



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Euskal Herriko Unibertsitatea/ Universidad del País Vasco

Kimika Zientzien Fakultatea

*Kimikako Gradua*

GRADU AMAIERAKO LANA

POLI(AZIDO LAKTIKO-KO- $\epsilon$ -KAPROLAKTONA) KOPOLIMEROAK:

SINTESIA, KARAKTERIZAZIO ETA GARRAIO PROPIETATEAK

**Egilea:** Laura Rubio Emazabel

**Zuzendaria(k):** Agustin Etxeberria Lizarraga eta Marian Iriarte Ormazabal

Donostia, 2018ko uztaila

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

# Aurkibidea

---

Laburpena .....	
Abstract .....	
1. Sarrera .....	1
1.1. Helburua .....	1
1.2. Polimero biodegradagarriak .....	1
1.3. Poli(azido laktikoa) .....	2
1.4. Poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) .....	3
1.5. Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona) kopolimeroak .....	4
1.6. Katalizatzaileak .....	5
1.7. Garraio propietateak .....	6
2. Prozedura esperimentalak .....	11
2.1. Materialak .....	11
2.2. Poli(azido laktikoa)-ren homopolimerizazioa .....	11
2.3. Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona)-ren kopolimerizazioa .....	11
2.4. Karakterizazio metodoak .....	12
2.5. Garraio propietateak .....	14
3. Emaidak .....	20
3.1. Poli(azido laktikoa)-ren homopolimerizazioa .....	20
3.2. Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona)-ren kopolimerizazioa .....	22
3.3. Kopolimeroen konposizioa eta mikroegitura $^1\text{H}$ EMN bidez .....	25
3.4. Pisu molekularren karakterizazioa GPC bidez .....	27
3.5. Propietate termikoen karakterizazioa DSC bidez .....	29
3.6. Análisi termograbitrikoa .....	31
3.7. Garraio propietateak .....	33
4. Ondorioak .....	36
5. Conclusions .....	38
6. Erreferentziak .....	40

# Laburpena

---

Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona) kopolimeroak (PLCL) sintetizatu dira bi katalizatzaile desberdin erabiliz, trifenil bismutoa ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ) eta estainu(II) oktoatoa ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ). Sintesia amaitutakoan polimerizazioa burutu dela baieztatu da polimero bakoitzaren karakterizazioa eginez. Horretarako, ondorengo teknikak erabili dira: Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN), gel iragazkortasun kromatografia (GPC), ekorketako kalorimetria diferentziala (DSC) eta termograbitmetria (TGA). Horretaz gain, katalizatzaile bakoitzarekin sintetizatutako polimeroen filmak egin dira eta gas eta lurrnekiko dituzten hesi propietateak aztertu dira. Ikusi da  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailea eraginkorragoa dela polimerizazioa burutzeko  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  baino, erreakzio denbora luzeagoak behar baitira bigarrenaren kasuan hasierako konposizioa lortzeko. Hala eta guztiz ere, bi katalizatzaileek polimerizazio erreakzioa aurrera eramateko gai dira. Bestalde, polimero bakoitzaren mikroegitura katalizatzailearekiko dependentzia du, bloke kopolimeroak  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ -rekin lortuz eta zorizko kopolimeroak, berriz,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ -rekin. Polimeroek gas eta lurrnekiko duten permeabilitateari dagokionez, ur-lurrunaren permeabilitate fluxua txikitu egiten da  $\epsilon$ -kaprolaktona portzentajea handitu ahala. Oxigenoarena, berriz, handitu egiten da.

# Abstract

---

Poly(lactic acid-co- $\epsilon$ -caprolactone) copolymers (PLCL) have been synthesized with the aid of two different catalysts, triphenyl bismuth ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ) and Sn(II) octoate ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ). Final products' characterization was made to confirm the polymerization. For that purpose Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) have been used. For further characterization, different films were made with each polymer in order to determine their gas and vapour transport properties. It has been seen that triphenyl bismuth catalyst is more effective to carry out the polymerization reaction than Sn(II) octoate, because longer reaction times are required in the second one to obtain feed composition. However, the two catalysts are appropriate to carry out the polymerization, taking into account that the microstructure of the polymer depends on the used catalyst. While Sn(II) octoate catalyst leads us to obtain blocky copolymers, triphenyl bismuth leads us to obtain random copolymers. According to gas and vapour transport properties, water vapour transmission rate decreases when increasing  $\epsilon$ -caprolactone content. Oxygen transmission rate, instead, increases when  $\epsilon$ -caprolactone content increases.

# 1. Sarrera

---

## 1.1. Helburua

Proiektu honen helburua ontzigitza aplikazioetarako egokiak diren materialak lortzea da. Horretarako, poli(L-laktida-ko- $\epsilon$ -kapolaktona) kopolimeroen sintesia burutu da eta beren propietateak determinatu dira. Horretaz gain, kopolimerizazioak garraio propietateetan duen eragina aztertu da, homopolimeroen propietateekin alderatuta.

Geroz eta ikertuagoa izaten ari da bi monomero edo gehiagoren arteko kopolimerizazioa, muturreko propietateak izanda, desiragarriak diren tarteko propietateak lortzeko. Ontzigitza aplikazioetarako, adibidez, zurrinak diren polimeroak ez dira egokiak eta beraz malguagoak diren beste monomeroekin kopolimerizatu egokiagoak diren propietateak lor daitezke. Fenomeno hau L-laktidarekin gertatzen da eta beraz,  $\epsilon$ -kapolaktonarekin kopolimerizatzean propietateen aldaketa nolakoa den aztertu da. Kopolimerizazioa eraztun irekidura polimerizazio bidez burutu da bi katalizatzaile desberdin erabiliz, hauen efizientzia aztertu nahian. Horietako bat trifenil bismutoa ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ) da, eta bestea, estainu(II) oktoatoa ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ). Katalizatzaileak aurre-saiakera batzuen ondorioz aukeratu dira, egokiak diren polimeroen propietateak lortzen direla ikusi ondoren.

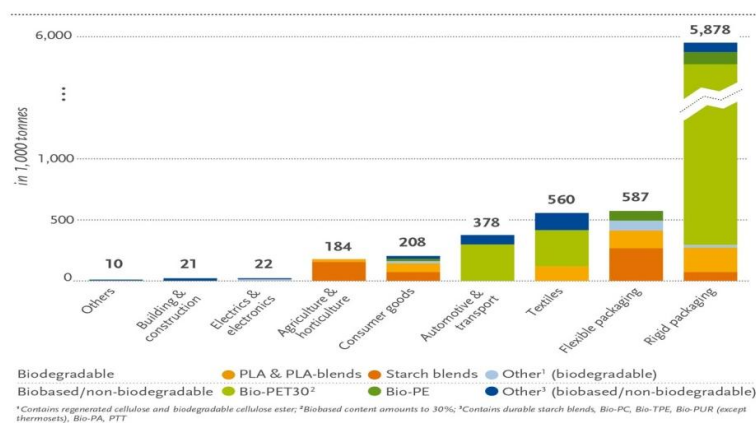
Azkenik, ontzigitza aplikazioan garrantzitsua den materialen permeabilitatea neurtu da, gas eta lurrunekiko. Horrela, desiragarriak ez diren fenomenoak ekidin ahal izango dira; oxidazioa eta hezetasuna, esaterako.

## 1.2. Polimero biodegradagarriak

Azken urteotan, plastikoak garrantzi handikoak eta erabilgarriak bihurtu dira, baina hauek dituzten indarrak eta iraunkortasunak alde kaltegarri bat du: mundua deskonposatzen ez diren plastikoz kutsatuta dago eta hauek deskonposatzen hasten direnean, ingurumenarentzat kaltegarriak dira. Beraz, plastikoaren hedapenaren kausaz itsasoa eta lurra kutsatzen ari da<sup>1</sup>. Hori dela eta, ingurumenarekin erlazionatutako helburu askorentzat ingurugiro fisiologikoan degradatzen diren polimero biodegradagarrien presentzia funtsezkoa da<sup>2</sup>.

ASTM-ak naturan dauden bakterio, onddo edo alga moduko mikroorganismoen eraginarengatik degradatzen diren polimeroak, plastiko biodegradagarri moduan definitzen ditu. Maiz, biodegradazioa ekintza biologikoengatik ematen den arren, hainbat polimero fotodegradazioa edo hidrolisia diren ekintza ez-biologikoen ondorioz degradatu daitezke, hala nola, poliesterrekin hidrolisia jasan dezakete<sup>3</sup>. Poliesteren barruan gehien ikertua izaten ari dena poli(azido laktikoa) da, eta poli(ε-kaprolaktona) ere.

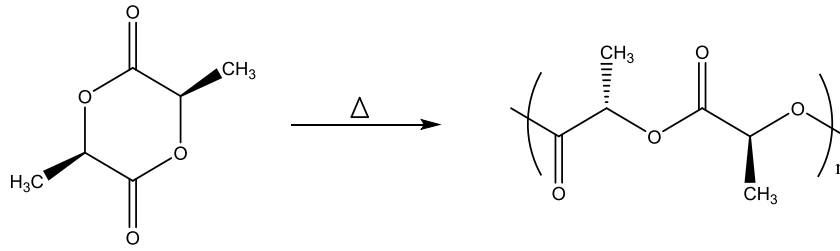
Produkzioarako eskuragarriak diren iturri anitzengatik, prozesaketa errazagatik eta duten kostu baxuagatik, plastikoak ontzigtzea aplikazioetarako erabiliak izan ohi dira, non produktuaren propietate fisiko-kimikoei eta biltegiatzean eta garraiatzean dauden kanpo eragileek definituko dituzten ontzigtzearako desiragarriak diren materialen propietateak. Plastiko biodegradagarrietan oinarritutako ontzigtzearako materialen ikerketa asko handitu da azken urteotan, petrolioan oinarritutako plastiko batzuk ez baitira biodegradagarriak eta poluzioa sor dezakete<sup>4</sup>.



1. Irudia: Bioplastikoen produkzio kapazitate globala<sup>5</sup>.

### 1.3. Poli(azido laktikoa)

Poli(azido laktikoa), PLA moduan ezaguna dena, ingurumenarentzat eta giza gorputzarentzat toxikoa ez den homopolimero erdikristalino eta biodegradagarria da, konpost industrialeko baldintzetan. Beira trantsizio tenperatura 60 °C-tan definituta du eta laktida monomeroan du bere jatorria. Laktida edo azido laktikoa, iturri naturalek lortutako eta optikoki aktiboa den molekula organiko txikiena da, L(+) eta D(-) estereoisomeroak aurkezten dituena. Poli(azido laktikoa), L-laktida monomeroaren eraztun irekidura polimerizazio bidez sintetizatzen da.

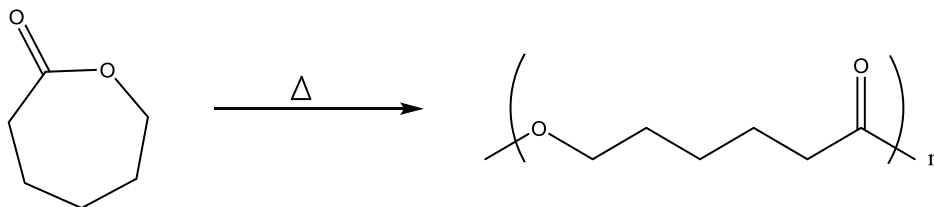


2.Irudia: PLA-ren sintesiaren eskema L-laktidatik abiatuta.

Gainera, L eta D isomeroen edukieraren arabera, bere fusio tenperatura 150 °C-tik 210 °C-ra iritsi daiteke. Nahiz eta eraztun aromatikoaren presentziarik ez egon, metilo taldearen eragozpen esterikoak zurruntasuna eta egonkortasun termikoa ematen dio<sup>6</sup>. PLA zurruna edo malgua izateko formulatu daiteke eta jarraitutako fabrikazio prozesuaren arabera propietate mekaniko desberdinak izan ditzake. Orokorrean, Young-en moduluak 3,5 GPa-eko balioa hartzen du eta %6-ko deformazioa jasan dezake apurtu baino lehen<sup>7</sup>.

#### 1.4. Poli(ε-kaprolaktona)

Poli(ε-kaprolaktona) (PCL), ε-kaprolaktona monomeroaren eraztun irekidura polimerizazio bidez sintetizatzen den polimero erdikristalinoa da.



3.Irudia: PCL-ren sintesiaren eskema.

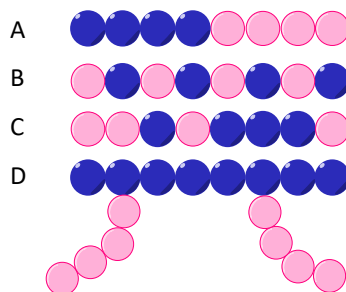
Disolbagarritasun altua eta nahasteak osatzeko duen ahalmenagatik, biomaterial moduan oso ikertua izan da. PCL-a polimero erdikristalinoa da, beira trantsizio tenperatura -60 °C-takoa eta fusio tenperatura 60 °C-takoa duena. Horretaz gain, PLA baino tenperatura baxuagoetan degradatu daiteke hidrolisi bidez eta ondorioz molekula aktiboen askapenerako erabilgarria izan daiteke. Esan beharra dago, laktidekin kopolimerizatuz gero, degradazio indizea handitu egiten dela<sup>8</sup>. PCL-aren propietate mekanikoei dagokionez, PLA baina malguagoa da, 1,2 GPa-ko elastikotasun modulua izanik, eta deformakorragoa, %300-eko deformazioa jasan dezake apurtu baino lehen<sup>9</sup>.

## 1.5. Poli(azido laktiko-ko-ε-kaprolaktona) kopolimeroak

Aurretik aipatutako aplikazioetarako material biodegradagarri malguak behar direnez, PLA bezalako materialak ez dira egokiak hauek dituzten propietate mekaniko, kristaltasun eta beira trantsizio temperatura altuengatik. Arazo hau  $T_g$  baxuagoa duten polimeroekin nahastuz edo kopolimerizatuz gainditu daiteke; PCL-rekin, esaterako. PLA eta PCL-ren arteko nahaskortasuna txarra da bien arteko elkarrekintza faltagatik eta fase banaketa sortzen da. Beraz, L-laktida eta ε-kaprolaktonaren arteko kopolimerizazioa metodo egokia izan daiteke propietate mekanikoen hobekuntza lortzearren<sup>40</sup>.

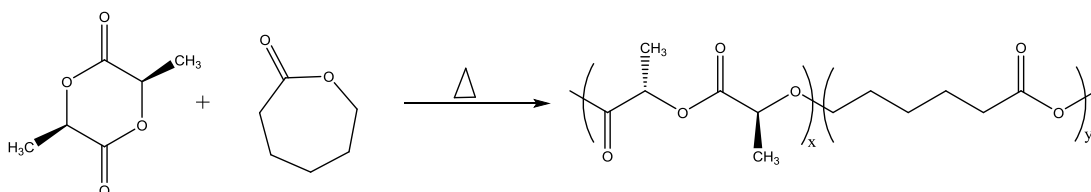
Beste aldetik, PCL-a PLA-rekin konparatuta, malguagoa eta hidrofoboagoa da. Ondorioz, konposizio eta sekuentzia egokiko PLCL kopolimeroak sintetizatu daitezke homopolimeroak baino malgutasun, hidrofilitate/hidrofobizitate eta jotze erresistentzia hobeagoarekin<sup>40</sup>.

Monomeroen konposizioari erreparaturik, homopolimeroak, kopolimeroak eta terpolimeroak izan ditzakegu. Kopolimeroen barruan beste sailkapen bat egin daiteke: blokezko (A), txandakako (B), zorizko (C) eta txertozko (D) kopolimeroen artean.



4.Irudia: Kopolimeroen mikroegiturak.

PLCL bloke kopolimeroak eraztun irekidura polimerizazio bidez sintetizatu daitezke.



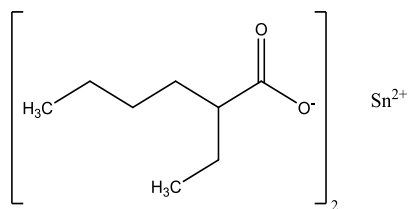
5.Irudia: PLCL kopolimeroen sintesiaren eskema.



Poliesterrak lortzeko eraztun irekidura metodoa oso ikertua izan da azken hamarkadetan. Bi mekanismo nagusi proposatu dira laktonen polimerizaziorako: katalitikoak, non katalizatzaileak monomeroa aktibatzen duen karboniloaren oxigenoaren koordinazio bidez, eta monomero insertzio motako mekanismoa, non katalizatzailea ko-hastarazle bezala jotzen duen eta polimerizazioa aktibatutako metal-alkoxido lotura baten bidez ematen den. Gaur egun, monomero insertzio motako mekanismoa nabarmentzen da eta katalizatzaile efiziente asko garatu dira poliester hauen prestaketarako<sup>12</sup>.

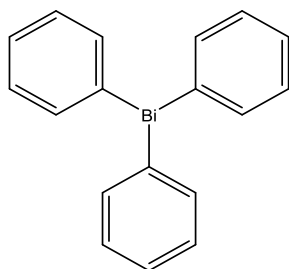
## 1.6. Katalizatzaileak

Ingurugirorako aproposak diren materialen sintesiaren interesak jasan duen hedapenaren ondorioz, laktonen polimerizaziorako ohikoa den mekanismoa ulertzeko interesa suertatu da, gehien bat erreakzioetan erabiltzen den katalizatzailearen papera, estainu(II) oktoatoa (Sn(okt)<sub>2</sub>). Estainu(II) oktoatoa arrazoi askorengatik aukera ona da laktonen polimerizazioan, hala nola, kostu eta toxikotasun baxuagatik eta efizientzia altuagatik<sup>13</sup>.



6.Irudia: Estainu(II) oktoato katalizatzailea.

Trifenil bismutoa (Ph<sub>3</sub>Bi), polimerizazio erreakzioetan erabili daiteke hastarazle edo katalizatzaile gisa. Katalizatzaile honek nahaste homogeenok ematen ditu polimero desberdin askorekin. Ez da urarekiko sentikorra, beroarekiko egonkorra da, oso toxikotasun txikia du eta kostu baxua<sup>14</sup>.

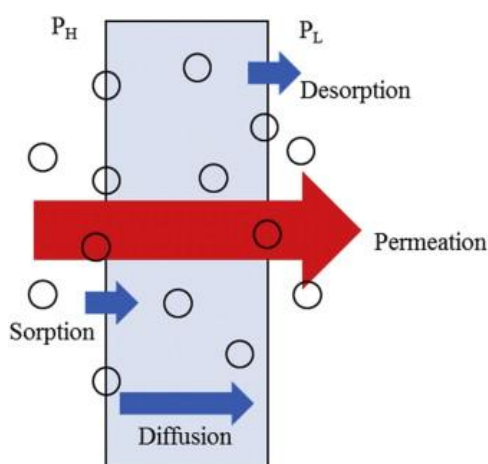


7.Irudia: Trifenil bismuto katalizatzailea.

## 1.7. Garraio propietateak

Material polimeriko baten hesi propietateek, elikagai-ontzi-ingurugiro sisteman, gas eta lurrin trukearen aurrean aurkezten duen oposaketa adierazten dute. Hori dela eta, propietate nahiko garrantzitsua da elikagaien ontzigintzan<sup>15</sup>.

Material plastikoek harilki forma hartzen duten kate polimerikoz osatuta daude eta kate hauek hartzen duten formagatik, hutsuneak aurkezten dituzte egiturari, bolumen askea sortuz. Hutsune hauek garrantzi handikoak dira bertatik pasako baitira materiala zeharkatuko duten molekulak. Molekula hauek tamainarengatik sailkatu daitezke: tamaina txikikoei erreparatuz, hala nola  $O_2$  eta  $H_2O$ , errazago pasako dira hutsuneetatik. Tamaina handiagoa duten molekulak,  $CO_2$ -a esaterako, zailtasun handiagoarekin zeharkatuko dute polimeroaren egitura. Hala ere, truke hau beste faktore askoren menpe dago: polimero mota, tenperatura eta hezetasuna, esaterako.



8.Irudia: Permeabilitatearen eskema<sup>16</sup>.

Orokorrean, mintz bat, modu selektibo batean espezie desberdinen garraioa banatzen eta mugatzen duen hesi bat bezala definitzen da. Mintz polimeriko homogeneoetan, banaketa kontrolatzen duen permeabilitate mekanismoak, disolbagarritasun termodinamikoa eta difusio zinetikoa nahasten ditu. Mintz polimeriko hauek morfologiaren arabera (porotsua/ez-porotsua, simetrikoa/asimetrikoa) eta materialaren jatorriaren arabera (naturala/sintetikoa, organikoa/ez-organikoa) sailkatzen dira<sup>17</sup>.

Disolbagarritasun koefiziente batek ( $S$ ) polimero batean permeatzaileak duen **disolbagarritasuna** definitzen du. Koefiziente honek oreka termodinamikoan material

polimerikoak atxikitzen duen permeatzaile kantitatea neurtzen du. Disolbagarritasun koefizientea,  $S$ , ondorengo ekuazioak adierazten du:

$$S = \frac{C}{p} \quad /1/$$

non  $p$  gasak edo lurrinak polimeroarengan eragiten duen presioa adierazten duen eta  $C$  bukaeran mintz polimerikoan disolbatutako gasaren kontzentrazioa den, behin oreka lortua. Beira trantsizio termikoen gainetik dauden polimeroen eta gas permeatzaileen kasuan, permeatzailearen disolbagarritasunak Henry-ren legea jarraitzen du:

$$C = K_D \cdot p \quad /2/$$

Beira trantsizio tenperaturatik behera dauden tenperaturetan, beira egoeran dauden polimeroen gehikuntzak gehiegizko bolumen askea dakar. Beraz, Langmuir bezala ezagutzen den absortzioa gertatzen da. Henry eta Langmuir, biak batera ematen direnean, dual motako isoterma bezala ezagutzen da.

Esan beharra dago, orokorrean, gas permeatzaileen disolbagarritasuna polimeroetan oso txikia dela. Karbono dioxido eta oxigenoaren kasuan, pentsa daiteke oxigenoaren permeabilitatea handiagoa izango dela molekula txikiagoa baita. Permeabilitatea difusio eta disolbagarritasun koefizienteekin erlazionatuta dagoenez, disolbagarritasun koefizientea handiagoa bada, permeabilitatea handiagoa izango da. Hori  $\text{CO}_2$ -arekin gertatzen da.  $\text{CO}_2$ -aren lurrin tenperatura  $\text{O}_2$ -rena baino handiagoa da, eta beraz, disolbagarritasuna ere. Ondorioz,  $\text{CO}_2$ -aren permeabilitatea handiagoa izango da.

**Difusioa** difusio koefizientearen ( $D$ ) bidez definituta dago eta inguruak permeatzailearen mugimendua ekiditeko eragiten duen oposaketa bezala definitzen da. Zenbat eta oposaketa hori handiagoa izan, orduan eta azalera txikiagoa estaliko du permeatzaileak eta difusio koefizienteak balio baxuagoak hartuko ditu. Fick-en lehenengo legeaz baliatuz difusioa adierazi daiteke:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad /3/$$

nun  $J$  gasaren fluxua azalera unitateko den,  $C$  permeatzailearen kontzentrazioa eta  $x$  permeatzaileak zeharkatzen duen espazioa.

Azkenik, mintz polimeriko baten alde batetik besterako garraioaren prozesu totala **permeabilitate** bezala ezagutzen da, disolbagarritasuna eta difusioa barne hartzen dituelarik. Polimeroetan, garraio kasu sinpleena fluxua konstante denean ematen da:

$$\frac{d}{dx} \left[ D \frac{dC}{dx} \right] = 0 \quad /4/$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} = kte \quad /5/$$

Fluxua eta kontzentrazio gradientea ezagunak badira, orduan difusio koefizientea zuzenean kalkula daiteke. Kontzentrazio gradientea determinatzeko, ordea, permeatzaileak polimeroan duen disolbagarritasuna ezagutzea beharrezkoa da. Henry-ren ekuazioa (/2/) jarraitzen bada eta oreka ezartzea lortzen bada, Fick-en legeak ondorengo forma hartuko du:

$$J = DS \frac{\Delta p}{l} \quad /6/$$

non  $l$  permeatzaileak zeharkatzen duen mintzaren lodiera den. Hurrengo ekuazioan disolbagarritasun eta difusio koefizienteak bildu daitezke, permeabilitate koefizientea definituz:

$$P = D \cdot S \quad /7/$$

Ekuazio honek permeabilitatea, polimero batek permeatzaile bat onartzeko duen gaitasunarekin eta permeatzaile honek mintz polimerikoan zehar garraiatzeko duen erraztasunarekin erlazionatuta dagoela adierazten du<sup>18</sup>. Horretaz gain,  $S$ ,  $D$  eta  $P$  koefizienteak zuzenki erlazionatuta daudela ikusten da eta koefiziente horietako bi neurtzeak hirugarrenaren balioa determinatzea ahalbidetuko digu.

Permeabilitateari dagozkion unitateei buruz, literaturan hainbat unitate desberdin definitzen dira. Nahiz eta sistema internazionala bultzatzen den, arlo honetan oso ohikoa den unitatea Barrer da. Honela dago emana<sup>19</sup>:

$$1 \text{ [Barrer]} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm} \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}}$$

Esan bezala, permeabilitateak difusioa eta disolbagarritasuna barne hartzen ditu, beraz hauengan eragina duen edozein faktorek permeabilitatearengan eragina izango du. Ondoren azaltzen direnak dira horietako faktore batzuk<sup>20</sup>:

- Permeatzailearen ezaugarriak: permeatzailearen ezaugarri esanguratsuen tamaina da. Faktore honek difusio koefizientearen eragin gehiago du disolbagarritasun koefizientearen baino. Izan ere, permeatzailearen tamaina handitzean difusio koefizientea txikitu egiten da. Modu berean, permeatzailearen molekulen egiturak ere eragina du. Kontuan hartu behar den beste ezaugarri bat polimero eta permeatzailearen artean egon daitezkeen elkarrekintzak dira. Hauek gehienbat disolbagarritasun koefizientearen dute eragina eta elkarrekintza handitzen denean koefizientea ere handituko da.
- Tenperatura: tenperaturak bai difusio eta bai disolbagarritasun koefizientearen eragina du. Difusio eta disolbagarritasun koefizienteak tenperaturarekin erlazionatzen dira Arrhenius-en ekuazioaren bidez:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad /8/$$

Orokorrean, tenperaturak eragin handiagoa du difusioan. Horregatik, zenbat eta tenperatura handiagoa izan, orduan eta permeabilitatea handiagoa izango da. Disolbagarritasun aldaketa tenperaturarekin konplexuagoa izan daiteke, baina orokorrean tenperatura handitzeak  $S$ -ren jaitsiera dakar.

- Bolumen askea: polimeroa  $T_g$ -tik gora edo behera egotearen arabera, difusioa da nabarmenki aldatzen dena, bolumen askearen proportzioaren aldaketa bat dagoelako. Polimeroak zenbat eta bolumen aske handiagoa izan, orduan eta difusio koefizientea handiagoa izango da.
- Kristaltasuna eta sareaketa: polimero erdikristalino batean gune amorfoak eta gune kristalinoak aurkitu daitezke. Gasen garraioa batez ere gune amorfoan ematen da, zati kristalinoa iragaztezin bezala kontsideratzen delako, zeharkatu beharreko bideak tortuositate gehiago baititu. Gasen banaketarako erabiltzen diren mintzekin lan egiten denean egokiagoa da material guztiz amorfoekin lan egitea, kristaltasunak gas fluxua oztopatzen duelako. Hesi materialekin lan egiten denean, berriz, kristaltasuna efektu desiragarria izango da, mintz polimerikoaren hesi izaera handituko duelako.
- Polimeroaren ezaugarriak: kate polimerikoetan talde malguen gehikuntzak, oxigenoa edo metiloak esaterako, mugikortasuna ahalbidetuko du eta mintzean zehar difusioa erraztuko da. Kateak talde zurrinak baditu, eraztun aromatikokoak esaterako, mugikortasuna oztopatuko da eta permeatzailearen difusioa murriztu.

Hala ere, bolumen handiko taldeak gehitzeak polimeroaren bolumen askearen handitzea ekarriko du eta ondorioz difusioa erraztuko du. Beraz, bi faktoreak kontuan hartu beharko dira eta kasu bakoitzean nagusitzen dena zein den ikusi. Azkenik, pisu molekular altua duten polimeroetan faktore honek ez du ia eraginik garraio propietateetan. Pisu molekular baxuko polimeroetan, berriz, albo kateen mugikortasuna gehiago nabarmentzen da eta ondorioz difusioa handiagoa da.

Permeabilitatea neurtzeko teknika desberdinak daude. Horietako batzuk permeabilitate koefizientea ( $P$ ) zuzenean lortzea ahalbidetzen dute, hala nola, zelda grabimetricoa edo manometricoa. Beste motako teknika batzuk, berriz, sortzioan oinarrituta daude eta disolbagarritasun koefizientea ( $S$ ) eta difusio koefizientea ( $D$ ) neurtuz, permeabilitatea ( $P$ ) kalkulatzeko ahalbidetzen dute; Cahn balantza, esaterako.

## 2. Prozedura Esperimentala

---

### 2.1. Materialak

L-Laktida monomeroa (> %99,5 purutasuna) Futerro etxekoa da. Erreakzioa burutzeko erabili baino lehen disoluzio-kristalizazio metodo baten bidez purifikatu da. Horretarako, monomeroa tolueno lehorrean disolbatu da 120 °C-tan berotuz eta ondoren giro tenperaturan hozten utziz birkristaldu egin da. Azkenik, solidoa likidotik banatzeko grabitazioz iragazi da eta hutsune linean lehortzen utzi da 4 egunez.  $\epsilon$ -kaprolaktona monomeroa (> %99,5 purutasuna), berriz, Merck etxekoa da. Monomero honen kasuan ere, purifikazio metodo bat erabili da, hala nola, distilazioa. Purifikatzeko erabili den tolueno lehorra Sigma Aldrich etxekoa da. Bestalde, trifenil bismuto katalizatzailea Gelest etxekoa da eta estainu(II) oktoatoa Sigma Aldrich etxeak hornitutakoa.

### 2.2. Poli(azido laktikoa)-ren homopolimerizazioa

L-laktidaren homopolimerizazioa burutzeko, katalizatzaile mota bakoitzarekin masa-polimerizazioa burutu da. 10 gramo homopolimero sintetizatu dira, 500:1 monomero:katalizatzaile erlazioarekin eta erreakzioa 150 °C-tan mantendu da lau orduz nitrogeno atmosferapean, irabiagailu magnetikoa erabiliz. Erreakzioa amaitutakoan, polimeroen purifikazioa burutu da monomero eta katalizatzaile trazarak kentzearen. Horretarako, polimeroak kloroformotan disolbatu dira eta jarraian metanol hotzean prezipitatu. Azkenik, 70 °C-tan dagoen hutsunepeko estufan 48 orduz lehortu dira disolbatzaile guztia kentzeko.

### 2.3. Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona)-ren kopolimerizazioa

Poli(azido laktiko-ko- $\epsilon$ -kaprolaktona) kopolimeroak konposizio desberdinetan (90:10, 80:20, 70:30) sintetizatu dira masa-polimerizazio bidez eta katalizatzaile mota bakoitzarekin. Kopolimero bakoitzetik 10 gramo sintetizatu dira, 500:1 monomero:katalizatzaile erlazioarekin eta erreakzioa 150 °C-tan mantendu da lau orduz nitrogeno atmosferapean eta irabiagailu magnetikoarekin. Erreakzioa amaitutakoan, kopolimeroen purifikazioa burutu da monomero eta katalizatzaile trazarak kentzearen. Horretarako, kopolimeroak kloroformotan disolbatu dira eta jarraian metanol hotzean

prezipitatu. Azkenik, 70 °C-tan dagoen hutsunepeko estufan 48 orduz lehortu dira disolbatzaile guztia kentzeko.

## 2.4. Karakterizazio metodoak

Polimerizazio erreakzioak modu egokian burutu direla baieztatzeko, polimeroen karakterizazioa egin da metodo desberdinak erabiliz.

Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN): erresonantzia magnetiko nuklearra oso metodo egokia da erreakzioen zinetika jarraitzeko eta polimeroen konbertsioa denboran zehar zein den jakiteko. Horretaz gain, behin polimeroa purifikatuta dagoela amaierako konposizioa determinatu daiteke bai eta bere mikroegitura definitu. Erreakzio zinetika jarraitzeko, konposizio desberdineko 2 gramo polimero sintetizatu dira (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 30:70 eta 20:80) eta lagin bat hartu da denbora desberdinetan zehar. Monomero bakoitzaren konbertsioa kalkulatu ahal izateko, ondorengo ekuazioak jarraitu dira:

$$\%LA = \frac{LA_{Polimeroa}}{LA_{Polimeroa} + LA_{Monomeroa}} \cdot 100 \quad /9/$$

$$\%CL = \frac{CL_{Polimeroa}}{CL_{Polimeroa} + CL_{Monomeroa}} \cdot 100 \quad /10/$$

Bestalde, kopolimero bakoitzaren mikroegitura magnitudeak zeintzuk diren determinatu ahal izateko diaden batz besteko mol frakzio erlatiboak erabili dira. Monomero bakoitzaren diadak <sup>1</sup>H EMN bidez izendatu daitezke. Ondorengo ekuazioak LA eta CL-ren sekuentzia luzera ( $l$ ), sekuentzia-luzeren zorizko batz bestekoa zenbakian ( $(l)_{zori}$ ) eta ausazko izaera ( $R$ ) determinatzeko erabili dira.

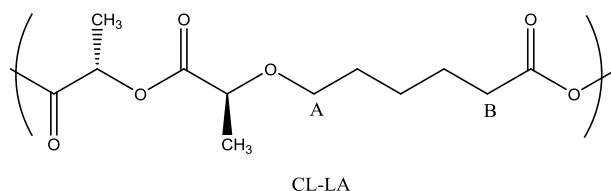
$$l_{LA} = \frac{2(LA)}{(LA-CL)} \quad ; \quad l_{CL} = \frac{2(CL)}{(LA-CL)} \quad /11/12/$$

$$(l_{LA})_{zori} = \frac{1}{(CL)} \quad ; \quad (l_{CL})_{zori} = \frac{1}{(LA)} \quad /13/14/$$

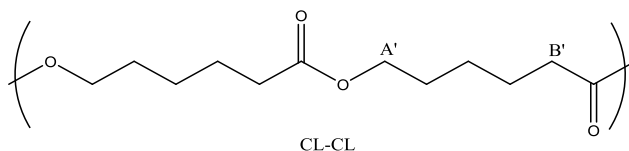
$$R = \frac{(l_{LA})_{zori}}{l_{LA}} = \frac{(l_{CL})_{zori}}{l_{CL}} = \frac{(LA-CL)}{2(LA)(CL)} \quad /15/$$

non  $(LA)$  eta  $(CL)$  L-laktidaren metinoaren eta  $\epsilon$ -kaprolaktonaren metilenoaren seinaleen integrazioetatik lortutako komonomeroen frakzio molarrak diren, eta  $(LA-CL)$  LA-CL diaden batez besteko mol frakzio erlatiboak diren<sup>21</sup>.





9. Irudia: CL-LA sekuentziaren egitura.



10. Irudia: CL-CL sekuentziaren egitura.

Lortutako *R*-ren balioa 1 ingurukoa denean, zorizko kopolimeroak lortuko dira eta <1 denean, berriz, bloke izaera izango dute. Horrela,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzaileak zorizko kopolimeroak lortzea ahalbidetuko du eta  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ , berriz, bloke kopolimeroak.

Erresonantzia magnetiko nuklearra giro tenperaturan burutu da Bruker Avance DPX 300 ekipoa, 300.16 MHz eta 75.5 MHz erresonantzia frekuentzian eta kloroformo deuteratua disolbatzaile gisa erabiliz.  $^1\text{H}$  EMN-arentzat erabili diren baldintza esperimentalak ondorengoak izan dira: 10 mg lagin, 3 segundoko adkiszio denbora, 1 segunduko atzerapen denbora, 8.5  $\mu\text{s}$ -ko pultsua, 5000 Hz-ko zabalera eta 32 eskan.

Gel iragazkortasun kromatografia (GPC): gel iragazkortasun kromatografia, kromatografia likidoa da eta oso metodo erabilia da pisu molekularren banaketa lortzeko garaian.

Neurketa burutzeko Agilent PL-GPC 50 ekipoa erabili da, Differential Refractometer (Waters 2410) detektorea duena. Lagin bakoitzetik 5-6 mg 5 mL THF-rekin disolbatu dira. Ondoren, bakoitzari tolueno tanta bat gehitu zaie eta neurketa burutu da. Emaitzak aztertzeko poliestirenozko kalibrazio kurba bat erabili da.

Termograbitmetria (TGA): degradatu baino lehen material batek jasan dezakeen tenperatura maximoa zein den determinatzeko termograbitmetria erabili daiteke. Metodo hau labe-balantza batean datza eta tenperatura handitzean materialak jasaten duen pisu galera neurtzen du.

Neurketa burutzeko, TA Instruments Q500 Thermogravitmetric Analyzer ekipoa erabili da. Laginak giro tenperaturatik 800 °C arte berotu dira 10 °C/min abiadurarekin eta nitrogeno fluxu konstantean.

Ekorketako kalorimetria diferentziala (DSC): homopolimeroen eta kopolimeroen propietate termikoak aztertzeko, ekorketako kalorimetria diferentziala erabili da. Kasu honetan sintetizatutako polimeroak amorfoak edo erdikristalinoak diren determinatuko da, bakoitzaren trantsizioak zeintzuk diren definituz, hala nola,  $T_g$ ,  $T_m$  eta  $\Delta H_m$ . Kopolimero bakoitzaren beira trantsizio tenperatura teorikoa Fox-en ekuazioaren bidez kalkulatu daiteke.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad /16/$$

non  $T_{g,1}$  eta  $T_{g,2}$  1 eta 2 monomeroen beira trantsizio tenperaturak diren eta  $w_1$  eta  $w_2$  1 eta 2 monomeroen pisuzko zatikia.

DSC Q2000 TA Instruments ekipoa erabili da. Lagin bakoitzetik 2-3 mg aluminiozko kapsula batean pisatu dira. Neurketak burutzeko laginak -80 °C-tik 190 °C-ra berotu dira 10 °C/min abiadura erabiliz eta nitrogeno atmosferapean.

## 2.5. Garraio propietateak

### Filmen prestaketa

Permeabilitate neurketak egiteko film polimerikoak prestatzea beharrezkoa da. Film hauek oso propietate zehatzak izan behar dituzte, horietako batzuk lodiera konstantea eta homogeneotasuna izanik. Filmak prestatzeko bi metodo daude: termokonpresioa eta casting-a.

Termokonpresioan, material polimerikoa molde baten barruan sartu ondoren itxi egiten da. Bertako tenperatura altua denez, polimeroaren urtzea ahalbidetzen du eta aldi berean presioa eraginez moldearen itxura hartuko du.

Beste metodo ohiko bat, disoluzio-lurrunketa metodoa da, casting izenez ezagutzen dena. Bertan, polimeroa disolbatzaile hegazkor batean disolbatzen da eta ondoren tefloizko plaka baten gainean isurtzen da disolbatzailea guztiz lurruntzeko.

Aipatu bezala, helburua garraio propietateak neurtzea denez, ahalik eta gainazal homogeneoena lortzea egokiena izango litzateke. Ikusi da termokonpresio bidez lortutako filmetako batzuk burbuila motatako irregulartasunak aurkezten dituztela. Casting bidez prestatutakoak, berriz, egokiagoak dira. Beraz casting bidezko metodoa

erabili da. Horretarako, 0.5 gramo polimero 10 mL kloroformotan disolbatu dira eta disoluzioa tefloizko plaka batera pasa da. Lehenengo, disolbatzailearen lurrunketa giro temperaturan eman da, ondoren 5 eguez 70 °C-tan dagoen hutsunepeko estufa batean mantendu dira filmak eta azkenik, 2 egun giro temperaturan eta hutsunepean egon dira, disolbatzaile trazak lurruntzearen.

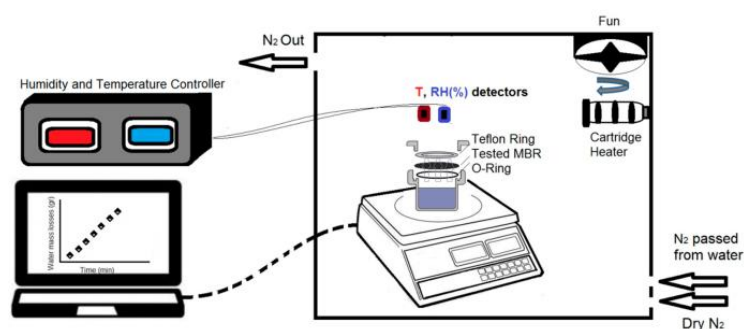
Neurketak egiteko filmek duten lodiera ezaguna izatea beharrezkoa denez, mikra bateko prezisioa duen MegaCheck 5F-ST gailu elektromagnetikoa erabili da eta film bakoitzeko 19 neurketa egin dira.

## Metodo esperimentalak

Metodo bakoitzarekin hiru neurketa burutu dira errepikakortasuna baieztatzeko. O<sub>2</sub>-aren kasuan, bi laginen permeabilitatea neurtu da.

Ur-lurrunaren permeabilitatea: zelda grabimetrikoa peremabilitate koefizientea zuzenean determinatzeko erabiltzen den teknika bat da. Saiaketa egiteko erabili den zeldak tefloizko bi zati ditu. Material honen aukeraketa bere inertzia kimikoarengatik izan da, edozein motako disolbatzaile erabiltzeko gai dena; kasu honetan soilik urarekin erabili da. Zeldaren beheko zatia partzialki betetzen da likidoz, eta irtengune bati esker film polimerikoa eutsita mantentzen da. Horrela, likidotik datorren lurrunarekin oreka gertatzeko hutsune bat geratzen da. Zeldaren goiko zatia mintz polimerikoa ondo eusteko eta zelda itxita mantentzeko erabiltzen da. Modu honetan, ur-lurrunak zeldatik irteteko duen modu bakarra mintza zeharkatzen izango da<sup>20</sup>.

Laginen bi aldetako hezetasun diferentzian, laginen tamainan eta lodieran oinarrituta, ur-lurrunaren permeabilitate parametroak kalkulatu daitezke<sup>22</sup>.



11.Irudia: Ur-lurrunaren permeabilitatea neurtzeko ekipoa<sup>23</sup>.

Neurketa Sartorius BP 210 balantza analitikoan burutu da, 25 °C-tan eta presio atmosferikoan. Hezetasuna HD 2017 TV higrometroarekin neurtu da, MK33 detektagailua duena, ±%2.5-eko zehaztasuna et -40 °C-tik 150 °C-ko temperatura tartean lan egin dezakeena.

- Datuen tratamendua: mintzak zelda ur-lurruna duen presio desberdineko bi inguruetan banatzen du. Mintzaren bi aldeetako presioak berdintzeko joera duenez, gasak presio handieneko aldetik presio baxuenekora garraiatuko da. Baldintza konkretu hauetan, espermentalki ikusten dena ondorengoa da: denbora tarte jakin bat igaro ondoren (indukzio denbora), non ez den filmean zehar inolako permeatzailearen transmisiorik detektatzen, zeldan ipinitako kantitatea txikituz doa fluxu konstanteko egoera geldikor batetara iritsi arte.

Egoera hau bereziki interesgarria da, permeabilitatearen egoera geldikorra eta ez-geldikorra desberdintzen baititu. Difusio koefizientea determinatzeko oinarria indukzio denbora edo *time-lag* deritzon metodoa da.

Ur-lurruna mintzarekin kontaktuan jartzen den momentutik eta egoera geldikorra lortu baina lehen, permeatzailearen kontzentrazioa eta fluxua filmaren edozein puntutan denborarekin aldatzen da. Difusio koefizientea konstantea bada eta permeatzailea presio baxueneko aldetik ezabatzen bada, orduan mintza zeharkatzen duen permeatzailearen fluxua honela definitzen da:

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) - \frac{2lC_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( \frac{-Dn^2\pi^2}{l^2} t \right) \quad /17/$$

non  $Q$   $t$  denboran filma zeharkatzen duen ur-lurrin kantitatea den,  $C_1$  presio altueneko aldeko kontzentrazioa,  $l$  filmearen lodiera eta  $D$  difusio koefizientea. Egoera geldikorra lortzen denean, hau da, mintz polimerikoaren bi aldeetako kontzentrazioa antzekoa denean, suposatzen da  $t$ -ren balioa nahiko handia dela eta ondorioz esponentzialaren balioa arbuiatu daiteke. Beraz, denbora luzetara, espresioa ondorengo moduan gelditzen da:

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad /18/$$

Aurretik esan bezela, lortzen den egoera geldikorretik WVTR magnitudea lortu daiteke, zuzenean permeabilitatearekin erlazionatuta dagoena. WVTR-a neurketa esperimentaletatik kalkula daiteke hurrengo ekuazioaren bidez:

$$WVTR = 8.64 \cdot 10^5 \frac{pte \cdot l}{A(1-a_{est})} \quad /19/$$

WVTR filma zeharkatzen duen ur-lurrunaren fluxua denbora unitateko g mm/(m<sup>2</sup> egun) izanik, *pte* ur-lurrunaren fluxuaren eta denboraren arteko erlazioaren malda behin egoera geldikorra lortuta, *l* filmaren lodiera (μm), *A* ur-lurrunarekin kontaktuan dagoen filmaren azalera (2,54 cm<sup>2</sup>) eta *a<sub>est</sub>* giro-hezetasun erlatiboa, ehunekotan. Azken faktore hau mintzaren beste aldean ur-lurrun kantitate bat dagoela kontuan hartzeko sartzen da. Hezetasuna higrometro baten bidez neurtzen da.

Berez, WVTR-a ez da permeabilitate koefiziente bezala kontsideratu behar, ez baitu permeatzailearen presio partziala kontuan hartzen. Permeabilitate koefizientea determinatu ahal izateko ondorengo ekuazioa erabili behar da:

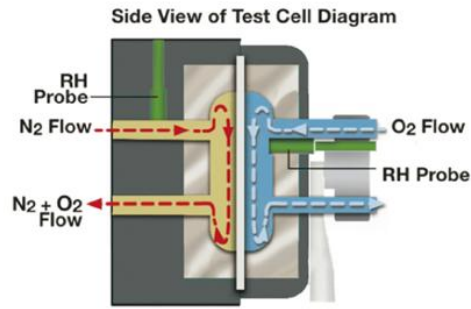
$$P = \frac{WVTR}{p_v} \quad /20/$$

non *p<sub>v</sub>* neurketa egin den ur-lurrunaren presioa den.

Oxigenoaren permeabilitatea: OTR-a (oxygen transmission rate) temperatura eta hezetasun erlatiboko baldintza konkretuetan oxigeno gasak film bat zeharkatzen duen egoera geldikorreko fluxua da.

Ekipoa bi gelaxkekin osatuta dago. Gelaxka batean nitrogeno lehorraren korrante bat dago, eta azertu nahi den filmak nitrogeno korrantearen eta beste aldean dagoen oxigeno korrantearen artean mintz banatzaile bezala jokatzen du. Presio partzialen desberdintasunak indar bultzatzaile bat sortzen du eta ondorioz oxigeno molekulek filma zeharkatzen dute presio baxueneko gunera arte.

Neurketa egoera geldikorrera heltzen denean bukatzen da, hau da, sentsoreak oxigeno kopuru konstantea detektatzen duenean nitrogenodun korrantean. Momentu honetatik aurrera permeatzen den oxigeno fluxua ez da aldatzen. Fluxu honek cc/m<sup>2</sup>·24h unitateak hartzen ditu sistema internazionalen<sup>41</sup>.



12. Irudia: oxigenoaren permeabilitatea neurtzeko ekipoen eskema<sup>25</sup>.

Neurketak MOCON OX-TRAN 2/21 ekipoa erabiliz, 25 °C-tan eta 1 atm-ko presioan burutu dira, 24 orduz.

- Datuen tratamendua: sentsoreak neurtzen duen fluxuaren balioetik materialaren permeabilitatea lortzen da. Ekipoak zuzenean oxigenoaren transmisio balorea (OTR, gas bolumena cm<sup>3</sup>-tan, azalera unitateko cm<sup>2</sup>-tan) denborarekiko ematen du, laginaren lodiera milaka hazbeteko izanda. Ondorengo ekuazioa permeabilitate koefizientearekin erlazionatuta dago:

$$P[\text{Barrer}] = \text{OTR} \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{mil}}{\text{m}^2 \text{egun}} \right] * \frac{0.29398}{p[\text{mmHg}]}$$

non  $p$  lan presioa den eta 0.29398 permeabilitatea Barrer unitateetan lortzeko konbertsio faktorea.

Karbono dixidoaren permeabilitatea: metodo manometrikoan lagina bi gelaxken arteko transmisio zelda batean kokatzen da. Gelaxkaren alde batean hutsunea egiten da eta beste aldean neurtu nahi den gasa dago. Gas transmisio fluxua metodo manometrikoaren bidez presio aldaketa neurtuz determinatzen da<sup>26</sup>.

Neurketa altzairuzko zelda batean egin da, CO<sub>2</sub> bala bati eta hutsuneko ponpa bati konektatuta. Neurketa 25 °C-tan eta CO<sub>2</sub>-aren presioa 1 atm izanik burutu da 12 orduz.

- Datuen tratamendua: permeabilitate koefizientea ( $P'$ ) mintz polimerikoa  $t$  denbora unitatean,  $A$  azalera eta  $l$  lodierako mintzaren bi aldeetako presio gradientea ( $\Delta p/l$ ) zeharkatzen duten mol gaseoso,  $N$ , bezala definituta dago.

$$P' = \frac{N}{t A \left( \frac{\Delta p}{l} \right)} \quad /21/$$

Aurreko ekuazioan aipatutako mol kopurua, orokorrean betetzen duten bolumenaren funtzio adierazten dira. Permeatzailea gas ideal bat izango balitz, tenperatura eta presio baldintza orokorretan (273.15 K eta 1 atm):

$$V_{STP} = \frac{N R T_S}{p_S} \quad /22/$$

Ondorioz, denbora unitateko permeatutako gas molak ondorengoak izango dira:

$$\frac{N}{t} = \frac{p_S V_S}{t R T_S} = \frac{\mu V_{STP}}{t} \quad /23/$$

non  $\mu = \frac{p_S}{R T_S}$  den. Normalean permeabilitatearekin lan egiten denez:

$$P = \frac{P_l}{\mu} = \frac{V_S l}{t A (p_a - p_b)} \quad /24/$$

$\Delta p = p_a - p_b$  gatik ordezkatu ondoren, non  $p_a$  presio altuko aldea eta  $p_b$  presio txikiko aldea den.

Gasak  $p_b$  mintza zeharkatzen duenean, hasiera batean zero dena, handitzen hasiko da. Presio baxuko aldearen bolumena  $V_m$  baldin bada, orduan denbora unitateko sartzen diren gas molak:

$$\frac{N}{t} = \left(\frac{p_b}{t}\right) \frac{V_m}{R T} = \frac{B V_m}{R T} \quad /25/$$

$T$  neurketa tenperatura izanik eta  $B$  esperimentalki lortzen den  $P$  vs.  $t$  zinetiken maldaren balioa.

Bi  $N/t$  ekuazioak kontuan hartuta ondorengo ekuazioa ondorioztatzen da:

$$\frac{V_S}{t} = \frac{B V_m T_S}{T p_S} \quad /26/$$

Azken ekuazio hau  $P$  ekuazioagatik ordezkatuta eta  $p_b \approx 0$  dela suposatuz, permeabilitate koefizientea kalkulatzeko ahalbidetzen du<sup>41</sup>:

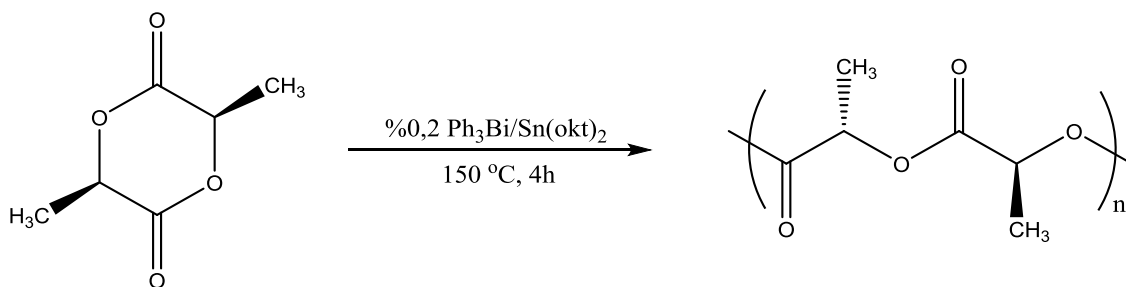
$$P = \frac{B V_m T_S l}{A T p_a p_S} \quad /27/$$

# 3. Emaitzak

## 3.1. Poli(azido laktikoa)-ren homopolimerizazioa

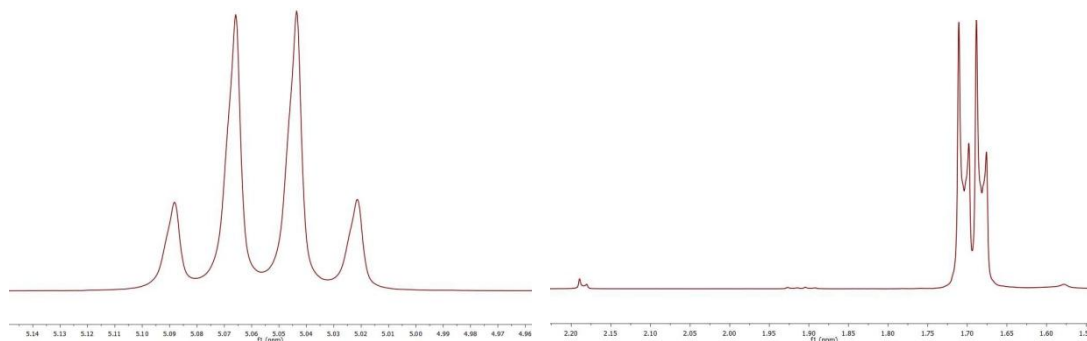
Poli(azido laktikoaren) masa-polimerizazioa bi katalizatzaileen presentzian burutu da bakoitzak nola lan egiten duen aztertzeko. Erreakzio baldintzak finkatzeko kantitate txikian saiakerak egin dira erreakzio denbora eta katalizatzaile:monomero erlazio desberdinak erabilita. Polimerizazioa burutzeko aukeratu diren baldintzak %0,2 mol katalizatzaile (500:1 monomero:katalizatzaile erlazioa), 4 ordu, 150 °C eta nitrogeno atmosfera izan dira.

PLA-ren homopolimerizaziorako jarraitu den erreakzioa ondorengoa izan da:



13.Irudia: L-laktidaren eraztun irekidura polimerizazioa.

PLA homopolimeroaren sintesia burutu ahal izateko, lehenik eta behin L-laktida komertziala purifikatu da birkristalizazio metodo baten bidez. Horretarako, L-laktida toluenotan disolbatu da 120 °C-ko bainu batean, giro tenperaturan kristaltzen utzi da eta grabitazioz filtratu da. Azkenik, tolueno trazarak kentzeko asmoarekin hutsune-linean lau egunez mantendu da.

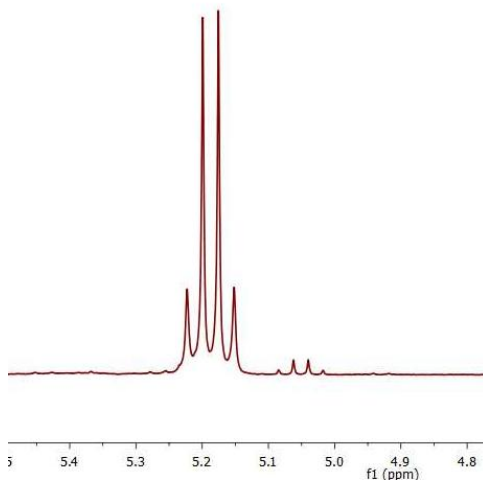


14.Irudia: LA metinoaren (5.05 ppm) eta LA metiloaren (1.65 ppm) seinaleak.



14. Irudian ikusten den bezala, L-laktida guztiz lehorra dagoela baieztatzeko erresonantzia magnetiko nuklearra erabili da. L-laktidaren espektroan antzeman daitezkeen seinalerik esanguratsuenak metiloari lotutako metinoa, 5.05 ppm inguru agertzen dena, eta metiloa, 1.7 ppm inguru agertzen dena, dira. Kasu honetan toluenoa erabili denez disolbatzaile moduan, azken honen seinalearen presentzia ezak adieraziko digu monomeroa ondo lehortuta dagoela. Toluenoaren seinalea 2.3 ppm inguru agertzen da. Espektroan ikusi daiteke 2.3-2.4 ppm inguru intentsitate baxuko seinale bat dagoela, beraz L-laktida ondo lehortuta dagoela kontsideratu da.

10 gramo PLA sintetizatu dira masa-polimerizazio bidez, katalizatzaile bakoitzarekin eta 500:1 monomero:katalizatzaile erlazioarekin. Erreakzioa lau orduz mantendu da 250 mL-ko matrize batean, nitrogeno atmosferapean, irabiagailu magnetikoarekin eta 150 °C-tan dagoen bainu batekin berotuz. Polimero bakoitza purifikatu ondoren bi egunez lehortzen utzi dira 70 °C-tan dagoen hutsunepako estufan. Bai  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin bai  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ -rekin lortu den etekina %70-ekoa izan da.



15. Irudia: L-laktida monomeroaren konbertsioa  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako PLA-n.

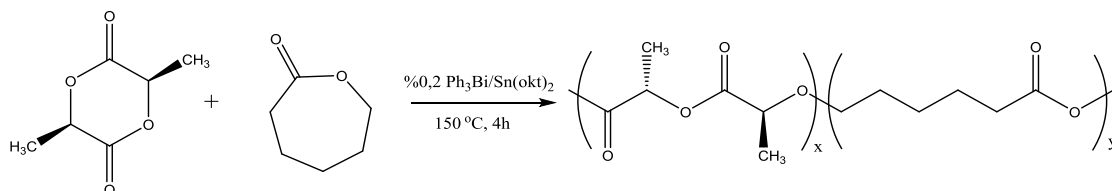
Polimerizazioa burutu dela baieztatzeko  $^1\text{H}$  EMN erabili da. 5.2 ppm-tan dagoen seinalea polimeroarena da eta 5.05 ppm-tan dagoena, berriz, L-laktida monomeroaren metinoaren seinalea. Denbora aurrera joan ahala, monomeroaren seinalea txikituz joango da eta polimeroarena handituz, monomeroa polimerizatzen ari delako.

Polimerizazioa katalizatzaile bakoitzarekin burutu ondoren baieztatu da bi katalizatzaileak erreakzioa aurrera eramateko gai direla, eta beraz,  $\epsilon$ -kaprolaktonarekin kopolimerizazioa gerta daitekeela.

### 3.2. Poli(azido laktiko-ko-ε-kaprolaktona)-ren kopolimerizazioa

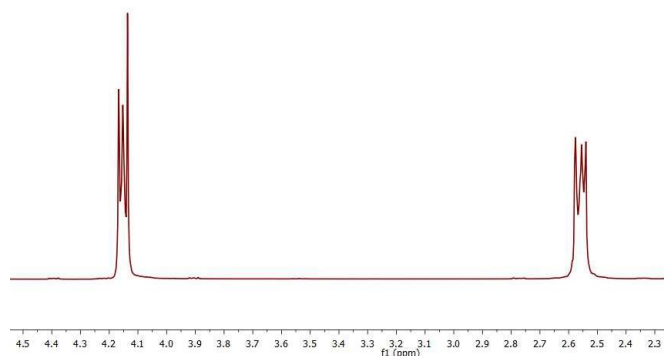
Kopolimeroen sintesia homopolimerizazioa burutzeko erabili diren baldintza berdinetan egin da: %0,2 mol katalizatzaile, 4 ordu, 150 °C eta nitrogeno atmosferapean.

Poli(L-laktida-ko-ε-kaprolaktona) kopolimerizazioa burutzeko ondorengo erreakzioa jarraitu da:



16.Irudia: Poli(L-laktida-ko-ε-kaprolaktona) kopolimerizazioa.

Kasu honetan L-laktida eta ε-kaprolaktona monomeroak erabili dira. Aurreko atalean ikusi den bezala, L-laktida birkristalizazio prozesu baten bidez purifikatu da. ε-kaprolaktona, berriz, distilazio prozesu baten bidez. Purifikazioa ondo burutu dela baieztatzeko, erresonantzia magnetiko nuklearra erabili da.

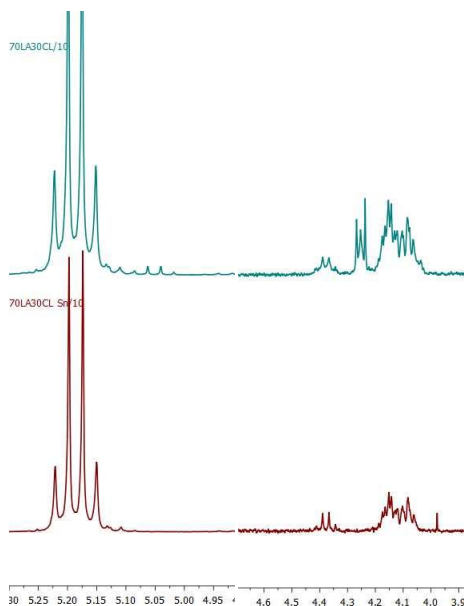


17.Irudia: ε-kaprolaktona monomeroaren <sup>1</sup>H EMN.

ε-kaprolaktonaren <sup>1</sup>H EMN espektroan bi seinale esanguratsu agertzen dira. 4.15 ppm inguru dagoena β metilenoaren seinalea da, 2.55 ppm inguru dagoena, berriz, α metilenoarena da.

PLCL masa-kopolimerizazioa ondorengo konposizioetan burutu da 500:1 monomero:katalizatzaile erlazioarekin: 90:10, 80:20 eta 70:30. 10 gramo kopolimero bakoitzetik sintetizatu dira. Sintesia burutzeko, erreaktibo bakoitzaren kantitate jakinak matrize batean nahastu dira eta nahastea 150 °C-tan dagoen bainu batean mantendu da

lau orduz, irabiagailu magnetikoarekin eta nitrogeno atmosferapean. Erreakzio guztiak bi katalizatzaileekin burutu dira hauen efizientzia aztertu ahal izateko. Erreakzioak amaitutakoan, kopolimero bakoitzaren purifikazioa burutu da, erreakzionatu gabeko monomero eta katalizatzaile trazak kentzearen.  $^1\text{H}$  EMN bidez ikusi da kopolimero bakoitza ondo purifikatuta dagoela.



18.Irudia: 70LA30CL Sn(okt)<sub>2</sub> purifikazioa.

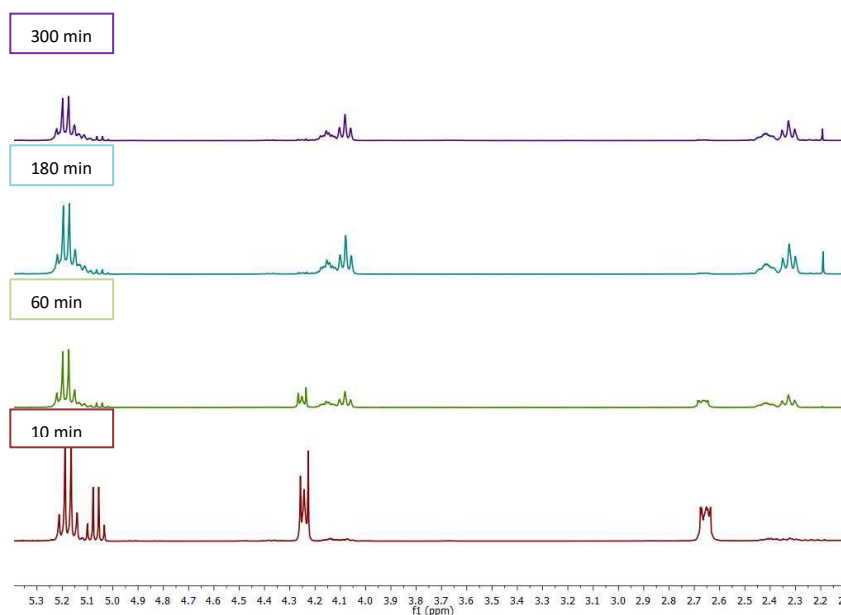
18.Irudian purifikatu gabeko kopolimeroa (urdina) eta purifikatutakoa (gorria) ikus daitezke. L-laktidaren kasuan, monomeroaren seinalea 5.05 ppm inguru agertzen da,  $\epsilon$ -kaprolaktonarena, berriz, 4.2 ppm-tan. Seinale horien desagerpenak adierazten du kopolimeroa ondo purifikatuta dagoela.

Polimeroak purifikatu ondoren bi egunez lehortzen utzi dira 70 °C-tan dagoen hutsunepeko estufan, eta jarraian etekina kalkulatzeko posible izan da. Kopolimerizazioaren kasuan, Ph<sub>3</sub>Bi-rekin Sn(okt)<sub>2</sub>-rekin baino etekin altuagoak lortu dira, homopolimerizazioan ez bezala.

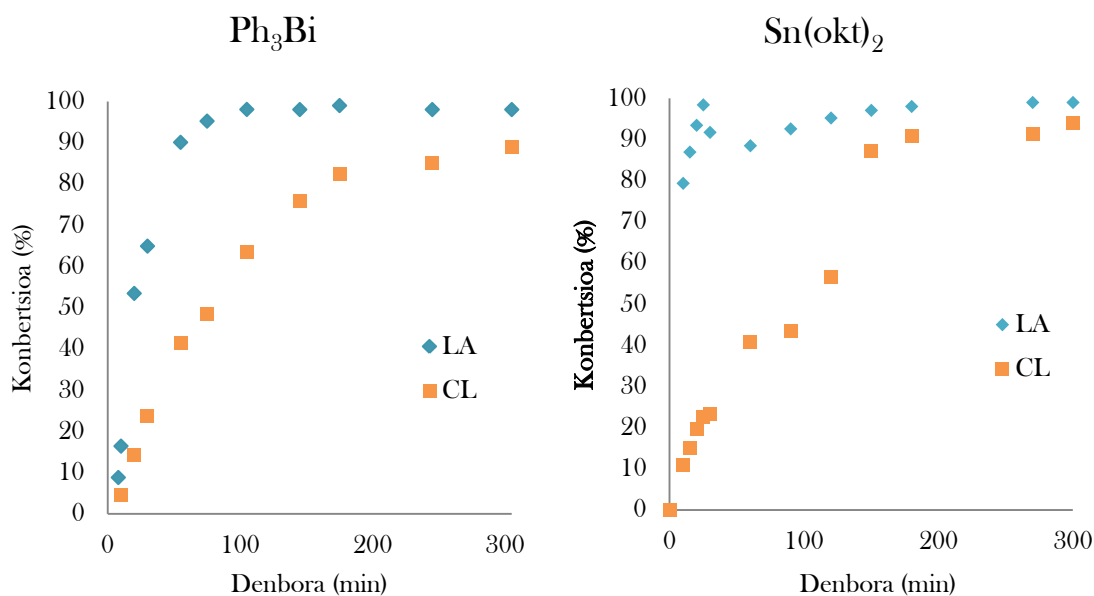
Erresonantzia magnetiko nuklearraren bidez katalizatzaileek erreakzioa aurrera eramateko gai direla ikusi da. Beraz, katalizatzaile bakoitzaren efizientzia guztiz definitzeko, erreakzio zinetikak aztertu dira.

Denboran zehar monomero bakoitzaren konbertsioaren bilakaera aztertzeko  $^1\text{H}$  EMN-a erabili da. 19.irudian ikusi daitezkeen bezala, denbora aurrera joan ahala, L-laktida

eta  $\epsilon$ -kaprolaktona monomeroen seinaleek intentsitatea galtzen dute, polimeroen seinaleak intentsuagoak egiten diren bitartean.



19.Irudia: Sn(okt)-rekin sintetizatutako 60LA40CL kopolimeroaren konbertsioa denboran zehar.



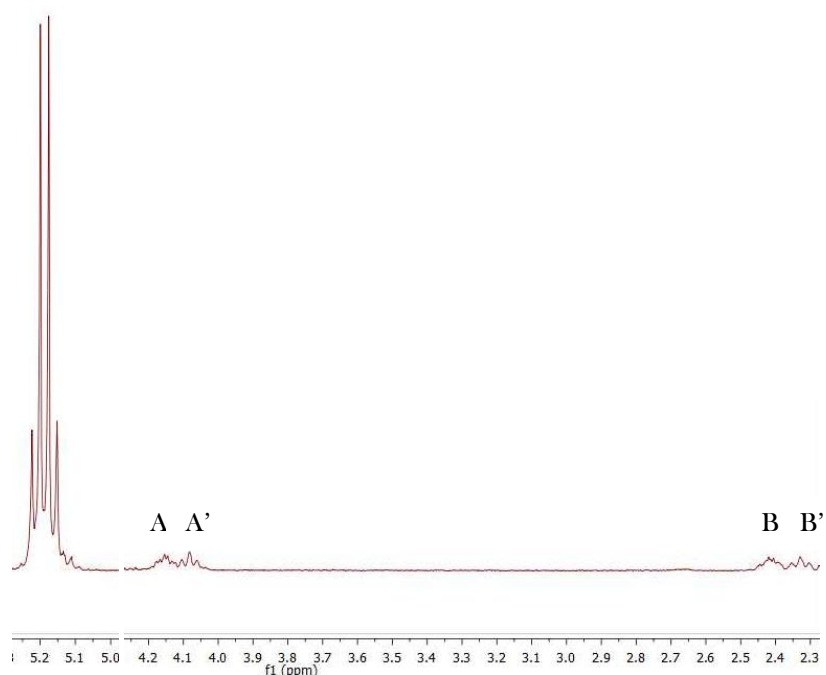
20.Irudia: 70LA30CL kopolimeroen zinetikak.

20.irudian 70LA30CL kopolimeroen zinetiken jarraipena adierazten da, Ph<sub>3</sub>Bi eta Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzaileen presentzian. Bi kasuetan L-laktida monomeroak  $\epsilon$ -kaprolaktona baina azkarrago erreazionatzen du. Katalizatzaileak alderatzen badira, berriz, Sn(okt)<sub>2</sub>-rekin L-laktidaren konbertsioa azkarragoa da hasiera batean Ph<sub>3</sub>Bi-rekin baino, baina denbora aurrera joan ahala, konbertsio totala Ph<sub>3</sub>Bi-rekin azkarrago lortzen da Sn(okt)<sub>2</sub>-

rekin konparatuta.  $\epsilon$ -kaprolaktona monomeroaren kasuan, berriz, bi katalizatzaileek efizientzia antzekoa aurkezten dute denbora laburretan baina erreazio denbora aurrera joan ahala  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzaileak konbertsio altuagoak lortzea ahalbidetzen du. Nahiz eta konposizio honetan  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzailearekin  $\epsilon$ -kaprolaktonaren konbertsioa balio altuetara jo, beste konposizioetan monomeroaren konbertsioa ez da %50-era iristen. Beraz, polimerizazio erreazioak burutzeko  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailea eraginkorragoa dela ondoriozta daiteke, beti ere zorizko kopolimeroak lortuko direla jakinda.

### 3.3. Kopolimeroen konposizioa eta mikroegitura $^1\text{H}$ EMN bidez

Errsonantzia magnetiko nuklearra kopolimero bakoitzaren amaierako konposizioa eta mikroegituren magnitudeak determinatzeko erabili da, hala nola, kopolimero bakoitzaren ausazko izaera (*R*). 21. Irudian estainu(II) oktoatoarekin sintetizatutako 80LA20CL kopolimeroaren  $^1\text{H}$  EMN-a adierazten da.



21.Irudia: 80LA20CL ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ) kopolimeroaren  $^1\text{H}$  EMN espektroa.

Kasu honetan L-laktida monomeroa ez da diadei sentikorra eta ez dira diada desberdinen seinaleak bereizten,  $\epsilon$ -kaprolaktonaren kasuan, berriz, CL-LA eta CL-CL diadak desberdintzen dira. 5.2 ppm-tan agertzen den seinalea L-laktidaren metinoari dagokio.  $\epsilon$ -kaprolaktonari dagokionez, lau seinale desberdintzen dira; 4.15 ppm-tan CL-

LA diada agertzen da, oxigenoari loturiko metilenoa adierazten duena, 4.05 ppm-tan, berriz, CL-CL diada agertzen da, kasu honetan ere oxigenoari loturiko metilenoa izanik. 2.4 eta 2.25 ppm-tan agertzen diren seinaleak karboniloari lotutako metilenoarenak dira, lehenengoa CL-LA diada izanik eta bigarrena CL-CL.

<sup>1</sup>H EMN espektroez baliatuz erraza da kopolimero bakoitzaren konposizioa determinatzea. Horretarako ondorengo ekuazioak jarraitu dira:

$$(CPH)_{LA} = \frac{A_{LA}}{H_{kop}} \quad ; \quad (CPH)_{CL} = \frac{A_{CL}}{H_{kop}} \quad /28/29/$$

$$\% LA = \frac{(CPH)_{LA}}{(CPH)_{LA} + (CPH)_{CL}} \quad /30/$$

$$\% CL = \frac{(CPH)_{CL}}{(CPH)_{LA} + (CPH)_{CL}} \quad /31/$$

A seinale bakoitzaren integrazio azalera izanik eta  $H_{kop}$  seinale horrek barne hartzen dituen protoi kopurua. Balio hauek atal esperimentalean azaldutako (CL-LA) kalkulatzeko ahalbidetzen dute eta ondorioz kopolimeroen ausazko izaera ( $R$ ) kalkulatu daiteke.

1. eta 2. tauletan katalizatzaile bakoitzarekin lau orduko erreakzioak burututakoan lortu diren amaierako konposizioak, sekuentzia luzerak eta  $R$  baloreak adierazten dira.

1. Taula: Ph<sub>3</sub>Bi katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen amaierako konposizioa eta R balioa.

	Konposizioa (%)	$I_{LA}$	$I_{CL}$	$(I_{LA})_{zoi}$	$(I_{CL})_{zoi}$	R
PLA	100/0	-	-	-	-	-
90LA10CL	96/4	27,0	1,1	25,0	1,0	0,93
80LA20CL	83/17	5,7	1,2	5,9	1,2	1,03
70LA30CL	73/27	3,5	1,3	3,7	1,4	1,07

2. Taula: Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen amaierako konposizioa eta R balioa.

	Konposizioa (%)	$I_{LA}$	$I_{CL}$	$(I_{LA})_{zoi}$	$(I_{CL})_{zoi}$	R
PLA	100/0	-	-	-	-	-
90LA10CL	93/7	22,1	1,7	14,3	1,1	0,65
80LA20CL	89/11	15,3	1,7	9,1	1,1	0,61
70LA30CL	94/6	33,2	2,1	16,7	1,1	0,53

Konposizioei dagokionez, orokorrean, Ph<sub>3</sub>Bi katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroek hasieran jarritako konposizioen baliora gehiago hurbiltzeko joera dute Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutakoak baino. Erreakzio baldintzak aukeratzeko

momentuan, erreakzioak kantitate txikian egin dira eta ikusi da bi katalizatzaileekin konposizio eta konbertsio egokiak lortu direla erreakzioa lau orduz mantenduz, baina Sn(okt)<sub>2</sub>-ren kasuan, kantitate handietara pasa ondoren, ikusten da monomero guztiek ez dutela erreakzionatu eta erreakzio denbora luzeagoak beharko liratekeela hasierako konposizioa lortzeko.

Ausazko balioek kopolimeroen izaera adierazten digute.  $R$  balioa 1 ingurukoa denean zorizko kopolimeroak lortuko dira, <1 denean, berriz, bloke kopolimeroak eta 0 denean, txandakakoak. Beraz, katalizatzaile bakoitzak mikroegitura jakin bat lortzea ahalbidetzen du. Ph<sub>3</sub>Bi-ren kasuan zorizko kopolimeroak lortuko dira eta Sn(okt)<sub>2</sub>-ren kasuan, berriz, bloke kopolimeroak.

Sekuentzia luzerek ( $I_{LA}$  eta  $I_{CL}$ ) adierazten dute kopolimero bakoitzean batz bestea monomero bakoitzetik zenbat unitate kokatzen diren jarraian.  $(I_{LA})_{zori}$  eta  $(I_{CL})_{zori}$  adieraziko digu, kopolimeroa guztiz zorizkoa den kasurako, zenbat monomero unitate egongo diren jarraian. Beraz,  $\epsilon$ -kaprolaktonaren portzentaia handitzearekin batera, L-laktidaren sekuentzia luzera txikitu egingo da eta  $\epsilon$ -kaprolaktonarena handitu. Gauza bera gertatuko da guztiz zorizko sekuentzia luzerekin. Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen kasuan, 70LA30CL adibidez, amaierako konposizioa 94/6 denez L-laktidaren sekuentzia luzera handiagoa izango da eta  $\epsilon$ -kaprolaktonarena, berriz, txikiagoa. Trifenil bismutoarekin sintetizatutako polimeroek zorizko izaera dutenez,  $I_{LA}$  eta  $I_{CL}$ ,  $(I_{LA})_{zori}$  eta  $(I_{CL})_{zori}$  balioekin antzekotasuna izango dute. Estainu(II) oktoatoarekin sintetizatutakoek, berriz, bloke izaera dutenez,  $I_{LA}$  eta  $I_{CL}$  balioak  $(I_{LA})_{zori}$  eta  $(I_{CL})_{zori}$  baina handiagoak izango dira.

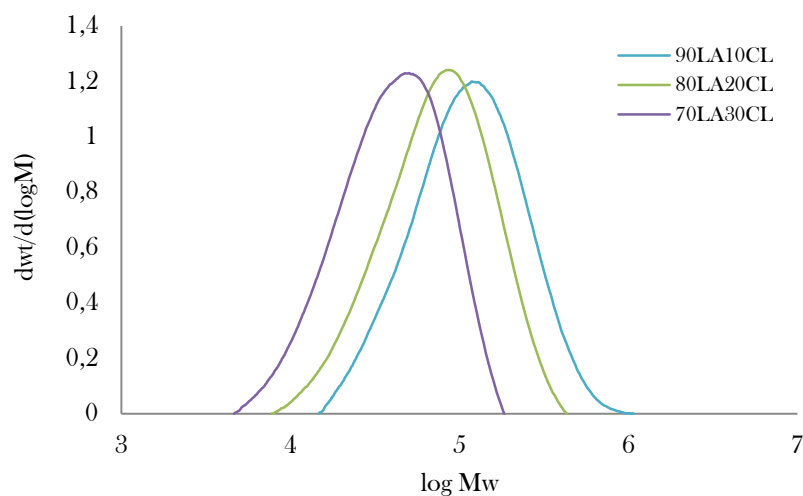
### 3.4. Pisu molekularren karakterizazioa GPC bidez

Gel iragazkortasun kromatografiak polimero bakoitzaren pisu molekularren banaketa determinatzea ahalbidetzen digu, bai eta polidispersitate indizea zenbatekoa den jakitea ere. Emaitzak kontuan hartuta, polimerizazioa burutu den ala ez jakin daiteke. Pisu molekular altuak lortzen badira, polimerizazio erreakzioa eman dela baieztatu daiteke. Pisu molekular baxuko konposatuak agertzen badira, berriz, ondo purifikatu gabeko monomeroa ala pisu molekular baxuko polimeroak egon daitezkeenaren seinale izango da. Polidispersitate indizeak ( $PI$ ) kate polimerikoen homogeneotasuna determinatzen du eta ondorengo moduan definituta dago:

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad /32/$$

Zenbat eta  $PI$  balio txikiagoa izan, kate polimerikoek luzera antzekoa izango dute eta polimeroa homogeneousagoa izango da.  $PI$ -k balio altuak hartzen baditu, ordea, kate polimeriko laburrak eta luzeak izango ditugu polimero berdinen barruan, heterogeneotasuna azalduz.

22. Irudian  $Ph_3Bi$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen pisu molekularren banaketa azaltzen da.



22.Irudia:  $Ph_3Bi$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen pisu molekularren banaketa.

Ondorengo taulan katalizatzaile bakoitzarekin sintetizatutako polimeroen  $M_n$ ,  $M_w$  eta  $PI$  balioak agertzen dira.

3.Taula: gel iragazkortasun kromatografiatik lortutako pisu molekularren banaketa  $Ph_3Bi$ -rekin.

	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	PI
PLA	-	-	-
90LA10CL	14500	85400	1,7
80LA20CL	93700	55900	1,7
70LA30CL	48600	30100	1,6

4.Taula: gel iragazkortasun kromatografiatik lortutako pisu molekularren banaketa  $Sn(OK)_2$ -rekin.

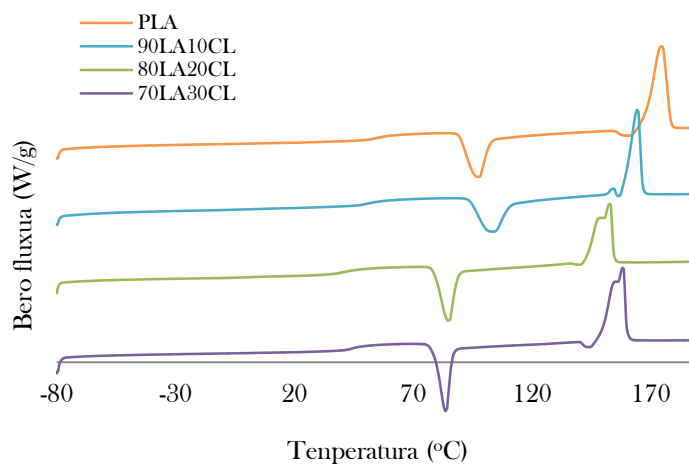
	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	PI
PLA	-	-	-
90LA10CL	80900	45800	1,8
80LA20CL	-	-	-
70LA30CL	21000	16000	1,3



Katalizatzaile bakoitzarekin sintetizatutako PLA eta Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako 80LA20CL kopolimeroaren emaitzetan ezin izan dira espektroetako pikoak detektatu prestatutako laginak oso diluituak zeudelako. Emaitzak aztertu ahal izateko poliestirenozko kalibraketa kurba bat erabili da. Pisu molekular altuenak Ph<sub>3</sub>Bi katalizatzailearekin lortu dira, bai eta polidispersitate indize baxuagoak ere, nahiz eta diferentzia oso nabarmena ez izan. Sn(okt)<sub>2</sub>-ren kasuan, pisu molekularren balioak erdira jaitsi dira. Horretaz gain, ε-kaprolaktona monomeroaren gehikuntzak pisu molekularren jaitsiera dakar, baina polidispersitate indizea ere txikitu egiten da, polimero homogeneoagoak lortuz.

### 3.5. Propietate termikoen karakterizazioa DSC bidez

Ekorketako kalorimetria diferentzialak polimeroen propietate termikoak determinatzea ahalbidetzen du, bai eta guztiz amorfoa edo erdikristalinoa den auresatea. Neurketak burutzeko laginak -80 °C-tik 190 °C-ra berotu dira 10 °C/min-ko abiaduran eta nitrogeno atmosferapean. 23.irudian Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen termogramak azaltzen dira.



23.Irudia: DSC termograma Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroentzat.

Termogrametan hiru zati desberdinu daitezke: lehenengo ikusten den malda aldaketa beira trantsizio tenperaturari dagokio, ondoren kristalizazioa ematen da eta azkenik, fusioa.

Zati esperimentalean azaldu den bezala, kopolimero bakoitzaren beira trantsizio tenperatura teorikoa kalkulatzeko Fox-en ekuazioa erabili da. Gainera, PLLA %100

kristalinoaren fusio entalpia  $106 \text{ J/g}^{27}$  dela kontuan hartuta, polimero bakoitzaren kristaltasun maila kalkulatu da ondorengo ekuazioa erabiliz:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \quad /33/$$

5. eta 6. tauletan polimero bakoitzaren termogrametik lortutako beira trantsizio tenperatura ( $T_g$ ), fusio tenperatura ( $T_m$ ), fusio entalpia ( $\Delta H_m$ ) eta kristaltasun maila ( $X_c$ ) adierazten dira.

5.Taula:  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen propietate termikoak.

	$T_{g,teo}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	60,0	54,8	176,9	36,8	0,35
90LA10CL	52,7	46,7	148,7	22,6	0,21
80LA20CL	30,9	34,6	127,4	12,7	0,12
70LA30CL	16,0	20,9	108,4	8,5	0,08

6.Taula:  $\text{Sn(OKT)}_2$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen propietate termikoak.

	$T_{g,teo}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	60,0	53,7	174,8	41,7	0,39
90LA10CL	47,4	49,9	164,8	37,6	0,35
80LA20CL	40,6	40,0	153,4	42,8	0,40
70LA30CL	49,1	44,2	159,3	48,9	0,45

Beira trantsizio tenperatura polimero baten zati amorfoek mugikortasuna izateko gairitu behar den tenperatura da. PLA-ren beira trantsizio tenperatura  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ingurukoa da, PCL-rena, berriz,  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ -koa. Beraz, kopolimeroan zenbat eta  $\epsilon$ -kaprolaktona portzentajea handiagoa izan, orduan eta beira trantsizio tenperaturak balio baxuagoak izango ditu. Joera hori Fox-en ekuazioarekin kalkulaturako balioetan ikus daiteke. %10 CL dugunean,  $T_g$ -a  $42,24 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra jaisten da, %30 CL dugunean, berriz,  $11,86 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra.

$\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako kopolimeroen kasuan, joera hori nahiko argia da.  $\text{Sn(OKT)}_2$ -ren kasuan, berriz, beira trantsizio tenperatura ez da  $\epsilon$ -kaprolaktoren konposizioa handitu ahala jaisten, ezarritako erreakzio denboran ez baita hasierako konposizioa lortu. Beraz, dagokion %CL-aren beira trantsizio tenperatura lortu da.

Fusio tenperaturari dagokionez,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ -ren kasuan, %CL handitzean txikitu egiten da. Monomero bakoitzaren sekuentzia luzera zenbatekoa den kontuan hartuta, L-laktidarena txikitu egiten da  $\epsilon$ -kaprolaktona monomeroa gehitzen denean.  $\epsilon$ -

kaprolaktonaren sekuentzia luzera, berriz, handitu egiten da CL portzentaje handitan. Zenbat eta L-laktidak sekuentzia luzera handiagoa izan, orduan eta kristaltzeko gaitasun handiagoa izango du, eta ondorioz, fusio tenperatura handitu egingo da. Komonomeroen gehikuntzak kristalak txikiagoak eta imperfektuagoak bihurtzen ditu, fusio tenperatura txikituz. Hala eta guztiz ere, 70LA30CL-ren kasuan, nahiz eta L-laktidaren sekuentzia luzera txikitu, oraindik ere kristaltzeko gaitasuna duela ikusten da. Horretaz gain,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzaileak fusio tenperatura baxuagoko kristaltasuna aurkezten du zorizko kopolimeroak lortzen direlako,  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzaileak baino, bloke kopolimeroak ahalbidetzen baititu.

Fusio entalpia egoera solidotik likidora pasatzeko elementu baten mol batek behar duen energia da. Kristaltasuna handitzen den heinean fusio tenperaturarekin batera fusio entalpia handitu egingo da, energia gehiago beharko baita kristalak likido egoerara pasatzeko. Beraz, L-laktida monomero gehiago duten kopolimeroek fusio entalpia handiagoa izango dute,  $\epsilon$ -kaprolaktonaren portzentaia handitzean txikitzen joango delarik.

Kasu honetan, sintetizatu diren polimero guztiak erdikristalinoak dira, bai  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  eta  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzaileak erabilia.

### 3.6. Analisi termograbitmetrikoa

Analisi termograbitmetrikoa polimero bakoitzaren degradazio tenperatura determinatzeko erabili da, tenperatura hau %10-eko pisu galera ematen deneko tenperatura izanik. 7. eta 8.tauletan polimero bakoitzaren degradazio tenperaturaren balioak adierazten dira katalizatzaile bakoitzaren presentzian.

7.Taula:  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen degradazio tenperatura.

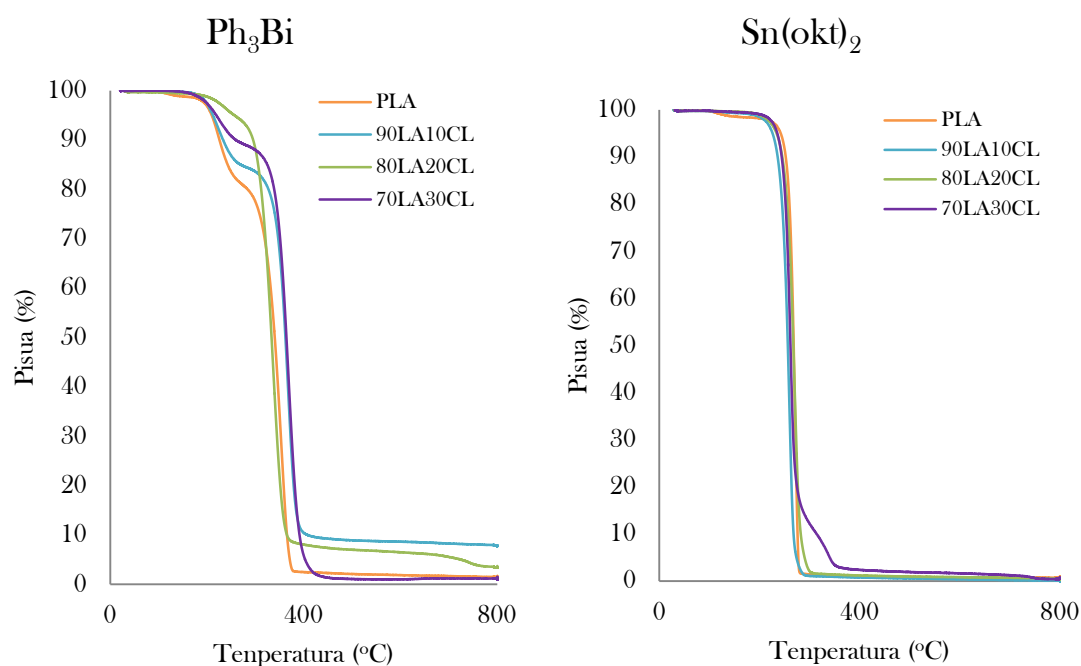
	$T_{\text{deg}}(^{\circ}\text{C})$
PLA	226,0
90LA10CL	233,1
80LA20CL	295,5
70LA30CL	259,9

8.Taula:  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen degradazio tenperatura.

	$T_{\text{deg}}(^{\circ}\text{C})$
PLA	252,5
90LA10CL	236,6
80LA20CL	245,7
70LA30CL	244,4

PCL-ak PLA-k baina egonkortasun termiko hobe du, eta beraz beranduago degradatzen hasiko da. Kopolimeroen kasuan, zenbat eta  $\epsilon$ -kaprolaktona portzentaje handiagoa izan, orduan eta egonkorragoa izango da termikoki eta degradazioa atzeratuko du.  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearen kasuan joera hori nabarmena da.  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ -ren kasuan, berriz, ez direnez hasierako konposizioak lortu, degradazio tenperaturaren balioak CL konposizio bakoitzari egokituko zaie.

24.irudian katalizatzaile bakoitzarekin sintetizatutako polimeroen degradazio kurbak irudikatu dira.



24.Irudia: katalizatzaile bakoitzarekin sintetizatutako polimeroen degradazio kurba.

Hiru tarte desberdindu daitezke: tenperatura apaletan masaren portzentaje txiki bat galtzen da, ondoren, masa galera esanguratsuen emango da, degradazioari egokituko zaiona, eta azkenik, beste portzentaje txiki bat galduko da. Trifenil bismutoaren kasuan, sorbalda bat agertzen da hasierako tenperatura tartean. Honek, filmek oraindik disolbatzailea dutela adierazi dezake.

Orokorrean, kopolimeroen degradazioa homopolimeroarena baina beranduago hasten da baina degradazioaren amaiera antzeko tenperaturetan ematen da.

### 3.7. Garraio propietateak

Polimero bakoitzaren karakterizazioa burutu ondoren, beren garraio propietateak neurtu dira, hala nola, ur-lurrunarekiko, oxigenoarekiko eta karbono dioxidoarekiko erakusten duten permeabilitatea. Karbono dioxidoaren kasuan ez da lortu filmen permeabilitatea neurtzea, laginak apurtu egiten baitziren neurketa hasterakoan. Horretaz gain, Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako 80LA20CL eta 70LA30CL kopolimeroekin ez da filmak egitea lortu. Orokorrean, zenbat eta peremeabilitate handiagoa izan, permeatzaile molekula gehiagok zeharkatuko dute mintza.

Ur-lurrunaren garraioak elikagaiak hezetasuna irabaztea dakar, ondorioz mikroorganismoen hedapena emango da, eta gainera, beharrezkoa den hezetasunaren galera ekarriko du.

9.Taula: Ph<sub>3</sub>Bi katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen ur-lurrunaren transmisio fluxua.

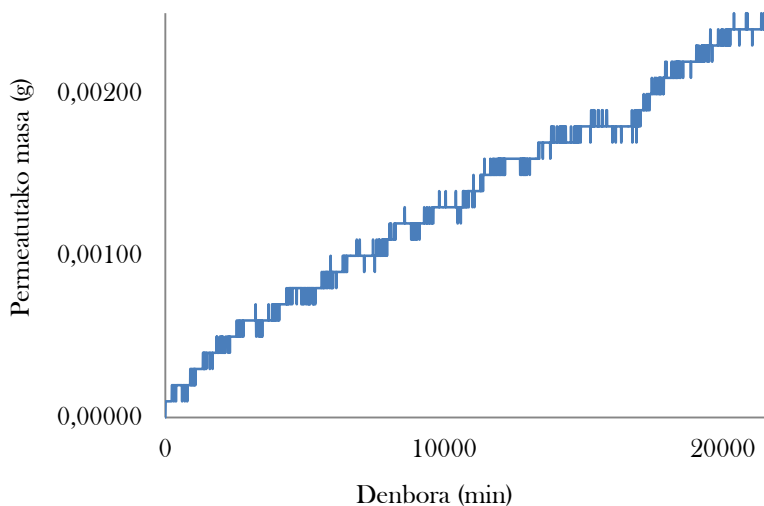
	WVTR [g mm/(m <sup>2</sup> egun)]
PLA	4,9 ± 0,8
90LA10CL	3,7 ± 0,5
80LA20CL	3,7 ± 0,4
70LA30CL	5,5 ± 0,4

10.Taula: Sn(okt)<sub>2</sub> katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen ur-lurrunaren transmisio fluxua.

	WVTR [g mm/(m <sup>2</sup> egun)]
PLA	4,2 ± 0,4
90LA10CL	3,42 ± 0,03
80LA20CL	-
70LA30CL	-

Aurreko bi tauletan polimero bakoitzaren ur-lurrunaren transmisio fluxua adierazita dago. Ez da permeabilitate koefiziente bezala kontsideratu behar ez baitu permeatzailearen presio partziala kontuan hartzen, baina normalean erabiltzen den datua da. Ur-lurrunaren transmisio fluxuari erreparatzen badiogu, txikitu egiten da %CL handitzen denean. <sup>1</sup>H EMN eta ekorketako kalorimetria diferentzialean ondorioztatu da L-laktida portzentaje handiek kristaltzeko joera dutela eta ondorioz ur molekula gutxiagok filma zeharkatzeko gaitasuna izango dute. Horretaz gain, PCL-ak molekula gehiago zeharkatzea ahalbidetzen du. Beraz, ez dira esperotako emaitzak lortu eta balioak CL portzentajearekin txikitu beharrean, handitu egin beharko lirатеke. Neurketak 25 °C-tan egin direnez, 70LA30CL kopolimeroaren kasuan, beira trantsizio tenperaturatik gora

gaude. Bolumen askearen igoera izango dugu, difusio koefizientearen ( $D$ ) eta disolbagarritasun koefizientearen ( $S$ ) igoera dakarrena, eta ondorioz, permeabilitate koefizientea ( $P$ ) handiagoa izango da. Horretaz gain, kontuan hartu diren beste hainbat faktore egon daitezke permeabilitatearen igoera emateko.



25.Irudia: 90LA10CL ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ) kopolimeroaren permeatutako masa denboran zehar.

25.irudian  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako 90LA10CL kopolimeroaren permeatutako masa denboran zehar irudikatuta dago. Kasu honetan eta orokorrean, indukzio denbora oso laburra denez ez da antzematen.

Oxigenoaren permeabilitate neurketek produktuen oxidazioa ekiditeko materialek dituzten hesi propietateak determinatzea ahalbidetzen dute.

11.Taula:  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen oxigenoarekiko permeabilitatea.

	P (Barrer)
PLA	$0,25 \pm 0,02$
90LA10CL	$0,24 \pm 0,01$
80LA20CL	$0,36 \pm 0,02$
70LA30CL	$0,62 \pm 0,03$

12.Taula:  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroen oxigenoarekiko permeabilitatea.

	P (Barrer)
PLA	$0,38 \pm 0,03$
90LA10CL	$0,27 \pm 0,02$
80LA20CL	-
70LA30CL	-

11. eta 12.tauletan oxigenoaren transmisio fluxuari dagozkion baloreak azaltzen dira. Kasu honetan, ur-lurrunarekin gertatu ez den bezala,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailearekin sintetizatutako polimeroetan permeabilitate koefizientea handitu egiten da  $\epsilon$ -kaprolaktonaren portzentajea handitzen denean. Oxigeno molekulek poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) permeatzeko gaitasun gehiago dute eta beraz monomero honen portzentajearen igoerak mintzak duen oxigenoarekiko permeabilitate koefizientea handitu egiten du.  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ -rekin sintetizatutako polimeroetan, berriz, %10 CL gehitzeak permeabilitatea jaisten du, espero ez den emaitza bat lortuz.

## 4. Ondorioak

---

Proiektu honetan bi katalizatzaile desberdin aztertu dira. Alde batetik trifenil bismutoa ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ), eta bestetik, estainu(II) oktoatoa ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ). Katalizatzaile hauek L-laktidaren eta  $\epsilon$ -kaprolaktonaren kopolimerizazioa bultzatzeko gai diren aztertu da.

Kopolimerizazio erreakzioa burutu dela baieztatzeko  $^1\text{H}$  EMN erabili da eta karakterizatu ahal izateko gel iragazkortasun kromatografia (GPC), ekorketako kalorimetria diferentziala (DSC) eta termograbitmetria (TGA) erabili dira. Horretaz gain, kopolimeroen filmeak egin dira eta garraio propietateak neurtu dira.

Bi katalizatzaileek polimerizazio erreakzioak aurrera eramateko gai dira, baina ezarritako erreakzio denboran (4 ordu)  $\text{Sn}(\text{okt})_2$  katalizatzaileak ez ditu hasierako kopolimero konposizioak lortzen. Gainera, trifenil bismutoarekin lortzen diren monomeroen konbertsioak, bai L-laktidarena bai  $\epsilon$ -kaproaktonarena, altuagoak dira estainu oktoatoarekin lortutakoak baino. Ondoriozta daiteke  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  katalizatzailea eraginkorragoa dela polimerizazio erreakzioak burutzeko, beti ere zorizko kopolimeroak lortuko direla jakinda.  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ , berriz, bloke kopolimeroak lortzea ahalbidetzen du. Beraz, bietako edozein katalizatzaile erabili daiteke polimeroak sintetizatzeko, erabiliko den aplikazioetarako beharrezkoak diren konposizio eta mikroegituren arabera.

Lortutako kopolimeroak erdikristalinoak dira eta  $\epsilon$ -kaprolaktona portzentajea handitu ahala beira trantsizio tenperatura jaitsi egiten da, polimero malguagoak lortuz. Horretaz gain bigarren monomero honen gehikuntzak polimeroaren kristaltasuna txikitu egiten du eta fusio tenperatura eta fusio entalpia txikitu egiten dira.

Pisu molekularrei dagokionez, trifenil bismuto katalizatzaileak estainu(II) oktoatoak baino pisu molekular handiagoak lortzea ahalbidetzen du polidispersitate indize txikiagoarekin. Gainera,  $\epsilon$ -kaprolaktona monomeroaren gehikuntzak pisu molekularren eta polidispersitate indizearen jaitsiera dakar, polimero kate homogeneoagoak daudela adieraziz.

L-laktida eta  $\epsilon$ -kaprolaktonaren arteko kopolimerizazioa onuragarria da ontzigintza aplikazioetarako, material malguagoak lortzea ahalbidetzen dutelako beira trantsizio tenperatura jaitsiz. Material bakoitzaren ur-lurrunarekiko, oxigenoarekiko eta karbono dioxidoarekiko permeabilitatea neurtu da. Karbono dioxidoaren kasuan,



saiaketak ezin izan dira burutu filmeak apurtu egiten zirelako. WVTR-ren kasuan,  $\epsilon$ -kaprolaktonaren permeabilitatea eta L-laktidaren kristaltasuna dela medio, permeabilitatea jatsi egiten da CL-ren portzentajea handitzean, espero ez den emaitza bat lortuz. Oxigenoaren permeabilitatea, berriz, handitu egiten da bigarren monomeroaren portzentajea handitzean.

## 5. Conclusions

---

In this project two different catalysts have been tested. The first one is triphenyl bismuth ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ), and the second one, Sn(II) octoate ( $\text{Sn}(\text{okt})_2$ ). It has been evaluated the efficiency of the two catalysts to carry out the copolymerization between L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone monomers.

To confirm that copolymerization reaction has been carried out different characterization methods have been used:  $^1\text{H}$  NMR, gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, there have been made films with each polymer to measure its transport properties.

Each catalyst is appropriate to carry out polymerization reaction, but Sn(II) octoate catalyst does not obtain feed composition in the applied reaction time (4 hours). Furthermore, conversions obtained with triphenyl bismuth are higher than those obtained with Sn(II) octoate. We could figure out that  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  catalyst is more effective to carry out polymerization reaction, taking into account that random copolymers will be obtained. With  $\text{Sn}(\text{okt})_2$ , blocky copolymers will be obtained. Therefore, both catalysts can be used to synthesize polymers, depending on the microstructure and composition it is needed.

The obtained copolymers are semicrystalline and when  $\epsilon$ -caprolactone percentage increases, glass transition temperature decreases, obtaining softer polymers. In addition, the addition of the second monomer decreases crystallinity, melting temperature and enthalpy.

According to the molecular weight distribution, triphenyl bismuth catalyst leads higher molecular weights and lower polydispersity. In addition, increasing  $\epsilon$ -caprolactone percentage decreases molecular weight and polydispersity, obtaining more homogeneous polymeric chains.

L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone copolymerization is advantageous for packaging applications, as softer materials are obtained, with lower glass transition temperatures. Gas and vapour transport properties of each material has been measured, such as water vapour, oxygen and carbon dioxide. In the case of carbon dioxide, the measure could not be done because the film breaks when starting the measure. Water vapour transmission

rate decreases when  $\epsilon$ -caprolactone percentage increases, obtaining an unexpected result, due to the permeability of  $\epsilon$ -caprolactone monomer and L-lactide crystallinity. Oxygen permeability, instead, increases when increasing the percentage of the second monomer.

## 6. Erreferentziak

---

1. G. Knight, *Plastic Pollution*, Raintree, 2013.
2. A. Lendlein, A. Sisson, *Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, 2011.
3. D. K. Platt, Rapra Technology Limited, *Biodegradable Polymers: Market Report*, iSmithers Rapra Publishing, 2006.
4. S. Alavi, S. Thomas, K. P. Sandeep, N. Kalarikikal, J. Varghese, S. Yaragalla, *Polymers for Packaging Applications*, CRC Press, 2014.
5. Interempresas, <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/147331-Crecimiento-imparable-de-los-bioplasticos.html>, 2018/05/17
6. B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta, *Polyesters and Polyamides*, Elsevier, 2008.
7. Makeitfrom.com, <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Polylactic-Acid-PLA-Polylactide/>, 2018/05/02
8. A. B. Ritter, V. Hazelwood, A. Valdevit, A. N. Ascione, *Biomedical Engineering Principles*, CRC Press, 2011.
9. Makeitfrom.com, <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Polycaprolactone-PCL>, 2018/05/02
10. J. Fernández, A. Etxeberria, J. R. Sarasua, *J. Mech. Behav. of Biomed. Mater.*, *9*, 100-112, 2012.
11. C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, iSmithers Rapra Publishing, 2005.
12. P. Dubuis, D. Coulembier, J. M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, John Wiley & Sons, 2009.
13. R. F. Stoney, W. Sherman, *Macromolecules*, *35*, 1504-1512, 2002.
14. P. Lemstra, L. A. Kleitjens, *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology-5*, Springer Science & Business Media, 2012.
15. C. Fernández Ayuso, *Materiales Barrera. Nanoestructuras basadas en polietileno y nanoarcillas*, Universidad de Murcia, 2014.
16. I. Yeo, H. Jung, T. Song, *Vacuum*, *104*, 70-76, 2014.
17. B. García Guadarrama, *Determinación de coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad de gases en polímeros mediante la técnica de decaimiento de la presión*, Universidad Iberoamericana, 2007.

18. J. Areizaga, M. M. Cortazar, J. M. Elorza, J. J. Iruin, *Polímeros*, Editorial Síntesis.
19. M. J. Quezada Nazar, *Permeabilidad de Gases en Laminas Ultradelgadas*, Universidad de Santiago de Chile, 2013.
20. M. A. Corres Ortega, *Mezclas y nanocompuestos de policaprolactona y resina fenoxi. Caracterización, morfología y propiedades de transporte*, Universidad del País Vasco, 2012.
21. J. Fernández, A. Etxeberria, J. R. Sarasua, *Polym. Degrad. Stab.*, *112*, 104-116, 2015.
22. Labthink, <http://www.labthinkinternational.com/literatures/present-situation-and-prospects-of-gravimetric-method-water-vapor-permeability-testing.html>, 2018/05/25
23. G. C. Lainioti, G. Bounos, G. A. Voyiatzis, J. K. Kallitsis, *Polymers*, *8*, 190, 2016.
24. Polyprint, <http://www.polyprint.com/flexographic-otr.htm>, 2018/04/22
25. Permeation and its impact on packaging, [http://www.permeation-mocon.com/files/en\\_lippke\\_permeation\\_impact.pdf](http://www.permeation-mocon.com/files/en_lippke_permeation_impact.pdf), 2018/05/03
26. V. R. N. Telis, *Biopolymer Engineering in Food Processing*, CRC Press, 2012.
27. J. Fernández, E. Meaurio, A. Chaos, A. Etxeberria, A. Alonso-Varona, J. R. Sarasua, *Polymer*, *54*, 2621-2631, 2013.