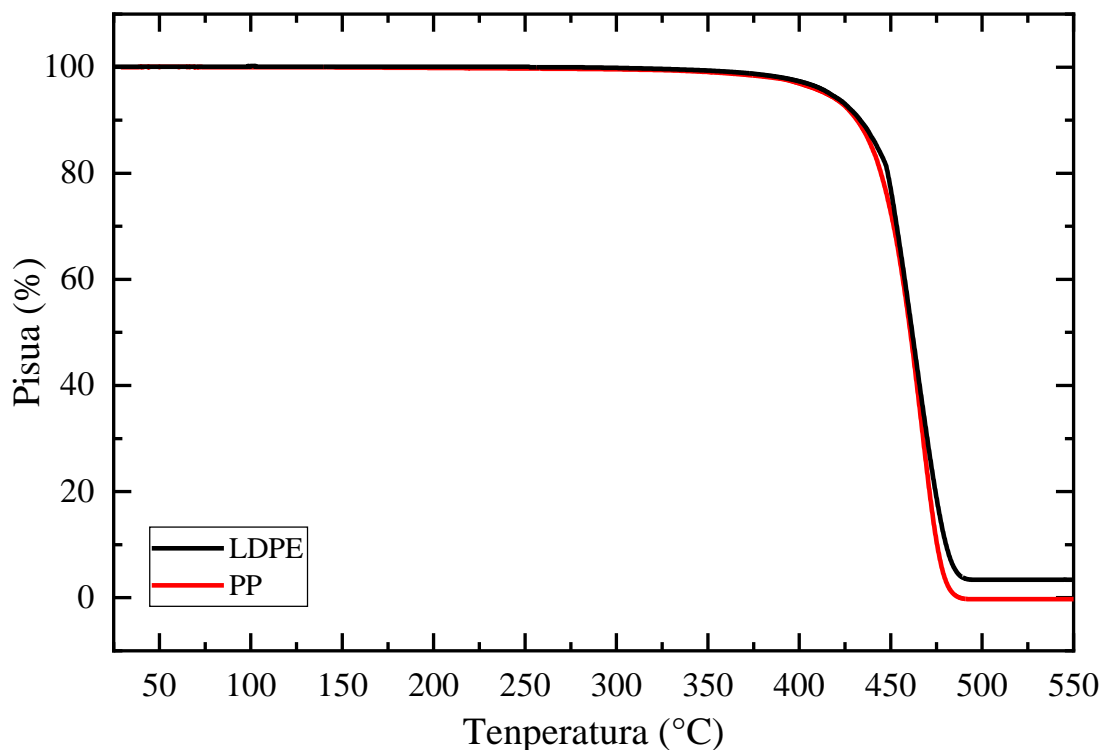
**3. irudia.** PP eta LDPEren DSC kurbak.

**1. taula.** PP eta LDPE materialen DSC propietateak.

Materiala	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)*
<b>LDPE</b>	< -80,0	110,7	93,6	33,8
<b>PP</b>	-5,8	167,0	85,6	41,4

\*Azken zutabean material bakoitzaren kristaltze-maila ageri da. Horretarako, 1. ekuazioa erabili da.  $\Delta H_m^\circ$  balioak honakoak izan dira: 207 J/g PPren kasuan [24], 277 J/g LDPErean [25]. Bi material horiek ez direnez kristaltzen berotze-prozesuan,  $\Delta H_c$  nulua izango da.

Analisi termikoarekin amaitzeko, 4. irudian eta 2. taulan TGAKo emaitzak erakusten dira. Bertan material bakoitza termodegradatzen hasi den tenperatura ( $T_h$ ), eta guztiz termodegradatu denekoa ( $T_b$ ) ageri dira, bai eta materialek izan dezaketen karga-inorganiko kantitatea ere. LDPE zertxobait lehenago hasten da degradatzen ( $364,6^\circ\text{C}$ ). Aipatzekoa da, polimero komertzialak karga ez-organikoak izaten dituzte propietate mekanikoak eta termikoak hobetzeko, hala nola zurruntasuna, egonkortasun dimentsionala eta beroarekiko erresistentzia, kostuak murrizteaz gain. bestalde, LDPEk hain zuzen ere, % 3,6 ko karga-inorganikoa erakutsi du.

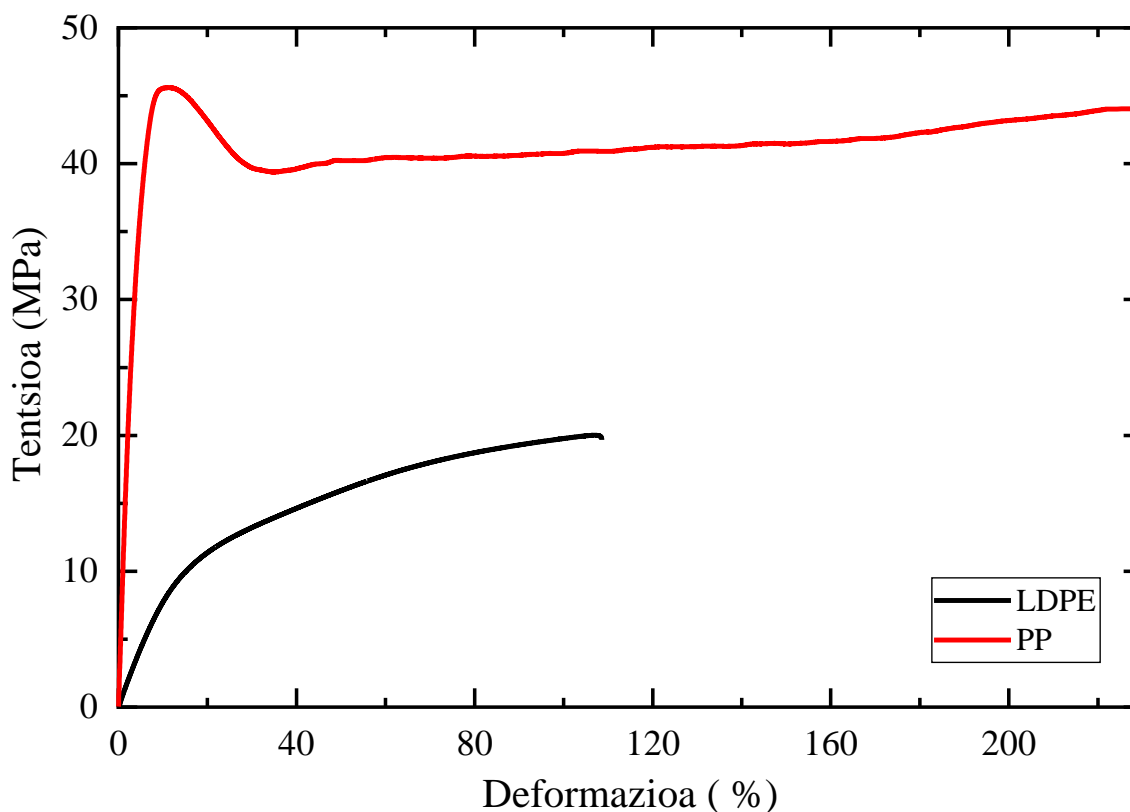


**4. irudia.** PP eta LDPEren TGA kurbak.

**2. taula.** TGA saiakuntzan lortutako PP eta LDPEren propietateak.

Materiala	$T_h$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_b$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Malda ( $\%/^\circ\text{C}$ )	Karga inorganikoa (%)
LDPE	364,6	494,8	130,3	-2,4	3,6
PP	373,8	475,6	101,8	-2,6	0

5. irudian eta 3. taulan PP eta LDPEren trakzio kurbak eta propietate mekanikoak aurkezten dira. Ikusten da Youngen moduluan (E) alde nabarmena dagoela: PPk 1087 MPa-ko balioa du, LDPEk, aldiz, 81,7 MPa-koa. Horrek adierazten du PP askoz zurrunagoa dela eta, hala, deformazio-elastiko bera lortzeko tentsio gehiago behar duela. Bestetik, PPren isurpen-puntua ( $\sigma_i = 45,9$  MPa) LDPErena (7,5 MPa) baino lau aldiz handiagoa da; hau da, PPk karga handiagoak jasan ditzake plastikoki deformatzen hasi aurretik. Azkenik, haustura-luzapenean ( $\varepsilon_h$ ) ere badago aldea: PPk % 230 inguruko balioa dauka, eta LDPEk % 110 ingurukoa, (biek portaera harikorra daukate). Hemen nabarmentzekoa da PP ez dela soilik zurrun eta erresistikorragoa LDPE baino, baizik eta deformazio-plastiko handiagoak jasateko ere badela gai apurtu aurretik; hau da, material harikorragoa da.



5.irudia. PP eta LDPEren trakzio kurbak.

3. taula. PP eta LDPEren trakzioko propietate-mekanikoak.\* $\sigma_i$  PPren kasuan isurpen puntua da eta LDPEren kasuan %0,2ko elastikotasun-muga.

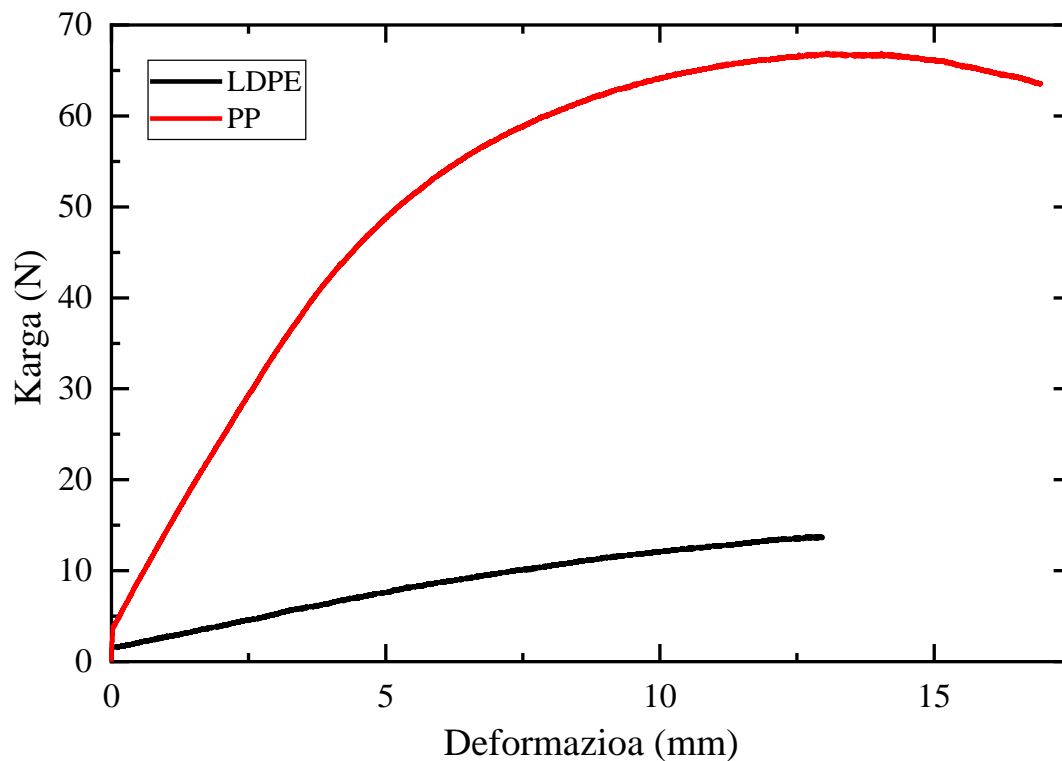
<b>Materiala</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_i</math> (MPa)*</b>	<b><math>\epsilon_i</math> (%)</b>	<b><math>\sigma_h</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_h</math> (%)</b>
<b>LDPE</b>	81,7 ± 5,9	7,5 ± 0,9	9,20 ± 0,9	19,5 ± 1,6	109,0 ± 4,5
<b>PP</b>	1087,0 ± 71,6	45,9 ± 1,1	10,8 ± 0,6	43,2 ± 1,8	227,3 ± 21,8

6. irudian eta 4. taulan PP eta LDPEren flexioko kurbak eta propietateak aurkezten dira. Flexio propietateak eztabaidatzeko, MOE eta MOR parametroak aztertu dira, karakterizazio mekaniko atalean azaldu den moduan. Erabateko jarrera desberdina erakusten dute bi materialek. PPren flexioko modulu elastikoa (MOE) (1128,0 MPa) LDPErena (126,4 MPa) baino hamar aldiz handiagoa da. Flexioan ere PP material zurrunagoa dela erakusten du horrek. Flexioko haustura-modulua (MOR), berriz, 39,4 MPa-koa du PP-k eta LDPEk 8,7 MPa-koa; hau da, 5 aldiz flexio-esfortzu handiagoa jasan dezake PPk apurtu aurretik.

Charpy talka-saiakuntzan (4. taula), aldiz, emaitzak kontrakoak dira: LDPEk 51,1 kJ/m<sup>2</sup>-ko balioa erakusten du, eta PPk 2,3 kJ/m<sup>2</sup>-koa. Horrek adierazten du LDPEk zailtasun handiagoa duela eta inpaktu azkarretan energia xurgatzeko gaitasun handiagoa duela apurtu aurretik. PP, berriz, hauskorra da kolpeen aurrean.

Hemen nabarmentzekoa da PP eta LDPEren portaera desberdina saiakuntzaren deformazio-abiaduraren aurrean. Izan ere trakzioan eta flexioan PP harikorragoa eta zailtasun handiagokoa ageri da, eta aldiz, talka-saiakuntzan, deformazio-abiadura handiagoa denean eta hozkaren presentzia dagoenean, LDPE da talkarekiko erresistentzia handiena duena PPren aurrean.

Charpy talka-saiakuntzetako abiadura oso handia da, eta orokorrean proposatutako aplikazioan, kaxak garraiatzeko euskarrietan hain zuzen ere, abiadura hauetako talkak ez dira orokorrean ematen. Nolanahi ere, inpaktuak oso txikiak izaten dira. Horrez gain, nabarmena da euskarriak gehien jasaten duten kargak flexiokoak direla.



6. irudia. PP eta LDPEren flexio kurbak

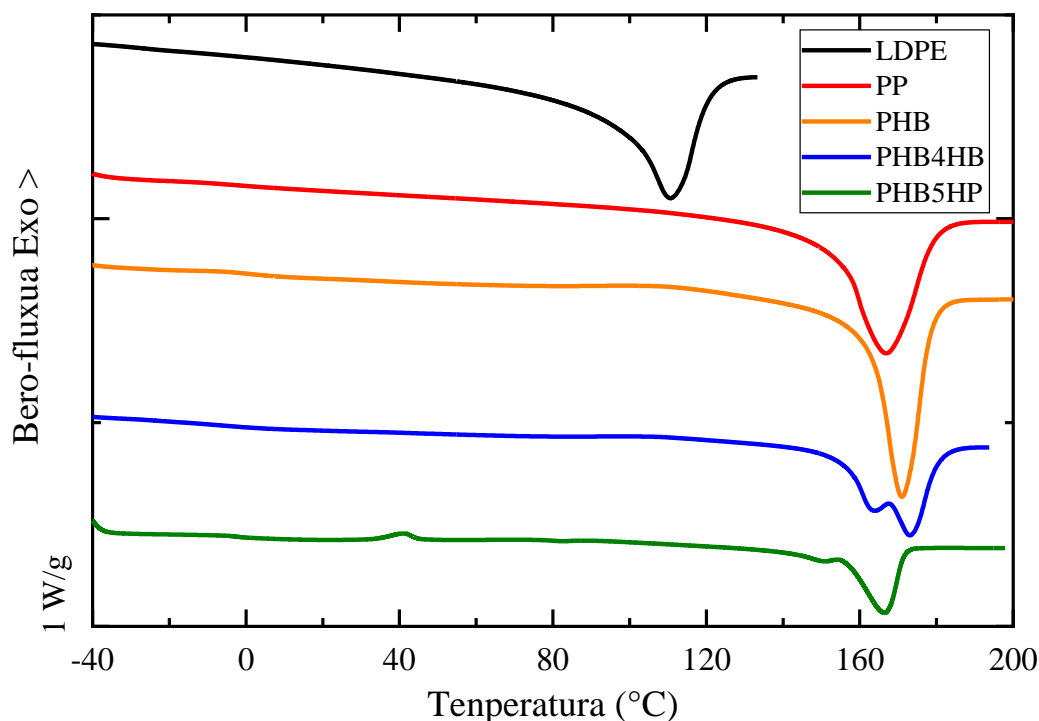
4. taula. PP eta LDPEren flexioko eta Charpy saiakuntzako datuak.

Materiala	Flexioa		Talka- Erresistentzia (KJ/m <sup>2</sup> )	Haustura mota talkaren aurrean
	MOR (MPa)	MOE (MPa)		
<b>LDPE</b>	8,7 ± 0,6	126,4 ± 6,0	51,1 ± 1,1	Partziala
<b>PP</b>	39,4 ± 0,6	1128,0 ± 112,9	2,3 ± 0,4	Osoa

### 3.2. PHA familiako biopolimeroak, ordezeko izan daitezkeenak.

PP eta LDPEren propietateak zehaztuta, ahalik eta gehien hurbiltzen zaizkien propietatedun materialen bila jo da, PHA familiako biopolimeroak, eta guztien artean PHB, PHB4HB eta PHB5HP aukeratu dira. Alderaketa ondo ikusi ahal izateko, polimero berriez gain, aurreko bi ohikoak ere ageri dira atal honetan.

Analisi termikoarekin hasteko, 7. irudiko kurbei eta 5. taulako balioei erreparatuta, 3 biopolimeroek PPrent antzeko fusio temperatura dutela ikusten da, eta LDPErena beste guztien azpitik geratzen dela.



7. irudia. LDPE eta PP ohiko polimeroen eta PHA familiako DSC kurbak.

Kurba gehienetan Tg-ak nekez bereiz daitezke, kristaltze-maila erdi-altuak baitituzte materialek. 5. taulan ageri gisan, balioak Tg-ak 0 °C azpian kokatzen dira. Kristaltze-mailak asko baldintzatzen du (ko)polimeroen portaera mekanikoa.

Horrela, ikusiko dugu beherago PHB oso material zurruna dela, % 60,1ko kristaltze-maila altua baitu. PHB4HBk eta PHB5HPk % 40 kristaltasun-maila izanik PHB baino malguagoak izango dira,

baina aski zurrinak hala ere. Horrez gain, aipatzekoa da LDPEk, aldiz, oso bestelako portaera erakutsiko du, malguagoa eta harikorragoa. Gainera, kopolimeroen kristaltze mailak parekoak dira, beraz, komonomeroen izaera, tamaina, eta proportzioak duten eragina nabarmentzekoak dira. Bi kopolimeroetan komonomeroaren proportzioa txikia izan arren, kristaltze-maila dezente jaisten da. PHB5HPk 5HPko monomeroaren %4 du bakarrik, baina PHB4HBk baino metileno talde gehiago izateagatik bere errepikapen unitatea luzeagoa denez, kopolimeroaren erregulartasuna asko murrizten da. Bestalde, PHB4HBk-k %9ko 4HB monomeroa dauka; hau da, PHB5HPk-ek duen 5HP monomero edukiaren ia bikoitza. Hala ere, metileno talde gutxiago izanik katearen tamaina txikiagoa denez, monomero kantitate handiagoa behar da kristaltze-mailaren murrizketa antzekoa izateko.

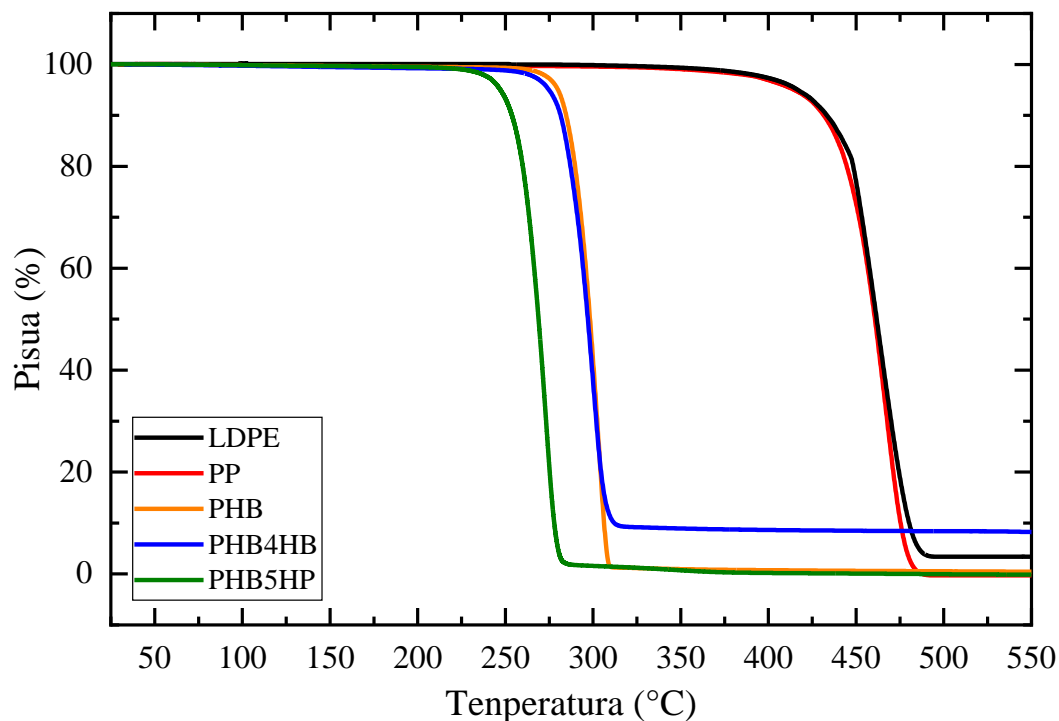
### 5. taula. Ohiko polimeroen eta PHA familiakoen DSC propietateak.

Materiala	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)*
LDPE	< -80,0	110,7	93,6	-	-	33,8
PP	-5,8	167,0	85,6	-	-	41,4
PHB	-1,1	171,0	87,8	-	-	60,1
PHB4HB	-6,4	173,1	54,6	-	-	37,4
PHB5HP	-2,6	166,4	62,2	41,3	3,3	40,4

\*Kristaltze-maila aurreko atalean bezala kalkulatu da, 1. ekuazioaren bidez. Fusio-entalpia estandar ( $\Delta H_m^\circ$ ) bera hartu da biopolimero guztientzat. 3retan oinarria PHB izanik, eta gainera, proportzio oso handian, PHB puruaren balioa hartu da, hain zuzen ere 146 J/g [26,27].

TGA saiakuntzetan lortutako kurbak 8. irudian ageri dira. Argi ikusten da biopolimeroak lehenago hasten direla termodegradatzen. PHB5HP da masa galera izaten lehena 212°C-an, PHB eta PHB4HB 260 °C-ren bueltan hasten dira termodegradatzen, eta petroliotik eratorritakoak, berriz, 350 °C inguruan.

Aipatzekoa da, baita ere, karga inorganikoaren edukia (6. taula). PP, PHB eta PHB5HPren kasuan erabat degradatu dira, eta ondorioz, guztiz material organikoak dira. PHB4HBk eta LDPEk, aldiz, kontuan izan beharreko karga inorganikoa dutela zenbait propietate hobetzeko, % 8,2 eta % 3,6, hurrenez hurren.

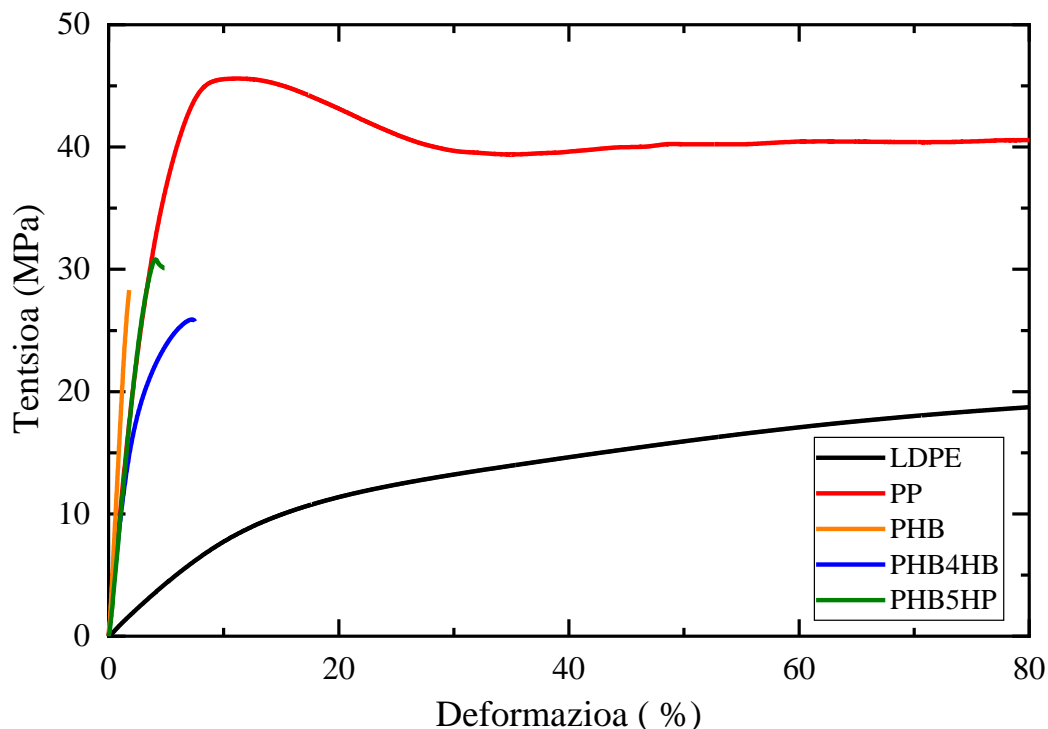


**8. irudia.** Ohiko polimeroen eta PHA familiakoen TGA kurbak.

**6. taula.** TGA saiakuntzatik lortutako ohiko polimeroen eta PHA familiakoen propietateak.

Materiala	T <sub>h</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	ΔT (°C)	Malda (%/°C)	Karga inorganikoa (%)
<b>LDPE</b>	364,6	494,8	130,3	-2,4	3,6
<b>PP</b>	373,8	475,6	101,8	-2,6	0
<b>PHB</b>	261,4	312,5	51,1	-4,2	0
<b>PHB4HB</b>	256,8	324,4	67,6	-3,8	8,2
<b>PHB5HP</b>	212,4	295,9	83,5	-4,0	0

9. irudiko materialen propietate mekanikoak 7. Taulan erakusten dira. Modulu elastikoari (E) dagokionez, PHBk erakutsi du baliorik altuena (1841,3 MPa), PPk baino handiagoa (1087,0 MPa) eta LDPEk baino askoz handiagoa (81,7 MPa). Horrek adierazten du PHB zurruna dela bai PPren bai eta LDPEren aurrean. PHB4HBk (1005,8 MPa) eta PHB5HPk (1048,7 MPa), aldiz, PPren oso antzeko modulua dute (1086,4 MPa), eta LDPEren modulutik oso goitik daude (81,7 MPa).



**9. irudia.** Ohiko polimeroen eta PHA familiako biopolimeroen trakzio kurbak.

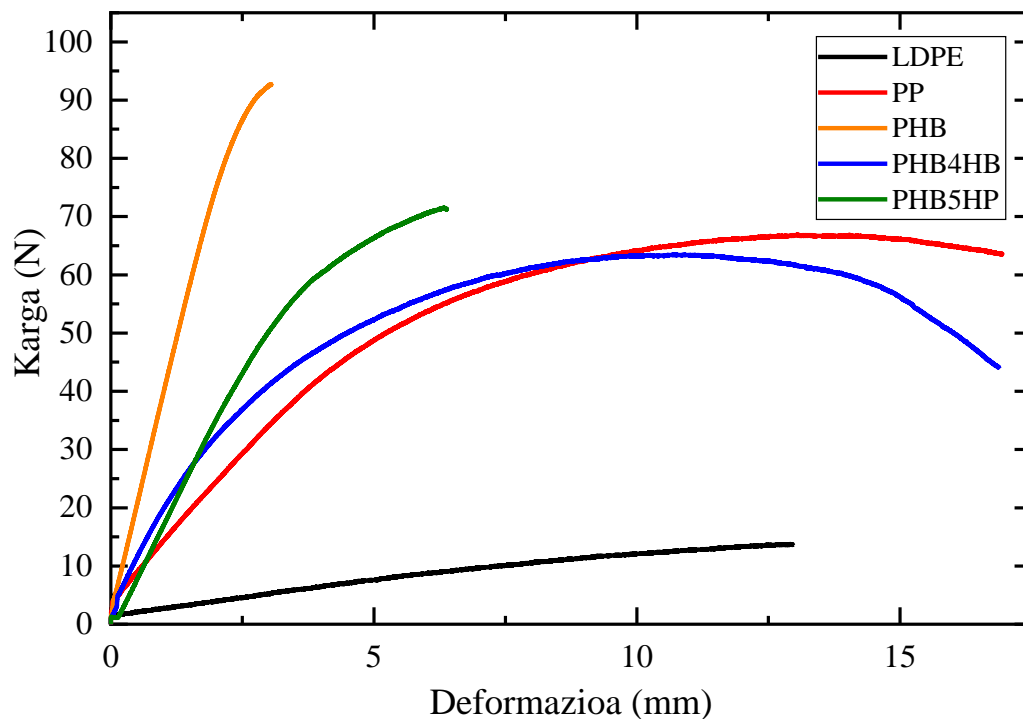
Isurpeneko tentsioa edo elastikotasun-mugaren ( $\sigma$ ) kasuan, PPk eman du balio altuena (45,9 MPa). PHB5HP (30,5 MPa) ez dago hain urrun PPren baliotik. PHB4HBk, aldiz, balio oso baxua erakutsi du (10,7 MPa) LDPEren (7,5 MPa) antzera, eta beraz, ez da tentsio handiak jasateko gai. PHB puruak ez du isurpen punturik, hain hauskorra izanik plastikoki deformatzen hasi aurretik apurtzen baita eta PHB5HP-ren balioa PHB4HB-rena baino handiagoa da (30,5 MPa eta 10,7 MPa hurrenez hurren). Kopolimerizazioak kristalinitasun-maila murrizten du eta aldi berean, deformazio plastikoa agertzea errazten du. Hala ere, PHB5HP-k isurpen-tentsio nabarmen handiagoa du, eta horrek aldaketak iradokitzen ditu morfologia kristalinoan edo fase kristalinoaren eta amorfoaren arteko elkarrekintzan.

Haustura luzapenari ( $\epsilon_h$ ) dagokionez, aldeak nabarmenak dira. PPK (% 227,3) eta LDPEk (% 109,0) harikortasun handia erakutsi dute, deformazio plastiko handiaren erakusle. Aldiz, PHBk ia ez du luzapenik (% 1,8 soilik), material hauskorra dela agerian utzi du. PHB5HPk ere balio baxua dauka (% 5,1), eta PHB4HBk zertxobait handiagoa (% 7,8), baina antzekoa, dena den, ez dira inola ere PP edo LDPEren luzapenetara gerturutzen. Ikuspegi honetatik PHB4HB eta PHB5HPk hauskorragoak dira PP baino, modulua antzekoa izanagatik.

**7. taula.** Ohiko polimeroen eta PHA familiako biopolimeroen trakzio saiakuntzen datuak.\* $\sigma_i$  PHBHPren kasuan isurpen puntua da eta PHB eta PHB4HBren kasuan, %0,2ko elastikotasun-muga.

<b>Materiala</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_i</math> (MPa)*</b>	<b><math>\epsilon_i</math> (%)</b>	<b><math>\sigma_h</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_h</math> (%)</b>
<b>LDPE</b>	81,7 ± 5,9	7,5 ± 0,9	9,2 ± 0,9	19,4 ± 1,6	109,0 ± 4,3
<b>PP</b>	1087,0 ± 71,6	45,9 ± 1,1	10,8 ± 0,6	43,3 ± 1,8	227,3 ± 21,8
<b>PHB</b>	1841,3 ± 41,8	-	-	29,7 ± 3,1	1,8 ± 0,2
<b>PHB4HB</b>	1005,8 ± 33,6	10,7 ± 1,0	1,1 ± 0,1	26,3 ± 0,4	7,8 ± 0,1
<b>PHB5HP</b>	1048,7 ± 25,6	30,5 ± 0,3	4,0 ± 0,2	29,8 ± 0,4	5,1 ± 0,4

10. irudian eta 8. taulan flexio saiakuntzen emaitzak erakusten dira. Datuei erreparaturaz, PHBk erakutsi ditu MOR eta MOE altuenak (55,3 MPa eta 3865,5 MPa), PPren balioak aise gaituz (39,4 MPa eta 1128,0 MPa, hurrenez hurren). Horrek berriro azpimarratzen du PHBren zurruntasuna, eta erresistentzia handiak direla. PHB5HP eta PHB4HBren flexio-erresistentzia balioak PPren balioen inguruan kokatzen dira (43,3 MPa eta 38,4 MPa hurrenez hurren), eta euren modulua handiagoa da (1914,4 eta 1714,1 MPa). LDPE, berriz, askoz baxuago geratzen da bai MOREn (8,7 MPa) bai eta MOEn (126,4 MPa) ere.



**10. irudia.** Ohiko polimeroen eta PHA familiako biopolimeroen flexio kurbak.

8. taulan aztertutako materialen talka-saiakuntzen emaitzak erakusten dira baita ere. Talka erresistentzia handiena LDPEk dauka ( $51,1 \text{ kJ/m}^2$ ), deformazio plastikoarekin hausten delarik. PPren balioa askoz baxuagoa da ( $2,3 \text{ kJ/m}^2$ ), eta PHB eta PHB5HP oso antzekoak dira ( $2,6$  eta  $4,4 \text{ kJ/m}^2$ ). PHB4HBk balio apur bat handiagoa erakusten du ( $7,6 \text{ kJ/m}^2$ ), baina hala ere oso baxua da LDPErekin alderatuz. Horrek erakusten du PHA familiako polimeroek ez dutela LDPEren talka-jokabiderik, bai ordea PPren antzeko jokabidea. Izan ere, talka saiakuntzak oso abiadura altuan egiten dira, eta orokorrean ez da inoiz benetako aplikazioan halako abiadura lortuko. Nolanahi ere, inpaktuak oso txikiak izango dira. Hori dela eta, proposatutako aplikazioan, garraiatzeko euskarrietan hain zuen ere, flexio-propietateei garrantzi nabarmena ematen zaie.

**8. taula.** Ohiko polimeroen eta PHA familiako biopolimeroen flexio eta Charpy saiakuntzen propietateak.

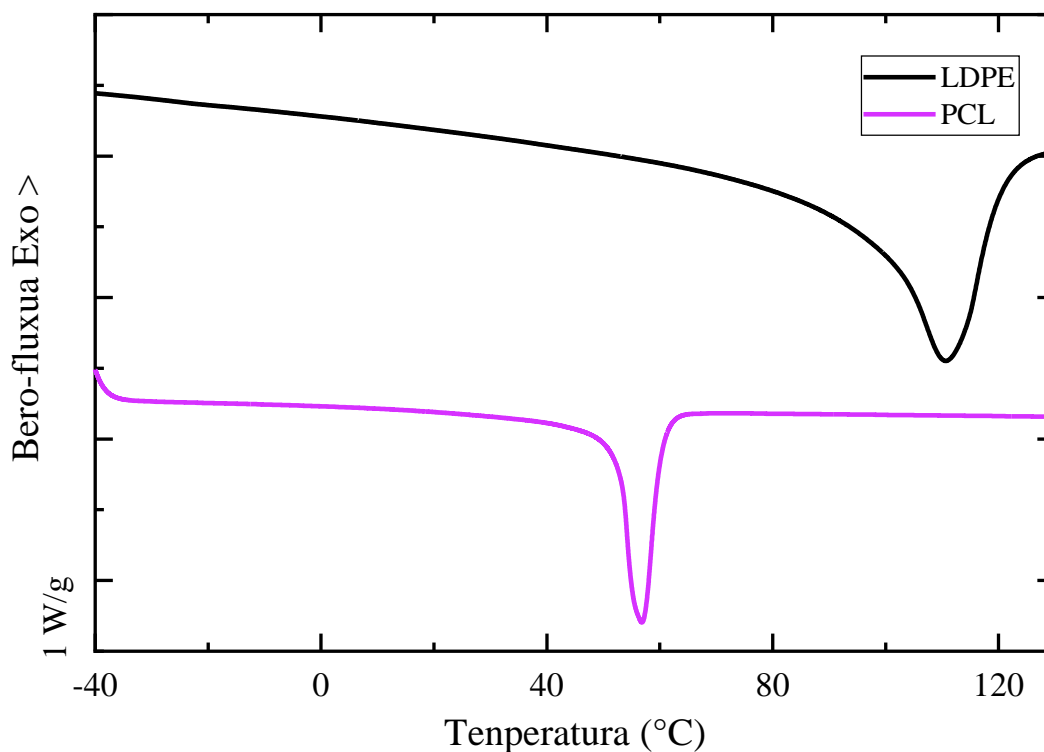
Materiala	Flexioa		Talka- Erresistentzia (KJ/m <sup>2</sup> )	Haustura mota talkaren aurrean
	MOR (MPa)	MOE (MPa)		
<b>LDPE</b>	8,7 ± 0,6	126,4 ± 6,0	51,1 ± 1,1	Partziala
<b>PP</b>	39,4 ± 0,6	1128,0 ± 112,9	2,3 ± 0,4	Osoa
<b>PHB</b>	55,3 ± 0,3	3865,5 ± 92,0	2,6 ± 0,5	Osoa
<b>PHB4HB</b>	38,4 ± 1,2	1714,0 ± 73,9	7,6 ± 1,8	Osoa
<b>PHB5HP</b>	43,4 ± 2,3	1914,4 ± 37,6	4,4 ± 0,9	Osoa

Datu horiek guztiek kontuan izanda beraz ikusten da PHB4HBk eta PHB5HPk badituztela hainbat propietate PPrekin amankomunean, eta beraz, izan litezkeela horren ordezkotzat kasutan. Hala ere aztertutako PHA materialek oso bestelako portaera erakutsi dute LDPErekin alderatuz. Hori dela eta PCL erabiltzea erabaki dugu, nahiz eta petroliotik eratorritako materiala izan, biodegradagarritasun propietatea betetzen baitu ingurumenarekin lagunkoia den materiala izanik.

### 3.3. PCL, LDPEren ordezkotza gisa

Atal honetan LDPE eta PCLren propietate termiko nahiz mekanikoak biltzen dira, eta alderaketa egin eta PCLri LDPE ordezkotzeko antzekotasunak aztertzen dira. Beste ataletan bezala, azken honetan ere analisi termikoarekin hasi eta mekanikoarekin jarraituko da.

11. irudiko DSC kurbei erreparatuz, itxura erabat desberdina aurkezten dute bi materialek, fusio-tenperaturan ( $T_m$ ) duten aldea da nabarmenena. LDPE 110 °C inguruan urtzen da, eta PCL, aldiz, 57 °C-an urtzen da. Bai LDPE eta baita PCLk ere oso  $T_g$  baxua erakutsi dute, -60 °C-tik behera. Biak  $T_g$  baxuko polimero erdikristalkorrak izateak malgutasuna eta harikortasuna ahalbidetzen ditu.



11. irudia. PP eta LDPEren DSC kurbak.

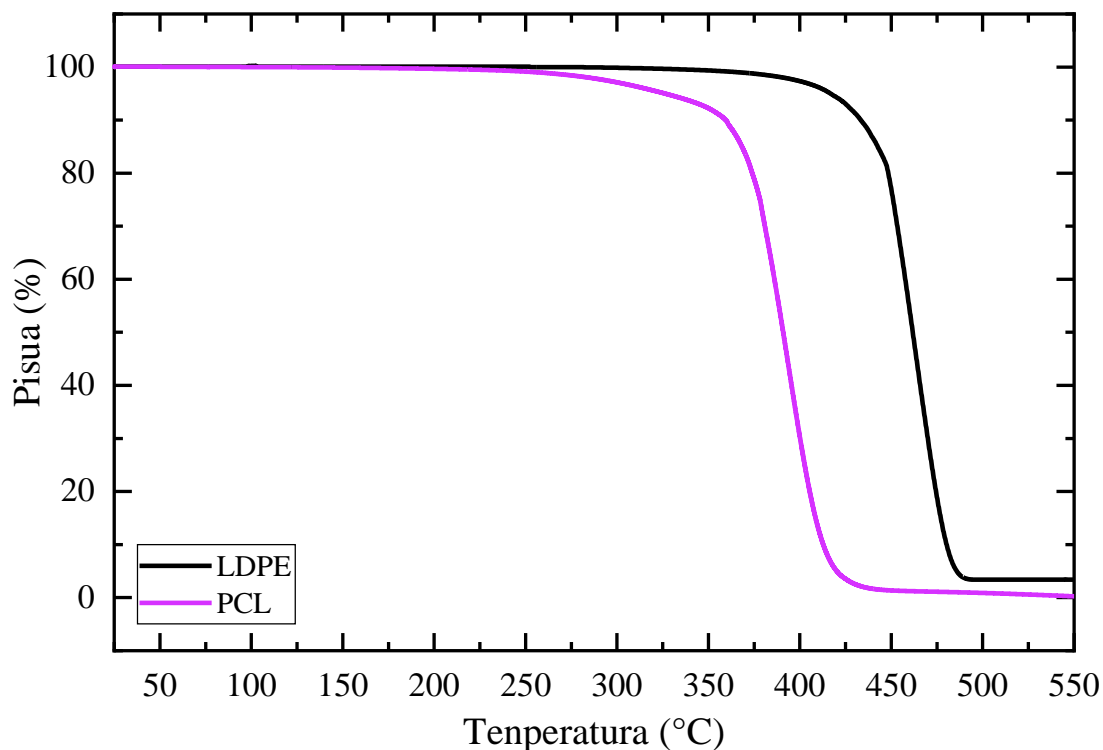
9. taula. PP eta LDPE materialen DSC propietateak.

Materiala	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)*
LDPE	< -80,0	110,7	93,6	33,8
PCL	-62,6	56,9	58,1	41,6

\*Kristaltze-maila 1. ekuazioaren bitartez kalkulatu da, gainerako ataletan bezala, eta PCLren fusio-entalpia estandarra ( $\Delta H_m^\circ$ ) 139,5 J/g da. [28].

12. irudian eta 10. taulan LDPE eta PCLren termodegradazio kurbak eta propietateak aurkezten dira. Ikusten da PCL 100 °C lehenago hasten dela termodegradatzen. Hala ere, degradatu aurretik

temperatura altuak jasateko gai da PCL, 250 °C ingurura arte. Bestalde, LDPEk karga inorganikoa du, % 3,6.



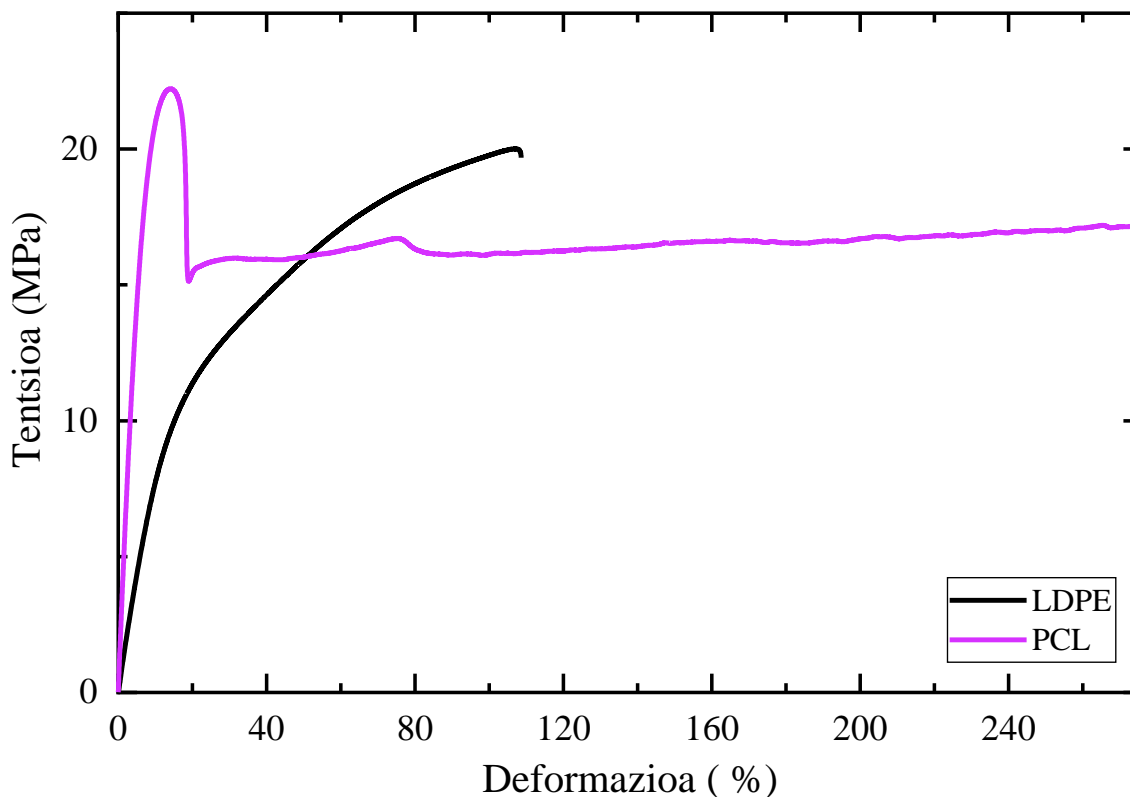
**12. irudia.** LDPE eta PCLren TGA kurbak.

**10. taula.** LDPE eta PCLren termograbitmetriako propietateak.

Materiala	T <sub>h</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	ΔT (°C)	Malda (%/°C)	Karga inorganikoa (%)
LDPE	364,6	494,8	130,3	-2,4	3,6
PCL	253,5	462,1	208,7	-2,1	0

PCL eta LDPEren trakzio kurbak eta propietateak 13. irudian eta 11. taulan erakusten dira. Karakterizazio mekanikoak erakusten du PCL ez dela LDPE bezain malgua, Youngen moduluari erreparatuz, 3 aldiz handiago baitu. Hala ere, PCL ez da PHA familiakoak bezain zurruna. Haustura

deformazioari dagokionez, PCLk harikortasun askoz handiagoa dauka (hausturako luzapena >250%) eta positibotzat har daiteke ezaugarri hori.



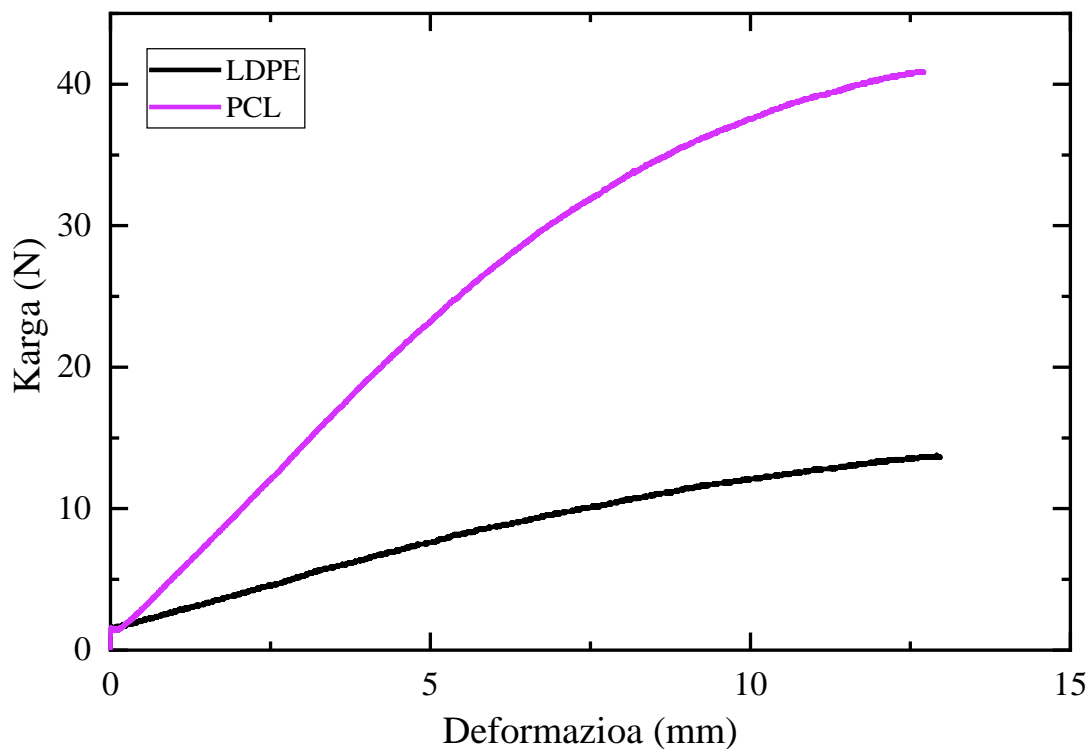
13. irudia. PCL eta LDPEren trakzio kurbak.

11. taula. PCL eta LDPEren trakzio-propietateak.\*PCLren kasuan,  $\sigma_i$  isurpen puntua da.

Materiala	E (MPa)	* $\sigma_i$ (MPa)	$\epsilon_i$ (%)	$\sigma_h$ (MPa)	$\epsilon_h$ (%)
LDPE	81,7 ± 5,9	7,5 ± 0,9	9,2 ± 0,9	19,5 ± 1,6	109,0 ± 4,5
PCL	289,5 ± 17,5	20,2 ± 0,9	14,8 ± 0,5	>15,0	>250,0

14. irudian PCL eta LDPEren flexio kurbak erakusten dira eta 12. taulan bi polimeroen flexio- eta talka saiakuntzetako propietateak. Flexio datuei dagokienez, PCLk flexio erresistentziaren modulua

(MOR) pixka bat altuagoa duela ikusten da, flexioaren aurrean material sendoagoa dela berretsiz, eta era berean, MOE edo flexioko elastikotasun modulua ere dezente altuagoa erakusten du, zurrunagoa dela berretsiz. Charpy talka-saiakuntzan, aldiz, LDPE izan da nabarmen energia gehien xurgatzeko gaitasuna duena, 51,1 kJ/m<sup>2</sup>, PCLk baino 10 aldiz gehiago.



14. irudia. PCL eta LDPEren flexio kurbak.

12. taula. PCL eta LDPEren flexio eta talka propietateak.

Materiala	Flexioa		Talka erresistentzia (KJ/m <sup>2</sup> )	Haustura mota talkaren aurrean
	MOR (MPa)	MOE (MPa)		
LDPE	8,7 ± 0,6	126,4 ± 6,1	51,1 ± 1,1	Partziala
PCL	24,4 ± 0,7	465,5 ± 12,5	5,0 ± 0,5	Osoa

#### 4. ONDORIOAK

Lehen konparaketan ikusi da LDPEk eta PPk polimeroek desberdintasun nahiko nabarmenak dituztela propietateei dagokienez. LDPE oso malgua da, baina ez du PPk bezainbesteko harikortasuna, ezta horrek bezainbesteko erresistentziarik trakziopean. PHA familiakoen artean, PHB oso hauskorra da, ez du batere harikortasunik, isurpen puntura iritsi aurretik apurtzen da, eta beraz, ez du PP edo LDPEren antzik. PH4HBren kasuan, argi geratu da 4HB monomeroak ematen dizkiola nolabaiteko malgutasuna eta harikortasuna. Polimero katearen mikroegitura dago gakoa, komonomeroak PHB4HBn PHBn dagoen kate-mikroegituraren erregulartasuna apurtzen baitu. Antzekoa gertatzen da PHB5HPren kasuan, 5HP monomeroak malgutasuna emateaz gain tentsio handiagoa jasateko gaitasuna ahalbidetzen du P34HBren aurrean. Bestalde, PHB5HPren harikortasuna ez da PHB4HBren adinakoa. Honekin guztiarekin, kopolimerizazioak PHBren propietateak hobetzen dituela ondoriozta daiteke, LDPErekin erkatuta oso bestelako propietateak erakutsi badituzte ere, malgutasunean PPren balio berdintsuak lortu dira.

Flexioari erreparatuz, PHB4HBren eta PPren kurbak oso antzekoak dira. Emaidza hori garrantzi oso handikoa da lan honetarako; izan ere, kaxak garraiatzeko euskarrien aplikazioan flexioa da gehien eragiten duen indarra. Hori esanda, PPren ordezeko egokia izan liteke PHB4HB. PHB5HPk tentsioei eusteko gaitasun handiagoa badu ere gutxi deformatzen da apurtu aurretik, eta beraz, ez da PHB4HB bazain egokia.

LDPE ordezkatzeko hautagai egokirik aurkitu ez denez PHA familiako aukeren artean, PCL aukeratu da. PCL zurrunagoa izateaz gain malgua eta harikorra da LDPE bezala. Gainera, erresistikorragoa ere bada PCL; hau da, tentsioak jasateko gaitasun handiagoa dauka.

PP ordezkatzeko PHB4HB da aukera egokiena, eta LDPE ordezkatzeko, berriz, PCL. Arlo honetan ikertzekoa badago oraindik: PPren propietateei hare hobeto doitzen zaizkien propietatedun biopolimero bat aurkitzea alde batetik, eta bestetik, LDPE ordezkatzeko polimero biooinarritu bat aurkitzea. Izan ere, PCL material bikaina izanagatik ere baliabide fosiletatik eratorria da. Azkenik, PHA familiako polimeroei kopolimerizatzeak ematen dizkien propietate nabarmenak ikusita kopolimerizazioa sakon aztertzea ere oso interesgarria litzateke. PHB bestelako hidroxialkanoato monomeroekin kopolimerizatzeak, proportzio desberdinetan, emaitza ikusgarriak ekar ditzake.

## **ESKER ONAK**

Artikulu hau TECNALIA RESEARCH & INNOVATION ikerketa zentroak finantzatua izan da. Bilboko Ingeniaritza Eskolako “Aula Tecnalia” programaren barruan; lan hau Ihintza Arakistain Urtzelai praktiketan egon dela egin da. Saizarlan S.L. enpresari ere eskertzen diogu ikerketa hau aurrera eramateko emandako laguntza. Eskerrak baita ere EHUKo Agustin Etxeberriari RMNan (Erresonantzia Magnetiko Nuklearra) eskeinitako laguntzarengatik. Era berean, egileek esker ona adierazi nahi diote Eusko Jaurlaritzari, Euskal Unibertsitate Sistemaren Ikerketa Talde (IT1756-22) programari, dirulaguntzak emateagatik.

## ERREFERENTZIAK

- [1] <https://wastedirect.co.uk/blog/plastic-waste-statistics/> (2025-10-22).
- [2] KARALI, N., KHANNA, N. eta SHAH, N. 2024. *Climate Impact of Primary Plastic Production*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (Kalifornia, AEB).
- [3] YU, L., DEAN, K. eta LI, L. 2006. «Polymer blends and composites from renewable resources». *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 576–602.
- [4] LI, Z., YANG, J. eta LOH, X.J. 2016. «Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future». *NPG Asia Materials*, **8**, e265.
- [5] LAI, S.-M., SUN, W.-W. eta DON, T.-M. 2015. «Preparation and characterization of biodegradable polymer blends from poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate)-modified corn starch». *Polymer Engineering & Science*, **55**, 1321–1329.
- [6] ZHANG, L., DENG, X., ZHAO, S. eta HUANG, Z. 1997. «Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate». *Polymer International*, **44**, 104–110.
- [7] WANG, C., VENDITTI, R. A. eta ZHANG, K. 2015. «Tailor-made functional surfaces based on cellulose-derived materials». *Applied Microbiology and Biotechnology*, **99**, 5791–5799.
- [8] ZHANG, L., DENG, X. eta HUANG, Z. 1997. «Miscibility, thermal behaviour and morphological structure of poly(3-hydroxybutyrate) and ethyl cellulose binary blends». *Polymer* **38**, 5379–5387.
- [9] MOUSAVIOUN, P., HALLEY, P. J. eta DOHERTY, W. O. S. 2013. «Thermophysical properties and rheology of PHB/lignin blends». *Industrial Crops and Products*, **50**, 270–275.
- [10] MOUSAVIOUN, P., DOHERTY, W. O. S. eta GEORGE, G. 2010. «Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends». *Industrial Crops and Products*, **32**, 656–661.
- [11] TSUJI, H. eta FUKUI, I. 2003. «Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending». *Polymer*, **44**, 2891–2896.
- [12] DEL GAUDIO, C., FIORAVANZO, L., FOLIN, M., MARCHI, F., ERCOLANI, E. eta BIANCO, A. 2012. «Electrospun tubular scaffolds: on the effectiveness of blending poly ( $\epsilon$ -caprolactone)

- with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)». *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, **100B**, 1883–1898.
- [13] FURUKAWA, T., SATO, H., MURAKAMI, R., ZHANG, J., NODA, I., OCHIAI, S. eta OZAKI, Y. 2007. «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*, **48**, 1749-1755.
- [14] OU, W., QIU, H., CHEN, Z. eta XU, K. 2011. «Biodegradable block poly(ester-urethane)s based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymers». *Biomaterials*, **32**, 3178–3188.
- [15] KOWALCZUK, M., ADAMUS, G. eta JEDLINSKI, Z. 1994. «Synthesis of new graft polymers via anionic grafting of  $\beta$ -butyrolactone on poly(methyl methacrylate)». *Macromolecules*, **27**, 572–575.
- [16] <https://shop.helianpolymers.com/> (2025).
- [17] <https://www.perstorp.com/en/> (2025).
- [18] ARRIETA, M.P. 2014. *Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación* [Tesis Doctoral]. Universitat Politècnica de València, Valencia.
- [19] NOWAK, A.J., WAŚKIEWICZ, S., BASZCZEŃSKA, O., NIESPOREK, K., KRÓL, M. eta HAJNYŠ, J. 2025. «DSC of biodegradable plastic composites material». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **150**, 911–921.
- [20] UNE. (2019). *UNE-EN ISO 527-3:2019. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas*. UNE. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062162> (2019-07-10).
- [21] UNE. (2020). *UNE-EN ISO 178:2020. Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión. (ISO 178:2019)*. UNE. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0063218> (2020-01-22).

- [22] SEIDU, H., LÁSZLÓ, B., eta NÉMETH, R. 2025. «Comparative analysis of MOE and MOR of PF and MUF-bonded eucalyptus plywood of varying thickness». *Wood Research*, **70(3)**, 478-486.
- [23] UNE. (2024). *UNE-EN ISO 179-1:2024. Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado (ISO 179-1:2023)*. UNE. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=norma-une-en-iso-179-1-2024-n0072515> (2024-02-07).
- [24] LANYI, F. J., WENZKE, N., KASCHTA, J., eta SCHUBERT, D. W. 2019. «On the determination of the enthalpy of fusion of  $\alpha$ -crystalline isotactic polypropylene using differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and Fourier-transform infrared spectroscopy: An old story revisited». *Advanced Engineering Materials*, **22(9)**, 1900796.
- [25] JIA, Y., MAO, Z., HUANG, W., eta ZHANG, J. 2022. «Effect of temperature and crystallinity on the thermal conductivity of semi-crystalline polymers: A case study of polyethylene». *Materials Chemistry and Physics*, **287**, 126325.
- [26] GARCÍA QUILES, L. 2021. *Desarrollo e implementación de estrategias de mejora de las propiedades estéticas de biopolímeros* [Tesis doctoral]. Universidad de Zaragoza, Zaragoza.
- [27] ESCALANTE AVILÉS, M. 2023. *Bioprospección de novedosos exopolisacáridos y plásticos haloarqueales acumulados por Haloferax mucosum: producción, caracterización química y macromolecular* [Tesis doctoral]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mexiko.
- [28] BALSAMO, V., GOUVEIA, L. M., HERRERA, L., LAREDO, E. eta MÉNDEZ, B. 2004. «Miscibilidad en Mezclas de Poli(Estireno-co-Anhídrido Maleico) y Poli(e-Caprolactona) (SMA/PCL)». *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **24(1-2)**, 17-30.