



***Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea***

***Facultad de Química/Kimika Fakultatea***

***Kimikako Gradua***

GRADU AMAIERAKO LANA

Azido Polilaktikoa eta Poli(2-etil-2-oxazolina)-n oinarritutako zuntzak  
elektroharitze prozesuaren bidez.

**Egilea:** Iñaki Echezarraga Aizcorreta

**Zuzendaria(k):** Lourdes Irusta Maritxalar

Alba González Vives

Donostia-San Sebastián, 2022ko ekaina 28

# AURKIBIDEA

Laburpena.....	1
Abstract.....	2
1. SARRERA.....	3
1.1. Polimeroak.....	3
1.2. Poli(2-etil-2-oxazolina) (POEZ).....	7
1.3. Azido Polilaktikoa (PLA).....	8
1.4. Elektroharitzea disoluzio polimerikoekin (electrospinning).....	9
1.5. Elektroharitzearen aplikazioak disoluzio polimerikoekin.....	13
1.6. Fotopolimerizazioa.....	16
1.7. Lanaren helburua.....	17
2. ATAL ESPERIMENTALA.....	18
2.1. Erreaktiboak.....	18
2.2. Materiala.....	19
2.3. Teknika instrumentalak.....	19
2.3.1. Fourier transformatuaren espektrofotometroa (FTIR) – ATR eta Transmisioz.....	19
2.3.2. Ekorketa kalorimetria diferentziala (DSC).....	21
2.3.3. Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN).....	22
2.3.4. Analisi termograbitmetrikoa (TGA).....	23
2.3.5. Biscosimetria kapilarra (Ostwald-Ubbelohde hodiarekin).....	23
2.3.6. Ekorketa mikroskopio elektronikoa (SEM).....	25
2.3.7. Elektroharitzea disoluzioan.....	26
2.3.8. Elektroharitzen emaitzen datu tratamendua.....	27
2.3.9. Filmen prestakuntza.....	29

2.3.10. Disoluzioen prestakuntza.....	30
2.3.11. Sareaketa fotohastarazle baten bidez.....	31
3. EMAITZAK ETA HAIEN AZTERKETA.....	33
3.1. Erreaktiboen karakterizazio kimiko-fisikoa eta hauen konparaketa.....	33
3.1.1. Erreaktibo puruen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisia (FTIR) – ATR eta Transmisioz.....	33
3.1.2. Erreaktibo puruen propietate termikoen analisia.....	36
3.1.3. Erreaktibo puruen analisi termograbitmetrikoa (TGA).....	39
3.1.4. Erreaktibo puruen biskosimetria kapilarraren bidezko azterketa.....	41
3.2. Film selekzioa.....	45
3.2.1. Filmen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisia (FTIR) - ATR.....	45
3.2.2. Filmen propietate termikoen analisia.....	46
3.3. Kontzentrazio desberdineko disoluzio polimerikoak.....	49
3.3.1. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisia (FTIR), berogailuarekin (Transmisioz) eta berogailu gabe (Isladapena).....	49
3.3.2. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen propietate termikoen analisia.....	61
3.3.3. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen analisi termograbitmetrikoa (TGA).....	68
3.4. Elektroharitzean lortutako emaitzen analisia Ekorketa mikroskopio elektronikoaren bidez (SEM).....	69
3.4.1. Erreaktibo puruak eta bien arteko nahasteak.....	70
3.4.2. Elektroharitze bidez lortutako sareen erretikulazioa.....	86
4. ONDORIOAK.....	91
CONCLUSIONS.....	93

5. ERANSKINA I.....	95
5.1. Erreaktibo eta nahasteen beste karakterizazio kimiko-fisikoak.....	95
6. ERANSKINA II.....	99
6.1. SEM-tik lortutako argazkiak.....	99
7. BIBLIOGRAFIA.....	112

## Laburpena

Lan honen helburua elektroharitzea disoluzio bidez lorturiko nahaste polimerikoen zuntzen azterketan oinarritu da. Horretarako, bi polimero desberdin erabili dira konposizio desberdinetan, Poli(2-etil-2-oxazolina) (POEZ) eta Azido Polilaktikoa (PLA). Disoluzioak egiteko kloroformoa erabili da disolbatzaile gisa. Bi polimeroek hainbat propietate interesgarri aurkezten dituzte, horregatik, interesgarria izango litzateke hauen konbinazioz lorturiko zuntzak ikertzea.

Elektroharitze prozesua aplikatu baino lehen, polimero puruez gain, bi polimero nahasteen karakterizazio kimiko-fisikoak egin dira konposizio desberdinetan, bi polimeroen artean dagoen interakzioak ikertzeko. Honetarako, hainbat teknikaz baliotu da, ekorketa kalorimetria diferentziala (DSC), Biskosimetria kapilarra, Fourier Transformatuaren Espektrofotometroa (FTIR) eta Analisi Termograbitrikoa (TGA) haien artean esanguratsuenak. Teknika hauei esker, baita ere beste kontzeptu batzuk ikustea lortu da, kristaltasun maila edo haritzeko behar den kontzentrazio minimoa esate baterako. Hauen karakterizaziorako, film selekzio bat egitea beharrezkoa izan da. Honen hautaketa, filmen kloroformo kantitate azterketan oinarritu da. Bestalde, bi polimeroen artean gertatzen diren interakzioak sakontasun gehiagorekin aztertu dira FTIR berogailuarekin erabiliz. Horrela, batak bestearen aurrean duen eragina ikusi ahal izan da.

Elektroharitzea disoluzioan, haritzeko behar den kontzentrazio gutxienekoaz gain, diametro berdineko eta morfologia homogeneoko zuntzak lortu dira. Kloroformoan egindako disoluzio polimerikoen morfologia nola aldatu den ikusi da konposizio desberdinetan. Horrela, polimero puruen eta nahasketen propietateak aztertuz. Horretaz gain, elektroharitze bidez lortutako sareen erretikulazioa burutu da. Erretikulazio erreakzioa ezin izan da asko sakondu, baina transesterifikazio erreakzioan oinarritzen dela uste da, beraz, lan honen atal hau aurrean bat bezala utzi da etorkizunean aztertzeko.

Elektroharitzean lortutako emaitzak aztertzeko, ekorketa mikroskopio elektronikoa (SEM) erabili da, honela, laginen morfologia ikustea posible izan da.

## Abstract

The aim of this work is to study the fibers of polymeric mixtures obtained by electrospinning. To do this, two different polymers were used in different compositions, Poly (2-ethyl-2-oxazoline) (POEZ) and Polylactic acid (PLA). Chloroform has been used as a solvent for the solutions. Both polymers present several interesting properties, so it would be interesting to investigate the fibers obtained by their combination.

Prior to the application of the electrospinning process, in addition to pure polymers, chemical-physical characterizations of the two polymer blends were also performed in different compositions to investigate the interactions between the two polymers. To this end, several techniques have been used, the most significant of which are differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform spectrophotometer (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). These techniques also allow us to see other concepts, such as the level of crystallinity or the minimum concentration required for spinning. For their characterization, it has been necessary to select films. The selection of this is based on the chloroform quantity analysis of the films. On the other hand, the interactions between the two polymers have been studied in more depth using FTIR heating. In this way, it was possible to see the impact of each other.

In electrospinning, in addition to the minimum concentration required for spinning, the fibers of the same diameter and homogeneous morphology have been obtained. The morphology of the polymeric solutions in chloroform has been modified in different compositions. Thus, analyzing the properties of pure polymers and mixtures. In addition, the crosslinking of the networks obtained by electrospinning has been carried out. The crosslinking reaction could not be deepened much, but it is believing to be based on the transesterification reaction, so this section of this work has been left as a prelude to study in the future.

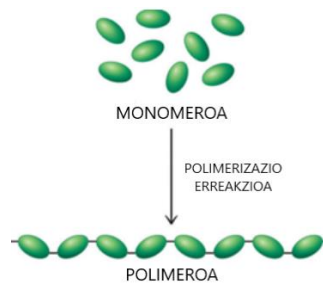
Electron microscopy (SEM) was used to analyze the results obtained by electrospinning, so that it was possible to see the morphology of the samples.

# 1. SARRERA

## 1.1. Polimeroak

Polimeroa, unitate errepikakor batez osatzen den makromolekula da non, ehunka edo milaka aldiz errepikatzen den. Polimeroek, masa molekularra altua dute, lotura kobalenteak dauzkate (normalean C-C loturak) eta elkarreragin fisikoak gertatzen dira kateen artean. Polimero guztiak ez dira plastiko sintetikoak; DNA, proteinak eta zelulosa, adibidez [1], polimero naturalak dira.

Polimeroak monimeroen bidez sintetizatzen dira, zeintzuk pisu molekular txikiko substantziak diren, polimerizazio erreakzio baten bidez polimero bihurtzen direnak. 1.irudian ikusten den bezala.



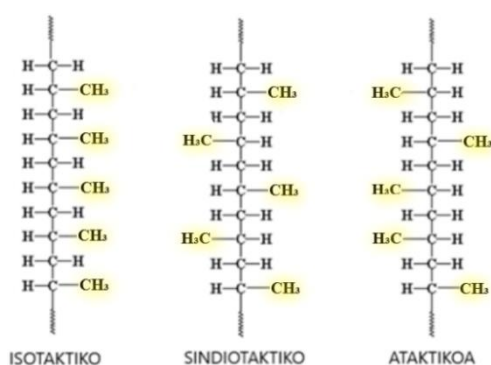
1. Irudia. Polimero baten lorpena monimerotik abiatuz.

Polimeroek, molekula txikiagoek bezala, konfigurazio molekularra erakutsi dezakete. Hau, polimerizazio sintesiaren baldintzen arabera da (katalizatzailea, disolbatzailea, tenperatura, hastarazleak,...), ondorioz, konfigurazio molekular desberdineko polimeroak lor daitezke monimero berdin batentzat [2]. Esaterako, isomeria geometrikoa, estereoisomeria, egitura molekularra eta forma molekularra aurki daitezke. 2.irudian, estereoisomeriaren adibidea agertzen da; non, molekula baten albo katearen talde funtzionalak espazioan kokapen bata edo bestea hartzen duen. Hiru isomero mota aurkitu daitezke:

- Isotaktikoa: kate nagusiko karbono ordezkatu guztiek konfigurazio berdina dute.

- Sindiotaktikoa: kate nagusiko karbono ordezkatuak konfigurazioa txandaka aldatzen da.
- Ataktikoa: kate nagusiko karbono ordezkatuak ausazko konfigurazioa jarraitzen dute.

Estereoisomeria erakusten duten polimeroen artean, Polipropilenoa, Polibinil kloruroa, Azido Polilaktikoa, etab. aurkitu daitezke. 2. irudiko makromolekulak, nahiz eta berdinak izan konposizioz, hiru hauek desberdinak dira estereoisomeria ikuspegitik, beraz, erantzun desberdinak eman ditzakete propietateei erreparatuz [3].



2. Irudia. Polipropilenoaren estereoisomero desberdinak.

2. irudian ikusi daitekeen bezala, kate polimeroen karbono ordezkatuak konfigurazioa anitzak izan daitezke. Honen ondorioz, polimeroek solido egoera desberdinak aurkeztu dezake, propietate termiko desberdinak ematen, esate baterako. Honen adibidea, 2. irudian erakusten den Polipropileno (PP) polimero bera izan daiteke. Hau da, PP isotaktikoak, bolumen txikiko karbono ordezkatuak ditu kate nagusian, eta gainera, guztiek konfigurazio berdina dute. Honen ondorioz, kate polimerikoak erraztasunez hartu dezakete egitura ordenatu bat egoera solidoan, hau da, egitura semi-kristalino bat. Bestalde, PP ataktikoak, bolumen txikiko karbono ordezkatuak eduki arren kate nagusian, karbono ordezkatuak ausazko konfigurazioak ez du baimentzen kate polimerikoari modu ordenatu batean paketatzen. Honen ondorioz, egitura amorfoa aurkezten du egoera solidoan.

Polimeroak edo plastikoak, erraz eta merke prozesatu daitezkeen konposatuak dira. Hiru taldetan bereizi daitezke nagusiki, tenperatura-eremuko duten portaera hartzen bada



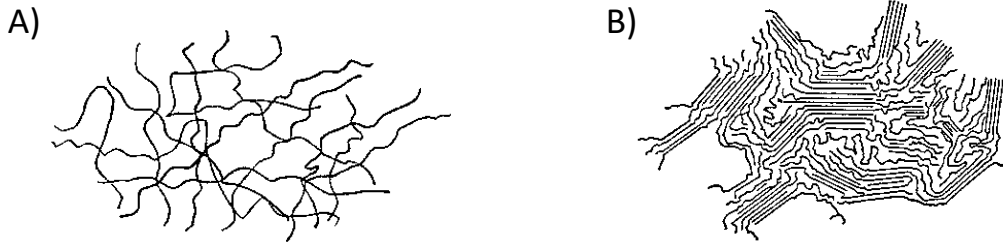
irizpide bezala; termoplastikoak, elastomeroak eta termoeگونkorak. 1.taulan, hauen arteko desberdintasunak eta ezaugarri nagusiak adierazten dira [4];

1. Taula. Polimeroen sailkapena.

	PROPIETATEAK	EGITURA MOLEKULARRA	ADIBIDEAK	ERABILERA
TERMOPLASTIKOAK	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beroa ezarriz urtu eta bigundu.</li> <li>- Likidotu daitezke.</li> <li>- Fabrikazioa beroa eta presio bidez.</li> <li>- Prozesu itzulgarria eman dezakete, ondorioz, batzuk birziklagarriak izan daitezke.</li> <li>- Disolbagarriak.</li> <li>- Erresistentzia kimiko baxua</li> <li>- Malguak.</li> </ul>	Lineala edo adarkatua	Polietilenoa, Polibinil kloruroa (PVC), Polietilen tereftalatoa (PET), ...	Sokak, botilak, jostailuak, kosmetikoak, enbalajeak, ...
ELASTOMEROAK	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sareatze maila txikiko polimeroak.</li> <li>-Elastikotasun maila altua.</li> <li>-Asko deformatzen dira esfortzu bat aplikatzerakoan, baina hasierako forma guztiz berreskuratu dezakete esfortzua kentzerakoan, memoria dute.</li> </ul>	Gurutzatua	Silikonak, kautxu dienikoak, ...	Pneumatikoak, futbol zelaiko kautxua, ...
TERMOEGONKORRAK	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beroa ezarriz ez bigundu, zuzenean degradazioa ematen dute.</li> <li>- Fabrikazioa sareatze- erreakzio bidez.</li> <li>- Prozesu ez-itzulgarria dute, ondorioz, ezin birziklatu.</li> <li>- Inpaktuarekiko erresistentzia.</li> <li>- Erresistentzia kimikoa, disolbaezinak.</li> <li>- Hauskorra.</li> </ul>	Sareatuak	Poliuretanoa, epoxi erretxina, erretxina fenolikoak, bakelita, ...	Oinetakoak, itsasgarriak, eraikuntzan, ...

Polimeroen erabilera ikaragarri handitu da aurkezten dituzten ezaugarriengatik; prozesaketa erraza, produkzio koste baxua, dentsitate baxua, iragazgaitzak izan ohi dira, isolatzaile elektriko onak, isolatzaile akustiko onargarriak, isolatzaile termiko onak eta korrosioarekiko eta kimiko askorekiko erresistenteak [1]. Hala ere, polimeroek bere alde txarra dute, eta gaur egun, modu konpongarri batean beste bide hobeak lortzen saiatzen ari da arazo hauei aurre egiteko; erresistentzia termiko baxua, erretzen badira oso kutsakorak, eta arazo larriena, polimero batzuk ez biodegradagarriak eta birziklatzeko zailak direla.

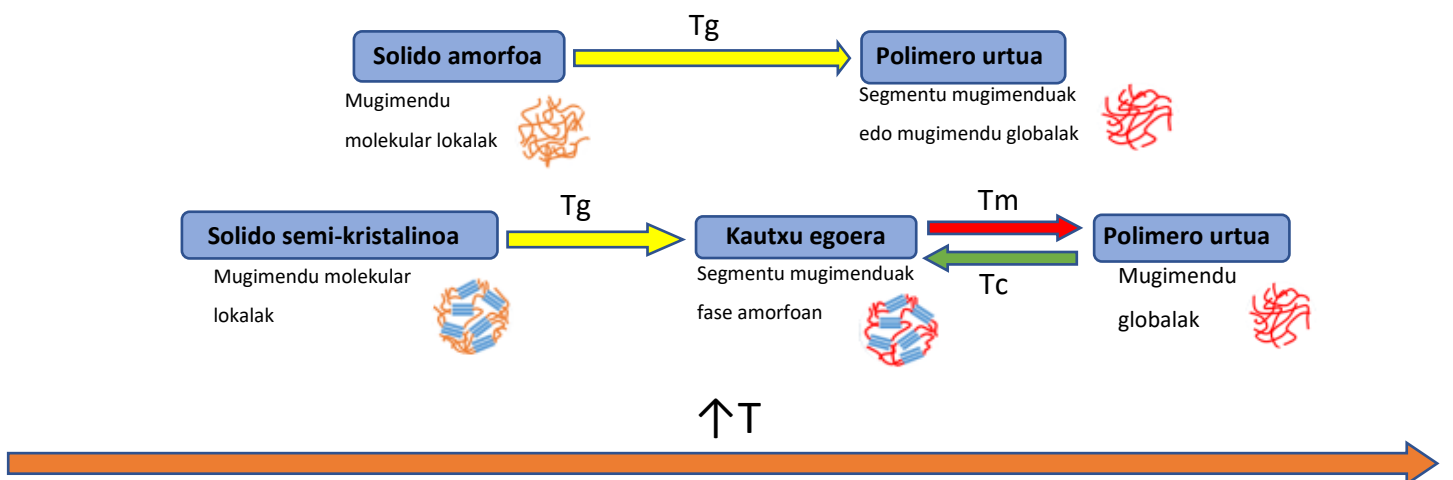
Polimeroek duten beste ezaugarri garrantzitsu bat, eduki dezaketen solido egoera da. Bi motakoa izan daiteke: solido amorfoa edo solido semi-kristalinoa. Bi mota hauek 3.irudian aztertzen dira.



3. Irudia. Polimero baten solido egoerak: amorfoa (A) eta semi-kristalinoa (B).

3.irudian, polimero amorfo eta semi-kristalinoen kateen distribuzioa ageri da. Polimero amorfo batean (A), kate polimerikoak guztiz egoera desordenatua erakusten dute, likido egoeran bezala, baina askoz mugikortasun murriztuagoarekin. Aldiz, polimero semi-kristalino batean (B), eremu amorfoa eta eremu kristalinoa erakusten da, non, eremu kristalinoa modu ordenatuan kokaturik dauden kate polimerikoek osatzen dute. Hala ere, orokorrean, polimeroen kristaltasun mailaren balioa ez da handia izaten,  $\approx$ %10-50. Hortik dator "semi" aurrizkiaren zergatia.

4.irudian, polimero amorfo eta semi-kristalino baten trantsizio termiko posibleak erakusten dira. Honen ondorioz, polimeroek trantsizio termiko desberdinak erakusten dituzte bakoitzaren izaeraren arabera. Polimero semi-kristalinoek bi temperatura kritiko aurkezten dituzte; alde batetik, beira trantsizioa ( $T_g$ ) non, materiala estatu zurrun batetik malguago batera doan temperatura den nahiz eta fase kristalinoa bere horretan mantendu, eta beste aldetik fusio-temperatura non, polimero kristalak urtzen diren temperatura den. Aldiz, amorfoek soilik  $T_g$ -a erakusten dute [3].

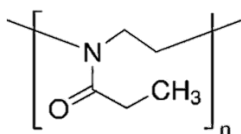


4. Irudia. Polimero amorfo eta semi-kristalinoen trantsizio termikoen eskema orokorra.

4.irudian erakusten den bezala, tenperatura handitu ahala polimeroaren egoera aldatuz joaten da. Solido amorfoek Tg -a gainditu ondoren, urtutako polimero bihurtzen dira. Solido semi-kristalinoek berriz, bi egoera desberdin dituzte. Bata, Tg -a pasa ondoren, non kautxuzko egoera bat hartzen duen, eta bestea, Tm gainditu ondoren, polimero urtua izango dena.

## 1.2. Poli(2-etil-2-oxazolina) (POEZ)

Lan honetan landuko diren bi polimeroetako bat, poli(1-etil-2-oxazolina) (POEZ) da. POEZ-a, uretan disolbagarria den poliamida sintetikoa da. Komertzializatzen den polimeroa da dauzkan aplikazio anitzengatik, gehienak, bere propietate hidrofilo gaitasun onagatik. Erabilera nagusienak biomedikuntzan oinarritzen dira. Horrela, hidrofobo gaitasunaren arazoa konpontzea lortu da polimero hau gehituz [5]. 5.irudian, POEZ -ren egitura kimikoa ikusi daiteke.



5. Irudia. POEZ unitate errepikakorraren egitura.

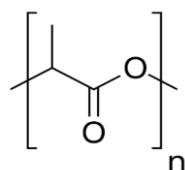
5.irudian agertzen den egituran erreparatuz, aurrean daiteke, POEZ -a, polietilenimina lineal bat dela, propionilo batekin ordezkaturia, edo beste era batera esanda, pseudopolipeptido bat da. Hortaz gain, polimero amorfoa da, daukan albo-talde luzeak zailtasunak edukiko baitu paketzeko, ondorioz, kate polimerikoek zailtasunez izango dute eremu orientatu bat. Taktizitate aldetik, polimero honek ez du taktizitaterik erakusten [6].

Horretaz gain, polimero biodegradagarria eta ez-toxikoa da, horregatik da hain erabilia biomedikuntza arloan. Gaur egun, biopolimeroen erabilera handitzen ari da, polimero sintetikoaren ordezkapena dakarrelako, hondakin solido eta ingurumen-kontzientzia arazoak geroz eta nabariagoak baitira gaurko gizartean [7][8].

PEOZ-a, 2-etil-2-oxazolina (EtOx) monomeroaren polimerizazio kationiko edo anionikoz lortzen da [9]. Hala ere, lan honetan, POEZ komertzializatu batetik abiatu da.

### 1.3. Azido Polilaktikoa (PLA)

Landuko den beste polimeroa Azido Polilaktikoa da, (PLA). PLA, hainbat metodo bidez sintetizatu daitekeen biopolimeroa da; bakterioen hidrokarburo fermentazio bidez, ziklo laktikoaren irekierarekin polimerizatuz, kondentsazio azeotropiko deshidrolizagarritz edo polimerizazio kondentsazioz zuzenean [7,10]. PLA-k ezaugarri anitzak ditu propietate aldetik; gardentasun ona, erresistentzia altua, zurruntasuna, etab. Disolbagarritasunari erreparatuz, hainbat disolbatzailetan disolbatu daiteke, esate baterako, THF edo  $\text{CHCl}_3$  -n. Aldiz, ez da disolbagarria uretan. 6.irudian, PLA -ren egitura kimikoa ikusi daiteke.



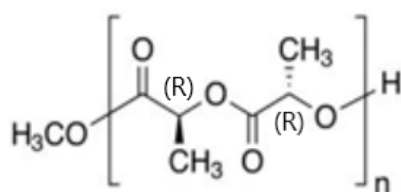
6. Irudia. PLA unitate errepikakorraren egitura.

PLA, iturri berriztagarrietatik eratorrietako poliester termoplastikoa da, ondorioz, polimero biodegradagarria da. Biopolimeroek, polimero sintetikoak ordezkatzeko aukera daukate, hondakin solidoak murriztuz, horrela ingurumen inpaktua gutxituz. PLA, orain arte aztertu den biopolimeroa da. Bere erabilera, batez ere, medikuntza arloko aplikaziotan izan da, daukan biobateragarritasuna eta propietate kimiko-fisikoengatik; jostura biodegradagarriak eta torloju ortopedikoak esate baterako. Gaur egun, PLA -ren propietateak modifikatzen edo hobetzen saiatu dira honen biodegradagarritasuna eta transparentzia hobetzeko asmoz. Honetarako, PLA-k duen hidrofilo gaitasuna hobetzen saiatu da nahasketa polimerikoak erabiliz [11].

Hala ere, honen propietateak aldatzeko/hobetzeko hainbat metodo nabarmentzen dira, haien artean; polimero nahasketak egitea. Metodo ekonomikoena eta eraginkorra, nahi diren propietateak izango dituen material polimeriko berriak

lortzeko. Lan honetan, propietate hau hobetzeko helburuarekin, POEZ -rekin nahastu da [7].

Egiturari erreparatuz, aurrean daiteke poliester semi-kristalino bat dela. Kate nagusiak metilo taldea itsatsita duenez, taktizitatea erakusteko aukera du. Naturan aurkitzen den isomero komunena Azido Poli(L-laktikoa) (PLLA) da, hau da, PLA isotaktikoa [12]. Azido Poli(D-laktikoa) isotaktikoa ere izan arren, PLLA -k, "L" konfigurazio absolutua hartzen du, dauzkan karbono ordezkatu guztiek "S" konfigurazioa ematen dutelako. Honen egitura kimikoa 7.irudian ikusi daiteke.



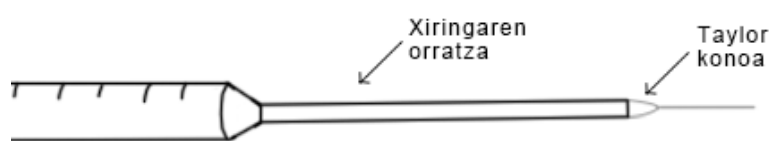
7. Irudia. PLLA -ren estereoisomeraren egitura.

#### 1.4. Elektroharitzea disoluzio polimerikoekin (electrospinning)

Elektroharitzea, zuntzak lortzeko, XX. mendean sortutako teknika da. Teknika hau, karga bezalako kontzeptu elektromagnetikotan oinarrituta dago non, disoluzio batek, normalean polimerikoa, efektu elektromagnetikoengatik induzitua, zuntzak sortzen ditu produktu gisa. Zuntz hauek, nanometrikoak dira. 1934 -an Formals zientzialariari emandako elektroharitzearen patente bat badago ere, egia da teknika mikroskopiko berrien agerpenarekin (SEM, AFM, STM), neurri handi batean Nanozientzia eta Nanoteknologia sartzearen erantzuleak, berriz ere kontuan hartu direla prozedura horrez bidez lortutako zuntzen aukera, behar bezala karakterizatu ahal izan baitira.

Elektroharitzea, Taylor-ek 1964-1969 urteetan zehar proposaturiko Taylor konoan oinarrituta dago [13]. Teknika honen lehenengo patentea, J. F. Cooley -k egin zuen 1902. Urtean. Patenteak, elikadura-iturri altuen bidez zuntzak erraz sortzeko aukera aurkezten zuen. Honen arabera, elektroharitzean jarritako disoluzioak, biskositate balio minimo bat izan behar dute, baita ere, disolbatzaile lurrunkor batean disolbaturik egotea. Guzti hau, noski, eremu elektriko konstante bat ezarri. Modu honetan, Taylor -ek lortu zuen finkatzea elektroharitzearen oinarri teorikoak [14][13][15].

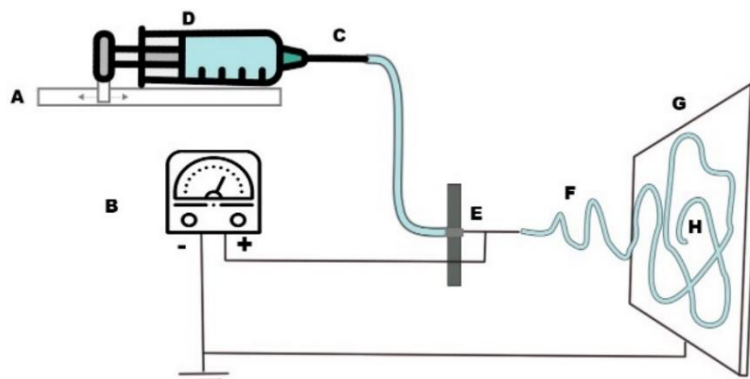
Taylor konoaren printzipioa, xiringaren orratzetik ateratzen den disoluzio polimerikoaren tantaren deformazioan oinarritzen da. Hau, disoluzio tantari eremu elektriko jakin bat kolektore norabidean ezartzerakoan gertatzen da. Honen ondorioz, tanta kargatuak errepulsio elektrostatikoa izango du, eta horrek, disoluzio beraren gainazal tentsioarengatik, tanta luzatzea eragiten du, geometria koniko bat lortzen. Ekipoarekin ezartzen den potentzial elektrikoaren eta emariaren arteko oreka aurkitzean, tanta, puntu kritiko batera iristen da eta fluxu konstanteko substantzia izatea ahalbidetzen du, zuntz bat emanez produktu gisa [16][17]. 8.irudian, Taylor konoaren adibide grafikoa ikusi daiteke.



8. Irudia. Taylor konoaren adibide grafikoa.

Elektroharitze teknikaren oinarria, honako hau da; Disoluzio polimerikoa xiringa baten barruan kokatzen da. Xiringa, bonba batean kokaturik dago, honen kokapena finkoa izateko eta xiringaren pistoitik bultzada konstantea emateko, honela, disoluzio polimerikoa ateratzen laguntzen du, emari konstantea emanez. Potentzia altuko eremu elektriko bat sisteman egokituta dago; alde negatiboa kolektorera konektatzen da, alde positiboa berriz, xiringaren orratzean. Xiringaren orratzean potentzial elektriko bat aplikatzerakoan, likido polimerikoan dauden karga berdinen eta likido polimerikoaren eta kolektorearen kontrako kargen arteko erakartze-indarren arteko alderatze-indarrek tentsio-indarrak sortzen dituzte likido polimerikoaren gainean. Horren ondorioz, disoluzio tanta deformatzen hasten da. [18]. Potentzial elektrikoa handitzean, ezarritako eremu elektrikoa nahikoa da disoluzio polimerikoa xiringaren orratzetik ateratzeko. Karga elektrikoa disoluzio polimerikoaren gainazal tentsioarena baino handiagoa denean, tanta polimerikoa luzatzea eragiten du kolektorearen norabidean. Behin Taylor-en konoa osatuta, zuntza kolektorera bidaiatzen duen bide tartetik, disoluzio polimerikoan dagoen disolbatzailea lurruntzen doa, honela, kolektorean soilik polimeroz osatutako nanozuntzak lortzen dira, sare tridimentsional bat osatuz. Zuntzak kolektorera egiten duen hegaldian zehar, "whipping" edo zigorrada deituriko prozesua jasaten du. Honek, elektroharitze prozesuari egonkortasuna edo ezegonkortasuna ematen dio.

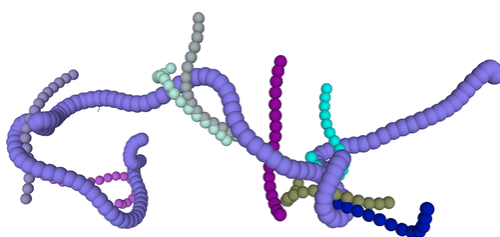
9.irudian, elektroharitze oinarritzko instalazio baten eskema ikusi daiteke. Honako hauek osatzen dute: ponpa (A), tentsio-iturria (B), disoluzio polimerikoa (C), xiringa (D), orratza (E), elektroharitze zuntzaren hegaldia (whipping) (F), aluminiozko paper kolektorea (G) eta haritutako sare polimerikoa (H).



9. Irudia. Elektroharitze ekiporearen eskema.

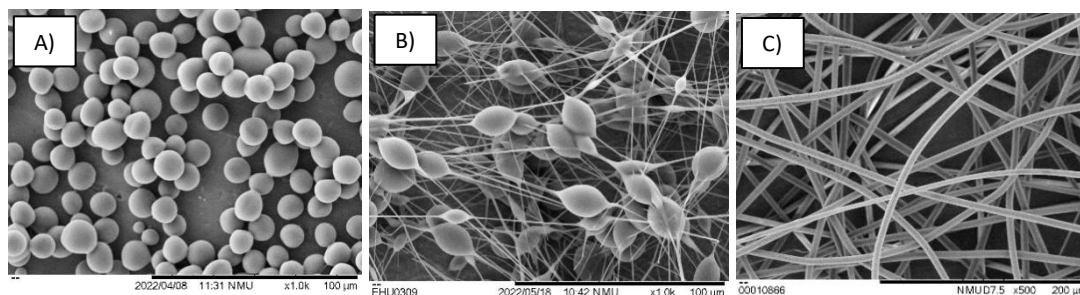
Lortutako sarea, ehun-ehun batez osatuta dago, non zuntzak gutxi gorabehera orientatuta daude.

Lehen aipatu bezala, Elektroharitzean iruteko, disoluzio polimerikoak kontzentrazio jakin bat izan behar du gutxienez, kate polimerikoak katramilatzeko gaitasuna eduki ahal izateko. Honi, iruteko gutxieneko kontzentrazioa (I.G.K.) deritzo. Kate polimerikoen korapilatze gaitasuna elektroharitze teknikaren fenomeno nagusia da. Disoluzio polimeriko baten kate polimerikoek ez baldin badute gaitasunik beraien artean gurutzatzeko tentsio bat aplikatzerakoan, hauek, kate polimerikoak beraien artean bereizi egiten dira, masa esferiko bezalako bat osatzen, hau da, tantak. Aldiz, Kate polimerikoak kiribiltzeko gaitasun minimo bat baldin badago, tentsioa aplikatzerakoan osotasunean ateratzen da kate polimerikoa hori guztia, eta ez da lortzen elkarren artean bereiztea. Honela, zuntz baten morfologia hartzea lortzen du. 10.irudian, kate polimerikoen artean gertatzen diren gurutzaketak ikusi daitezke.



10. Irudia. Kate polimerikoen arteko gurutzaketa.

Elektroharitze bidez, hiru morfologia desberdin lortu daitezke; A) tantak: kontzentrazioa baxuegia denean, likatasuna balio txikia du, hortaz, kate polimerikoak ez dute gaitasunik beraien artean kiribilduta mantentzeko tentsio aplikatzerakoan, beraz, ezin du zuntzik sortu. Honen ondorioz, kate polimerikoa, tanta formako sarea osatzeko gaitasuna du bakarrik. B) tantak eta zuntzak: morfologia hau, I.G.K. -ra iristerakoan edo gainditzerakoan lortzen da. Aurreko morfologia berdina da, baina kasu honetan, lortutako sarean badira tantak elkarren artean konektatzen dituzten zuntzak. C) zuntz uniformeak: zuntz osoko eta tanta itxura arrastorik gabeko sarea lortzerakoan deritzo. Kate polimerikoek korapilatze gaitasun nahikoa dute honi tentsioa aplikatuz gero katramilatuta mantenduta jarraitzeko. Hori lortzen den lehen kontzentrazioari, zuntz osoak lortzeko gutxieneko kontzentrazioa (Z.O.G.K.) deritzo. Emaitza hauek, Ekorketa mikroskopio elektronikoaren (SEM) bidez behatzen dira, hauen morfologia eta diametroa aztertu ahal izateko. Esan bezala, A), B) edo C) morfologiaren menpekotasuna, kate polimerikoen arteko katramilatze gaitasunean egongo da. Korapilatze gaitasuna egonez gero, zuntzez osatutako sare tridimentsional homogeneoa lortuko da. Aldiz, ez badago korapilatze gaitasun nahikorik, tantak agertuko dira zuntzen artean, edo zuzenean, soilik tantak agertuko dira. 11.irudian, katramilatze gaitasuna handitzen den heinean, nola zuntz morfologia lortzen den ikusi daiteke.



11. Irudia. Katramilatzearen menpekotasuna lortutako sarean: A) (i.G.K.) azpitik, B) tarteko egoera eta C) zuntz uniformeak.

Sortu daitezkeen zuntzen morfologia (tamaina, diametroa eta zuntz kantitatea), hainbat faktoreen menpe dago [19]:

- Disoluzioaren propietateak, esate baterako, honen likatasuna. Likatasuna geroz eta handiago izan, orduan eta katramilatze aukera gehiago egongo dira, ondorioz, diametro handiagoko zuntzak lortuko dira. Hortaz, polimeroaren kontzentrazioak ere izango du eragina, kontzentrazioa igo ahala, baita ere



igotzen baita disoluzioaren likatasuna. Pisu-molekularra eta bere banaketa, disoluzioaren konduktibitatea (Taylor kono zabaleran eragina dauka, eta ondorioz, tantak izango duen luzapenean), egitura kimikoa, gainazal tentsioa polaritatea, etab. [20]. Hortaz gain, disoluzio homogeneo bat eduki ahal izateko, polimeroa ondo disolbatzen duen disolbatzaile bat erabili behar da.

- Prozesuan erabiltzen diren osagaiak konstante mantentzea ere garrantzitsua da, esate baterako; xiringaren orratz puntuen dimentsioak eta hauen garbiketa erabilera bakoitzeko, sistemari aplikatutako potentzial elektrikoa. Potentzial elektrikoa handitzeak zuntzaren luzapena eragiten du, ondorioz, diametro txikiagoko baina luzera handiagoko zuntzak lortzen dira. Emariak ere, eragin handia du. Emaria eta zuntzaren diametroa, alderantziz proportzionalak baitira. Zuntzaren eta plaka kolektorearen arteko distantzia, baita ere, kontuan hartu behar da. Bien arteko distantzia handitzeak, zuntzaren hegaldi denbora handituko du, denbora gehiago ematen disolbatzailea lurruntzeko eta zuntzaren luzapenerako.
- Inguruaren baldintza propietateek eragin handia izan dezakete bukaerako produktuan, esate baterako, giro baldintzak: hezetasuna, temperatura, eta aire fluxua. Disolbatzailea lurruntzen denean, zuntzen gainazalean hozte prozesu bat eragiten da, honekin batera, hezetasunak, polimero-uraren interfaseko gainazal tentsioagatik zuntz porotsuak lortzea eragiten du [21].

Gaur egun, elektroharitzea, asko aztertzen ari den teknika da, honek dituen aplikazio anitzengatik lortutako sare tridimentsional polimerikoei esker. Gehien erabiltzen den arloan biomedikuntzan da, baina badago beste zenbait arlo honen hedapenean parte hartzen duena. 1.5. puntuan aplikazio hauek zehatzago behatuko dira.

## **1.5. Elektroharitzearen aplikazioak disoluzio polimerikoekin**

Elektroharitze bidez lortu daitezkeen zuntzezko sare tridimentsionalak aplikazio ugari izan ditzazkete gaur egungo gizartean, lortzen den azalera/bolumen erlazioagatik.

Honen erabilera, geroz eta gehiago hedatzen ari da, batez ere biomedikuntzan, baina baita beste zenbait arlo garrantzitsuetan, nekazaritzan bezala [22]. Aplikazio bakoitzarentzako, zuntzen ezaugarriak desberdinak izango dira propietateen optimizazioa lortu ahal izateko.

Lehen aipatu den bezala, merkatura zuzendutako biomedikuntzako edo bioingenieritzako produktuak nahiko interesgarriak izan daitezke [23]. Zuntzen erabilera medikuntzan, oro har, bi motatan banatzen da: Pazienteak zuzenean kontsumitu ditzazkeen produktuak, hala nola, aposituak edo botikak; eta prozeduraz kontsumigarriak direnak, hala nola, ehunen "scaffolds" -ak. Bioingenieritza aldetik, oso aztertua izaten ari da ehunen ingeniarietza, nahiko efizienteak eta ekonomikoak diren produktuak lortu daitezkeelako zenbait kasutarako. Ehun mota hauek, gaixo batek ehuna galdu duenean, edo organoak behar bezala lan egiten ez dutenerako erabiltzen dira. Zuntzek, zelulei laguntzen diete matrize berri bat sortzen, hauek kaltetuta edo kantitate txikian daudenean. Zuntzak lortzeko erabiltzen diren polimeroak, noski, biobateragarriak (ezin du errefus-erantzuna eman behar), bixurgarriak (ehun berria sortzen den heinean degradatzen joan, toxikoa ez izatea eta erraz eliminatu behar da) eta biodegradagarriak (modu naturalean eta mikrobioen jardueraz degradatzeko gaitasuna molekula sinple edo bakunago batean, hauek ez izaten kaltegarriak ingurumenerako) izan behar dira [24]. Orduan, PLA eta POEZ polimeroak, oso hautagai onak izan daitezke erabilera honetarako.

Azken urteetan, eraikuntzan ere aplikatzen saiatu da, erabiltzen diren materialen propietate mekanikoak zuntz polimerikoekin hobetzeko asmoz, zuntzek, erresistentzia mekaniko altua izan dezaketela ikusi baita. Zuntzen sintesi prozesuan zehar, materialak deformazio mekaniko prozesu bat jasaten du, luzapena hain zuzen ere. Luzapen honi esker, lortutako zuntz polimerikoak nahiko orientatuta egotea espero da, homogeneitate handia ematen morfologia ikuspegitik. Hortaz gain, zenbat eta meheago izan zuntza, orduan eta hurbilago egongo da indar teorikoa maximotik, ondorioz, erresistentzia mekaniko ona izango da [22]. Zuntzak beste material batzuekin konbinatzea posible da, hauen propietate mekanikoak hobetuz, adibidez; asfaltoa.

Ehungintzarekin ere erlazionatuta dago. Zenbait arropa, teknika honekin lortutako zuntzez osatzen baitira, adibidez; erlezainen arropa bereziak. Elektrohartzaren bidez

egiten den arropa, gehien bat nekazaritzarako erabiltzen da. Nekazaritzan aurki daitezkeen baldintza gogorrenatik langileek asko izerditzen dute eta normalean algodoizko arropak ez dute izerdia behar bezala uzten pasatzen arropatik kanpo. Honek, langileetan osasun arazoak sortu dezake, itolarria, esate baterako. Nanozuntzez osatutako arropa, aldiz, porotsuak, arinak eta babesleak dira, nekazaritza lana egiteko arropa oso egokia eta transpiragarria izaten. Baita ere, nahiko ospetsua bihurtzen ari da teknika honen bidez lortzen diren nanozuntzen haritzea kirol arropa sorrarazteko, bereziki, trekking-a egiteko. Arropa mota hauek zenbait baldintza gogor jasan behar dute, tenperatura baxuak edo oso altuak bezalakoak. Elektroharitu egiten diren ehunen porositate txikiko eta kantitate handiko arropak egiteko erabili daiteke, hautagai ezin hobeia izanik kirol-jarduera mota hauetarako.

Bestalde, zuntzek, polimeriko eta litiozko bateriak fabrikatzeko gaitasuna erakutsi dute. Modu honetan, bateria mota hauen fabrikazioarekin, propietate mekanikoak aprobe-txatu daitezke bateria malguak fabrikatzeko. Mugikorretan adibidez nahiko erabilia da, gaur egun, mugikorra geroz eta arinagoa izatea bilatzen baita, bizitza luzeagoa emateaz gain.

Teknika honen bidez, zuntzak erabiltzen diren beste eremu bat elikagaien bilgarriak dira. Zuntzen morfologia (porositatea, lodiera, zuntz tamaina eta diametroa, etab.) kontrolatu daiteke elektroharitzen parametroak kontrolatuz, edozein egoeratarako moldatuz. Lan honetan landuko diren bi polimeroei erreparatuz, azaldu berri diren aplikaziotarako bi polimeroak indibidualki aztertutakoak izan direla ikusi da [5,25]. Aldiz, orain arte ez da ikusi bi polimeroak bateratzen dituen elektroharitze teknikaren azterketarik.

Elektroharitzearen alde negatiboa da, teknika honek ez duela produktibitate handiarekin lan egiten, beraz, produktu nahiko selektiboak egiteko besterik ez da erabili orain arte. Ekipo industrial batekin lan egingo bazen, ez litzateke arazorik egongo. Hortaz gain, teknika honek, disolbagarri baten erabilera eskatzen du, hauetako gehienak toxikoak edo ingurumenerako kaltegarriak izaten. Beraz, uretan disolbagarria den polimero baten erabilera, POEZ bezalakoak, abantaila handia izan daiteke.

## 1.6. Fotopolimerizazioa

Fotopolimerizazioa, izenak adierazten duen bezala, argiak eragindako polimerizazio erreakzio bat da. Fotopolimerizazio erreakzio gehienak kate hazkundeko polimerizazioak dira, argi ikusgaia edo argi ultramorea (UV) xurgatuz hasten direnak. Argia zuzenean xurgatu dezake monomero erreaktiboak edo argia xurgatu eta energia monomerora transferitzen duen fotosentikortzaile batek. Polimerizazio mota hau, argazki edo 3D inprimaketa prozedura gisa erabili daiteke, polimerizazioa argiaren eraginpean egon diren eskualdetan bakarrik gertatzen delako. Erreakzionatu gabeko monomeroa esposiziopean ez dauden eskualdeetatik eliminatzeko aukera ematen du [26]. Fotopolimerizazioak erretikulazioa eragin dezake, materialari egonkortasuna edo erresistentzia ematen.

Laginak erretikulatzeko, fotohastarazle bat erabili da, DMPA. Burututako sareatze erreakzioa, fotohastarazleak eragindako transesterifikazio erreakzio batean oinarritzen dela uste da, non, ester talde funtzional batek duen talde organikoa, alkohol batek duen talde organikoarekin ordezkutzen da. Horrela, jatorrizkoetatik desberdina den beste ester eta alkohol talde bat osatuz. 12.irudian, transesterifikazio erreakzioa nolakoa den ikusi daiteke.



12. Irudia. Transesterifikazio erreakzioaren eskema orokorra.

## 1.7. Lanaren helburua

Lanaren helburu orokorra, elektroharitze prozesuaren bidez zuntzak lortzea da Azido Polilaktiko (PLA), Poli (2-etil-2-oxazolina) (POEZ) eta bi hauen arteko kontzentrazio desberdineko nahaste polimerikoekin, hau da, morfologia homogeneoko zuntzak lortzeko behar diren parametro egokiak aurkitzea eta aztertzea. Baita ere, hauentzako haritzeko behar den gutxieneko kontzentrazioa (I.G.K.) topatzea. Horrela, teknika honi eta bi polimero horiei esker, zenbait aplikaziotarako ezaugarri jakin batzuk dituzten produktuak lortu ahal izateko. Horretaz gain, zuntzen fotopolimerizazioa ere aztertu nahi da aurrean bezala. Bestalde, polimero bakoitzaren propietateak onak direla jakinik, bien arteko nahasketak aztertu dira propietateei erreparatzeko.

Horretaz gain, gaur egungo munduan, birziklagarriagoak eta biodegradagarriagoak diren produktuak lortzen saiatzen ari da, ingurumen-inpaktua murrizteko asmoz. Horregatik, erabilgarria izan daiteke bi polimero hauen arteko nahasteen portaera aztertzea kontzentrazio desberdinetan, hainbat teknika erabiliz.

Helburu nagusia lortzeko, hurrengo zereginak burutu ziren:

1. Elektroharitzean haritzeko (I.G.K.) eta, zuntz osoak (Z.O.G.K.) eta homogeneoak lortzeko beharrezkoa den gutxieneko kontzentrazioa bilatzea errektibo puru bakoitzarentzako eta bi polimeroen nahasketarako.
2. Zuntzen diametroak zehaztea ekorketa mikroskopio elektroniko (SEM) teknikaren bidez.
3. Bi polimeroen arteko nahasteen portaeraren azterketa, hainbat karakterizazio fisiko-kimiko tekniken bidez. (FTIR berogailuarekin, TGA eta DSC)
4. POEZ -ak, PLA -ren kristaltasun mailan duen eragina aztertzea Ekorketa Kalorimetria Diferentziala (DSC) -ren bidez. Hortaz gain, bi polimeroen arteko nahaskortasuna aztertuko da teknika honen bidez.
5. Elektroharitzen bidez lortutako POEZ eta PLA nahasteen sareak erretikulatu izateak eragindako ondorioak aztertzea.

## 2. ATAL ESPERIMENTALA

Atal honetan, laginak aztertzeko erabili diren karakterizazio kimiko-fisiko teknikak azalduko dira. Halaber, lagin hauek aurrera eramateko behar izan diren errektiboak, nahaste polimerikoak eta horien ezaugarriak deskribatuko dira. Baita, lan honen helburuak lortzeko erabili diren teknika instrumentalak ere.

### 2.1. Errektiboak

Erabilitako errektiboak 2. taulatan azaltzen dira bakoitzaren ezaugarriekin [10][8][27].

2. taulan, lan honetarako erabiliko diren bi errektibo nagusien eta fotohastarazlearen ezaugarri nagusiak agertzen dira, hala nola, bakoitzak duen Tg, Tm, dentsitatea, etab.

2. Taula. Errektiboak eta fitxa teknikoaren datuak.

Errektiboak	Poli(2-etil-2-oxazolina)	Azido Polilaktikoa	2,2-dimetoxi-2-fenilazetofenona
Errektiboaren siglak	POEZ	PLA	DMPA
Formula lineala	$[-N(COC_2H_5)CH_2CH_2-]_n$	$[C_3H_4O_2]_n$	$C_{16}H_{16}O_3$
CAS zenbakia	25805-17-8	9051-89-2	24650-42-8
Mw (g/mol)	50.000	120.000	256,30
Dentsitatea (g/cm <sup>3</sup> )	1,14	1,25	1,132
Solido egoera	Amorfoa	Semi-kristalinoa	Kristalinoa
Tg (°C)	30-35	60-65	-
Tm (°C)	-	150-160	67-70
Fusio-entalpia (J/g) (%Xc=100)	-	93	-
Etxea	Sigma-Aldrich	Natureworks ingeo 4032D	Sigma-Aldrich

Hortaz gain, erabilitako disolbatzailea kloroformoa (CHCl<sub>3</sub>) izan da. Honek, %99-ko purutasuna, 1,477 g/cm<sup>3</sup>-ko dentsitatea, 119,38 g/mol-ko pisu molekularra eta Scharlau etxekoa da, (CAS zenbakia: 67-66-3).

## 2.2. Materiala

Erabilitako ekipo gehigarri esanguratsuenak 3.taulan agertzen dira;

3. Taula. Erreaktiboak eta fitxa teknikoaren datuak.

Materiala	Marka
Labea	Selecta Dryterm 2000210
Biskosimetro kapilarra	Selecta VB-1423

3.taulan ikusi daiteken bezala, teknika esperimenterako erabiliko diren beste ekipo gehigarri batzuk agertzen dira. Ekipo bakoitzaren eskuinaldean, bakoitzaren etxea agertzen da.

## 2.3. Teknika instrumentalak

Atal honetan, erreaktiboen, nahaste polimerikoen eta elektroharitutako zuntz sareen propietate fisiko-kimikoak aztertzeke erabilitako teknikak deskribatuko dira.

### 2.3.1. Fourier Transformatuaren Espektrofotometroa (FTIR) – ATR eta Transmisioz

Fourier transformatuaren espektrofotometroa (FTIR) 1957. Urtean garatutako teknika da. Teknika honen helburua, honela definitu daiteke; lagin batek uhin-luzera bakoitzean zenbat argi xurgatzen duen neurtzen duen teknika da, hau da, molekulen eta IR argiaren arteko elkarrekintzak aztertzen dira. Polimeroei dagokienez, hauen unitate errepikakorraren egitura kimikoaren adierazgarri dira lortutako IR-k. Baita ere, polimero baten izaera jakin daiteke, hau da, ea polimeroa izaera amorfoa edo semi-kristalinoa duen. Polimero amorfoek semi-kristalinoak baino espektro banda zabalagoak aurkeztu baititu.

Teknika honekin; erreaktiboak, nahaste polimerikoak eta hauekin egindako filmak aztertu dira. Honetarako, isladapen metodoa erabili da. 13.irudian, erabili den IR ekipoa ikusi daiteke.



13. Irudia. Erabilitako IR ekipoa.

10.irudian, espektro infragorriak egiteko erabili den IR ekipoa agertzen da. Kasu honetan, ATR bidezko IR ekipoa.

FTIR ekipoa, Nicolet 6700-IR izan da, Thermo Scientific etxekoa. Bestalde, ATR bidezko infragorriarentzako, SPECAC etxeko MKII Golden Gate diamante kristalez osatutako ekipoa akoplatu da. Kasu honetan, espektroak egiteko erabilitako baldintzak hurrengoak izan dira:  $8\text{ cm}^{-1}$ -ko bereizmeneko 16 ekorketarekin. Metodo honetarako, lagina ATR -ren kristalaren gainean kokatzen da zuzenean.

Bestalde, laginak transmisioz aztertzeko bi eratan egin dira; berogailuarekin eta berogailu gabe. Bi erak, KBr pastillaren erabilpena eskatzen du. Pastilla honen gainean disoluzio polimeriko tanta bat botatzen da eta film bat sortuz transmisioa egin daiteke.

POEZ -ren atalean azaldu bezala, oso polimero hidrofiloa da, hau da, oso erraz xurgatu dezake ura. Infragorri ekipoa berogailurik erabili gabe, urak izan dezakeen eragina kenduta lagina aztertu ahal izateko, hau,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  tenperaturako labe batean sartu da 2 h -z, eta jarraian honen infragorria egin da.





14. Irudia. IR -an akoplatutako berogailu ekipoa.

14.irudian ikusi daiteken bezala, erabilitako berogailua Specac 2093 etxekoa izan da. Teknika hau, bi polimeroen arteko interakzioa aztertzeko erabili da. Laginak berogailuarekin aztertu ahal izateko, KBr pastilla bat prestatu behar izan da, eta, honen gainean, aztertuko den film geruza fin bat prestatu da. Pastilla prestatu ondoren, berogailu sartu zen. Ondoren, berogailua infragorriaren ekipoa akoplatu besterik ez da egin behar IR -a egiteko. Berogailurako erabilitako prozesua honako hau izan da: Lagina, hainbat temperatura zehatzetara igo da, horietako temperatura balio bakoitzean IR bat eginez, (25 °C → 50 °C → 100 °C → 150 °C → 200 °C). Behin 200 °C -tara iritsita, temperatura jaitsiera egin da, berriz ere, aurreko temperatura bakoitzean IR bat eginez. Egun bat igaro ondoren, prozesu guztia berriz errepikatu egin da lagin berdinentzako. Temperatura iritsiera bakoitzeko 5 minutu itxaron da, temperatura egonkorra eta konstantea lortzen dela ziurtatzeko. 200 °C arte igotzea bi arrazoigatik izan da: alde batetik, POEZ -k izan dezakeen ur guztia lurruntzeko, eta beste aldetik, PLA -ren urtze puntua gainditu ahal izateko.

Transmisioan egindako espektro guztiak, bai berogailuarekin edo berogailu gabe,  $4\text{ cm}^{-1}$  -ko bereizmenarekin eta 32 ekorketekin burutu dira. Bestalde, berogailuarekin erabilitako berotze-abiadura  $2,5\text{ °C/min}$  -koa izan da, gutxi gorabehera.

### 2.3.2. Ekorketa Kalorimetria Diferentziala (DSC)

Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC), analisi termikoa aztertzeko erabiltzen den teknika da, non tenperaturak zer eragina duen material baten bero-ahalmenean behatu daiteke. Honela, material baten propietate kimiko eta fisikoen aldaketek entalpiaren duen eragina ikusi daiteke denbora eta tenperaturaren aurrean [28].

15.irudian ikusi daiteken bezala, erabilitako ekorketa kalorimetro diferentziala, DSC Q2000 izan da TA instruments etxekoa, 50 mL/min emariko nitrogenodun atmosfera batean. Lagin bakoitza, aluminiozko kapsula batean sartu da, 5 mg lagina jarritz gutxi gora behera. Erabilitako baldintzak bi izan dira;



15. Irudia. DSC ekipoa.

15.irudian, DSC ekipoa, N<sub>2</sub> bonbarekin konektaturik duen hodiarekin ikusi daiteke.

1. Metodoan, lehen beroketa 10 °C/min abiaduran -50 °C-tik 220 °C-ra, ondoren, hoztea 10 °C/min abiaduran 220 °C-tik -50 °C-ra, eta azkenik, bigarren berotzea 10 °C/min abiaduran -50 °C-tik 220 °C-ra izan da.

2. Metodoa, laginari hozte zikloan kristalizatzeko denbora emateko asmoz egin da, honetarako: lehen beroketa 20 °C/min abiaduran -50 °C-tik 220 °C-ra, ondoren, hoztea 1 °C/min abiaduran 220 °C-tik -50 °C-ra, eta azkenik, bigarren berotzea 20 °C/min abiaduran -50 °C-tik 220 °C-ra izan da.

### **2.3.3. Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (RMN)**

Erresonantzia magnetiko nuklearra (RMN), materiaren propietate magnetikoetan eta atomo nukleoek daukaten spin mugimenduan oinarritzen dena [29][28]. Teknika hau, oso erabilia da errektiboen karakterizazioa egiteko. Erabilitako ekipoa, Bruker (modelo Avance 300 DPX) 300 MHz-koa izan da. Polimeroen unitate errepikakorraren egitura zehazteko, protoizko RMN (RMN - <sup>1</sup>H) egin da, aldiz, taktizitatea aztertzeke karbonozkoa RMN (RMN - <sup>13</sup>C) mota. Egindako espektroak kloroformo deuteratuan (CDCl<sub>3</sub>) egin dira.

### 2.3.4. Analisi Termograbitrikoa (TGA)

Termograbitria (TGA), konposatu batek tenperaturaren aurrean edo denboraren aurrean pisu galera aztertzeo balio duen karakterizazio teknika da, non konposatu baten degradazio tenperatura kalkulatu daiteke [30]. Teknika hau, errektiboekin eta nahaste polimerikoekin erabilia izan da. Erabilitako ekipoa, 16.irudian agertzen den TGA Q500 izan da, Thermo scientific etxekoa.



16. Irudia. TGA ekipoa.

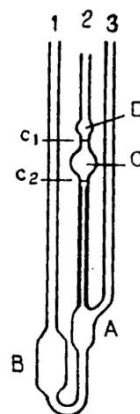
Infragorrian bezala, POEZ -ren hidrofilo gaitasunagatik, uraren eragina eliminatu ahal izateko; TGA egin baino lehen, lagina, labe batean sartu izan da 150 °C -tara 2 h -z, guztiz lehorra egoteko. Erabilitako metodoa honako hau izan da: lehenengo arrapalan erabilitako gasa, N<sub>2</sub> -zkoa izan da, 5 minutuko isotermarekin. Hortaz gain arrapala honen berotze abiadura, 10 °C/min -koa izan da, giro tenperaturatik (25 °C) hasten, 800 °C -ra iritsi arte. Bestalde, bigarren arrapalan erabilitako gasa, O<sub>2</sub> -zkoa izan da, 15 minutuko isotermarekin. Bukatzeko, 40 °C -tara hoztu da.

### 2.3.5. Biskosimetria kapilarra (Ostwald – Ubbelohde hodiarekin)

Teknika esperimental honek, likido baten likatasuna kalkulatzeko balio du. Likatasuna, fluidoaren propietate nagusi bat da. Fluidoaren geruza bat bestearekiko mugitzen denean marruskadura sortzen da, Honi zor zaion erresistentzia molekularrari likatasuna deritzo [31].

Erabilitako ekipoa, 15.irudian erakusten da. Biskosimetria egiteko, Ostwald-Ubbelohde hodi biskosimetra erabili da. Disoluzio diluitu baten likatasuna biskosimetra

kapilarrean neurtzen da erorketa denborak neurtuz. Modu honetan, disoluzio polimeriko baten likatasun intrintsekoak aukera ematen du makromolekularen tamaina disoluzioan neurtzeko. Kate polimerikoen tamaina handiagoa denean, fluxuan eragindako interferentzia handiagoa izango da eta ondorioz, likatasun intrintsekoaren balio handituko da.



17. Irudia. Biskosimetria ekipoa: ezkerrean, tenperatura konstante mantentzeko ekipoa, eta, eskuinaldean, erabili den kapilarea (U hodia).

17.irudian ikusi daiteken bezala, hegaldi denborak  $C_1$  -tik  $C_2$  -raino neurtzen dira. Neurketa guztiak  $25\text{ }^\circ\text{C}$  -tan eta kloroformoan disolbaturik egin dira. Beraz, logikoki, eragindako lagin zuria kloroformozkoa izan da. Disoluzio guztiak iragaziak izan dira, hauek izan dezaketen ez-purutasunak eliminatu ahal izateko. Erabilitako kontzentrazioak polimero bakoitzarentzat  $0,0032$ ;  $0,0064$  eta  $0,0096\text{ g/cm}^3$  -koak,  $50\text{ mL}$  -ko matrize aforatuan izan dira. Ekipoaren tenperatura konstante mantentzeko, izotzen laguntza behar izan da. Honetarako erabili den ekipoa 12.irudian agertzen da, Ostwald-ubbelohdearekin batera. Goian daukan gailu urdina, tenperatura kontrolatzeko erabiltzen da. Bestalde, biskosimetroan hainbat leiho ikusi daitezke. Hutsune horietatik, hodi biskosimetrikoa sartzen da.

Likatasun intrintsekoa lortu ahal izateko zenbait kalkulu egin behar dira lehendabizi. Disoluzio diluitu baten likatasuna ile hodi biskosimetro batekin neurtzen da, erorketa denborak neurtuz. Hortaz, kalkulu guztiak, aztertu nahi den laginaren eta lagin zuriaren (disolb.) hegaldi denborarekin abiatuz lortzen dira. 4.taulan, likatasun intrintsekora iristeko erabili diren kalkulu bakoitzaren ekuazioak laburbiltzen dira. Kontuan hartu behar da, ondoko ekuazioak baliagarriak izan daitezzen, disoluzioak nahikoa diluitua izan

behar du, polimero disoluzioaren dentsitatea eta disolbatzailea puruarena gutxi gorabehera berdinak izan daitezten.

4. Taula. Likatasuna azaltzeko modu desberdinak.

LIKATASUN MOTA	EKUAZIOA	ERABILTZEN DRIEN PARAMETROAK
Likatasun erlatiboa, $\eta_r$	$\eta_r = \frac{t}{t_0}$	$t$ = Disoluzioaren batatz. hegaldi denbora (s) $t_0$ = Disoluzio zuriaren batatz. hegaldi denbora (s)
Likatasun espezifikoa, $\eta_{sp}$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_r$ = Lik. erlatiboa
Likatasun erreduzitua, $\eta_{red}$ (mL/g)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$	$\eta_{sp}$ = Lik. espez. $c$ = Laginaren kontz. (g/mL)
Likatasun inherentea, $\eta_{inh}$ (mL/g)	$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c}$	$\ln(\eta_r)$ = Lik. erlatiboa $c$ = Laginaren kontz. (g/mL)
Likatasun intrintsekoa, $[\eta]$ (mL/g)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln(\eta_r)}{c}$	$\ln(\eta_r)$ = Lik. erlatiboaren logaritmo nepertarra $\eta_{sp}$ = Lik. espez. $c$ = Laginaren kontz. (g/mL)

Teknika hau, errektiboen karakterizaziorako erabili da. Biskosimetria teknikari esker, errektibo puruak elektroharitzeko eta zuntz osoak ateratzeko behar den gutxieneko kontzentrazioa atera daiteke. Honela, literaturan erlazio esperimantal desberdinak lortu dira. Lan hauen arabera, 1.ekuazioan adierazten den bezala, likatasun intrintsekoaren alderantzizkoak izar kontzentrazioa ( $C^*$ ) ematen du. Literaturaren arabera,  $C^*$ -a bider sei eginda, "Entanglement" balioa lortzen da; beharrezkoa den kontzentrazio minimoa katramiloak egoteko. Aldiz, bider hamar eginda, zuntz osoak lortzeko beharrezkoa den kontzentrazio minimoa lortzen da [32][33].

Lortutako emaitzetatik, baita ere, bi polimeroen disoluzio nahasteentzako ideia bat izateko balio du.

$$C^* = \frac{1}{[\eta]_{intrintsekoa}} \quad (1)$$

### 2.3.6. Ekorketa Mikroskopio Elektronikoa (SEM)

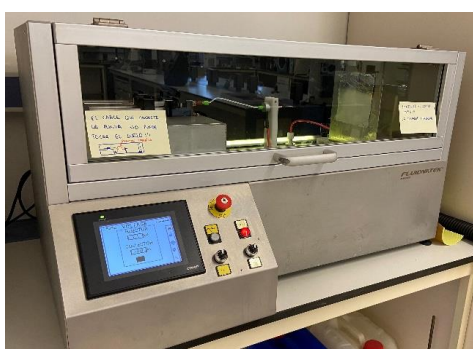
Ekorketazko mikroskopio elektronikoa, material desberdinen gainazalak behatzeko erabiltzen den teknika da [34].

SEM -eko azterketa burutzeko, lagineko materialak elektroiak kitzikatzeko eta askatzeko ahalmena izan behar du. Eroale izateko gaitasun hau, metalek daukate soilik, beraz, lagin polimerikoak aztertu ahal izateko, urreztatu egin beharko dira. Horretarako, urreztatzaile baten bidez, urrezko kapa fin bat jartzen zaie gainazalean [35].

Erabilitako ekipoa Hitachi TM3030PLUS izan da, eta laginak urreztatzeko SC 7620 Sputter Coater Quorum etxekoa erabili da, 15 kV-ko tentsioarekin. Teknika hau, elektroharitzean lortutako emaitzak aztertzeke erabili da.

### 2.3.7. Elektroharitzea disoluzioan

Elektroharitzean erabilitako ekipoa Fluidnatek etxekoa da. Ekipo berak, iadanik 20 cm<sup>2</sup>-ko kolektore metaliko eta ponpa dosifikatzailea du. Ekipoaz gain, 1.4. puntuan esan bezala, zenbait parametro kontuan hartu behar dira, esate baterako, tenperatura eta hezetasuna. Honetarako, elektroharitutako lagin bakoitzerako, termo higrometro baten bidez, hezetasun eta tenperatura balioak apuntatu dira. Kontuan hartu beharreko beste baldintzak: xiringaren orratzetik kolektorerraino erabilitako distantzia 20 cm-koa izan da; disoluzio bakoitzarentzat, erabili eta botatzeko Henke-Ject etxeko xiringak erabili ziren, 6mL-koak, eta berrerabil daitezken orratzak (BD Microiance 18G x 1 1/2, 1,2 x 40 mm). 18.irudian, deskribatu berri den elektroharitze ekipoa ikusten da.



18. Irudia. Elektroharitze ekipoa.

16.irudian ikusi daiteken bezala, disoluzio polimerikoa duen xiringa, ekipo barruan sartzen da, honen leihoa itxita mantenduta. Tentsioa kontrolatzeko, ikusten den botoi beltz birakaria erabiltzen da. Aldiz, emaria, ukipen-monitorearekin kontrolatzen da. Bestalde, sareatze agentea duten disoluzioak haritzerakoan, makina, aluminio paperez

bildu behar izan da argik babestua egon ahal izateko. Gainerakoan, azaldu berri den prozesuaz bestelako ezer ez da erabili.

Erabili den prozedura, honako hau izan da: disoluzio polimerikoa ondo nahastuta eduki ondoren, hau, xiringa barruan sartzen da (4-5 mL sartuz gutxi gorabehera). Xiringa, ponpan kokatzen da eta orratzari tentsio kontaktua jartzen zaio. Azkenik, kolektoreari lurrezko kontaktua ipintzen zaio zirkuito elektrikoa ixteko. Kolektorean, aluminiozko paper zati bat ipintze da zelo pixka batekin, hau finko mantentzeko. Aluminiozko paper honetan elektroharitutakoa jasoko da.

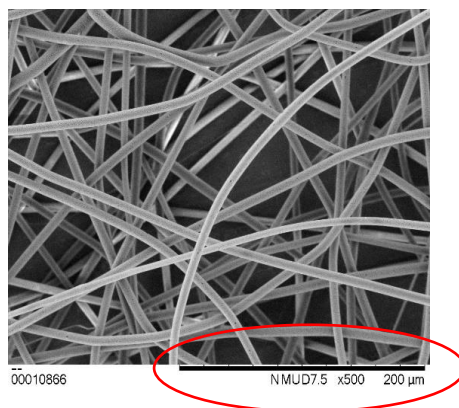
Behin dena prest dagoela, emaria eta potentzia hautatuko da. Honetarako, lehendabizi, orratzetik laguntzarik gabe tantatxo bat ateratzen den emaria hautatzen da. Ondoren, potentziaren balio hautatzen da. Honen balioa, orratzetik kanporatutako disoluzioa kolektorera iristea lortzen duena izango da. Emaria eta potentziaren arteko erlazio egokia, disoluzioa kolektorera konstante elektroharitzeko izango dena da. Bi parametro hauek jaisten saiatuko da, ahalik eta gehien minimizatu arte. Behin hau lortuta, 1 h oso batez utziko da elektroharitzen. Saretze agentea duten laginak 2 h -z elektroharituko dira, kantitate handiagoko sarea lortu ahal izateko. Beharrezko denbora pasa ondoren, aluminiozko paperan lortutako sarea, beste aluminiozko zati batekin estaliko da eta laborategiko kanpai batean egun batez uzten da giro tenperaturan eta erauzgailuarekin piztuta, disolbatzailea erabat lurruntzeko. Egun bat pasa ondoren, lagin bakoitza, lehortzaile batean gordeko da hezetasunik ez xurgatzeko SEM -ra aztertzeko eraman arte.

### **2.3.8. Elektroharitzen emaitzen datu tratamendua**

Elektroharitze teknika erabilita, hiru lagin mota lortzea posible da; tantak, tanta eta zuntz sarea, eta zuntz sarea.

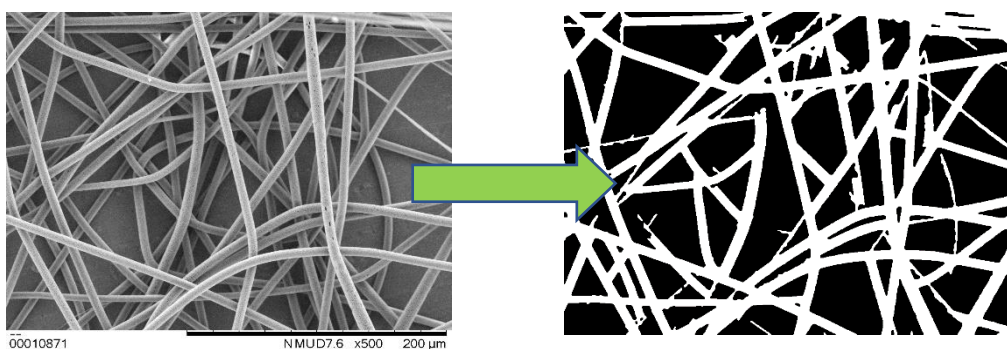
Lagin bakoitzeko zuntzen diametroa neurtzeko SEM -tik lortutako argazkietan, zuntz uniformeak soilik dituen lagin batetan, ImageJ v1.52 programataz baliatu da. Jarraitutako prozedura honako hau izan da: Lehendabizi, lagin berdin baten eskala berdineko lau argazki hautatzen dira, eta horietako edozeinekin eskala bat ezartzen da,

programak jakin dezan zenbat megapixelekin ari da lan egiten. 19.irudian ikusi daiteke kontuan hartu beharreko marra beltza eskala ezartzeko. Adibidez, 19.irudiko zuntz uniformeek kasurako; borobildutako marra beltzak 200  $\mu\text{m}$  -ko luzera dauka.



19. Irudia. SEM argazki bakoitzaren eskalaren kokapena.

Behin eskala finkatuta, lehen hautatutako lau argazkiak segmentatzen dira. 20.irudian, argazkia nola segmentatu den ikusi daiteke.



20. Irudia. SEM -eko lagin baten segmentazioa.

Azkenik, segmentatutako argazkiak ImageJ-k duen tresna batekin erabiliko dira eta honek automatikoki zuntz guztien diametroak neurtuko ditu.

Hala ere, elektroharitze bidez lortutako sarea tantak edo tantak eta zuntzak badira, hauen diametroak eskuz neurtu beharko dira, programak ez baitu gaitasunik zuntz finak eta zuntz homogeenok ez diren zerbaiten diametroa neurtzeko. Neurketa kopuru egokia izateko, gutxienez 400 neurketa egin beharko direla finkatu da.



Behin neurriak eginda, Excel bat lortzen da hauek duten diametroen eta frekuentzien datuekin. Hauekin batera, diametroen batezbestekoa eta desbideratzea agertuko dira. Lagin bakoitzarekin lortutako datuekin histograma bat irudikatuko da. Histograma hauetan, frekuentzia diametroaren aurrean irudikatzen da, honela, diametro tamainen distribuzioa behatu ahalko da.

### 2.3.9. Filmen prestakuntza

Atal honetan, nahasteen filmak egiteko erabili den prozesua deskribatuko da. Disoluzio nahasteen filmak, hauen karakterizazioa egiteko lortu nahi dira, baina ezezaguna da zer nolako film lodiera behar den honetarako. Kloroformo aztarna eta burbuila gutxien duen filma hautatu nahi da, hau da, kloroformoa errazago lurruntzen zaion film mota. Honetarako, 20 mL kloroformotan disolbaturiko disoluzioak egin dira. Disoluzio hauen %5 -a, PLA/POEZ nahastea izango da pisutan. Filma selekzioa egiteko soilik %50/%50 PLA/POEZ -ko disoluzioak egin dira. Behin filmaren lodiera hautatuta, beste bi disoluzio prestatuko dira; %75/%25 PLA/POEZ eta %25/%75 PLA/POEZ.

Hiru ontzitan %50/%50 -ko disoluzioa botako da kantitate hauekin; ontziaren behealdea estali arte (fina), ontzi erdi beteta eta ontzi beteta. Ondoren, lurruntzen utziko da kanpai batean bi egunez eta erauzgailuarekin burbuilak saihesteko.

Filmak egiterako garaian, tenperaturak eta hezetasunak eragina izan dezake, beraz, kontuan hartu beharreko parametroak dira. Baita ere, erabilitako pisuak ontziak betetzeko. Honela, aukeratuko den film mota guztiak sortzeko, kantitate berdinak erabiliko dira. 5.taulan, erabilitako errektibo kantitate teorikoak eta inguru baldintzen balioak azaltzen dira.

5. Taula. Filmentzako erabilitako errektibo kantitateak eta inguru baldintzak.

Lagina (%5 polim. + %95 CHCl <sub>3</sub> )	PLA (g)	POEZ (g)	CHCl <sub>3</sub> (mL)	Fina (g)	Erdi-beteta (g)	Beteta (g)	% Hez.	T° (°C)
%50/%50 PLA/POEZ	0,77	0,77	20	0,36	8,56	15,71	52,4	21,8
%75/%25 PLA/POEZ	1,15	0,38	20	0,36	-	-	52,5	18,5
%25/%75 PLA/POEZ	0,38	1,15	20	0,36	-	-	52,5	18,5

5.taulan erakusten den bezala, film bakoitzak bere ingurumen baldintzak izan ditu. Hezetasunak eta tenperaturak eragin handia izan dezake filmaren sorkuntzan. Honen ondorioz, filmen propietateak desberdinak izan daitezke, hala nola, propietate termikoak. Behin filmak prestatuak izanda, FTIR-ATR bidezko espektro infragorriak burutuko dira. Hortaz gain, disoluzio hauek, baita ere transmisio bidezko filmak egiteko aprobetxatuko dira.

### 2.3.10. Disoluzioen prestakuntza

Atal honetan, lan osorako erabilitako disoluzioen prestakuntza deskribatuko da. Disoluzio hauek, filmetarako zein elektroharitzeko disoluzioak dira. Ehuneko guztiak pisu-ehunekoei dagozkie. Disoluzio bakoitza, ontzi gardenetan prestatu eta ondoren, tapoi hermetiko batekin itxi dira bere erabilera arte. Tapoiarekin ixteaz gain, parafilm bat jarri zaio, disolbatzaileak lurruntzeko aukerarik ez izateko. Behin disolbagarritasun-froga eginda, bi polimeroak THF eta kloroformotan disolbatzen direla ikusi zen. Kloroformoan erraztasun handiagoarekin disolbatzen dela ikusita, erabilitako disolbatzailea kloroformoa ( $\text{CHCl}_3$ ) izan da une oro [36,37].

Disoluzioen prestakuntzarako, kalkulaturako PLA eta/edo POEZ gramo teorikoak pisatu dira, eta beharrezkoa den kloroformo bolumena gehitu zaie. Ondoren, berogailurik gabeko irabiagailu eta iman batekin irabiatzen untzi dira egun oso batez edo disoluzioa guztiz homogeneoa dela ikusi arte.

6.taulan, polimero puruekin soilik egindako disoluzioak prestatzeko erabilitako kantitate teorikoak agertzen dira. Disoluzio hauek, KBr pastilla gainean film fin bat osatzeko erabili diren disoluzioak prestatzeko prestatu dira. Hau da, erreaktibo puruen transmisio bidezko espektro infragorria egiteko.

6. Taula. Erreaktibo puruen disoluzioak egiteko erabilitako kantitateak.

Lagina (%5 polim. + %95 $\text{CHCl}_3$ )	PLA (g)	POEZ (g)	$\text{CHCl}_3$ (mL)
PLA purua (%100)	1,54	-	20
POEZ purua (%100)	-	1,54	20

Azkenik, 7.taulan, elektroharitzeko erabili diren disoluzioak prestatzeko pisatu diren kantitateak agertzen dira.

7. Taula. Elektroharitzean erabilitako disoluzioak egiteko pisatutako kantitateak, (V (CHCl<sub>3</sub>) = 20 mL).

Lagina	Pisu-ehunekoa	PLA (g)	POEZ (g)	DMPA (g)
PLA purua	%4	1,22	-	-
	%5	1,54	-	-
	%6	1,87	-	-
	%8	2,54	-	-
	%10	3,25	-	-
POEZ purua	%4	-	1,22	-
	%6	-	1,87	-
	%8	-	2,54	-
	%9	-	2,89	-
	%10	-	3,25	-
	%12	-	3,99	-
	%13	-	4,37	-
%75/%25 PLA/POEZ	%10	2,44	0,81	-
%50/%50 PLA/POEZ	%6	0,93	0,93	-
	%8	1,27	1,27	-
	%10	1,62	1,62	-
	%13	2,18	2,18	-
	%15	2,58	2,58	-
%25/%75 PLA/POEZ	%10	0,81	2,44	-
%50/%50 PLA/POEZ + (%5 polimero pisuan) DMPA	%13	2,18	2,18	0,22
	%15	2,58	2,58	0,26

### 2.3.11. Sareketa fotohastarazle baten bidez

Erretikulaziorako erabili den ekipoa LED Driver (LEDD1B) izan da, THORLABS etxekoa. Bestalde, ea UV lanpararen intentsitate egokia ezartzen den jakiteko, UVTOUCH argi ultramore detektagailu bat akoplatu da. Detektagailua 365 nm -tan erabili da.

Sareatuko diren laginek, %5 -eko DMPA kontzentrazioa izango dute pisuan, polimeroaren pisu totalari dagokionez. Fotohastarazlearen kantitatea aukeratu da, elektroharitze bidez irundako lagin batek behar bezala erretikulatu ahal izateko behar den kantitatea dela ikusi baita ikerketa talde honetako beste atariko lan batetan. Lagina,

guztiz itxita dagoen kaxa beltz batean sartu da, argitik isolatuta egon dadin. Lagina, kaxa barruan utziko da 1 h -z erretikulatzen hurrengo baldintzetan; lagina eta UV lanpararen arteko distantzia 2,5 cm -koa izan da, eta lanpararen intentsitatea  $2,5 \text{ mW/cm}^2$  -rekin. Gure kasuan, elektroharitze bidez lortutako zuntz sareak, nahiko itsatsita gelditzen ziren Aluminiozko paperan, beraz, alde bakar batetik erretikulatu dira. Behin ordu bat pasata, lagina uretan disolbatzen utzi da 30 minutuz, POEZ disolbatzeko, eta laginean soilik, PLA sareatuta eduki ahal izateko. Disolbatze denbora pasa ondoren, lagina, kanpai batean utzi da giro tenperaturan eta erauzgailuarekin egun oso batez. Ondoren, lehortzaile batean utzi da, SEM -ra bidali arte.

### **3. EMAITZAK ETA HAIEN AZTERKETA**

Atal honetan, 2.3. Puntuan azaldutako tekniken bidez lortutako emaitzak azalduko dira beraien ondorioak aztertuz. I eranskinean, konposatuentzat egindako beste karakterizazio teknika batzuen emaitzak agertzen dira, hala nola; RMN -  $^1\text{H}$ , RMN -  $^{13}\text{C}$  edo IR -k. Teknika esperimental hauek, 3. Atal honetan ikusiko diren emaitza batzuk baieztatzeko erabiliko dira, esate baterako, uraren presentzia POEZ -an. Aldiz, II eranskinean, SEM-tik ateratako argazki guztiak aurkitu daitezke.

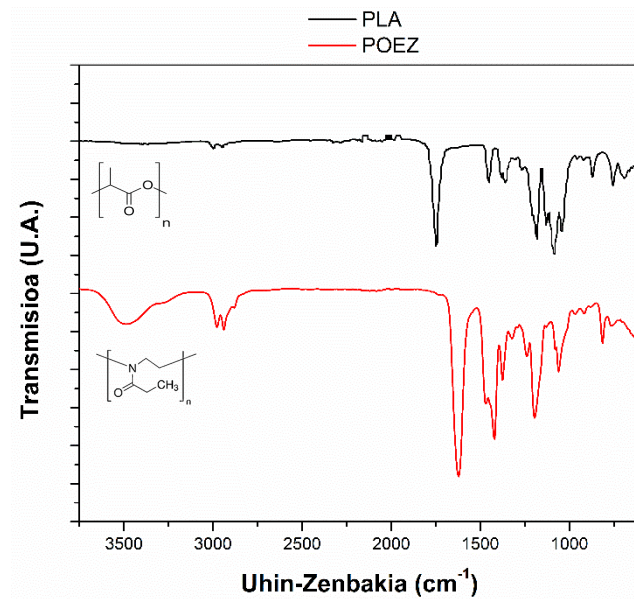
#### **3.1. Erreaktiboen karakterizazio kimiko-fisikoa eta hauen konparaketa.**

Atal honetan, PLA eta POEZ -rentzako erabilitako hainbat karakterizazio tekniken emaitzak ikusi eta aztertuko dira. Teknika hauen artean, Fourier Transformatuaren espektrofotometroa, Ekorketa kalorimetria diferentziala eta termograbimetria aurkitu daitezke.

##### **3.1.1. Erreaktibo puruen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisisa (FTIR) – ATR eta Transmisioz**

Puntu honetan, PLA eta POEZ -ren ATR eta transmisioz bidez egindako espektro infragorriak agertuko dira. Honekin batera, espektro bakoitza aztertuko da, eta beraien arteko aldekotasuna behatuko da.

PLA eta POEZ -ren ATR bidezko espektro infragorriak 21.irudian agertzen da, bakoitzaren unitate errepikakorraren egitura kimikoarekin.



21. Irudia. POEZ eta PLA -ren espektro infragorriak ATR bidez.

8. eta 9.tauletan, 21.irudian ikusten diren infragorri espektro seinaleen esleipenak agertzen dira. Ondoren, bi errektiboek dituzten bandak deskribatuko dira.

8. Taula. PLA seinaleen esleipena.

Esleipena	Uhin zenbakia (cm <sup>-1</sup> )
t C-H	2999 + 2948
t C=O	1750
d C-H	1457
t C-O-H	1385 + 1365
t C-O-C (asim.)	1184 + 1134
t C-O-C (sim.)	1089 + 1044
t C-C	869 + 758

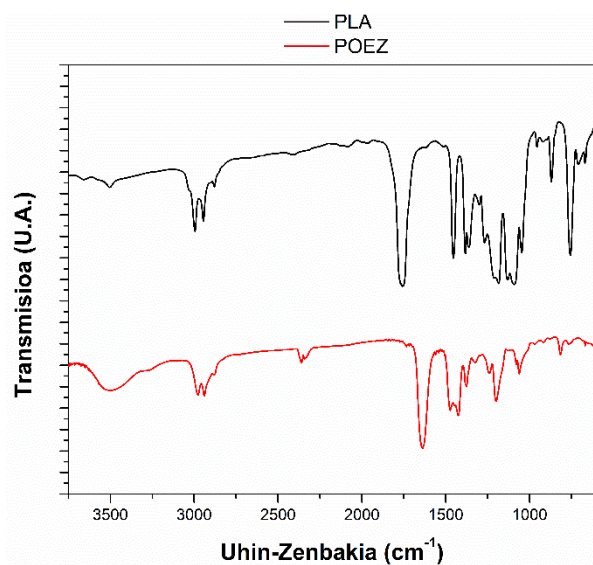
9. Taula. POEZ seinaleen esleipena.

Esleipena	Uhin zenbakia (cm <sup>-1</sup> )
t O-H (ura)	3495
t C-H	2981 + 2939
t N-C=O	1624
t C-H	1372 + 1427 + 1377
t C-C	1198 + 1062 + 819

8. eta 9.tauletan erakusten diren balioei erreparatuz, ikusi daiteke bi polimeroek hainbat banda dutela komunean; 2998 cm<sup>-1</sup> eta 2950 cm<sup>-1</sup> (t C-H), 800-1000 cm<sup>-1</sup> (t C-C) eta 1445 cm<sup>-1</sup> (t C-H) inguruko banda.

Bestalde, polimero bakoitzak dituen banda oso bereizgarri batzuk ikusi daitezke, bata bestearengandik oso ondo bereiztea eragiten dutenak, esate baterako; POEZ -ren  $3495\text{ cm}^{-1}$  (t O-H) eta  $1624\text{ cm}^{-1}$  t N-C=O (baita ere, t C-O-C) banda, eta PLA -ren  $1750\text{ cm}^{-1}$  (t C=O) seinalea.

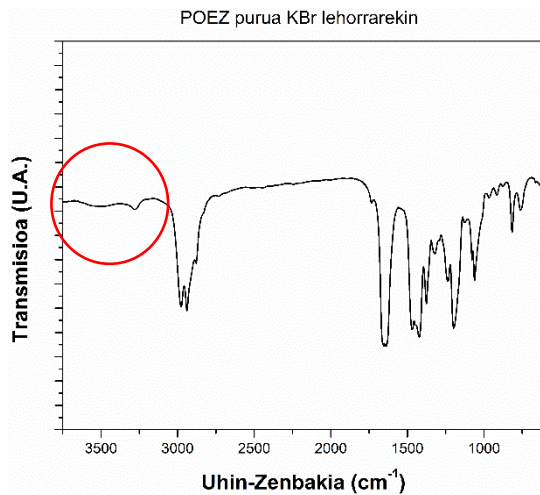
Agertzen den hurrengo irudian, 22.irudian, transmisioz egindako infragorri espektroak ikusi daitezke. Transmisio metodoz egindako infragorriak, geroago bien arteko nahaskortasuna aztertzeke erabiliko dira.



22. Irudia. POEZ eta PLA -ren espektro infragorriak transmisio bidez.

22.irudian agertzen diren espektro infragorri seinaleen esleipenak 8. eta 9.tauletan deskribatutako berdin-berdinak dira.

Bestalde, POEZ -ren egitura kimikoa aztertuz eta lortutako bi infragorriak alderatuz, ikusi daiteke POEZ -ak ez duela OH talderik, beraz, ez du zentzurik  $3500\text{ cm}^{-1}$ -tan agertzea seinalerik. Honen arrazoia, POEZ -ak duen hidrofilo gaitasun handiagatik da [7]. Ura oso erraz xurgatu dezake, beraz POEZ lagina lehortuta ez badago, uraren OH taldea agertuko da infragorrian. Hau baieztatzeke, 2.3.1. puntuan deskribatutako POEZ lagin lehorraren transmisio infragorria egin da. 23.irudian ikusi daiteke lortutako espektro infragorria.



23. Irudia. POEZ lehorraren espektro infragorria transmisio bidez.

23.irudiko espektroan pentsatutako hipotesia baieztatu da. Hau da, POEZ lagina lehortuz, uraren  $3500\text{ cm}^{-1}$  banda gutxiagotu egin dela ikusi daiteke, ur kantitate esanguratsua lurrundu baita. Hala ere, nahiz eta labean eta lehorgailuan egon, infragorria egin bitartean, laginak ur pixka bat xurgatu du, OH taldearen banda zertxobait ikusten baita oraindik. Hala ere, 22. Irudiko POEZ -rekin konparatuz, egiaztatu daiteke banda hori urari dagokiola. Oraindik gehiago baieztatzeko, I eranskineko POEZ ataleko protoizko RMN -n, baita ere, uraren seinalea agertu dela jakin da.

### 3.1.2. Erreaktibo puruen propietate termikoen analisia

Atal honetan, zuzenean bote komertzialetik harturiko erreaktibo puruen propietate termikoen analisia burutuko da DSC bidez. Hiru ziklo aztertuko dira;  $1^\circ$  beroketa, hoztea eta, azkenik,  $2^\circ$  beroketa.  $1^\circ$  beroketan, laginen historia termikoa eliminatzen da,  $2^\circ$  beroketan berriz, materialen propietate intrintsekoak agertzen dira. Lehen ekorketa historia termikoa ezabatzeko egiten den arren, ziklo honetan azaltzen diren emaitzak garrantzitsuak dira, laginaren prestaketaren eragina egiaztatzeko balio duelako. Gure kasuan, prestatu ditugun filmak edo elektroharitze bidez lortutako sareentzako.

Ziklo hauetan aztertuko diren parametroak hauek dira; , fusio puntua ( $T_m$ ), beira trantsizioa ( $T_g$ ), kristaltze tenperatura ( $T_c$ ), hozte kristalizazio entalpia ( $\Delta H_{cc}$ ) eta fusio entalpia ( $\Delta H_f$ ). Azken honekin, kristalinitate ehunekoa lortzeko erabiliko da. Kasu honetan, soilik DSC -an erabilitako 1. Metodoa aztertuko da. 2.3.2. Puntuan esan bezala,



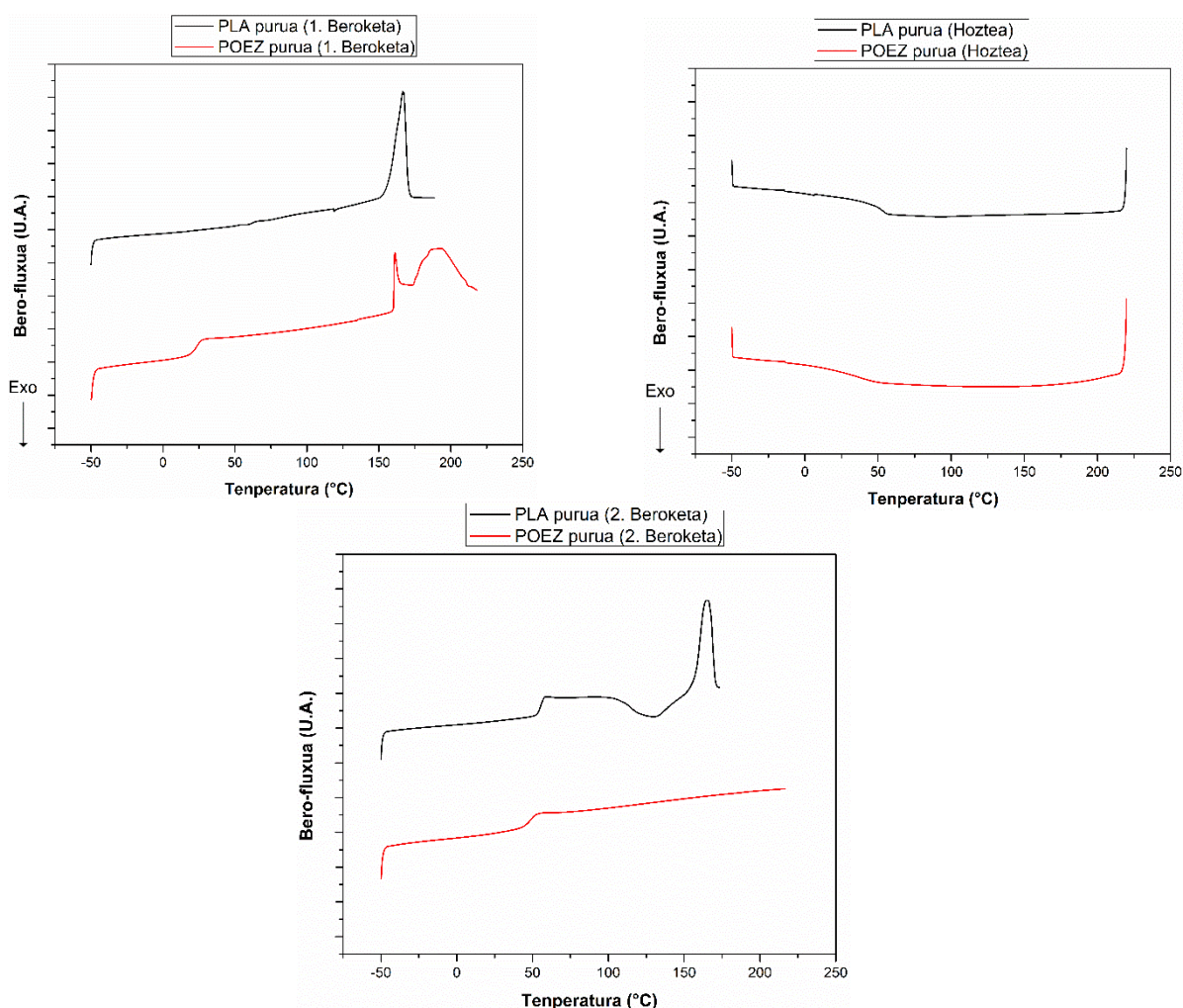
1. Metodoa erabiliz kristalizazioa bigarren ekorketan ematen da. Hortaz, bigarren ekorketako fusio entalpiaren balio erreala edukitzeko, kristaltze entalpiaren eragina kendu behar da kenketa baten bidez, hau da,  $\Delta H_{f_{\text{erreala}}} = (\Delta H_f - \Delta H_{cc})$  izango da. Kalkulu berdina erabili beharko litzateke lehenengo beroketan berdina gertatuz gero.

PLA -ren fusio entalpiaren ( $\Delta H^{\circ}_f$ ) balioa %100 kristalinitatearekin, 93 J/g-koa da [38]. Hortaz, kristalinitate ehuneko kalkulatzen, 2.ekuazioa erabili da:

$$K_{\text{rist. \%}} = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_{cc})}{\Delta H^{\circ}_f} \times 100 \quad (2)$$

Kateek orientatzeko duten gaitasunari deritzo, honek eragina izango du bere propietate termikotan. Hasieran esan bezala, POEZ amorfoa da, beraz ez du fusio pikorik azaltzen.

24.irudian, PLA eta POEZ lagin puruen DSC -ak agertzen dira.



24. Irudia. PLA eta POEZ puruen DSC -k (1. Metodoa erabiliz).

24.irudian, lagin bakoitzak bero fluxua tenperaturaren aurrean duen jarrera erakusten da. PLA -ri dagokionez, lehenengo ekorketan beira trantsizioa ez da argi ikusten. Fusioari dagokionez ordea, laginak tontor endotermiko bat azaltzen du 160 °C inguruan. Tontor hau PLA -ren urtzearekin erlazionatzen da. Hozte prozesuan, lagina ez da kristaltzen. Bigarren beroketan ordea, PLA laginaren Tg -a argia da, 55 °C inguruan. Beira trantsizioa pasa ondoren, lagina kristaldu egiten da 110 °C inguru (kristalizazioa hoztean) eta bukaerako 150 °C inguruan lagina urtu da. 24.irudiko balioak 10.taulan laburbiltzen dira.

10. Taula. PLA eta POEZ puruen propietate termikoen DSC balioak (1. Metodoa erabiliz).

LAGINA	1° BEROKETA				2° BEROKETA				
	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %
PLA purua	63	157	33	36	55	107	157	9	9
POEZ purua	24	-	-	-	49	-	-	-	-

Beraz, kristalizazioa, 2° ekorketan eman da, hoztean ez baitu denborarik izan kristalizatzen bukatzeko, (arrazoi honengatik, nahaste polimeroekin eta elektroharitzeko emaitzekin egindako hurrengo DSC-k, 2. Metodo batekin egin dira, kristalizazioa, hozte zikloan gertatzeko denbora eduki dezan). PLA -ren kristalinitateari erreparatuz, argi ikusi daiteke, nola lehenengo beroketatik bigarren beroketara kristalinitate ehunekoa dezente jaitsi den, %36 -tik %9 -ra. Materialaren historia termikoaren ezabatzearen ondorio da hori. Bestalde, baita ere esan beharra dago beira trantsizioaren tenperatura zertxobait jaitsi dela lehenengo ekorketarekin konparatuz, hau, baita ere historia termikoa ezabatzearen ondorio.

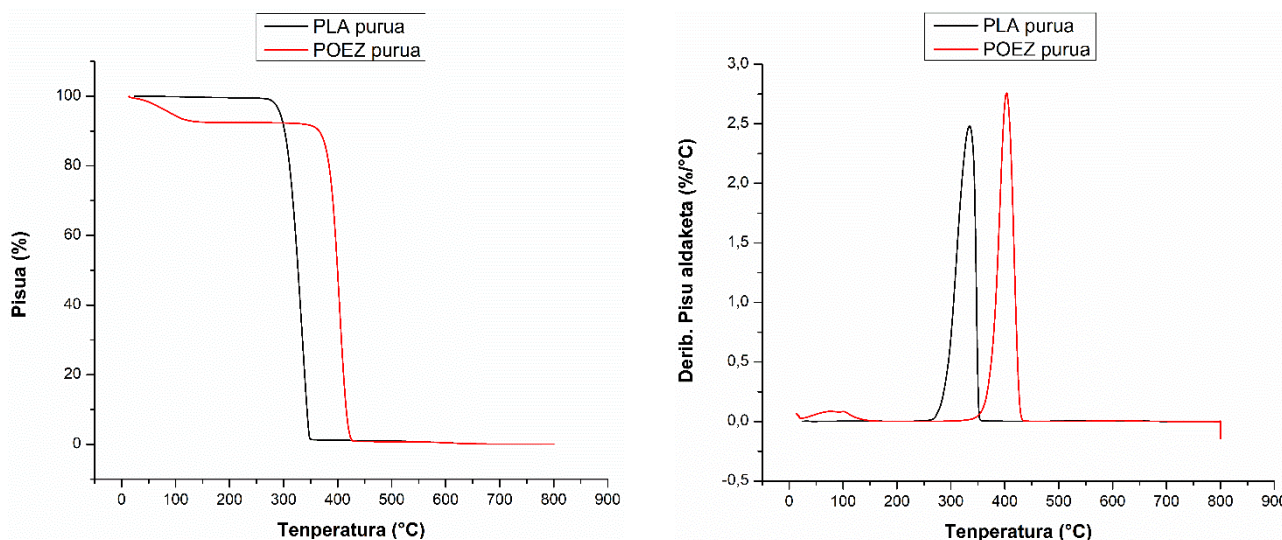
Beste aldetik, POEZ -ren lagina behatuz, ikusi daiteke nola lehen ekorketan laginak tontor endotermiko bat azaltzen duen 150 °C inguruan. Bigarren ekorketan, ordea, historia termikoa ezabatu denez, tontor hau ez da azaltzen, polimero hau amorfoa baita. Beraz, emaitza hau zentzuzkoa da. Lehenengo ekorketan azaltzen den tontorraren arrazoa, 3.1.1. Puntuan azaldutakoa izan daiteke. Lehen esan bezala, POEZ-a oso polimero hidrofiloa da, beraz, ur molekula asko edukiko ditu bere inguruan. Urak plastifikatzaile bezala jokatzen du, eta honen eraginez, 160 °C -n inguru, uraren lurrunketaz gain, baliteke POEZ kantitate txiki baten degradazio gertatu izana. Uraren plastifikatzaile eragina ekorketetan ikusi daiteke, bigarren ekorketako Tg balioa lehenengoan ematen dena baino handiagoa baita. Hortaz gain, lehen esan bezala,

bigarren ekorketan ez da tontorrik azaltzen, ziklo honetan, laginak ez duelako urarik lehorra baitagoelako.

Bi polimeroak konparatuz, aurrean daiteke ekorketa kalorimetria diferentzialaren (DSC) teknika bidez ezingo dela zehatz mehatz esan ea bi polimeroak nahaskorrak diren ala ez, Tg balio berdintsua baitute. Nahaste baten Tg balio teoriko bat kalkulatu ahal izateko, Fox Flory -ren ekuazioa erabil daiteke, baina kasu honetan ez da oso aplikagarria, lehen esan bezala, bi polimeroen Tg balioen arteko tenperatura diferentzia oso baxua baita, kasu honetan, 6 °C-ko diferentzia soilik.

### 3.1.3. Erreaktibo puruen analisi termograbitrikoa (TGA)

Atal honetan, erreaktiboaren degradazio tenperatura aztertuko da. 25.irudian, PLA eta POEZ laginen TGA -ak agertzen dira. DTG -ri esker errazago ikusi daiteke degradazioaren hasiera eta bukaera. Hortaz gain, degradazio maximoa azaltzen du. Jarraian, lortutako emaitzak aztertuko dira.



25. Irudia. PLA eta POEZ laginen TGA eta DTG -k.

25.irudian, bi termograma ikusi daitezke. POEZ -ari dagokion termogramak bi erorketa ditu, PLA -k berriz, POEZ -a degradatu baino lehen degradatzen da erorketa bakar batean. 25.Irudiko balioak 11.taulan laburbiltzen dira. Tenperatura hasieran, bukaeran

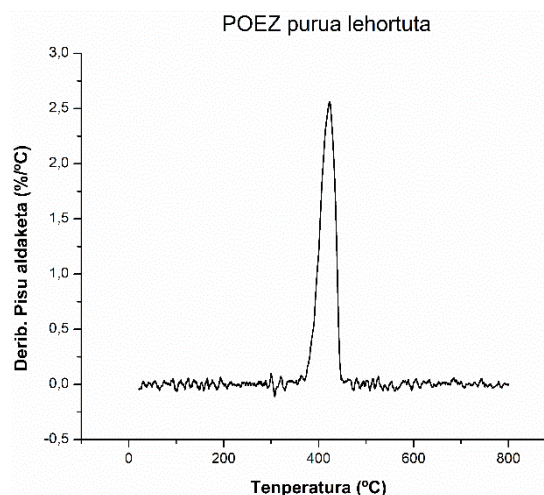
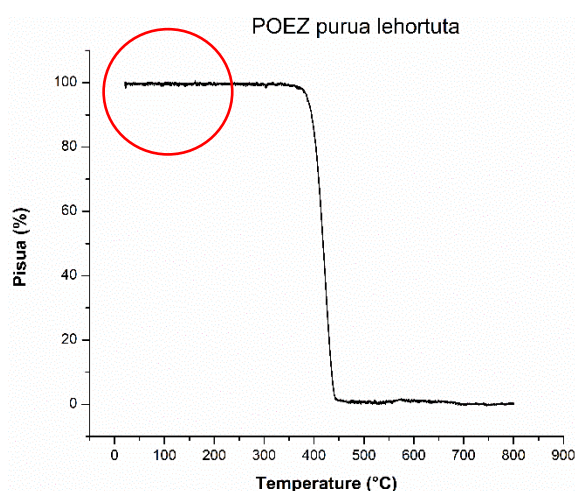
eta degrad. Max -n agertzen diren pisu ehunekoak, gelditzen den lagin kantitateari erreferentzia egiten dio.

11. Taula. PLA eta POEZ laginen TGA balioak.

LAGINA	1° PISU GALERA				2° PISU GALERA				HONDARRA
	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %	
PLA purua	12 min 122 °C %100	63 min 630 °C %0	34 min 335 °C %30	%100	-	-	-	-	%0
POEZ purua	40 min 30 °C %100	18 min 166 °C %92	10 min 92 °C %95	%7	34 min 326 °C %92	102 min 632 °C %0	41 min 403 °C %42	%92	%0

Alde batetik, PLA -ren emaitzei erreparatuz, ikusi daiteke nola degradazio bakarra ematen duen. PLA -ren degradazio temperatura 335 °C ingurukoa da. Beste aldetik, POEZ -ren emaitzetan, ikusi daiteke berriz ere honen propietate hidrofiloa. Honen TGA-k bi degradazio ditu, lehenengoa, ia 100 °C inguru (ura lurruntzen den temperatura), eta bigarren degradazioa 403 °C inguru, hau POEZ -rena izanda. Hala ere, kontuan hartu behar da 3.1.2. puntuan esandakoa; urak plastifikatzaile modura jokatzen du POEZ -ren aurrean. Beraz, 403 °C-ko degradazioko balioa ez da benetan POEZ -rena izango, balio altuago izan beharko luke.

Honetarako, infragorriarentzako egindako baieztapen berdina burutu da, hau da, lehortutako POEZ laginarekin TGA bat egin da. 26.irudian POEZ lehorraren termograma ageri da.



26. Irudia. POEZ lehorraren TGA eta DTG -k.

26.irudiko termograman degradazio erorketa bakarra gertatu da. Termograma honetan lortutako emaitzak 12.taulan ikusi daitezke.

12. Taula. POEZ lehorren TGA balioak.

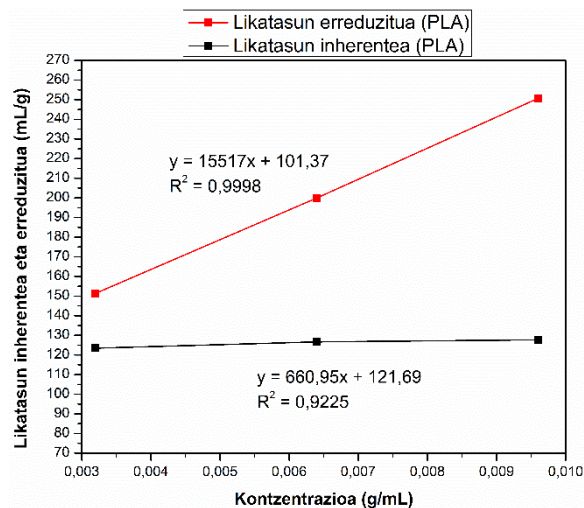
LAGINA	1° PISU GALERA				HONDARRA
	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %	
POEZ purua (lehortuta)	32 min 316 °C %100	51 min 508 °C %0	42 min 424 °C %36	%99	%0

Mahaigaineratu den bezala, aurrekoan ateratzen zen degradazioa urari dagokio. Uraren eliminazioarekin batera, baita ere plastifikatzaile efektua desagertu da. POEZ -ak daukan degradazio tenperatura erreala beraz, 424 °C-koa da. 11.taulan agertzen den PLA -ren balioarekin konparatuz, ziurtasunez esan daiteke PLA-k tenperatura gutxiago behar duela degradatzeko [11,39]. Hortaz gain, baita ere baieztatu daiteke 11.taulako POEZ laginean 100 °C -tara gertatutako degradazio erorketa, soilik urari dagokiola. Hau da, tenperatura horretan POEZ -k ez du inolako degradaziorik jasaten.

### 3.1.4. Erreaktibo puruen biskosimetria kapilarraren bidezko azterketa

Biskosimetria kapilarra, likatasunaren balioa lortzeko aparte, 2.3.5. Puntuan azaldu bezala, elektroharitze teknikarako balio du. Biskosimetria bidez, katramiloak sortzeko behar den kontzentrazio gutxienekoa lortu daiteke, baita ere, zuntz osoak lortzeko beharrezkoa den kontzentrazio gutxienekoa. Kalkulu honi esker, denbora irabazi dezakegu, nondik hasteko ideia jakina baita. Honetarako, likatasun erreduzitua eta inherentea kalkulatu beharko da, kontzentrazioaren aurrean irudikatu ahal izateko. Likatasun erreduzitua: polimeroak biskositatea erlatiboa areagotzeko duen gaitasun espezifikoaren neurria da. Aldiz, likatasun inherentea: solutuaren edo fase sakabanatuaren kontzentrazioari dagokion biskositatearen arrazoiaren logaritmo naturala da [40]. Balio hauek kalkulatu ahal izateko, 2.3.5. Puntuko 4.taulan deskribatu diren formulez baliatuko gara.

27.irudian, PLA -rekin lorturiko emaitzak ikusi daitezke.



27. Irudia. PLA -ren biskosimetria.

27.irudian, likatasun erreduzitua igotzen dela ikusi daiteke, disoluzio polimerikoaren kontzentrazioa igo heinean. Honen arrazoa, honela azaldu daiteke: polimeroaren kontzentrazioa handitzean, disoluzioa osatzen duten kate polimerikoen arteko talka kopurua handitzen da, hortaz kateak kolpatzeko joera bultzatzen duen energia zinetikoa murriztu egiten da, likatasuna areagotuz. Aldiz, likatasun inherentea nahiko konstante mantentzen da kontzentrazioa igo arren. Likatasun intrintsekoaren balioa: lortutako likatasun erreduzituaren eta inherentearen zuzenaren jatorrizko ordenatuaren batezbestekoa izango da. 13.taulan, kalkulu hauen balioak agertzen dira.

13. Taula. PLA -ren biskosimetria emaitzak.

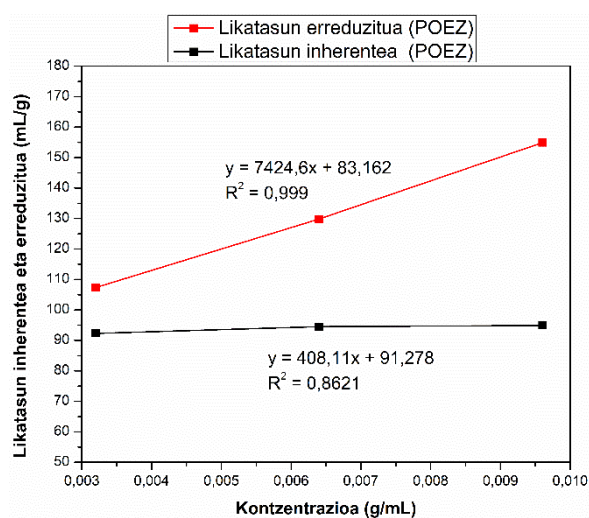
LAGINA	$[\eta]$ (g/mL)	Batezbesteko erorketa denbora + desb. (s)	$\eta$ erlatiboa	$\eta$ espezifikoa	$\eta$ erreduzitua (mL/g)	$\eta$ inherentea (mL/g)
Zuria (CHCl <sub>3</sub> )	0	32,6±0,4	-	-	-	-
10/50	3,2·10 <sup>-3</sup>	48,4±0,2	1,5	0,5	151,4	123,4
20/50	6,4·10 <sup>-3</sup>	73,3±0,1	2,2	1,2	195,1	126,6
30/50	9,6·10 <sup>-3</sup>	111,1±0,1	3,4	2,4	250,7	127,7

14.taulan, aurreko taularen balioei esker, PLA -ri dagokion likatasun intrintsekoa eta C\* kalkulatu dira.

14. Taula. PLA -ren izar kontzentrazioaren kalkulua.

$\eta$ intrintsekoa (mL/g)	111,5 ± 14,4 mL/g = 1,1 ± 0,1 dL/g
C* = (1/ $\eta$ intrintsekoa)	0,9·10 <sup>-2</sup> ± 0,8·10 <sup>-3</sup> g/mL

28.irudian, POEZ -rekin lorturiko emaitzak ikusi daitezke.



28. Irudia. POEZ -ren biskosimetria.

28.irudian, POEZ -rekin lortutako biskosimetria grafikoa agertzen da. PLA-n gertatu den bezala, likatasun erreduzitua igotzen dela ikusi daiteke, disoluzio polimerikoaren kontzentrazioa igo heinean. POEZ -ren kasuan erregresio lineal txikiagoa lortu da PLA -rekin konparatzen bada. Aldiz, likatasun inherentea nahiko konstante mantentzen da kontzentrazioa igo arren. 15.taulan, kalkulu hauen balioak agertzen dira.

15. Taula. POEZ -ren biskosimetria emaitzak.

LAGINA	$[\eta]$ (g/mL)	Batezbesteko erorketa denbora + desb. (s)	$\eta$ erlatiboa	$\eta$ espezifikoa	$\eta$ erreduzitua (mL/g)	$\eta$ inherentea (mL/g)
Zuria (CHCL <sub>3</sub> )	0	33,1±0,5	-	-	-	-
10/50	3,2·10 <sup>-3</sup>	44,5±0,1	1,2	0,3	107,4	92,3
20/50	6,4·10 <sup>-3</sup>	60,6±0,2	1,8	0,8	129,8	94,5
30/50	9,6·10 <sup>-3</sup>	82,4±0,1	2,5	1,5	154,9	94,9

16.taulan, aurreko taularen balioei esker, POEZ -ri dagokion likatasun intrintsekoa eta C\* kalkulatu dira.

16. Taula. POEZ -ren biskosimetria emaitzak.

$\eta$ intrintsekoa (mL/g)	87,22 ± 5,7 mL/g = 8,7·10 <sup>-1</sup> ± 0,6 dL/g
C* = (1/ $\eta$ intrintsekoa)	1,15·10 <sup>-2</sup> ± 0,5·10 <sup>-3</sup> g/mL

14. eta 16. taulen balioak aztertuz, argi dago PLA-k POEZ baino likatasun intrintseko handiagoa duela. Honen ondorioz, PLA-k errazago katramilatuko da kontzentrazio baxuagotan, beraz, elektroharitze bidez zuntzak lortzeko, baita ere, pisu kontzentrazio baxuagoa beharko da. Emaitza logikoa da, PLA-k POEZ baino pisu molekularra altuagoa duela ikusi baita hornitutako errektibo ontzitan. Kate polimerikoak zenbat eta luzeagoak izan pisu molekularrenegatik, orduan eta elkarlotze gehiago sortuko dira kateen artean. Honen ondorioz, likatasuna handiagoa izango da. 17.taulan, biskosimetria bidez ateratako (I.G.K.) eta (Z.O.G.K.) balio teorikoak ikusi daitezke.

17. Taula. Elektroharitzeko eta zuntz osoak lortzeko kontzentrazio minimoaren kalkulua.

LAGINA	$C^*$ (g/mL)	$C^* \times 6$ (g/mL) = (I.G.K.) <sub>teorikoa</sub>	$C^* \times 10$ (g/mL) = (Z.O.G.K.) <sub>teorikoa</sub>
PLA	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$
POEZ	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$

17.taularen arabera, PLA -rentzako kontzentrazio baxuagoak erabili beharko dira (I.G.K) eta (Z.O.G.K.) teorikoki lortzeko elektroharitze teknikan.

Aurreko kalkulutan ikusi den bezala, biskosimetria bidez, elektroharitzean hasteko lehen kontzentrazio teorikoak kalkulatu daitezke, lan honetarako, ez baita interesekoa (I.G.K) azpitik lortu daitezkeen emaitzak. Bi polimero puruetan pisu kontzentrazio berdina erabiltzeko, bien kalkulutan ateratako batezbesteko balioarekin hasi da elektroharitzen. Lorturiko kontzentrazioak pisu ehunetara pasatuz:

- (I.G.K) lorpenerako; %4 (PLA) – %5 (POEZ) tarteko balio bat hartu beharko da. %4 hartzea erabaki da. Honela, badakigu elektroharitzea zuzenean %4 pisu ehunetik gora hasi dezakegula.
- (Z.O.G.K) lorpenerako; %6 (PLA) – %8 (POEZ) tarteko balio bat hartu beharko da. %6 hartzea erabaki da.

Elektroharitu ondoren, zenbateko hurbiltasuna eduki dugun behatuko dugu balio errearekin alderatuz.

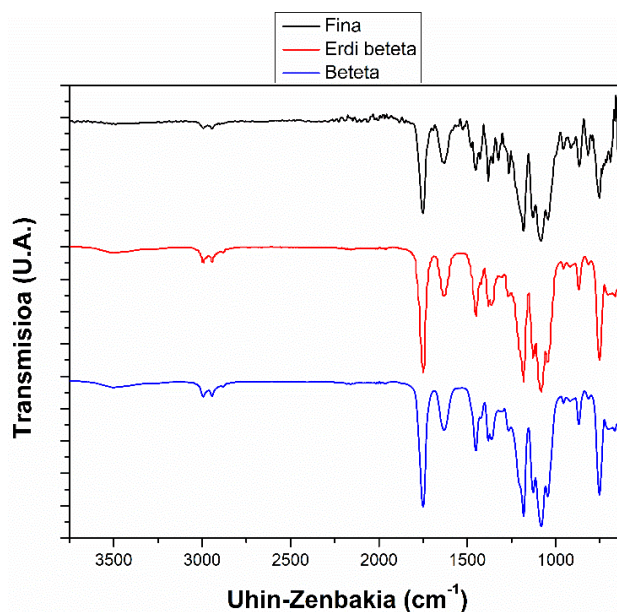


## 3.2. Film-selekzioa

2.3.9. Puntuan azaldu den bezala, nahaste polimerikoentzako jakin beharra dago zer nolako film lodiera erabiliko den. Honetarako, 50/50 PLA/POEZ nahasteko hiru lodiera desberdineko filmak egin dira; fina, erdi-beteta eta beteta. Ondoren, hiru film hauetatik hoberena hautatuko da esperimentuaren hurrengo puntuaren jarraipenerako, hau da, disolbatzailea errazago/gehiago lurrundutako lodiera mota.

### 3.2.1. Filmen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisisa (FTIR) - ATR

Atal honetan, hiru filmen Infragorri Espektroak ATR bidez aztertuko dira. Aurrean ikusten den 29.irudian, hiru filmen infragorriak agertzen dira.



29. Irudia. 50/50 PLA/POEZ fina, erdi-beteta eta betearen ATR bidezko espektro infragorriak.

29.irudiko hiru infragorrietan, seinale berdinak agertu dira, baina ez intentsitate maila berdinekin ateratu. Honetarako hainbat arrazoi aurkitu daitezke, esate baterako, filmen transparentzia ez da berdina izan film guztientzat, hortaz, film betetako infragorriak banda saturatuagoak ematea logikoa da, honen lodiera eta zurruntasuna, beste bi laginena baino handiagoa baita. Beste arrazoi bat izan daiteke hiru laginentzat Golden Gate delakoa era berean ez estutzea. Intentsitate diferentzia nabariena finarena

da, Erdi-beteta eta betearen artean ez baita ia diferentzia handirik ikusten. 18.taulan, seinaleen esleipenak agertzen dira.

18. Taula. 50/50 PLA/POEZ fina, erdi-beteta eta betearen espektro infragorrien esleipenak.

Esleipena	Uhin zenbakia (cm <sup>-1</sup> )
t O-H	3495
t C-H	2981 + 2939
t C=O	1754
t N-C=O	1637
d C-H	1453
t C-O-C (asim.)	1184
t C-O-C (sim.)	1085

18.taulako baliotan, polimero bakoitzak dituen banda seinaleak lortu direla ikusi daiteke. OMNIC programaren literaturaren arabera, kloroformoaren banda esanguratsuen 757 cm<sup>-1</sup> -koa da [41]. Kasualitatez, 50/50 PLA/POEZ nahastearen infragorriak, justu uhin zenbaki horren inguruan t C-C banda dauka, ondorioz, kloroformoa agertuz gero, nahaste polimerikoaren bandarekin gainjarriko litzateke. Hortaz gain, kontuan hartu behar da ATR metodoa, gainazaleko teknika dela, hau da, agian filmaren gainazalean kloroformoa lurrundu da, baina izan daiteke film barrutik kloroformoa oraindik egotea. Beraz, Infragorri bidez, oso konplexua da esatea zein lagin lodiera motatan lurrundu den gehien kloroformoa.

### 3.2.1. Filmen propietate termikoen analisia

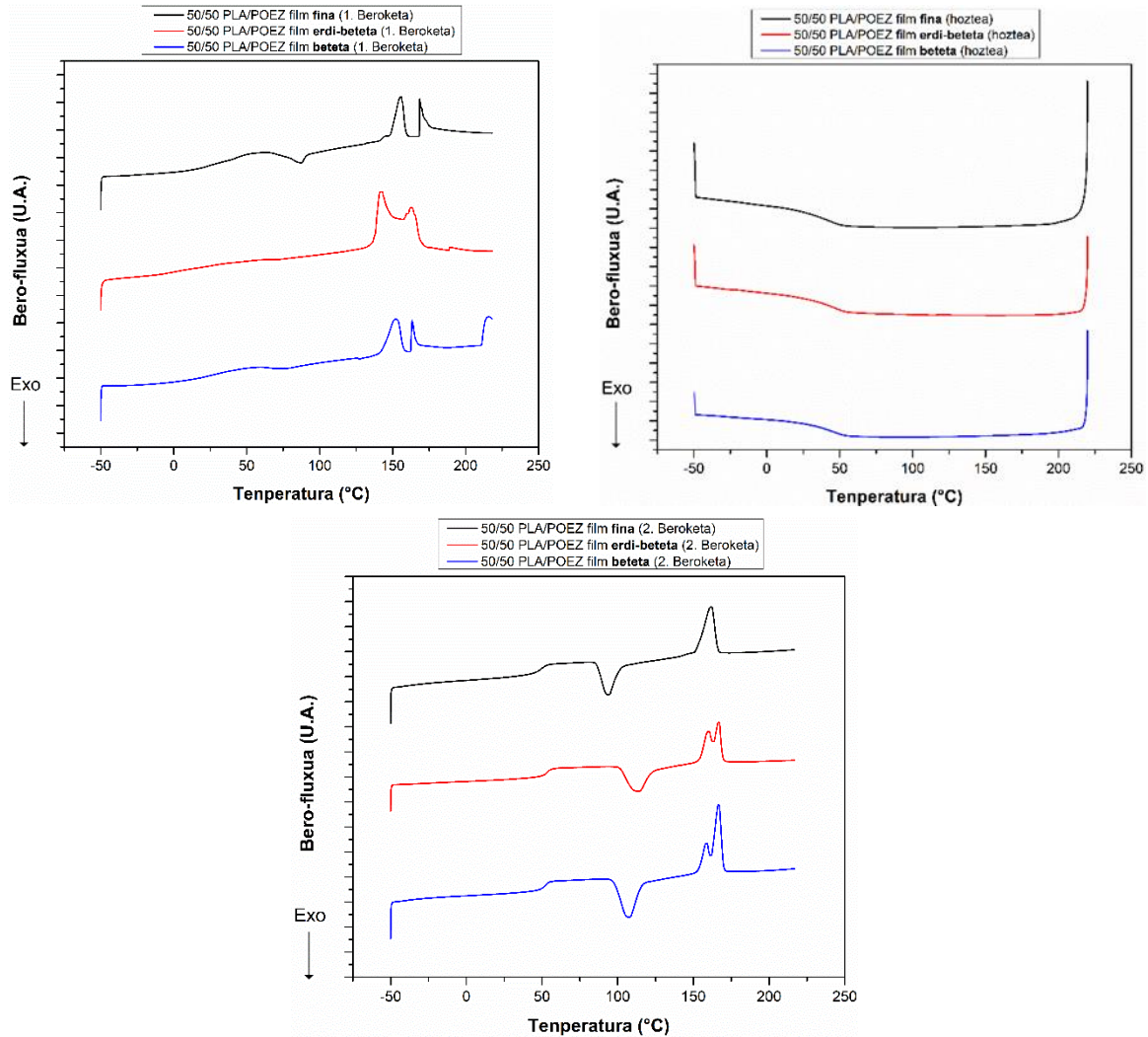
Atal honetan, aurreko besteetan bezala, hiru laginen propietate termikoen analisia egingo da. Azterketa honetan, 1. Metodoarekin eginiko DSC -ak aztertuko dira.

Kasu honetan, kontuan hartu beharreko gauza bat dago; Nahaste polimerikoen filmetan POEZ dago, beraz, kristalinitatearen kalkulua egiterakoan, honek duen eragina kendu beharra dago. Modu honetan, kristalinitate mailaren kalkulua 3.ekuazioaren bidez kalkulatu litzateke:

$$\% \text{ Krist.} = \frac{(\frac{\Delta H_f * X_{PLA}}{1}) \times 100}{\Delta H^{\circ} f} \quad (3)$$

Non,  $X_{PLA}$ , nahasteak duen PLA -ren pisu frakzio da.

30.irudian, 50/50 PLA/POEZ film lodiera desberdineko laginen DSC -ak agertzen dira. Jarraian, lortutako emaitzak aztertuko dira.



30. Irudia. 50/50 PLA/POEZ film lodiera desberdineko DSC -ak, (1. Metodoa erabiliz).

30.irudian, film mota bakoitzak bero fluxua temperaturaren aurrean izandako jarrera erakusten da. 1. Beroketan, hiru laginek Tg bat erakusten dute fusio entalpia agertu baino lehen. Hozte zikloari erreparaturaz, ez da ezer esanguratsurik ikusten, lagin bakar bat ere ez baita kristalizatu. Azkenik, 2. Beroketan, hiru laginek, Tg eta fusio entalpia bat erakustez gain, hozte zikloan gertatu ez den kristalizazio entalpia erakusten dute. 30.irudiko seinaleen balioak 19.taulan laburbiltzen dira. Kontuan hartu behar da fusio entalpian bi tontor erakusten duten grafikentzako, Tm -ren balioaren kalkulurako bi tontorren batez bestekoa hartu dela.

19. Taula. 50/50 PLA/POEZ film lodiera desberdinen propietate termikoen DSC balioak (1. Metodoa erabiliz).

LAGINA (50/50 PLA/POEZ)	1° BEROKETA					2° BEROKETA					
	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %
FINA	44	148	23	25	12	50	86	153	4	4	2
ERDI- BETETA	25	138	49	52	26	53	102	161	2	2	1
BETETA	26	151	16	17	8	53	98	161	4	4	2

Kasu honetarako, gehien interesatzen zaigun zikloa, lehenengo beroketa da, filmetan lortutako propietate termikoak ikusten baita. Beroketa honetan, Tg da aztertu beharrekoa. Erdi-betetako eta betetako laginak balio antzekoa eman dute, aldiz, lodiera fineko laginak, balio altuago bat erakusten du aurreko biek konparatuz, 44 °C. Hiru balioak konparatuz, posibilitate bat izan daiteke, erdi-betetako eta betetako laginek plastifikatzaile efektua izan dutela kloroformoa edukitzeagatik, aldiz, lagin finak, kloroformo gutxiago edukita, ez du efektu hau jasan eta horregatik Tg balore altuago bat eman du. Plastifikatzaileek, kate polimerikoen mugimendua errazten du, lubrikatzaile moduko bat izango balitz bezala. Kateen mugimenduak erraztasun handiagoarekin mugitzen badira, honen Tg -ren balioa jaisten da. Ikusi daiteke baita ere, azken bi laginen Tg balioak bi polimero puruen baliotik behera daudela, oraindik gehiago balioztatzen aurreko hipotesia. Arrazoi posible horretaz gain, lodiera txikiagoko filmak kloroformo kopuru txikiagoa du. Hortaz gain, bere lodieragatik, kloroformoa lurruntzea errazagoa izango dela pentsatu da.

Hozte zikloan ez da laginik kristalizatu. Bigarren ekorketan ordea, hiru laginak tenperatura berdintsutan kristalizatu dira erdi betetako eta betetako laginak. Bestalde, lodiera fineko laginak zertxobait lehenago kristalizatu da, 86 °C-tan. Hiru laginek bigarren ekorketan kristalizatu dira, berriro ere, ez dutelako denborarik izan hozte zikloan guztiz kristalizatzeko. Bigarren beroketan, historia termikoa ezabatzen da, eta ikusi daiteke nola erabilitako bero-fluxu maila txikitzen joan da filmaren lodiera handitzean. Hortaz gain, ziklo honetan izandako balioak Tg -rentzako oso berdintsuak izan dira. Aldiz, Tm balioak berdinak izan dira film erdi-beteta eta betetarentzako, 161 °C. Bestalde, film finak balio baxuago bat aurkeztu du, 153 °C. Kristalizazio mailari behatuz, balio berdintsua lortu da lagin guztietan.

Horretaz gain, bi polimeroek, proportzio hauetan behintzat, nahasgarriak direla adierazi dute, Tg bakarra ikusten baita hiru laginetan. Hala ere, hori gehiago aztertuko da hurrengo atalean nahasketekin batera.

Egin diren hipotesien arabera, aurrerago burututako polimero disoluzioen filmak, lodiera finekoak izatea erabaki da. Kontzentrazio desberdineko film fin hauek, ATR bidez aztertzeko erabiliko dira.

### **3.3. Kontzentrazio desberdineko disoluzio polimerikoak**

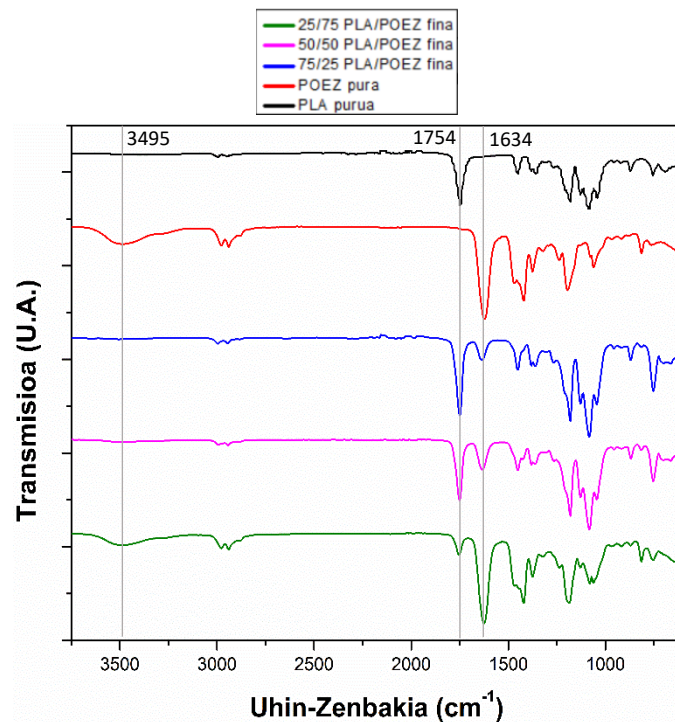
Atal honetan, karakterizazioa egiteko erabilitako film finak aztertu dira. Erabili diren disoluzioak, 2.3.10. Puntuaz azaldu dira. Atal honetan, nahaste hauen karakterizazioa ikusiko da aurretik azaldutako tekniken bidez, eta errektibo puruek emandako emaitzekin konparatu eta eztabaidatuko dira. Baita ere, bi polimeroek daukaten konpatibilitatea aztertuko da berogailua akoplatuta duen infragorria erabiliz.

#### **3.3.1. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen Fourier Transformatuaren Espektrofotometro bidezko analisia (FTIR), berogailuarekin (Transmisioz) eta berogailu gabe (Isladapena)**

Zati honetan, berogailu gabe eta berogailua erabiliz lortutako Espektro Infragorriak aztertukoak aztertuko dira.

##### **BEROGAILU GABE, (ATR bidez):**

31.irudian, egindako hiru nahaste desberdinen film finen ATR bidezko infragorrien espektroak azalduko dira, bakoitzak erakusten dituen seinaleen esleipenekin.



31. Irudia. Nahaste polimerikoen eta polimero puruen espektro infragorriak ATR bidez.

31.irudian ikusi daiteken bezala, banda esanguratsuetan intentsitate maila desberdinak ikusi daitezke lagin guztien artean. Infragorri guztien esleipenak 20.taulan laburbiltzen dira.

20. Taula. Nahaste polimerikoen espektro infragorrien esleipena.

Esleipena	Uhin zenbakia (cm <sup>-1</sup> )				
	PLA purua	75/25 PLA/POEZ	50/50 PLA/POEZ	25/75 PLA/POEZ	POEZ purua
t O-H	-	3495 (ia mespretxagarria)	3495 (oso gutxi)	3495	3495
t C-H	2999 + 2948	2981 + 2939	2981 + 2939	2981 + 2939	2981 + 2939
t C=O	1750	1754	1754	1756	-
t N-C=O	-	1637	1637	1633	1624
d C-H	1457	1455	1453	1450	1427
t C-O-C (asim.)	1184	1186	1184	1182	1198
t C-O-C (sim.)	1089	1087	1085	1190	1062

3.1.1. Puntuaz azaldu den bezala, interesekoak diren bandak, bi polimeroek duten karbonilo seinalea eta POEZ -ren ur seinalea dira. Beraz, hiru seinale horiek dira gehien bat aztertuko direnak.

20. taulako baloreak behatuz, PLA -ren  $\text{C}=\text{O}$  bandan aldaketa bat nabari daiteke. POEZ -ren gehikuntza handitu ahala, azido poli laktikoaren karbonilo seinalearen uhin zenbakia zertxobait handitu egiten da,  $1750\text{ cm}^{-1}$ -tik  $1756\text{ cm}^{-1}$  arte iritsiz aldaketa esanguratsuenan. Bestalde, POEZ -ren karbonilo banda, baita ere, igo egiten dela PLA -ren adizioarekin ikusi daiteke,  $1624\text{ cm}^{-1}$ -tik  $1637\text{ cm}^{-1}$  arte igotzen.  $\text{C}-\text{H}$  seinalean, baita ere, bata bestearen influentzia ikusi daiteke, seinalearen uhin-zenbakia, ekarpen handiena duen polimerorantz alderatzen baita. Hau da, geroz eta PLA gehiago egon, orduan eta gertuago egongo da PLA puruaren  $\text{C}-\text{H}$  seinaleetik. Aldiz geroz eta POEZ gehiago, orduan eta gertuago POEZ puruaren  $\text{C}-\text{H}$  seinaleetik. Azkenik, POEZ -ren  $\text{O}-\text{H}$  bandan, argi ikusi daiteke nola POEZ gutxiago egotean, honek ez du aldaketarik jasaten uhin zenbakian, baina bai intentsitatean. Banda honen intentsitatea jaisten doa, POEZ gutxiago egon ahala. Era berean, aditzera ematen du ur gutxiago dagoela.

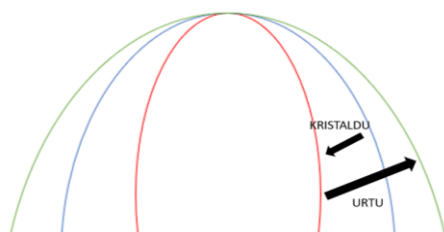
Efektu berdina ikusi daiteke aurretik azaldutako PLA eta POEZ -ren karbonilo seinaleetan. Argi ikusi daiteke polimero bakoitzaren pisu-ekarpenak, bakoitzari dagokion karbonilo bandari eragiten diola, honen seinalearen intentsitatea handitzen edo gutxitzen. Hau da, geroz eta PLA gehiago egon laginean, orduan eta handiago izango da honi dagokion karbonilo bandaren kontribuzioa edo intentsitatea. POEZ -rekin berdina gertatzen da, baina berari dagokion karbonilo eta ur bandarekin.

Banda nagusiak, nahaste-proportzioak aldatzen diren heinean uhin zenbakiz mugitzeak, bi polimeroak elkarrekin lan egiteko bateragarriak direla pentsatzeko adierazle bat izan daiteke, hau da, nahaskorrak direla pentsatu daiteke.

### **BEROGAILUAREKIN, (Transmisio bidez):**

Teknika honen bidez, bi polimeroen artean gertatzen diren interakzioak gehiago aztertzea bilatzen da. Honetarako, berogailu bat akoplatu zaio infragorriari eta hainbat tenperaturatan espektro infragorriak egin dira transmisio bidez. Hau egiten da ATR bidez ezin delako ikusi bi polimeroek ura kentzearekin duten portaera. Horregatik, komeni da ura presentzian ez dagoen tenperaturatan aztertzea. Aztertuko diren bandak, bi polimeroen karbonilo bandak eta POEZ -ren ur seinalea izan dira. Jarraitutako prozedura 2.3.1. Puntuan deskribatutakoa izan da.

Jakinik da, polimero amorfoek semi-kristalinoek baino infragorri banda zabalagoak ematen dutela. Honen ondorioz, laginak eremu kristalino edo eremu urtu batera doazen behatu daiteke. 32.irudian, azalpen honen eskematxo bat ikusi daiteke.

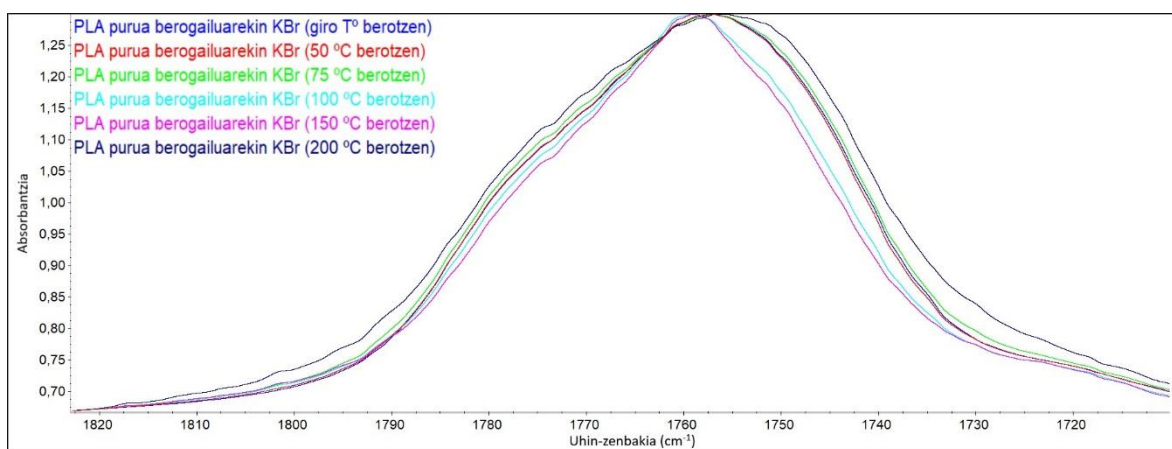


32. Irudia. Tenperatura aldaketaren ondorioz, urtze eta kristaltze fenomenoak espektro infragorri banda batean.

32.irudian erakusten den efektua honela azaldu daiteke; Polimero bat kristalizatzen denean, honen kate polimerikoek erosoago egokitzen dira, norabide errotazional antzekoagoak ematen haien artean, horrela, banda estuagoa ematen. Kontrakoa gertatzen da banda zabaltzen denean, hau da, polimeroa amorfoa denean; kate polimerikoen norabide errotazionalak desberdinak dira, ez baitago inolako orientaziorik kateen artean.

### a) PLA puruaren C=O banda, lehenengo ekorketan

33.irudian, PLA puruaren Espektroko Infragorriko karbonilo bandak izandako aldaketak 1º beroketan ikusi daitezke.



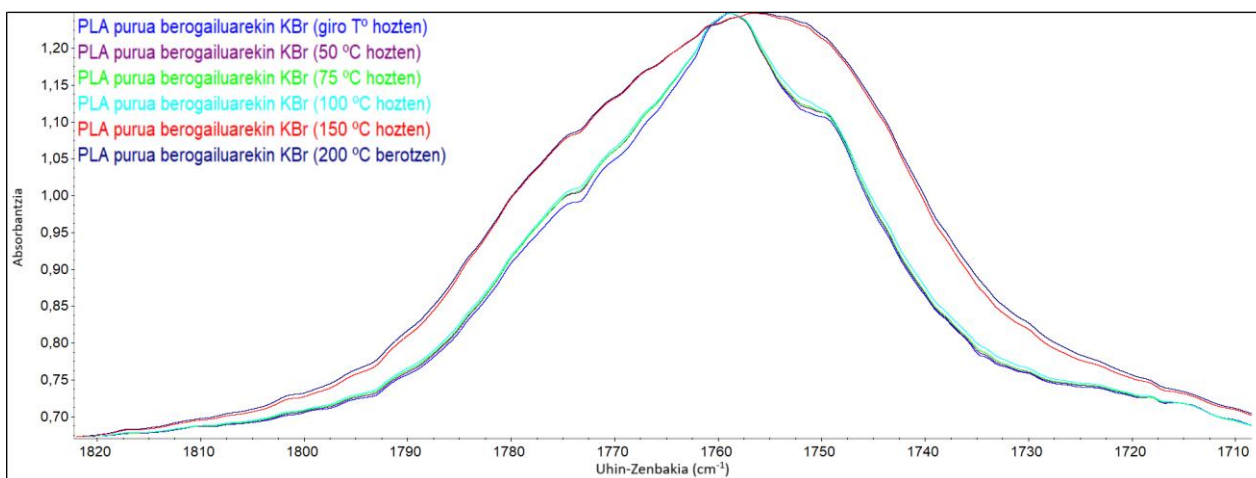
33. Irudia. PLA -ren espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak tenperaturarekin (1º beroketan).



33.irudian, PLA puruaren karbonilo banda agertzen da hainbat temperatura desberdinetan. 30 °C -tan, karbonilo taldeak banda zabala ematen du eta bere maximoa 1750  $\text{cm}^{-1}$  inguruan azaltzen da. Banda zabalera literaturaren arabera egon daitezkeen konformero desberdinei dagokio [42]. 50 °C eta 75 °C -tan lortzen diren espektroak 30 °C -tan lortutakoaren antzekoak dira. 100 °C -tan lorturiko espektroak ordea, espektroaren forma aldatzen da eta karbonilo taldean maximoa 1760  $\text{cm}^{-1}$  -tara mugitzen da. Literaturaren arabera [42], banda hau C=O kristaldunaren tentsioari dagokio. Beraz, lagina hasieran amorfoa da eta berotzerakoan kristaltzea hotzean (Cold Crystallization) gertatzen da eta honela 100 °C -tan lortutako espektroan C=O tentsioa 1760  $\text{cm}^{-1}$  -tan azaltzen da. 150 °C -tan, oraindik gehiago kristaldu egin da, 1760  $\text{cm}^{-1}$  -ko banda handituz. Azkenik, 200 °C-tara iristean ikusi dezakegu nola karbonilo banda zabaldu egiten da, lagina urtu denaren seinale. Fenomeno hau berriz ere, 3.3.2. puntuan ikusiko da DSC bidez. Horregatik, kristalizazioa DSC -ren 2° ekorketan ematen da eta ez hoztean, ez duelako denborarik izan guztiz kristalizatzeko. DSC -ren bigarren metodoa honetarako egin da, denbora izateko, eta kristalizazioa hozte zikloan eman ahal izateko.

### b) PLA puruaren C=O banda, lehenengo hoztean

34.irudiko espektroetan, PLA puruak izandako aldaketak karbonilo bandak azaltzen ditu temperatura aldaketarekin, kasu honetan, hozte zikloan.

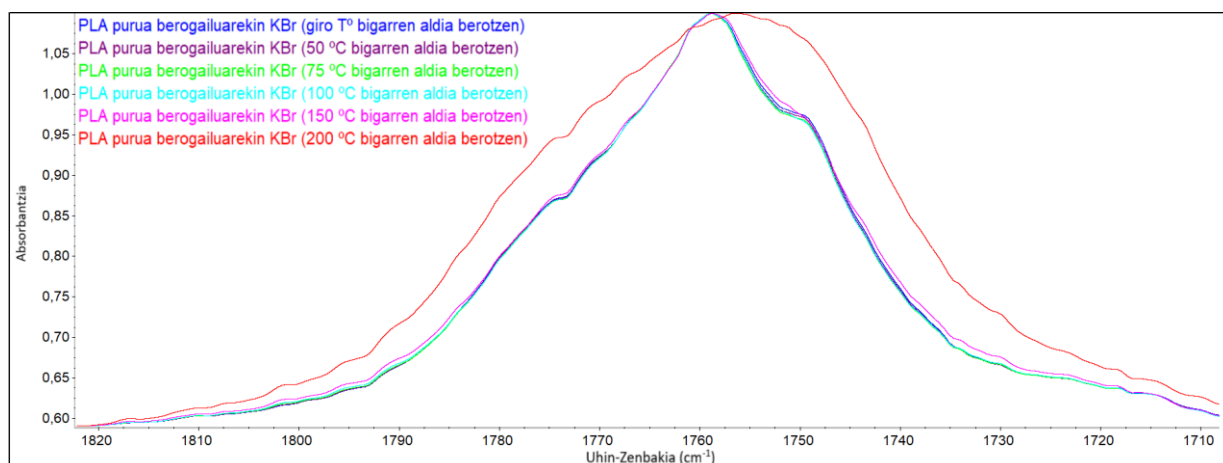


34. Irudia. PLA -ren espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak temperaturarekin (1° hoztea).

34.irudian, argi ikusi daiteke nola tenperatura jaisten den heinean, karbonilo banda estutu egiten da  $1760\text{ cm}^{-1}$  banda nagusituz, kristalizazioa gertatzen ari dela adieraziz. Joera hau, logikoa da, jakinda egoera urtu batetik etortzen dela. Kristalizazioaren aldaketa nabariena  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara iristean da. Tenperatura honetatik behera ez da ia aldaketa asko ikusten. Hau ikusita, pentsatu daiteke PLA puruaren bigarren beroketa espektroak ez direla lehenengo beroketakoaren berdinak izango, zeren eta bigarren beroketa hau, guztiz kristaldu den egoera batetik abiatuko da.

### c) PLA puruaren C=O banda, bigarren beroketan

35.irudian, PLA puruaren Espektro Infragorriko karbonilo bandak izandako aldaketak ikusi daitezke, kasu honetan,  $2^{\circ}$  beroketakoak.

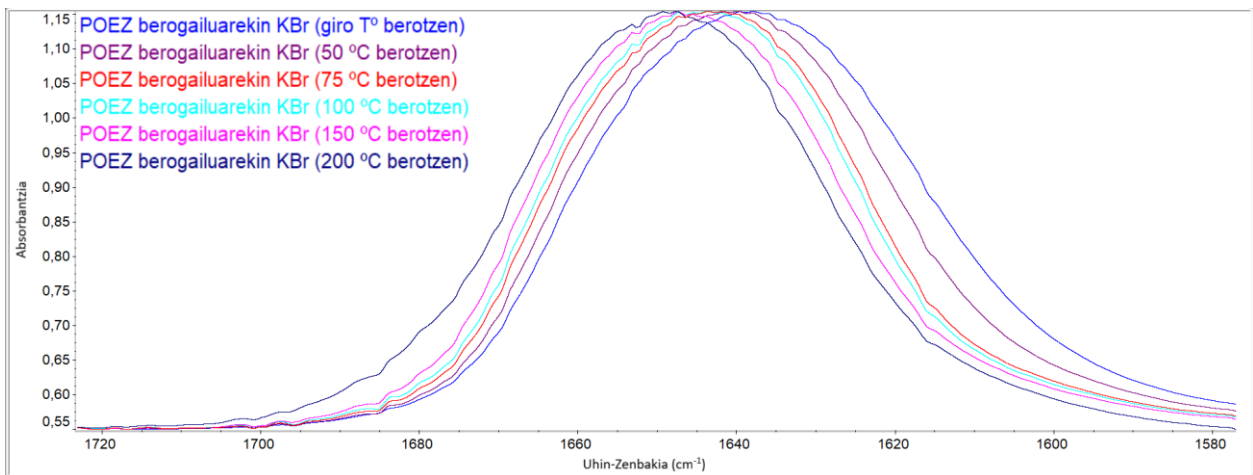


35. Irudia. PLA -ren espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak tenperaturarekin ( $2^{\circ}$  beroketa).

35.irudiko infragorrietan, lagina  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  -tara iritsi arte, ez da fase aldaketarik ikusi, hau da, ez da fase kristalino batetik urtu batera pasa. Lehenengo beroketan ez bezala, bigarren beroketa honetan fase aldaketa bat bakarrik gertatzen da. Bigarren beroketa hau, historia termikoaren ezabaketa bezala jokatu dezake, horregatik, fase aldaketa  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  -tik gora ematen da, 3.1.2. Puntuan ikusitako DSC -an bezala, bere fusio tenperaturaren inguruan. Esan bezala, urtzea, soilik  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  -tik gora hasten da. Tenperatura honen azpitik ikusi daiteke nola seinalea zabaltzen doa apurtxo bat tenperatura igo heinean, urtzen hari den seinale ematen, baina ez da oso esanguratsua. Hortaz, grafika honetan ikusten dena da loturaren indarra aldatzen dela, eta beraz, bandaren posizioa, egoera amorfotik kristalinora pasatzen dela eta alderantziz.

#### d) POEZ puruaren C=O banda, lehenengo beroketan

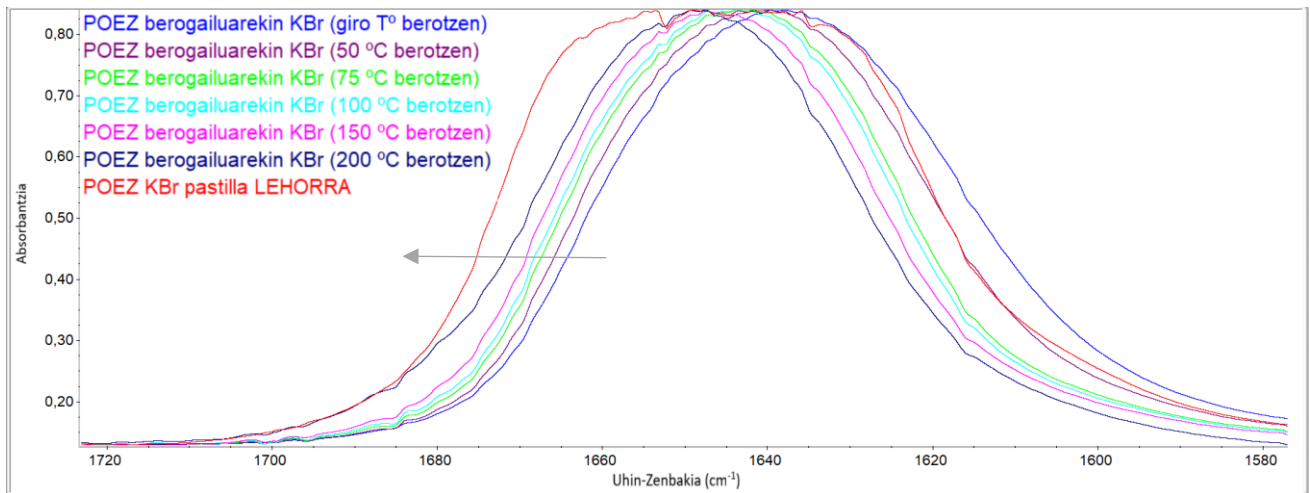
Jarraian, POEZ polimero puruaren C=O seinalearen aldaketa ikusiko da. Horretarako, espektro desberdinak egin dira temperatura aldaketak eginez. 36.irudian, 1<sup>o</sup> beroketan izandako aldaketak ikusi daitezke



36. Irudia. POEZ -ren espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak temperaturarekin (1<sup>o</sup> beroketa).

36.irudian, ikusi daiteke nola temperaturaren igoerarekin, POEZ -ren karbonilo banda ezkererantz lerratzen dela. Temperatura igo ahala, ura laginetik lurrundu egiten da, eta orduan, POEZ -ren karboniloa eta uraren hidrogenoaren artean dagoen elkarrekintza desagertzen joaten da, karboniloa libreago utziz. Karboniloa libreago egoteak, seinalearen uhin zenbakia, frekuentzia baxuagotan (ezkererago) azaltzea eragiten du. Laburbilduz, POEZ -k geroz eta ur gutxiago izan, orduan ezkererago lerratu karbonilo seinalea.

Bestalde, karbonilo honetan gertatzen den desplazamendua POEZ eta uraren artekoa baino ez dela berresteko, POEZ lagin lehor baten infragorri espektro bat egingo da giro temperaturan, 37.irudia. Gure arrazoibidearen arabera, lagin honen karbonilo seinalea desplazatuena ezkererantz agertu beharko luke, soilik karboniloa baitago.

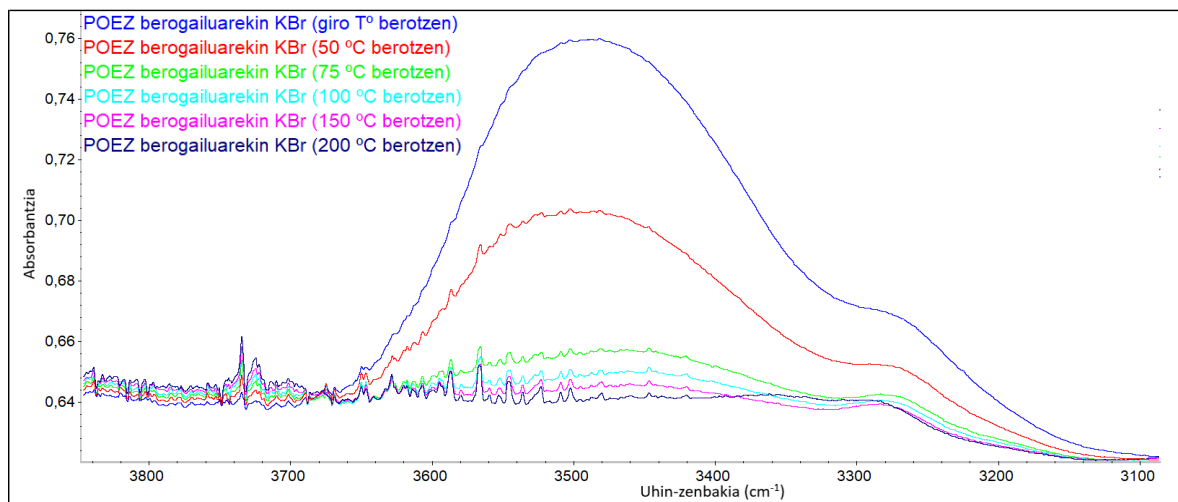


37. Irudia. POEZ -ren espektro infragorriak lehorretik hasita, C=O bandaren aldaketak temperaturarekin (1<sup>o</sup> beroketa).

Iragarri bezala, POEZ lehorraren karbonilo banda ezkerretara gehien azaltzen dena da. Beraz, ziurtatu dezakegu POEZ -ren karboniloaren lerrakuntza uraren presentziari dagokiola.

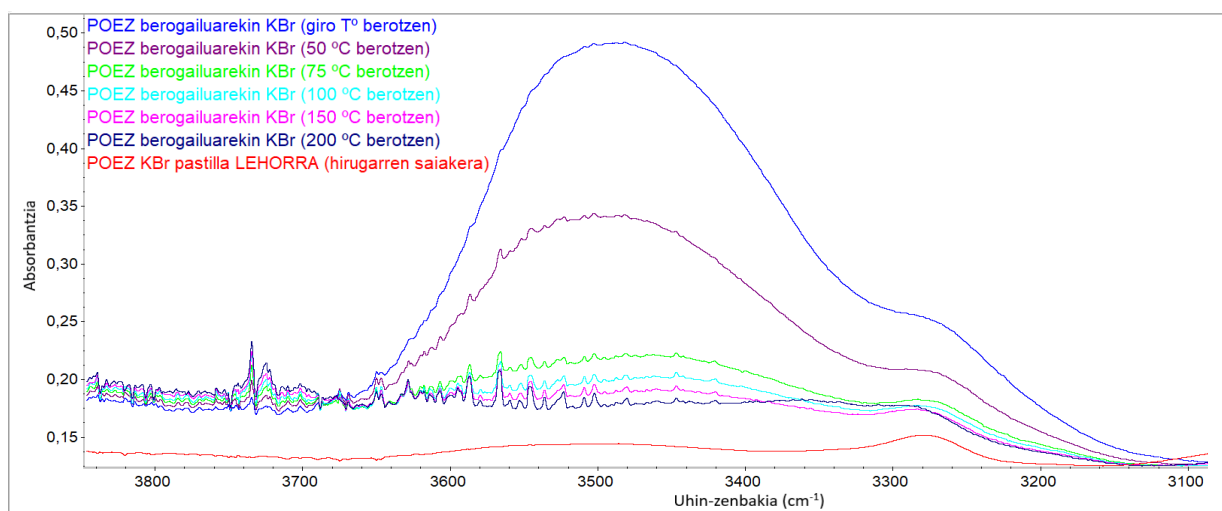
### e) POEZ puruaren OH banda, lehenengo beroketan

Beste banda esanguratsu bat OH -rena da. Orduan, 38.irudian, POEZ -k 1<sup>o</sup> beroketan duen seinale horretan izandako aldaketetan zentratuko gara.



38. Irudia. POEZ -ren espektro infragorriak, OH bandaren aldaketak temperaturarekin (1<sup>o</sup> beroketa).

Berriz ere, uraren eragina POEZ -n begietsi daiteke. 38.irudian ikusten den bezala, temperatura igo ahala, uraren OH banda desagertzen joaten da. Aprobetxatuz POEZ lehorraren espektroa egin dela, baita ere, honen aurrean ikusiko da. Honen espektroa aurrekoekin elkar, 39.irudian azaltzen da.

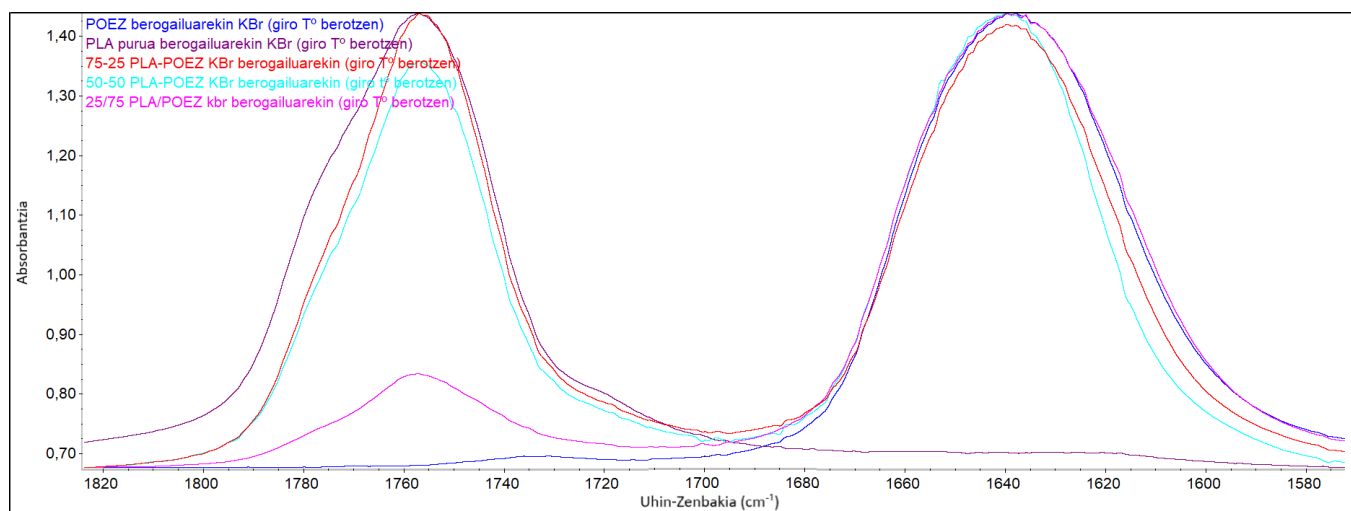


39. Irudia. POEZ -ren espektro infragorriak lehorretik hasita, OH bandaren aldaketak temperaturarekin (1<sup>o</sup> beroketa).

Teorikoki ez litatzeke uraren arrastorik egon behar edo behintzat temperatura altuko infragorrien antza eduki beharko luke. 39.irudian, auresan bezala, POEZ lehorraren espektroan ez da uraren arrastorik ikusten, ura guztiz lurrundu baita.

#### f) Lagin guztien C=O bandak giro temperaturan, lehenengo beroketan

Atal honetan, puruen eta nahasteen bandak behatuko dira. Nahasteak daudenez, interesekoa den banda, karbonilo banda da. Ondorioz, banda hori izango da oraingoan kontuan hartuko dena. 40.irudian, lagin guztien karbonilo bandak ikusiko dira. Zehatzago izanda, 1<sup>o</sup> beroketako giro temperaturatan aztertuko dira.

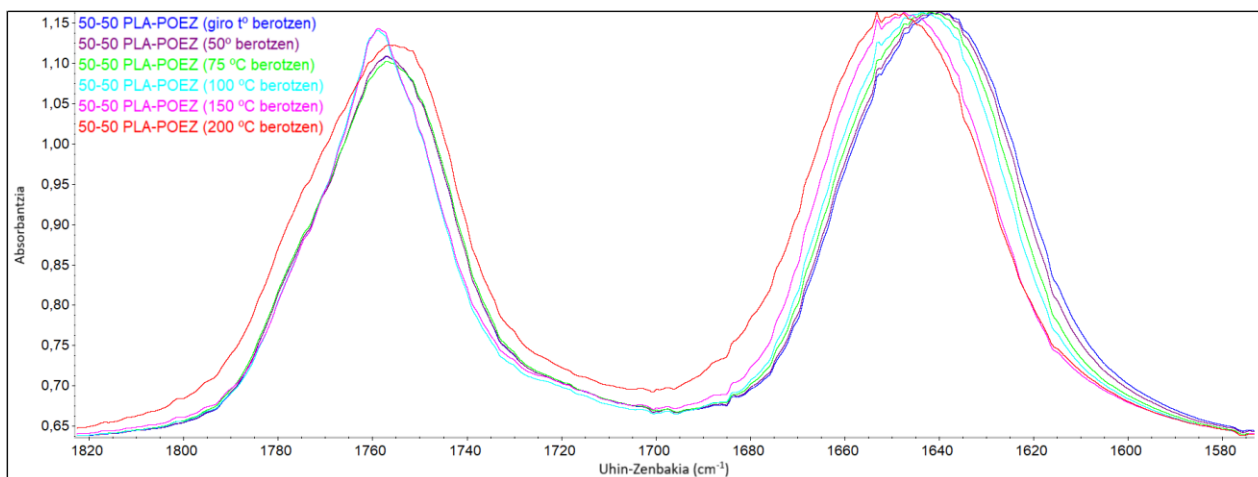


40. Irudia. Lagin guztien espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak temperaturarekin (1º beroketa).

40.irudian gertatutako egoera, 3.3.1. puntuko egoerako antzekoa da, kasu honetarako, berogailuak ez baitu eragin handia. Hala ere, beste zenbait gauza komentatu daitezke. Alde batetik, eta logikoa den bezala 1760  $\text{cm}^{-1}$  -ko bandaren intentsitate erlatiboa PLA kantitatearekin handitzen da. Baina intentsitate aldaketa ez da proportzionala kontzentrazioarekiko. Honen arrazoia, POEZ -ren absortzio-koefizientea PLA -rena baino handiagoa delako izan daiteke, beraz, posible da intentsitateak espero ez bezala ateratzea nahasteetan. Bestalde, logikoki, ez dago beste polimeroaren seinalearen arrastorik lagin puruetan.

### g) 50/50 laginen C=O banda, lehenengo beroketan

Atal honetan, 50/50 nahasteko laginak azalduko dira soilik. Berriz ere, aztertuko den banda, karboniloarena izango da. 41.irudian, karboniloak, 1º beroketan izandako aldaketak aztertuko dira.



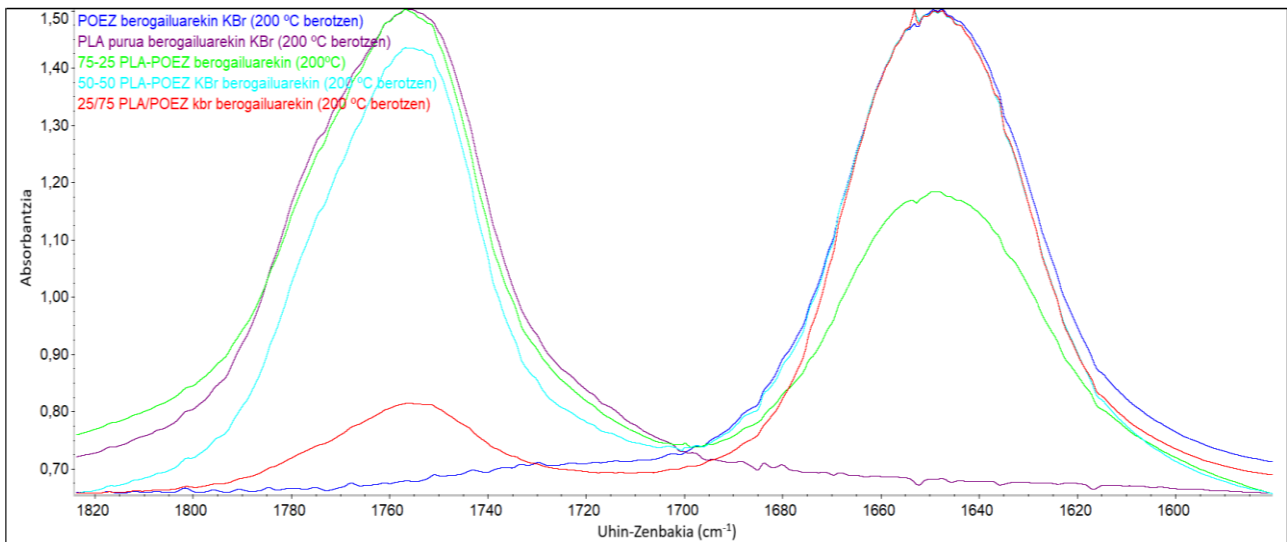
41. Irudia. 50-50 nahastearen espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak temperaturarekin (1<sup>o</sup> beroketa).

41.irudian ikusi daiteken bezala, POEZ -ren karbonilo banda ezkererantz mugitzen doa temperaturaren igoerarekin, ura lurruntzen doalako. Bi muturreko laginak kontuan hartuz, POEZ karbonilo bandaren igoera  $1640\text{ cm}^{-1}$  -tik  $1651\text{ cm}^{-1}$  -ra izan da, gutxi gorabehera. Aldiz, PLA -ren karbonilo bandarako, a) atalean deskribatutako prozesu berdina gertatzen da, hau da, urtu aurretik kristalizazio gertatzen da.

Interakzio aldetik, ez da ikusten interakzio handirik PLA eta POEZ -ren artean. Beraz, bi polimeroen arteko interakzioa aztertzeko, lagin guztiak temperatura berdin batean egon beharko dira. Temperatura hau, fusio temperaturetatik gora izan beharko da, bestela, kristaltasunak eragina izan dezake, zeren eta, gauden temperatura arabera egoera urtua edo kristalinoa izango du. Horretaz gain, temperatura altu bat behar da ura eta POEZ -ren arteko interakzioa eliminatu ahal izateko. Guztiek egoera berdin batean egoteko,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  -tan aztertzea aukera bat izan daiteke.

#### **h) Lagin guztien C=O bandak $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lehenengo beroketan**

Azkenik, lagin guztien karbonilo bandek  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  -tan izandako aldaketak aztertuko dira. Espektro guztiak, 1<sup>o</sup> beroketa ziklokoak dira. Baldintza horiekin deskribatu berri diren espektroak 42.irudian aurkitu daitezke.



42. Irudia. Lagin guztien espektro infragorriak, C=O bandaren aldaketak 200 °C -tan (1<sup>o</sup> beroketa).

42.irudiko espektroak, fusio puntutik gora aurkitzen dira, beraz, lagin guztiek egoera urtu batean aurkitzen dira. Itxuraz, PLA -ren karboniloan ez da ikusten POEZ -rekin elkarrekintzarik duenik, POEZ adizioaren ondorioz ez baita ikusten uhin zenbakiaren aldaketarik seinalean. PLA -ren karbonilo bandan ikusten den aldaketa bakarra intentsitatearena da, baina hau, polimero bakoitzaren pisu ekarpenari dagokio, lehen esan bezala.

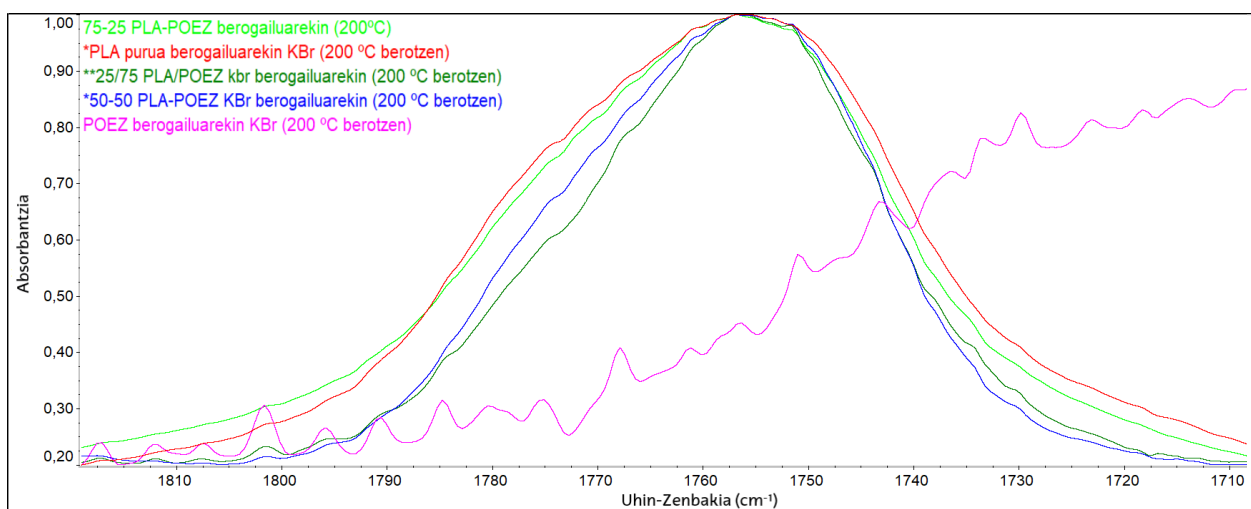
Bestalde, POEZ -ren karbonilo bandan erreparatuz, hemen ere ez, ez da ikusten interakziorik bi polimeroen artean, uhin-zenbakia berdina izaten jarraitzen baitu.

Laburbilduz, teknika honen bidez ikusi dena da; uhin zenbakiaren mugimendu gehienak POEZ -ren karbonilo seinaleari dagozkio, baina seinale honen mugimendua ez dagokio PLA -rekin duen interakzioagatik, baizik eta urarekin duen interakzioagatik. POEZ oso hidrofiloa da, beraz, honek duen karboniloak ura edukiko du. Infragorrian, frekuentzia eta lotura indarra elkarrekiko proportzionalak dira, honek esan nahi du, tenperatura igotzen bada, karbonilo lotura indartu egingo dela, hau da, uraren desagerpenak karboniloa libreago utziko du lotura sendoago izateko.

Hortaz, bi polimeroen artean elkarrekintzaren bat baldin badago, dipolo-dipolo elkarrekintza izango da. Elkarrekintza honek karboniloaren zabalera txikituko luke.



Efektu hau hobeto ikusteko, 43.irudian, 42.irudian agertzen den PLA -ren karbonilo banda ikusi daiteke gertutasun gehiagorekin.



43. Irudia. Lagin guztien espektro infragorriak, PLA C=O bandaren aldaketak 200 °C -tan (1<sup>o</sup> beroketa).

43.irudian ikusi daiteken bezala, PLA -ren karbonilo banda estutzen doa, POEZ kantitatea handitzen den heinean. Honek, dipolo-dipolo interakzioa dagoela adierazten du.

### 3.3.2. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen propietate termikoen analisia

Atal honetan, nahaste polimerikoen propietate termikoen analisia burutuko da. Ziklo bakoitzean aztertuko diren parametroak 3.1.2. Puntuan deskribatutako berdinak izango dira. Lehen bezala, fusio entalpia bakoitzarekin kristalinitate maila kalkulatu da. Kasu honetan, kontuan hartu behar da, nahasteek POEZ dutela, polimero amorfo bat. Beraz, honek izan dezakeen eragina kristalinitate mailan, kontuan hartu behar da. Honen eragina eliminatu ahal izateko, 3.2.1. Puntuako 3. Formula erabiliko da.

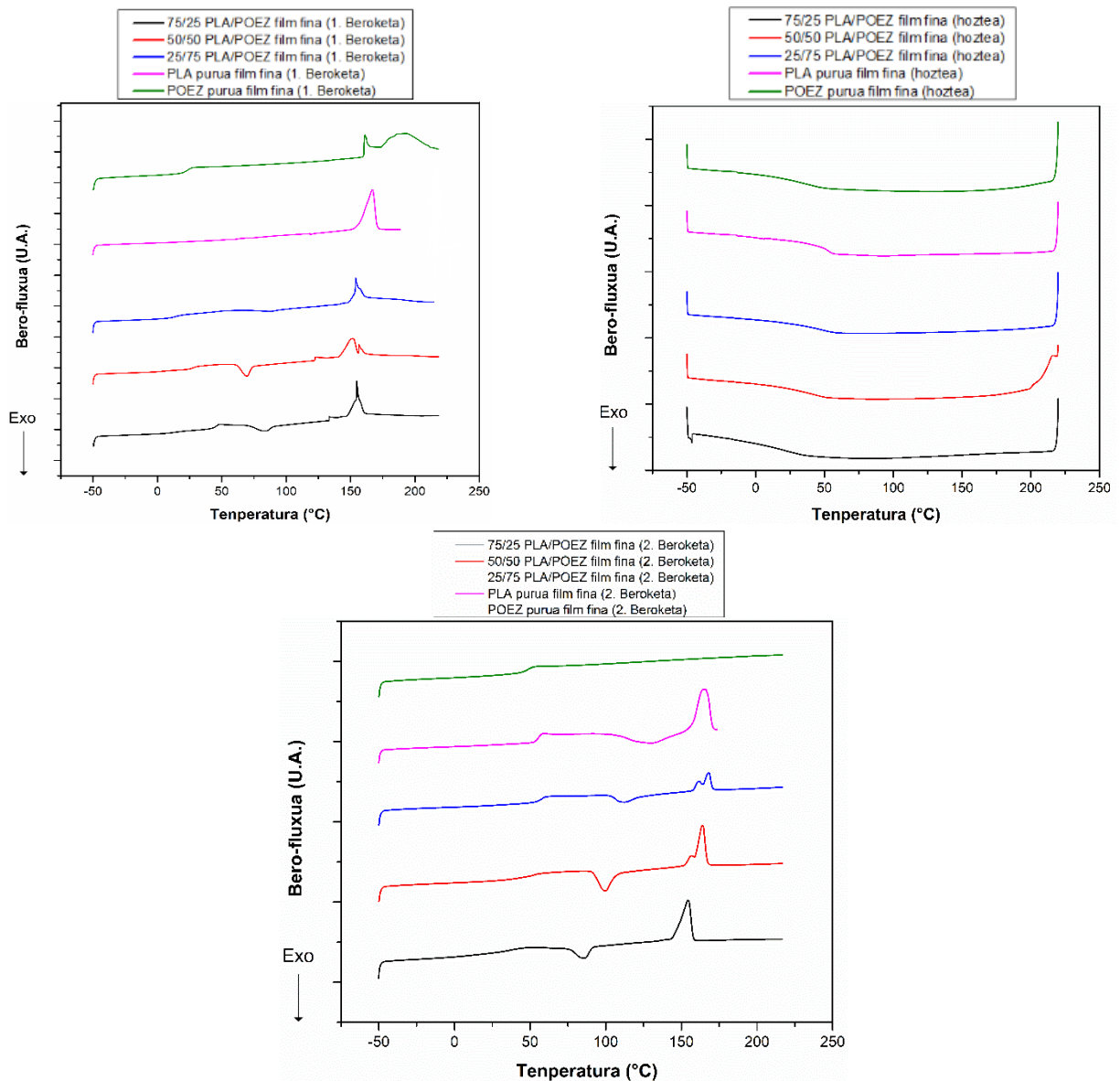
Lortutako emaitzak aztertu baino lehen, aurretik azaldutakoaz gain, beste zenbait gauza argi eduki behar dira; DSC -ko lehenengo ekorketek, filmak sortutakoan lorturiko propietate termikoak erakusten ditu. Beraz, filmak lortzeko prozesuan etaparen bat desberdin eginez gero, DSC desberdinak lortuko genituzke, laginek propietate termiko

desberdinak erakutsiko baitituzte. Aurrerago ikusiko diren zenbait DSC laginetan,  $T_g$  bat baino gehiago dagoela irudi dezake, baina ez. Honen arrazoia, ez da bi polimeroak ez direlako nahaskorrak, baizik eta; filmak egiterakoan, azkar hozteagatik kate polimerikoak izoztuta bezala gelditzen dira, hauen mugimendua oso mugatua geratzen, eta ondorioz, ez edukitzen denborarik erabat kristalitzatzeko. Beraz, erabateko kristalizazioa beroketan ematen da. Honi, kristalizazioa hoztean deritzo, ("cold crystallization",  $\Delta_{cc}$ ). Efektu hau, fusio entalpia baliotik eliminatu behar da kenketa bat eginez, honela, fusio entalpiaren balio erreala lortu ahal izango da. DSC -en (1. Metodoan) bigarren ekorketan, berriz agertzen da efektu hau, kasu honetan, ez da guk sortu dugulako, baizik eta, DSC ekipo berak. Hortaz, guztizko kristalizazioa bigarren ekorketan ematen da, eta ez hoztean. Beraz, baita ere, honen kontribuzioa eliminatu beharko da fusio entalpia erreala lortu ahal izateko.

Esan bezala, gure kasurako efektu hau lehenengo ekorketatik eliminatzea ez da posible, jarraitutako film sintesi prozeduragatik baita. Aldiz, bigarren ekorketan ez azaltzea posiblea da, hozte abiadura baxuagoak erabiltzen badira. Horretarako, DSC -rako bigarren metodo bat erabili da, (2. Metodoa). Honen ondorioz, lagina erabat kristalduko da hozte zikloan, eta ez bigarren beroketan.

Bestalde, lehenengo ekorketan DSC "perfektua" ez ateratzeak ez du esan nahi gaizki dagoenik. Azaldu berri den kausa posibleaz gain, gerta daiteke ere prestatu den kapsula erabat homogeneoa ez izatea, eta, beraz, laginak botako duen beroa ekipoak ez du modu homogeneoan detektatuko. Aldiz, bigarren ekorketak beti erakusten ditu kurba garbiagoak (edo,  $T_g$  bakarria nahaskorrak diren kasutan); izan ere, historia termikoa ezabatzetik abiatzea, laginari homogeneotasuna ematen dio. Hala ere, ekipoan kapsula huts bat sartu arren, ez espero oinarritzko lerro zuzen eta perfektu bat, ez delako lortuko. Horregatik, ekipoaren garbiketak eta kalibraketak egiten dira.

44.irudiko DSC -n, **1. METODOA** erabiliz, nahasteekin lortutako emaitzak aztertuko dira, polimero puruekin alderatuta:



44. Irudia. Nahasten DSC -ak puruekin alderatuta, (1. Metodoa erabiliz).

44.irudian, polimero puru eta nahaste polimeriko bakoitzak bero fluxua temperaturaren aurrean izandako jarrera erakusten da. 1. Beroketan, bost laginek Tg bat erakusten dute fusio entalpia agertu baino lehen. Hozte zikloari erreparaturaz, ez da ezer esanguratsurik ikusten, lagin bakar bat ere ez baita kristalizatu. Azkenik, 2. Beroketan, PLA daukaten guztiek, Tg eta fusio entalpia bat erakusteaz gain, hozte zikloan gertatu ez den kristalizazio entalpia erakusten dute. Aldiz, POEZ laginak, Tg erakusten du soilik. 44.irudiko seinaleen balioak 21.taulan laburbiltzen dira.

21. Taula. Nahaste polimerikoen propietate termikoen DSC balioak puruekin alderatuta, (1. METODOA).

LAGINA (50/50 PLA/POEZ)	1° BEROKETA					2° BEROKETA					
	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %
PLA purua	63	157	33	36	36	55	107	157	9	9	9
75/25 PLA/POEZ	28	142	9	10	7	37	77	146	14	15	11
50/50 PLA/POEZ	46	154	8	9	4	53	92	158	5	6	3
25/75 PLA/POEZ	48	154	9	10	2	58	104	164	3	4	1
POEZ purua	24	-	-	-	-	49	-	-	-	-	-

Hasteko, lehenengo ekorketa behatuko da. Lagin puruen Tg balioak ikusiz, nahasteen balioak 24 °C eta 63 °C artean egotea espero da, eta ala izan da. Baloreen ordena berriz, ez da espero bezalakoa izan, kontrakoa baizik. PLA -k balore maximoa erakutsi du, eta, beraz, nahasketak zenbat eta PLA gehiago izan, orduan eta hurbilago egongo zela emaitza honetatik espero zen. POEZ -rekin berriz, nahasketak zenbat eta POEZ gehiago izan, orduan eta gutxiago hurbilduko zela balore maximo horretatik espero zen. Aldiz, 50/50 nahasketarako, espero zen balorea bat eman du, gehieneko eta gutxieneko zenbaki tartean kokatzen baita, eta, gainera, beste bi nahasketen arteko tarteko balore batekin. Gutxi gora behera berdina gertatu da Tm -ren balioarekin, azken bi nahasteek balore antzeko eman dutela aldatuz. Azkenik, Kristaltasun mailari erreparaturaz, guztiz zentzuzkoa atera dela ikusi daiteke, zenbat eta PLA gehiago eduki, orduan eta kristaltasun maila altuagoa lortu baita.

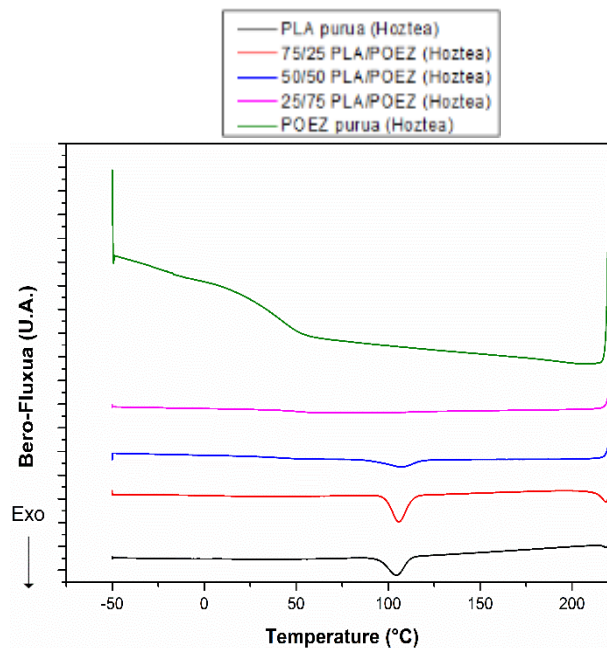
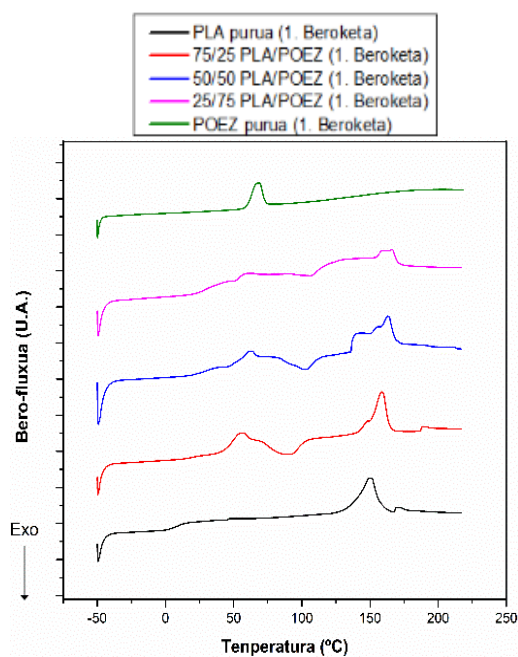
Hozte zikloa begiraturaz, ikusi daiteke lagin guztiak bigarren beroketan bukatu direla erabat kristaltzen. PLA purua 107 °C -tan kristaldu da. Aldiz, nahasteek, esperotako kontrako ordena jarraitu dute hemen ere. Zenbat eta PLA gehiago izan, orduan eta lehenago kristaldu da, hau da, pururen baloretik urrundu da. POEZ -k berriz, logikoki, ez du kristalizazio prozesurik jasan amorfoa baita. Hortaz, POEZ -ren adizioak nahastetan, kristalizazioa tenperatura jaisten du.

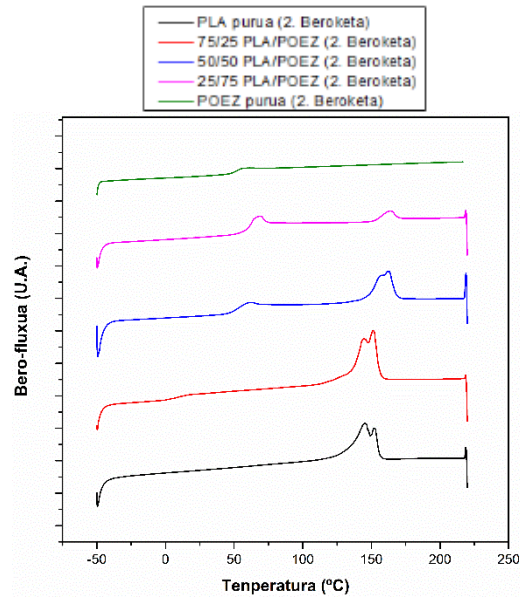
Azkenik, bigarren ekorketan, lagin puruek balio baxuagoa lortu dute Tg -rentzako, PLA -rekin 55 °C lortzen eta POEZ -rekin berriz, 49 °C. Honetan ere, Lehenengo ekorketan gertatu den efektu berdin berdina gertatu da, baina kasu honetan, ikusi dezakegu 75/25

-ko nahasteek oso balore baxua lortu duela, ez baita puruen balioen artean kokatzen, 37 °C. Tm -an, efektu berdina ikusi daiteke, kasu honetan, aldentzen den balorea 25/75 nahastekoa da, zein 164 °C -rekin PLA puruak duen baloreari gainditzen dio. Kristaltasun mailari dagokionez, lehenengo ekorketan bezala, zenbat eta POEZ gehiago eduki laginak, orduan eta kristaltasun maila baxuagoa lortu dute.

Informazio guzti honekin, ondorioztatu daiteke: bi polimeroak guztiz nahaskorrak direla, Tg bakarra ikusten delako nahaste guztietan. Eta, POEZ -k PLA -ren transparentzia hobetzen duela, honen adizioarekin kristaltasun maila jaisten baita. Hortaz gain, nahasketen POEZ konposizioa handitzen de heinean, Tg eta Tm balioak ere gora egiten du.

45.irudiko DSC -n, 2. **METODOA** erabiliz, nahasteekin lortutako emaitzak aztertuko dira, polimero puruekin alderatuta:





45. Irudia. Nahasten DSC -ak puruekin alderatuta, (2. Metodoa erabiliz).

45.irudian, polimero puru eta nahaste polimeriko bakoitzak bero fluxua temperaturaren aurrean izandako jarrera erakusten da. 1. Beroketan, bost laginek Tg bat erakusten dute fusio entalpia agertu baino lehen. Kasu honetan, 2. Metodora hotez abiadura motelago bat erabili da, beraz, 1. Metodoan ez bezala, hotez zikloan kristalizazio entalpia agertu da. POEZ -a amorfoa izanik, kristaltze entalpia gabe aterata da bakarra izan da. Azkenik, 2. Beroketan, PLA daukaten guztiek, Tg bat erakustez gain, fusio entalpia erakusten dute. Aldiz, POEZ laginak, Tg erakusten du soilik. 45.irudiko seinaleen balioak 22.taulan laburbiltzen dira.

22. Taula. Nahaste polimerikoen propietate termikoen DSC balioak puruekin alderatuta, (2. Metodoa erabiliz).

LAGINA (50/50 PLA/POEZ)	1° BEROKETA					HOZTEA	2° BEROKETA				
	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %	Tc (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Krist. %	PLA -ren Krist. %
PLA purua	-	150	26	28	28	104	49	145	31	34	34
75/25 PLA/POEZ	18	159	7	7	5	106	10	151	40	42	21
50/50 PLA/POEZ	31	163	7	7	4	107	54	161	22	23	12
25/75 PLA/POEZ	28	166	2	2	1	94	63	162	5	5	3
POEZ puru	27	-	-	-	-	-	52	-	-	-	-

Hasteko, lehenengo ekorketa behatuko da. Lagin puruen Tg balioak ikusiz, nahasteen balioak 6 °C eta 27 °C artean egotea espero da. Hau, soilik 75/25 nahasteak bete du, 18 °C -rekin. Beste bi nahasteek, tartean ez sartzeaz gain, puruaren balio maximoak gainditu dituzte. Hala ere, 50/50 eta 25/75 nahasteek, balio nahiko antzeko eman duten, bien artean 3 °C -ko diferentzia izaten. POEZ -n berriz ere, urak eragiten dion efektu plastifikatzailea ikusi daiteke. Bestalde, argi ikusten da, nahasteen laginek, zenbat eta POEZ gehiago izan konposizio aldetik, orduan eta altuago izango da hauen fusio tenperaturaren balioa. Azkenik, PLA puruak %36 -ko kristaltasuna lortu du. Nahasteetan berriz, espero bezala, POEZ -ren gehikuntzak, kristaltasun mailaren jaitsiera proportzionala sorrarazi du nahaste guztietan. Hortaz, POEZ -ren adizioak nahastetan, lehenengo ekorketako; Tg eta Tm balioak handitzen ditu, eta kristaltasun maila jaisten du.

2. Metodo honen Tg balioak, 1. Metodoko Tg balioekin konparatuz, ikusi daiteke orokorrean 2. Metodoko emaitzak baxuagoak direla. Izan ere, 2. Metodoan berotze-abiadura azkarragoa erabiltzen da, eta, beraz, efektu zinetikoaren ondorioz Tg -ren balioa murriztu egiten da. Hau da, prozesua zenbat eta azkarrago gertatu, laginak orduan eta denbora gutxiago izango du bere egoeratik igarotzeko.

Hozte zikloa begiratzuz, ikusi daiteke nola aurreko kasuan ez bezala (1. Metodoa), orain bai denbora izan dutela laginek hozte zikloan erabat kristalizatu ahal izateko. PLA purua 104 °C -tan kristaldu da. Aldiz, nahasteek, esperotako ordena jarraitu dute, nahiz eta balio maximotik zertxobait aldendu. Zenbat eta PLA gehiago izan konposizio aldetik, orduan eta tenperatura altuago batean kristaldu dira nahasteak, hau da, pururen baloretik gehiago hurbildu dira. POEZ -k berriz, logikoki, ez du kristalizazio prozesurik jasan amorfoa baita. Hortaz, POEZ -ren adizioak nahastetan, kristalizazioa tenperatura jaisten du.

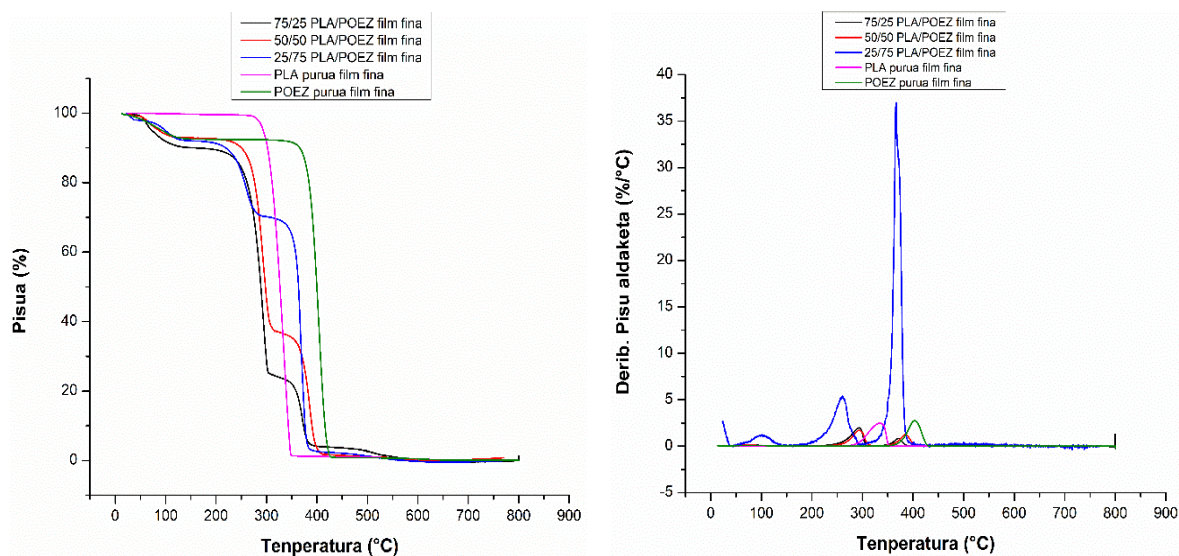
Azkenik, bigarren ekorketan, lagin puruek balio altuagoa lortu dute Tg -rentzako, PLA -rekin 49 °C lortzen eta POEZ -rekin berriz, 52 °C. Nahaste guztien beira trantsizio tenperaturek puruen arteko tartetik kanpo eman dute. Hauen barruan, ikusi daiteke POEZ -ren gehikuntzak Tg -ren balioa handitzea eragin duela. Tm -rentzako ere, nahaste guztiek PLA puruaren balioa gainditu dute, eta hemen ere, POEZ -ren gehikuntzak, fusio tenperaturaren handitzea eragin du. Kristaltasun mailari dagokionez, lehenengo

ekorketan bezala, zenbat eta POEZ gehiago eduki laginak, orduan eta kristaltasun maila baxuagoa lortu dute. Hortaz, POEZ -ren adizioak nahastetan, bigarren ekorketako; Tg eta Tm balioak handitzen ditu, eta kristaltasun maila jaisten du.

Informazio guzti honekin, aurreko DSC -rekin ateratako ondorio berdina ondorioztatu daiteke: bi polimeroak guztiz nahaskorrak direla, Tg bakarra ikusten delako nahaste guztietan. Eta, POEZ -k PLA -ren transparentzia hobetzen duela, honen adizioarekin kristaltasun maila jaisten baita. Hortaz gain, ia kasu guztietan, POEZ -ren gehikuntzak, Tg eta Tm -ren balioak handitzea eragin du.

### 3.3.3. Kontzentrazio desberdineko disoluzioen analisi termograbitmetrikoa

Atal honetan, nahasteen degradazio tenperaturak aztertuko dira eta 3.1.3 Puntuan lortutako polimero puruen datuekin alderatuko dira. 46.irudian, nahasteekin eskuratutako emaitzak irudikatzen dira polimero puruen ondoan.



46. Irudia. Nahasteen TGA eta DTG -k, erreaktibo puruekin alderatuta.

46.irudian, bost termograma ikusi daitezke, bi polimero puruena eta 3 nahaste lehenengo degradazio erorketa izan dute. PLA -k izan ezik, beste lagin guztiak, 100 °C -tara iritsi baino lehen, lehenengo degradazioa jasan dute. Hortaz gain, PLA izan da erorketa bakarra izan duena.



Termogramak zehatzago aztertuz, ikusi daitekeen gauzarik esanguratsuenan, nahasteek degradazio erorketa bat baino gehiago izan dutela da. Hortaz gain, nahaste bakoitzean ikusten diren azken bi degradazio erorketa bereizgarrienak ez dira justu PLA eta POEZ puruei dagozkion degradazio tenperatura berdinetan gertatu (325 °C eta 405 °C), kasu guztietan, dagozkion tenperaturan baino 45 °C gutxiagotan gertatu dira, gutxi gorabehera. Hala ere, hiru nahasteek oso degradazio tenperatura antzekoak eman dituzte degradazio erorketa bakoitzeko. Beraien artean daukaten desberdintasuna, erorketa bakoitzeko degradazio kantitatea da. Erorketa bakoitza bere pisu kontribuzio araberakoa izan da, hau, laginak PLA edo POEZ kantitatearen araberakoa izanda.

Laburbilduz, ateratako balioak zentzuzkoak dira, ikusi daitekeelako nola PLA gehiagoko nahasteak, PLA puruaren degradazio baliotik hurbilen degradatu dena izan delako degradazio kantitate handienarekin. Berdina gertatu POEZ gehiagoko nahastearekin, hau, POEZ -ren degradazio baliotik hurbilen degradatu dena izan delako degradazio kantitate handienarekin. Azkenik, 50/50 nahasteak, tarteko balioa izaten.

Emaitzak ikusita, argi dago, nahasteak polimero puruak baino ezegonkorragoak direla termikoki, batez ere, konposizioan PLA gehiago dutenak. Hau da, nahasteek, degradazio erorketa bat baino gehiago emateaz gain, ez dute puruetan ematen den erorketa balio berdintsu batean ematen. Honetarako, bi hipotesi posible aurkitu dira; Alde batetik, baliteke urak PLA -ren deskonposizioa katalizatzea, honen degradazio abiadura areagotuz. Bestetik, baliteke nahasteen PLA amorfoa izatea, eta horrela bere egonkortasun termikoa gutxituz. Nahasketen TGA balore guztiak I Eranskinako d) atalean aurkitu daitezke.

### **3.4. Elektroharitzean lortutako emaitzen analisia Ekorketa Mikroskopia Elektronikoaren bidez (SEM)**

1.2. Puntuaz aldu den bezala, atal honetan, elektroharitzen emaitzen azterketa egingo da ekorketa mikroskopia elektronikoa teknika erabiliz. Erabilitako lehenengo kontzentrazioak erreaktibo puruekin, biskosimetria teknikan lortutako emaitzetan oinarrituz hautatu dira. Pisu kontzentrazio hauek, igotzen joan dira, SEM -ean zuntz

osoak lortzen direnean ikusi arte. Hauen emaitzak ikusita, nahasteetan erabili diren pisu kontzentrazioak hautatu dira.

### 3.4.1. Erreaktibo puruak eta bien arteko nahasteak

#### A) PLA purua CHCl<sub>3</sub>-n disolbatuta

Atal honetan, PLA pisu ehunekotan diren bost disoluzio polimeriko prestatu dira kloroformoan disolbaturik; %4, %5, %6, %8 eta %10. Elektroharitze prozesu guztiak ez dira izan berdinak, edukitako ingurumen baldintzak desberdinak izan direlako lagin bakoitzean. Honen ondorioz, hainbat aldagarri egon dira erabilitako parametroetan prozesurako emari konstante eta jarrai bat eduki ahal izateko.

23.taulan, lagin bakoitzarentzako erabilitako lan parametroak ageri dira.

23. Taula. Elektroharitzean erabilitako parametroak PLA puruen laginentzako.

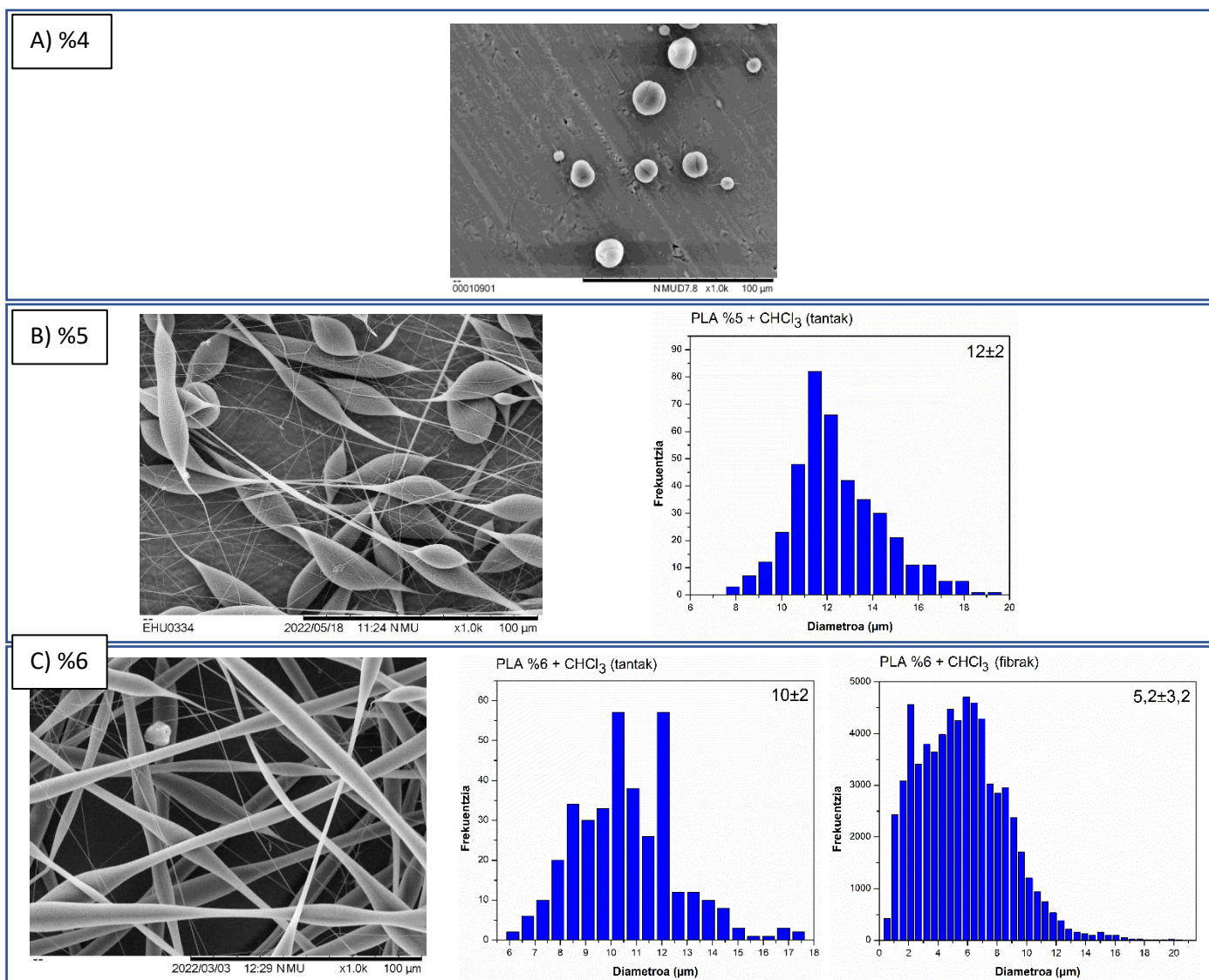
LAGINA	EMARIA (mL/h)	TENTSIOA (kV)	T (°C)	HEZETASUNA (%)
PLA %4	1	4,5	26,3	31
PLA %5	1	5,0	24,1	47
PLA %6	1	5,2	24,1	32
PLA %8	1,4	5,2	23,5	34
PLA %10	2	9,9	22,8	19

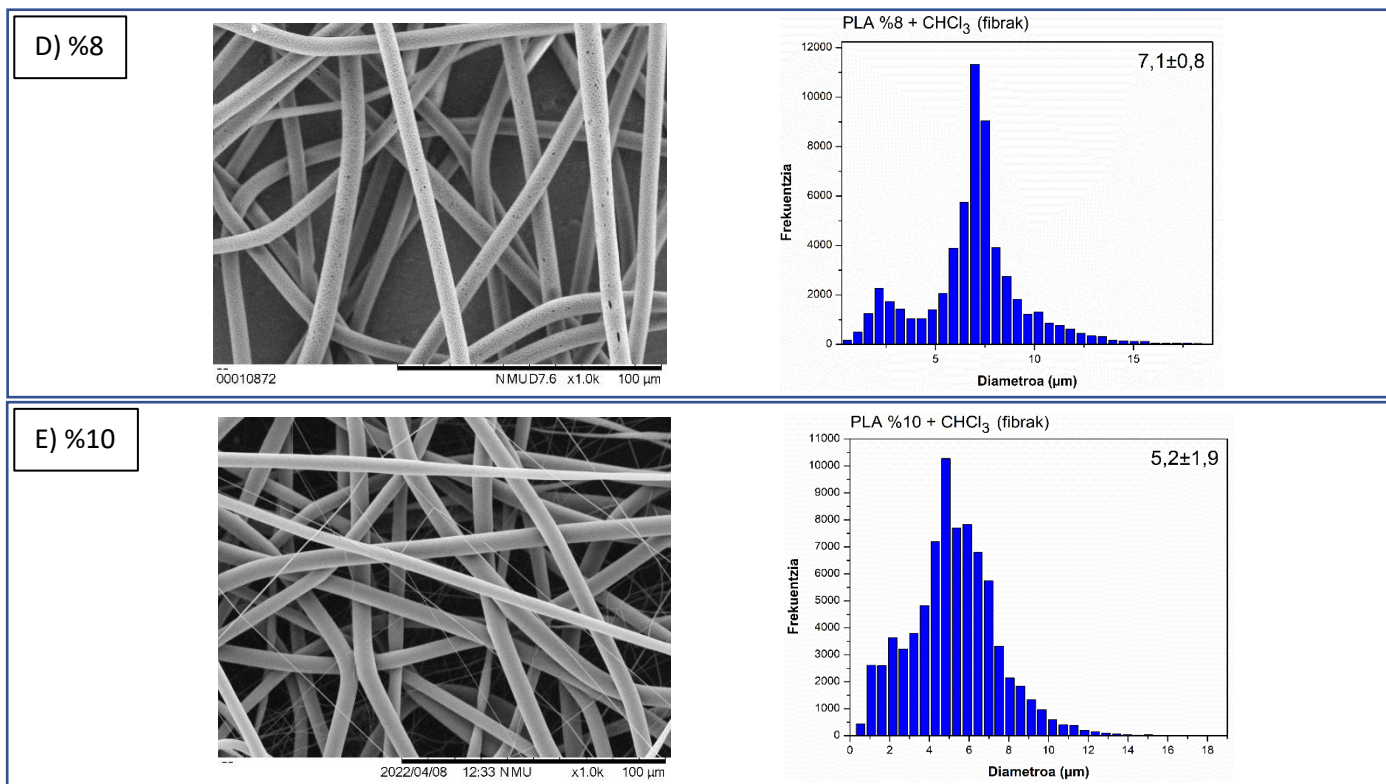
Lehenengo disoluzioan, asko kostata, hainbat parametro erabili ziren, ez baitzen oso ondo ikusten ea elektroharitzen zuen edo zer. Begi bistaz zerbait botatzen zuela ikusita, 23.taulan ageri diren parametroak finkatu ziren. %5 -ko kontzentrazioko disoluzioa 5 kV -rekin haritzea lortu zen. Disoluzio honetan egondako hezetasun balioa oso handia izan da. Bestalde, %6 laginarentzako aurrekoaren parametro oso antzekoak lortu ziren tenperatura eta emaria aldetik. Tentsioak berriz, piska bat igo zen. Lagin honetan edukitako elektroharitze prozesua ez zen izan oso konstantea, erregulariki, xiringaren orratzaren punta tratatuta gelditzen zen eta hau paper batekin garbitu behar izaten zen elektroharitzea jarrai zezan. Azkeneko bi laginak, oso ondo elektroharitu zuten, behin emari eta tentsio erlazioa aurkituta, nahiko jarraian elektroharitzen zuten. Komentatu

beharra dago, %10 laginerako, dezente jaitsi zela hezetasunaren balioa, horrek azaldu dezake tentsioaren igoera handia baita ere, beste laginekin konparatzen bada.

Orokorrean, polimeroaren kontzentrazioaren igoerarekin, tentsio eta emariaren gorakada egon da, batez ere, tentsio aldetik. Hau, berriz ere, hezetasunaren giroarengatik izan daiteke.

Jarraian, 47.irudian, SEM-n lortutako argazkiak agertzen dira. Hauekin batera, ImageJ programa erabiliz, bakoitzari dagokion zuntzen eta/edo tanten diametroen distribuzioen histogramak agertzen dira, bakoitzari dagokio zuntz edo tanta diametro batezbestekoarekin.





47. Irudia. PLA puruen morfologia eta histogramak kontzentrazio desberdinetan: A) %4, B) %5, C) %6, D) %8 eta E) %10.

Biskosimetria teknika bidez, determinatu zen, katramiloak sortzeko pisu kontzentrazio minimoa %4 inguru izango zela. Kontzentrazio honetan, ezin izan zen ezer lortu, naiz eta hainbat saiakera egin zenbait parametro desberdinetan. 47. Irudiko A) argazkian ikusi daiteke nola tantatxoren bat besterik ez zela lortu, diametroak zehazteko kantitate ez nahikoa izanik. Aldiz, %5 -ko pisu kontzentrazioarekin elektrohilatzeko gaitasuna lortu da. Horren ondorioz, lagin hau, PLA -rentzako (I.G.K) bezala kontsideratuko da. Kontzentrazio hau, biskosimetrian ateratako %4 teorikotik nahiko gertu eta gainetik dago, beraz, esan daiteke egondako diferentzia ez dela handia izan. %5 -eko kontzentrazio honetan lortutako tanten diametroak nahiko konstanteak dira, lortu den histograma sinplea baita, 11,5 μm -ko diametroa nagusitzen. Hala ere, egondako desbideratzea esanguratsua da. %6 -ko kontzentrazioan, histogramak azaltzen duen bezala, lortutako zuntzek, ez dute inolako homogeneotasunik, ez baita ikusten diametro tamaina nagusirik, baizik eta, 1 eta 9 μm tarteko diametroko zuntzak. Hala ere, lagin honetako SEM argazkietan ikusi daiteke oraindik tantak agertzen direla. Histograma bimodalaren arabera, 10,5 eta 12 μm diametroko tantak dira nagusitzen direnak. Hortaz gain, SEM -ren magnifikazioa handituz, ikusi da zuntzen gainazalak nahiko porotsuak direla.

Hurrengo kontzentrazioko laginean (%8), oso homogeneousitasun handiko zuntzak osoak lortu dira. Homogeneousitasun hau, histogramak berak erakusten du, diametro luzera nahiko konkretu batekin eta desbideratze nahiko estu bat emanez. Kontzentrazio hau, biskosimetriari ateratako %7 teorikotik nahiko gertu eta gaintetik dago, beraz, esan daiteke egondako diferentzia teorikoa ez dela bat ere handia izan. Bestalde, SEM -ren magnifikazioa handituz, aurreko kontzentrazioan bezala, zuntzen gainazalean poroak ikusi dira. Bakoitzari dagokion argazkitan ikusi daitekeen bezala, %6, %8 eta %5 lagineko hezetasun handiagatik, lurrazal porotsuko zuntzak lortu ziren. Hau, interfazeko polimero eta uraren artean gainazal tentsioagatik gertatzen da; disolbatzaileak lurruntzeak zuntzaren gainazala hoztea eragiten du, eta hezetasun hori zuntzaren gainazalean kondentsatzen da, poro horiek eratuz [21]. Azkenik, %10 laginean lortutako zuntzak ez dira aurreko kontzentrazioko bezain homogeneousoak. Hau, argi ikusi daiteke histograma bimodalak erakusten duen desbideratzean. Lagin honetan izandako hezetasun balioa oso txikia izan da beste laginekin izandakoarekin alderatuz, horregatik, kasu honetan ez da gainazal porotsurik aurkitu. Lagin guztietatik, argi dago %8 -koa dela hoberena zuntz osoak lortzeko.

Lortutako zuntzetan, orokorrean, kontzentrazioaren efektua gertatzen dela ikusi daiteke; polimero kontzentrazioa igo heinean, diametroa ere igotzen da. Honen gertatzearen arrazoia zera da; zenbat eta kontzentrazio altuago, orduan eta polimero kantitate gehiago atera orratzetik, ondorioz, zuntzaren tamaina handitu egiten da. Efektu hau ezin da ikusi azkeneko laginean, erabilitako tentsio balioa oso altua izan baita. Tentsio balio handieraren erabilera, hezetasunagatik izan da. Erabili den tentsioa ia bikoitza da aurreko laginekin konparatuz. Ondorioz ulergarria da kontzentrazioaren efektua ez ikustea hemen. Aurreko laginen tentsio balio progresibo bat jarritz, diametro handiago bat lortuko genuke. Aplikaturako tentsioak, disoluzioa orratzetik ateratzeko indarra islatzen du. Tentsioak, karga-dentsitateari eragiten dio eta honek, elektroharitzaren luzera erregulatzeko indar elektriko bat bezala jokatzen du, zurrusta luzatuz. Honen ondorioz, tentsioaren gehikuntzak zuntzaren diametroa txikitzea eragiten du. Hortaz gain, baita ere ikusi dezakegu kontzentrazioak eragina duela erabili beharreko emari kantitatean. Kontzentrazioa igo ahala, baita ere igo emaria. Tentsio aldetik, azken laginean ezik, nahiko balio berdintsuak erabili behar izan dira. Baita ere, ikusi daiteke nola zuntz osoetara hurbildu ahala, tanten diametroen balioa jaisten da pixkana [43].

24.taulan, lortutako tanten eta/edo zuntzen batz besteko diametroen balio laburpen bat agertzen da.

24. Taula. Elektroharitzean erabilitako parametroak POEZ puruen laginentzako.

LAGINA	DIAMETROA $\pm$ DESBIDERATZEA ( $\mu\text{m}$ )
PLA %4	Ezin izan da ezer lortu, kontzentrazio txikiegia.
PLA %5	Tantak: $12 \pm 2 \mu\text{m}$
PLA %6	Tantak: $10 \pm 2 \mu\text{m}$ Zuntzak: $5,2 \pm 3,2 \mu\text{m}$
PLA %8	Zuntzak: $7,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$
PLA %10	Zuntzak: $5,2 \pm 1,9 \mu\text{m}$

II eranskineko A) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, zuntzen porositatea behatzeko eta laginen ikuspegi orokor bat izateko.

### B) POEZ purua $\text{CHCl}_3$ -n disolbatuta

Atal honetan, aurrekoan ez bezala, POEZ pisu ehunekotan diren zazpi disoluzio polimeriko prestatu behar izan dira, %4, %6, %8, %9, %10, %12 eta %13. Elektroharitze prozesuak guztiak ez dira izan berdinak, edukitako ingurumen baldintzak desberdinak izan direlako lagin bakoitzean. Honen ondorioz, hainbat aldagarri egon dira erabilitako parametroetan prozesurako emari konstante eta jarrai bat eduki ahal izateko. 25.taulan, lagin bakoitzarentzako erabilitako lan parametroak ageri dira.

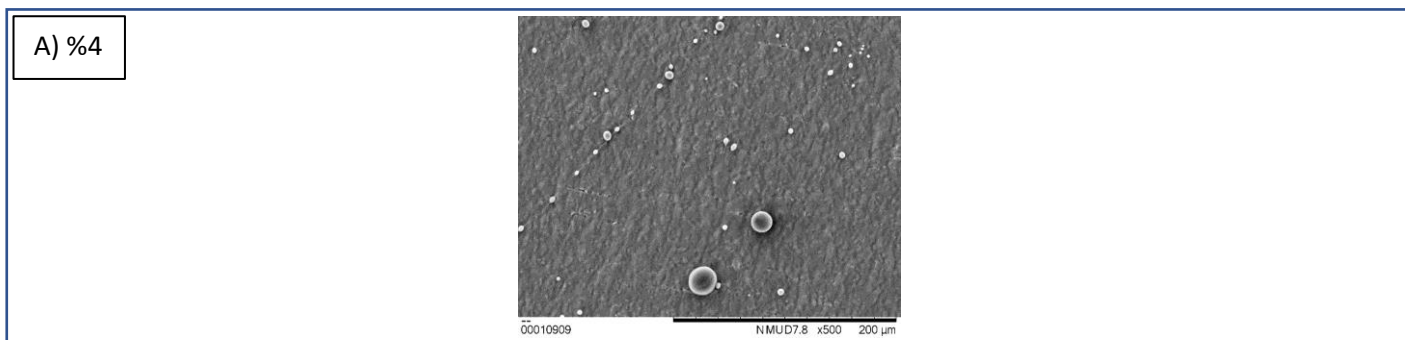
25. Taula. PLA puruen diametro laburpena.

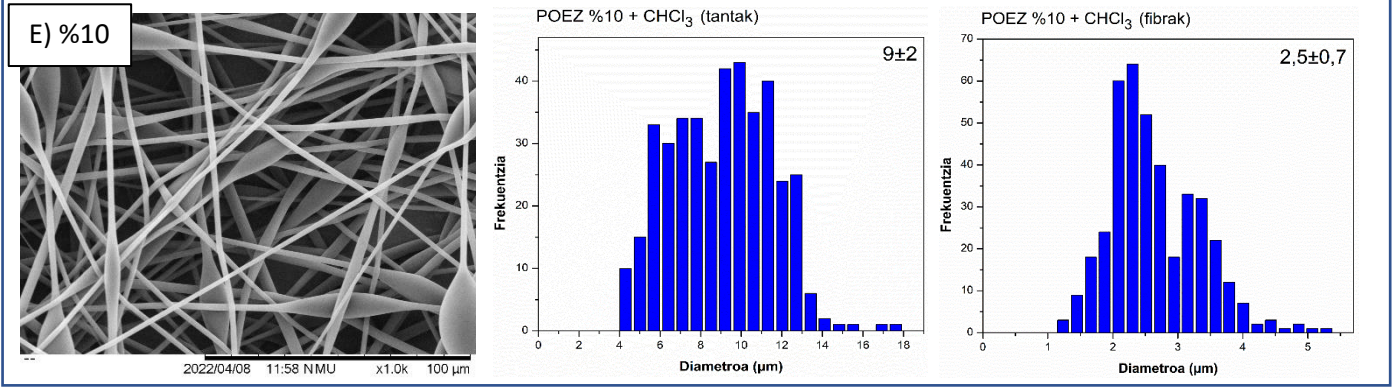
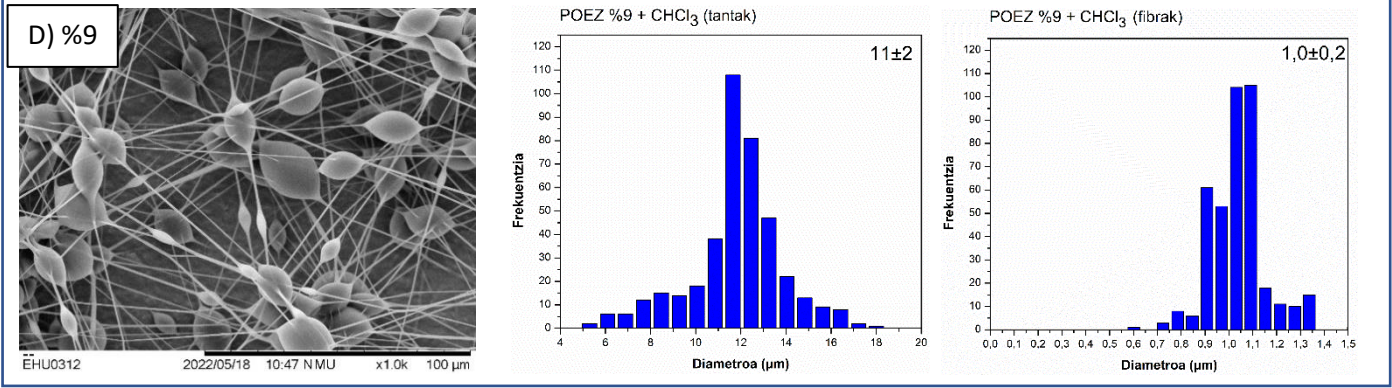
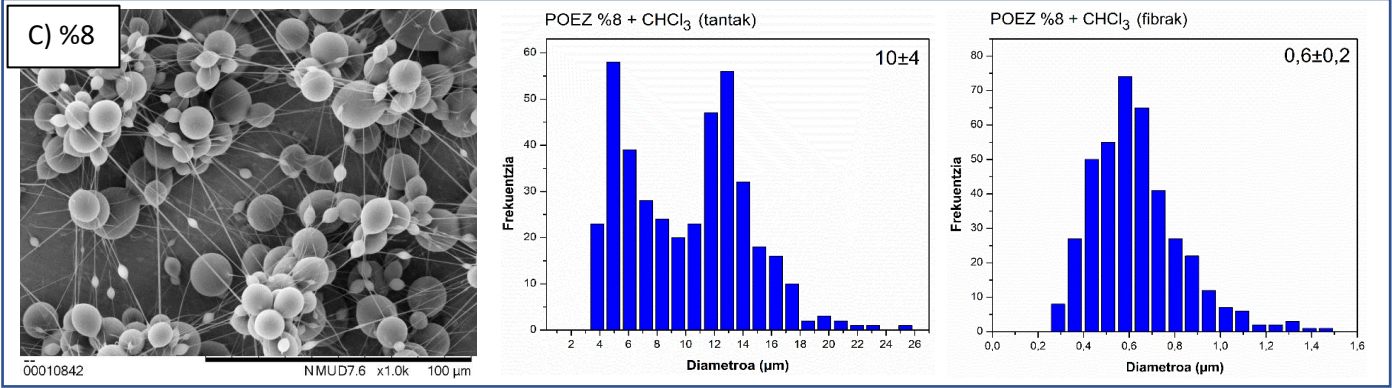
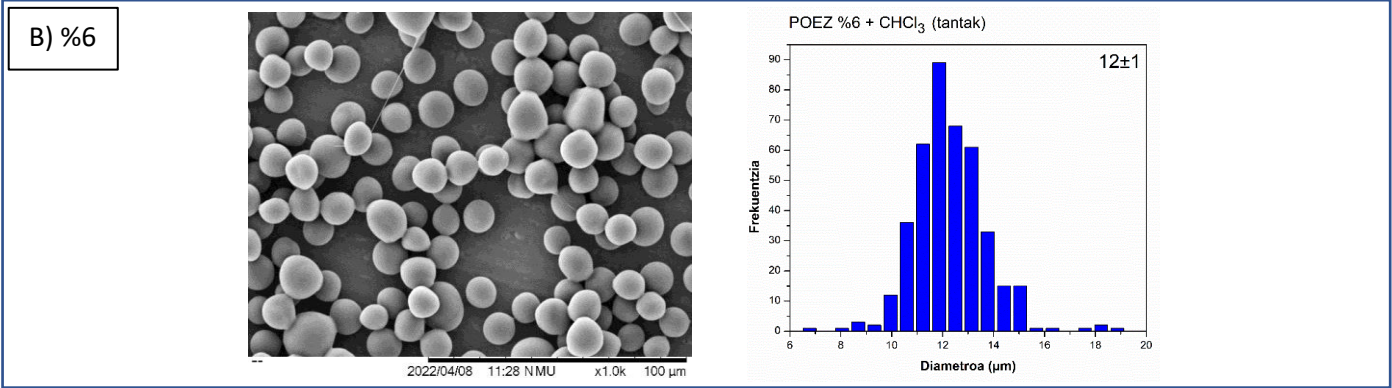
LAGINA	EMARIA (mL/h)	TENTSIOA (kV)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	HEZETASUNA (%)
POEZ %4	1	5,0	23,6	32
POEZ %6	2	5,3	24,0	17
POEZ %8	2	6,6	25,2	34
POEZ %9	2	5,4	23,2	50
POEZ %10	2	6,6	23,5	17
POEZ %12	2	6,7	23,0	45
POEZ %13	2	6,3	21,5	58

POEZ-ko lehenengo laginean ez da lortu elektroharitzea, kontzentrazioa ez baita nahikoa katramiloak sortzeko. PLA -rekin gertatu den berdin. Begi bistaz zerbait botatzen zuela ikusita, 25.taulan ageri diren parametroak finkatu dira. Bestalde, %6 laginean tentsio altuagoak lortu dira. Lagin honetan edukitako elektroharitze prozesua

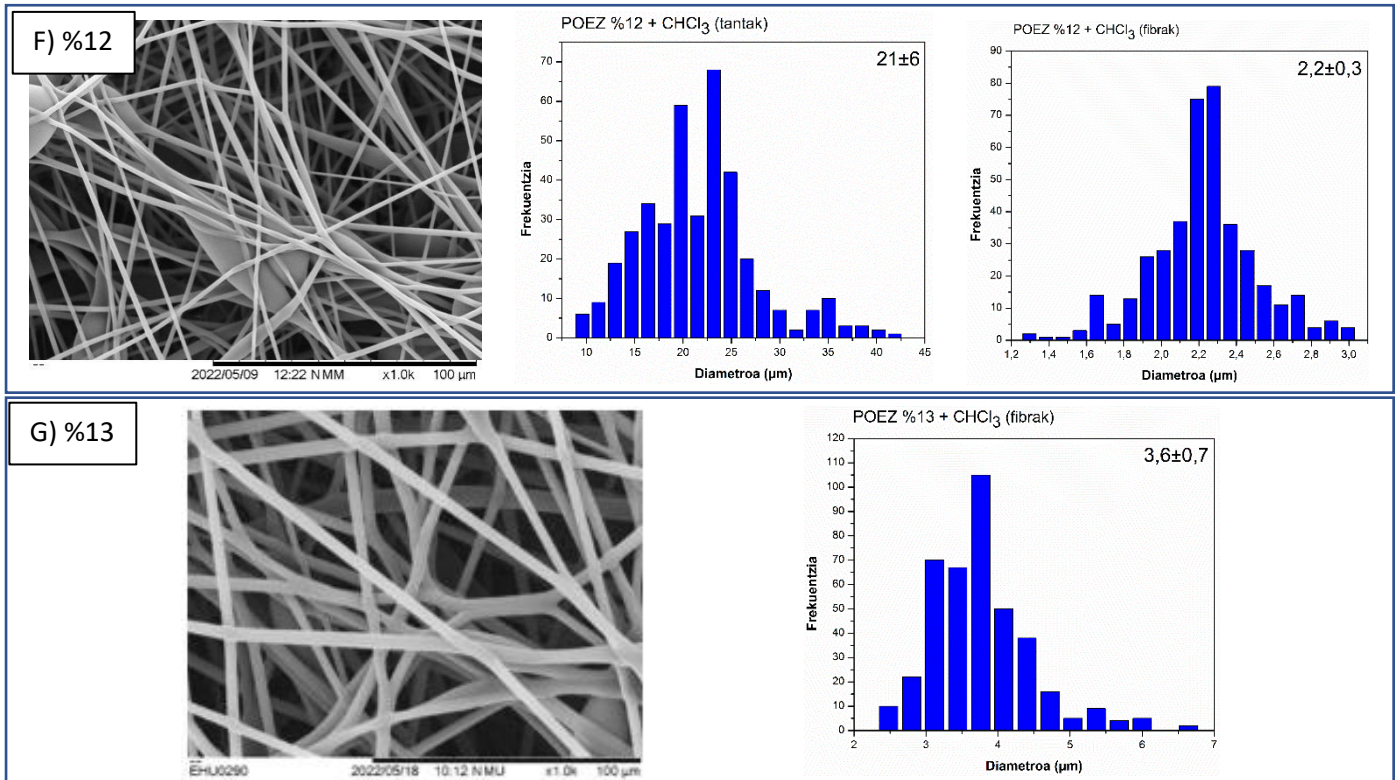
ez da izan oso konstantea, PLA-n bezala, erregularki xiringaren orratzaren punta trabatuta bezala gelditzen baita eta hau paper batekin garbitu behar izan da elektroaritzea jarrai dezan. Lagin honetatik aurrera, emari berdina behar izan da geratzen diren laginentzako. Hirugarren laginak (%8), oso ondo elektroharitu du, behin emari eta tentsio erlazioa aurkituta, ez baita izan beharrezkoa izan orratza garbitzea behin ere ez. %8 laginerako izandako hezetasun balioa nahiko altua izan da, hala ere, lortutako zuntzetan ez da gainazal porotsurik ikusi. Bestalde, tentsioaren igoera handi bat egon dela ikusi da, espero zena baino altuagoa. Hurrengo laginerako tentsio balio dezente jaitsi da. Hau ez zen espero, baina kontuan izan da hezetasun asko zegoela inguruan (%50), logikoa da tentsioa hainbeste jaitea, hezetasuna eta tentsio alderantziz proportzionalak baitira. %10 -ko laginerako espero zena baino tentsio baxuago behar izan da. Pisu kontzentrazioa aurrekoena baino handiagoa izateaz gain, hezetasun balioa askoz ere baxuagoa da, beraz, nahiko arraroa da ateratako hain tentsio balioa baxua. Hala ere, lagin honen elektroharitze prozesua ez da oso jarraia izan, eta tentsioarekin jaisten-igotzen egon behar izan da. Hurrengo laginerako, tentsioaren balioa zertxobait igo da baina ez gehiegi, seguruenik inguruko hezetasun handiagatik. Azkenik, %13 laginerako tentsioa asko jaitsi da, hemen ere, hezetasun handiagatik izan da seguruenik. Hortaz gain, esan beharra dago, %9 eta %13 laginak, egun berean elektroharitu direla, eta bietan espero baino tentsio balio askoz baxuagoa lortu da, zeren eta aurretik esan bezala, pisu kontzentrazioa igo ahala, baita ere tentsioa igotzen da. Orokorrean, polimeroaren kontzentrazioaren igoerarekin tentsioaren gorakada egon da. Lehen esan bezala, zenbait kasutan ezik, zeinek hezetasunak eragin handia izan du. Emariarekin berdina gertatu dela esan daiteke.

Jarraian, 48.irudian, SEM-n lortutako argazkiak agertzen dira. Hauekin batera, ImageJ programa erabiliz bakoitzari dagokion zuntzen eta/edo tanten diametroen distribuzioen histogramak agertzen dira, bakoitzari dagokio zuntz edo tanta diametro batezbestekoarekin.









48. Irudia. POEZ puruen morfologia eta histogramak kontzentrazio desberdinetan: A) %4, B) %6, C) %8, D) %9, E) %10, F) %12 eta G) %13

Jarraian, 48.irudiko SEM argazkiak eta histogramak aztertuko dira. Biskosimetria teknika bidez, determinatu zen, katramiloak sortzeko pisu kontzentrazio minimoa %4 inguru izango zela. Kontzentrazio honetan, ezin izan zen ezer lortu, nahiz eta hainbat saiakera egin zenbait parametro desberdinetan. 48.irudiko A) argazkian ikusi daiteke nola tantatxoren bat besterik ez zela lortu, diametroak zehazteko kantitate ez nahikoa izanik. Hurrengo laginarekin, %6 -koa dena, diametro nahiko konstanteko tanta homogeneousak lortu dira, nagusienak 12 μm -koak izanik. Aldiz, %8 -ko pisu kontzentrazioarekin elektroharitzeko gaitasuna lortu da. Horren ondorioz, lagin hau bihurtzen da POEZ -rentzako pisu kontzentrazio minimoa katramiloak lortzeko. Kontzentrazio hau, biskosimetrian ateratako %4 teorikotik nahiko hurbil atera da. Lortutako sare mota, bi diametro nagusizko tantaz eta zuntz finez osatua dago. Tanten histograma bimodalak erakusten du hauen diametroak 5 μm eta 13 μm -koak direla, nagusiki. Aldiz, zuntzak, 0,5 μm -koak dira.

Hurrengo laginean, %9 -koa, espero ez zen tanta diametro ia berdina edo zertxobait handiagoa lortu da, aurrekoarekin konparatuz. Tanta hauek, bere histogramak

erakusten duen bezala, nahiko diametro konstantekoak dira, diametro balio maximo bat besteetatik nagusitzen delako. Aldiz, lortutako zuntzetan, kontzentrazioa igotzeak duen eragina ikusi daiteke, hauen diametroa igo baita. %10 -ko laginean ere efektu hau ikusi daiteke zuntzetan. Kasu honetan, lortutako zuntza homogeneotasun gutxiago dute, histogramak erakusten duen bezala, zuntzen diametroen desbideratzea igo baita. Tanten diametroa berriz, txikitu egin da. Hurrengo kontzentrazioko laginean (%12), lortutako tantak espero baino diametro txikiagoak lortzeaz gain, hauen desbideratze estandarra ere nahiko txikia izan da, aurrekoa baino kontzentrazio handiagoa izanda, alderantzizko emaitza espero baitzen. Aldiz, lortutako zuntzekin kontrakoa lortu da, hauen diametroa jaitsi baita, baita ere, hauen desbideratzea. Bestalde, aurrekoetan ez bezala, zuntz gehiago daudela tantak baino. Tantak aztertuz, ikusi daiteke ez dela ia nagusitzen diametro neurririk, hauek erakusten duten histograma, unimodal edo uniforme motako badirudielako dela. Lagin honetan, ez da guztiz lortu zuntz osorik, baina argi dago, hau lortu nahi baldin bada, %13-14 -ko lagina aproposa izango litzatekeela. Aurrean bezala, Zuntz osoak %13 -ko laginarekin lortu dira. Espero bezala, zuntzen diametroa handitu da 3,6  $\mu\text{m}$  -ra, beraz, kontzentrazioaren igotzeak eragina izan duela ikusi daiteke. Esan beharra dago, zuntz osoak lortu izan arren, tantaren bat ikusi dela. Uste da, hau, aurretik komentatu den ekipoaren, hezetasunaren, edo beste parametroren arazoa izan daitekeela, %9 eta %13 laginak, nahiko desberdin haritu baitzituzten egun horretan. Hala ere, kontzentrazio hori, zuntz osoak lortzeko gutxieneko kontzentrazio gisa uztea erabaki da. Biskosimetrian lortutako balio teorikotik piska bat PLA baino gehiago aldentu arren, nahiko ondo dago, balio teoriko gainera ateratzen baita.

Orokorrean, kasuren bat ezik, argi ikusi daiteke pisu kontzentrazioak igotzeak, eragina izango duela lortuko diren tanta eta zuntzen diametroan. Zuntzetan; Polimeroaren kontzentrazioa igo heinean, zuntzen diametroa baita ere igo da. Aldiz, tantetan, kontrako efektua gertatzen dela ikusten da; polimeroaren kontzentrazioa igo heinean, tanten diametroa jaitsi egiten da. Hau, tanta desagertu eta zuntz osatzen dihoalako gertatzen da, hau da Taylor konoaren luzapena [16]. Zuntzetan gertatu den bezala, efektu berdina ikusi dezakegu erabili behar izan den tentsioarekin. Hau da, polimeroaren kontzentrazioa igo denean, behar izan den tentsioa balioa baita ere igo egin da orokorki.

26.taulan, lortutako tanten eta/edo zuntzen batz besteko diametroen balio laburpen bat agertzen da.

26. Taula. POEZ puruen diametro laburpena.

LAGINA	DIAMETROA ± DESBIDERATZEA (µm)
POEZ %4	Ezin izan da ezer lortu, kontzentrazio txikiegia.
POEZ %6	Tantak: $12 \pm 1 \mu\text{m}$
POEZ %8	Tantak: $10 \pm 4 \mu\text{m}$ Zuntzak: $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$
POEZ %9	Tantak: $11 \pm 2 \mu\text{m}$ Zuntzak: $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$
POEZ %10	Tantak: $9 \pm 2 \mu\text{m}$ Zuntzak: $2,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$
POEZ %12	Tantak: $21 \pm 6 \mu\text{m}$ Zuntzak: $2,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$
POEZ %13	Zuntzak: $3,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$

II eranskineko B) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, zuntzen porositatea behatzeko eta laginen ikuspegi orokor bat izateko.

A) eta B) atalak, biskosimetrian lortutako emaitzekin alderatuta ikusi daitezke 27.irudian.

27. Taula. Biskosimetrian lortutako balore teorikoak esperimentalarekin alderatuta.

LAGINA	BISKOSIMETRIA (TEORIKOAK)		ELEKTROHARITZEA (ESPERIMENTALA)	
	ELEKTROHARITZEKO BEHAR DEN KONTZENTRAZIO MINIMOA (g/mL) = (I.G.K.)	ZUNTZ OSOAK LORTZEKO BEHAR DEN KONTZENTRAZIO MINIMOA (g/mL) = (Z.O.G.K.)	ELEKTROHARITZEKO BEHAR DEN KONTZENTRAZIO MINIMOA (g/mL) = (I.G.K.)	ZUNTZ OSOAK LORTZEKO BEHAR DEN KONTZENTRAZIO MINIMOA (g/mL) = (Z.O.G.K.)
PLA	$0,54 \cdot 10^{-1}$	$0,90 \cdot 10^{-1}$	$0,77 \cdot 10^{-1}$	0,127
POEZ	$0,69 \cdot 10^{-1}$	0,115	0,127	0,218

27.taulako emaitzak ikusita, (Z.O.G.K.) eta (I.G.K.) txikiagoa behar izan da PLA -n, POEZ -n baino. Honek, zentzua du biskosimetrian lortu denarekin, hau da, PLA-k likatasun handiago dauka, beraz, katramiloak eta zuntz osoak lortzeko erraztasun handiago izango du elektroharitze bidez. Baita ere, esan beharra dago, bi polimeroekin kontzentrazio berdinetan lortutako zuntzen artean, PLA -renak dira diametro handiagokoak orokorrean.

II eranskineko A) eta B) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, zuntzen porositatea behatzeko eta laginen ikuspegi orokor bat izateko.

### C) **Kontzentrazio desberdineko disoluzio polimeriko nahasteak CHCl<sub>3</sub>-n disolbatuta**

Atal honetan, filmekin egin den bezala, bi polimeroekin egindako disoluzioak aztertuko dira kontzentrazio desberdinetan elektroharitze teknika bidez. Erabiliko diren kontzentrazioak hauek izango dira (PLA/POEZ pisuan); 75/25, 50/50 eta 25/75. Ondoren, interesekoa den kontzentrazioa hautatuko da eta sakonago aztertuko da pisu kontzentrazio desberdinetan.

Puruekin lortutako emaitzak behatuz, haritzeko eta zuntz osoak lortzeko behar den kontzentrazio minimoaren arteko kontzentrazioan egon ahal izateko, kontzentrazio desberdineko laginak %10 pisuko kontzentraziotan aztertzea erabaki da.

28.taulan, lagin bakoitzarentzako erabilitako lan parametroak ageri dira.

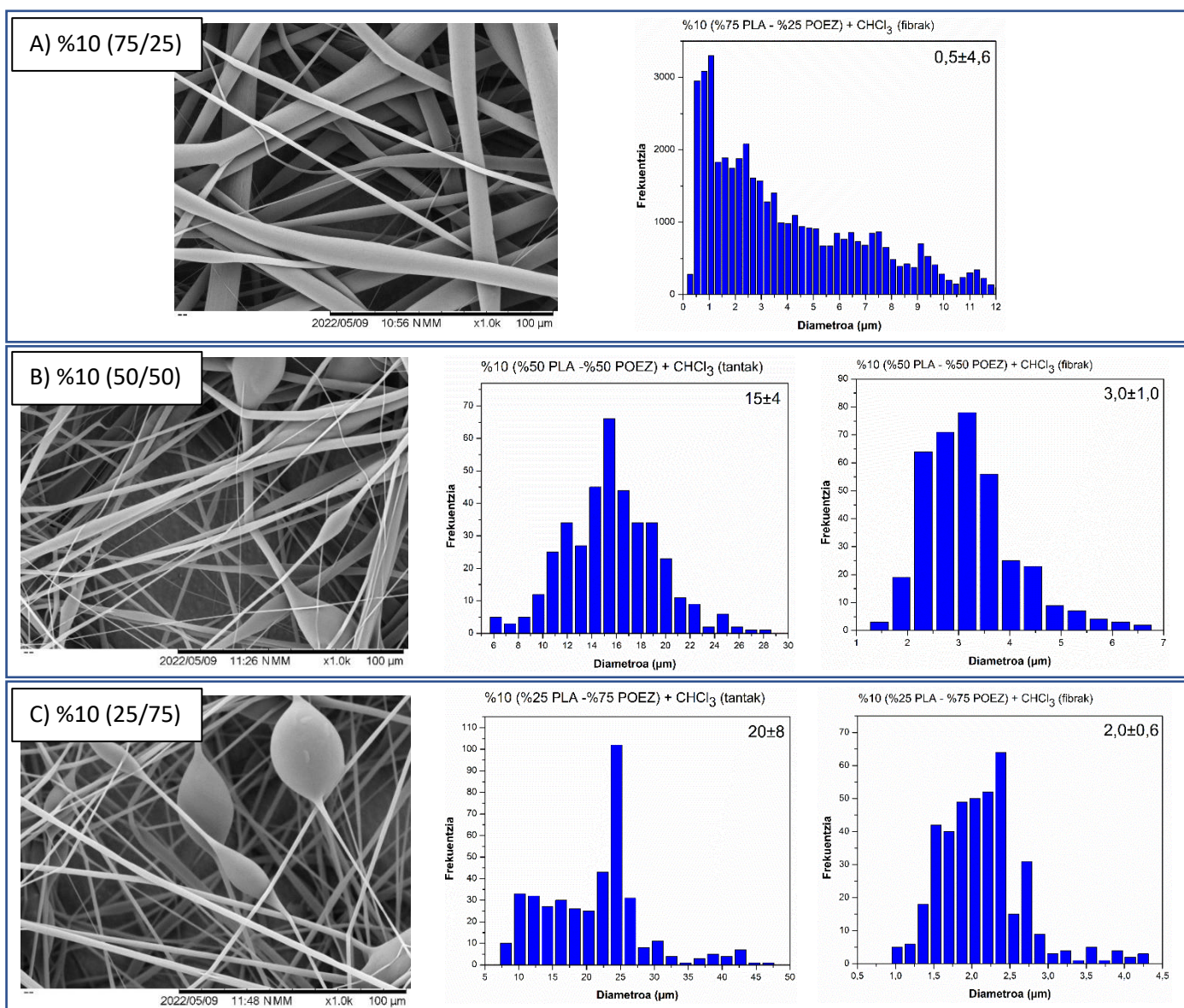
28. Taula. Elektroharitzean erabilitako parametroak %10 kontzentrazio desberdineko nahaste polimerikoen laginentzako.

<b>LAGINA (PLA/POEZ)</b>	<b>EMARIA (mL/h)</b>	<b>TENTSIOA (kV)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>HEZETASUNA (%)</b>
%10 (75/25)	2,5	6,9	22,0	49
%10 (50/50)	2	5,8	22,6	49
%10 (25/75)	1,5	5,4	23,4	46

28.taulako parametroetan ikusi daitekeen bezala, orokorrean, lagin guztientzako hezetasun asko egon da inguruan. Hala ere, hiruetatik, batek ere ez du gainazal porotsuren arrastorik izan. Hezetasun eta temperatura aldetik, hiru laginak giro baldintza berdinetan lan egin dute. Emariari eta tentsioari erreparatuz, argi ikusi daiteke nola bi polimeroen arteko likatasun desberdintasunak eragin handia izan duela bi parametrotan. Biskosimetrian aztertu den bezala, PLA -k POEZ baino likatasun handiagoa du. Likatasuna zenbat eta handiago izan, orduan eta handiagoa izango da behar den tentsio kantitatea polimero disoluzioa orratzetik kolektorera iritsi ahal izateko. Emaria eta tentsioa, berez, zuzenki proportzionalak dira. Beraz, likatasunaren

igoerarekin emaria baita ere igotzen da. 75/25 -ko nahasketak, ondorioz, likatasun balio altuena izango du hiru nahasketetatik, PLA gehiago duelako POEZ baino. Orduan, emari eta tentsio balio altuenak jasoko ditu, logikoki. 25/75 -ko nahasteak, aldiz, kontrakoa, likatasun balio baxuena izango du, POEZ gehiago duelako PLA baino. Ondorioz, emari eta tentsio balio baxuenak jasoko ditu. Azkenik, 50-50 nahasteak, berriz, beste bi nahasteen arteko emari eta tentsio balioak jasoko ditu, gutxi gorabehera.

Jarraian, 49.irudian, SEM-n lortutako argazkiak agertzen dira. Hauekin batera, ImageJ programa erabiliz bakoitzari dagokion zuntzen eta/edo tanten diametroen distribuzioen histogramak agertzen dira, bakoitzari dagokion zuntz edo tanta diametro batezbestekoarekin.



49. Irudia. Nahaste polimerikoen morfologia eta histogramak %10 (PLA/POEZ) pisu kontzentrazioarako: A) %10 (75/25) , B) %10 (50/50) eta C) %10 (25/75).

75/25 disoluziorako zuzenean zuntz osoak lortzeko kontzentrazio minimoa lortu zen. Lortutako zuntzen diametroak oso heterogeneoak eta txikiak dira, histograman lortutako desbideratzea oso handia baita. Tarteko nahastean, berriz, tantak eta zuntzak lortu dira. Lortu diren tantak, histograma sinpleak adierazten duen bezala, nahiko homogeneotasun ona dute. Nagusitzen den diametroa  $15 \mu\text{m}$  -koa da. Zuntzak, aldiz, diametro handiagokoak lortu dira, baina homogeneotasun gehiagorekin. Azkenik, 25/75 -ko nahasteak, espero bezala, diametro handiagoko tantak lortu ditu, nagusiki,  $24 \mu\text{m}$  -koak. Zuntzak, berriz, espero ez bezala, diametro zertxobait txikiagokoak dira. Kontzentrazio honetarako, esan daiteke pisu kontzentrazio hau, egokia dela elektroharitzeko behar den pisu kontzentrazio minimoa esateko.

Lortutako zuntzetan, orokorrean, likatasunaren efektua gertatzen dela ikusi daiteke kontzentrazioa igotzen den baliokide bezala; polimero likatasuna igo heinean, diametroa ere igotzen da. Likatasuna igo ahala, emaria igotzeaz gain, baita ere tentsioa igo da. Tantekin aldiz, kontrakoa gertatzen da, hau da, zenbat eta likatasun gehiago, orduan eta diametro txikiago. Hau gertatzen da, tanta geroz eta luzapen gehiago jasaten duelako zuntza bilakatzeko, horretarako, ordea, bere diametroa estutu behar du.

29.taulan, lortutako tanten eta/edo zuntzen batz besteko diametroen balio laburpen bat agertzen da.

29. Taula. %10 kontzentrazio desberdineko nahaste polimerikoen diametro laburpena.

<b>LAGINA (PLA/POEZ)</b>	<b>DIAMETROA <math>\pm</math> DESBIDERATZEA (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
%10 (75/25)	Zuntzak: $0,5 \pm 4,6 \mu\text{m}$
%10 (50/50)	Tantak: $15 \pm 4 \mu\text{m}$ Zuntzak: $3,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$
%10 (25/75)	Tantak: $20 \pm 8 \mu\text{m}$ Zuntzak: $2,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$

II eranskinen C) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, laginen ikuspegi orokor bat izateko.

## D) 50/50 PLA/POEZ nahaste polimerikoa CHCl<sub>3</sub>-n disolbatuta

Elektroharitze teknikaren bidez bi polimeroen arteko nahasketak zehatzago aztertzeko, 50/50 nahasketarekin jarraitzea erabaki da, nahaste proportzio horrekin lan egin ohi baita gehienbat laborategi-mailan, nahaskortasun punturik optimoena lortzen baita. Izan ere, bi polimeroek, kantitate bera izatean, erraztasun handiagoa dute bateragarriak izateko, bietako batek besteak baino kantitate handiagoan dagoen konparatzen bada. Horrez gain, aurreko atalean, proportzio horretarako, zuntzak eta tantak baino lortu ez direlako aitzakia ere baliatuko dugu; beste proportzioekin, berriz, zuntz osoak lortzea edo gutxieneko haritze kontzentrazioa lortzea lortu baita.

Honen ondorioz, aurreko disoluzioaz gain, beste lau disoluzio (50/50) prestatu dira elektroharitzeko, guztira, bost disoluzio (50/50) kontzentrazio desberdinekoak; %6, %8, %10, %13 eta %15. Azken bi disoluzio hauek, aurreko disoluzio motekin egin diren baino piska bat kontzentrazio handiagoak dira, zuntz osoak izan dezagun ziurtatzeko. Azken hori beharrezkoa da, geroago, nahasketa horren zuntz osoak beharko baititugu zuntz sareen sareatzea aztertzeko.

30.taulan, lagin bakoitzarentzako erabilitako lan parametroak ageri dira.

30. Taula. Elektroharitzean erabilitako parametroak 50-50 proportzioko nahaste polimerikoen laginentzako.

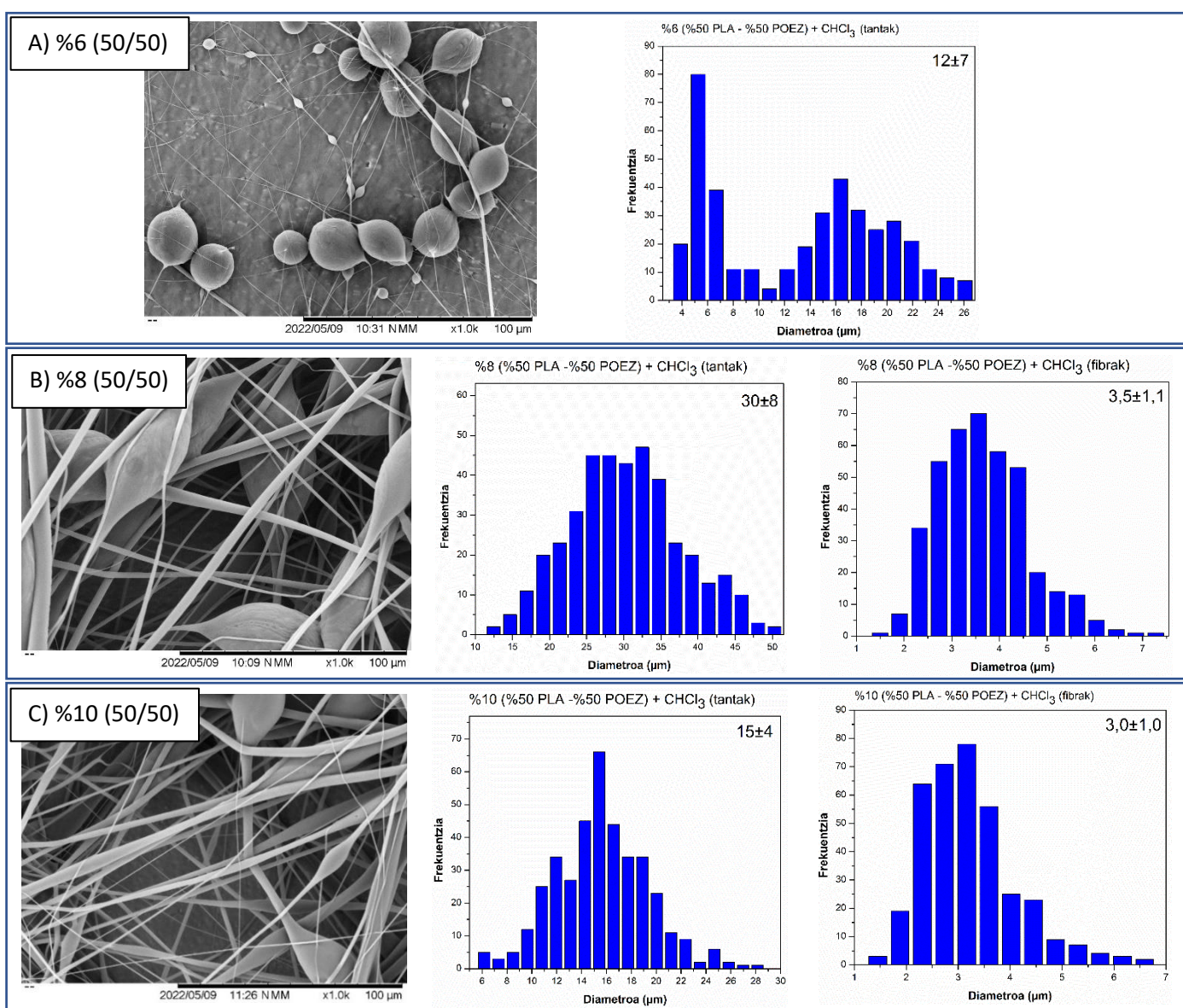
LAGINA (PLA/POEZ)	EMARIA (mL/h)	TENTSIOA (kV)	T (°C)	HEZETASUNA (%)
%6 (50-50)	2	4,9	22,7	46
%8 (50-50)	1,5	5,0	23,5	45
%10 (50-50)	2	5,8	22,6	49
%13 (50-50)	0,75	6,3	23,9	41
%15 (50-50)	0,9	6,7	23,9	42

Orokorrean, lagin guztientzako hezetasun asko egon da inguruan. Hala ere, bostetatik, batek ere ez du gainazal porotsuren arrastorik izan. Hezetasun eta tenperatura aldetik, bost laginak giro baldintza berdinetan lan egin dute.

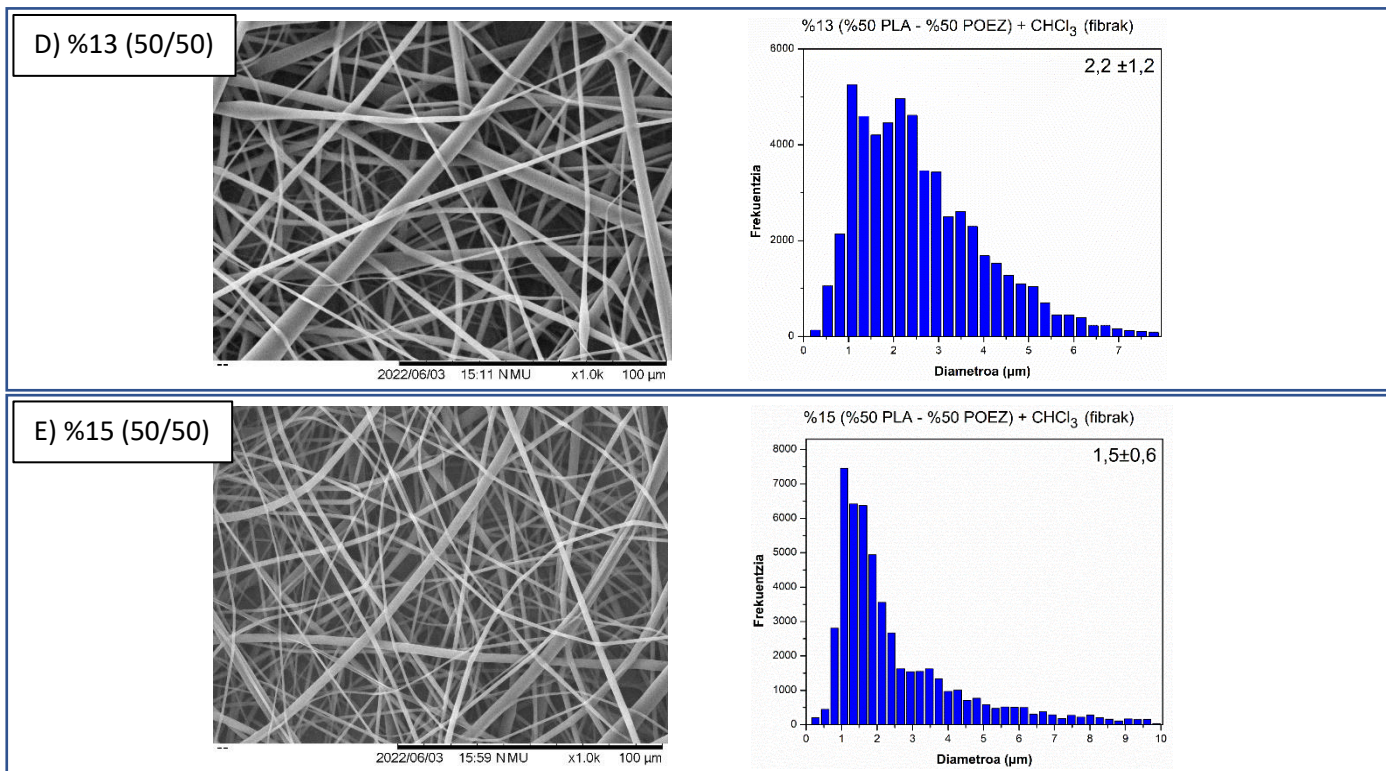
Hemen ere, kontzentrazioaren efektuak duen eragina ikusi daiteke; zenbat eta kontzentrazio altuagoa, orduan eta likatasun handiago izango du disoluzio

polimerikoak. Honen ondorioz, tentsio kargaren handipena gertatzen da, indar gehiago beharko baita polimeroa kolektorea bidaltzeko, kate polimero gehiago egongo baita. Aldiz, emarian, espero ez bezala, kontzentrazioa igo heinean, emaria jaitsi egin da.

Jarraian, 50.irudian, SEM-n lortutako argazkiak agertzen dira. Hauekin batera, ImageJ programa erabiliz bakoitzari dagokion zuntzen eta/edo tanten diametroen distribuzioen histogramak agertzen dira, bakoitzari dagokio zuntz edo tanta diametro batezbestekoarekin.







50. Irudia. (50/50) nahaste polimerikoen morfologia eta histogramak pisu kontzentrazio desberdinetan: A) %6 (50/50) , B) %8 (50/50) , C) %10 (50/50) ,D) %13 (50/50) eta E) %15 (50/50)

Lortutako zuntzetan ikusi daiteke polimero kontzentrazioa igo heinean, diametroa txikitzen da. Aplikatutako tentsioak, disoluzioa orratzetik ateratzeko indarra adierazten du. Tentsioak, karga-dentsitateari eragiten dio eta honek, elektroharitzaren luzera erregulatzeko indar elektriko bat bezala jokatzen du, zurrusta luzatuz. Honen ondorioz, tentsioaren gehikuntzak zuntzaren diametroa txikitzea eragiten du. Tantetan, berdina gertatu dela ikusi daiteke. Likatasun gehiago izatean, zuntza lortzeko aukera gehiago dago, ondorioz, tantak luzapen bat jasaten du, bere diametroa estutuz. Zuntzekin berdina gertatzen da tentsio handitzerakoan. Homogeneotasun aldetik, tantak lortu diren laginetan, ez da homogeneotasun handirik lortu, desbideratze guztiak nahiko altuak baitira, altuena, zortzira iristen. Zuntzetan, berriz, B) laginetik C) laginera piska bat hobetu da desbideratzea. Gainera, eskuratu diren histogramak, nahiko simetrikoak dira. Hurrengo laginerako aldiz, D), homogeneotasuna okertu da piska bat, eta eskuinera lerratutako histograma begiraturaz, ez da bereizten diametro esanguratsurik, nahiko tarte zabala ikusten baita 1 μm eta 3 μm artean. Azkenik, %15 (50-50) -ko laginak, nahiko zuntz homogeneo eta txikiak lortu ditu. Lagin honen desbideratzea oso txikia izan da, nagusiki 1,5 μm -ko diametroa izaten.

Hortaz gain, 50.irudiak ikusita, argi dago %8 (50-50) -ko nahasketa, (I.G.K.) dela, eta %13 (50-50), berriz, (Z.O.G.K.)

31.taulan, lortutako tanten eta/edo zuntzen batz besteko diametroen balio laburpen bat agertzen da.

31. Taula. (50-50) proportzioko nahaste polimerikoen diametro laburpena.

<b>LAGINA (PLA/POEZ)</b>	<b>DIAMETROA ± DESBIDERATZEA (µm)</b>
%6 (50/50)	Tantak: $12 \pm 7 \mu\text{m}$
%8 (50/50)	Tantak: $30 \pm 8 \mu\text{m}$ Zuntzak: $3,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$
%10 (50/50)	Tantak: $15 \pm 4 \mu\text{m}$ Zuntzak: $3,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$
%13 (50/50)	Zuntzak: $2,2 \pm 1,2 \mu\text{m}$
%15 (50/50)	Zuntzak: $1,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$

II eranskinen C) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, laginen ikuspegi orokor bat izateko.

### 3.4.2. Elektroharitze bidez lortutako sareen erretikulazioa

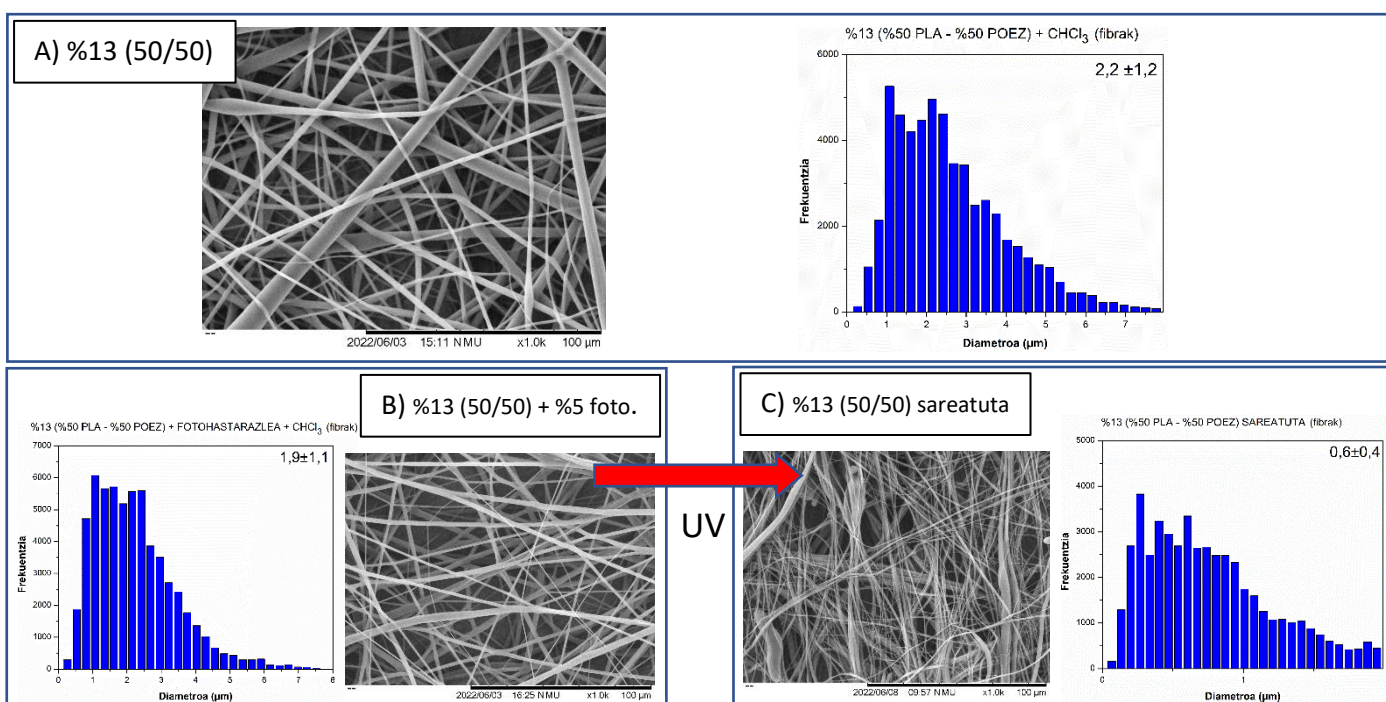
Aurreko atalean ikusi den bezala, bi polimero nahasteekin, %13 (50-50) eta %15(50-50) pisu kontzentrazioekin lortu ziren zuntz osoak. Diferentziak ikusteko eta jakinda bietan bi lagin motetan zuntz osoak lortzen direla, bi laginak sareatzea erabaki da. 2.3.11. Puntuan azaldu den bezala, sareatu ahal izateko, disoluzioei, %5 (botatako polimero pisutan) DMPA ftohastarazle botako zaie. Kontzentrazio hori aukeratu da taldearen aurreko lanak kontuan hartuta, non ikusten zen beste sistema polimeriko baterako hori zela ftohastarazle kontzentrazio egokia. Ondoren, sareatzeko prozedura jarraituko da 2.3.11. Atalean deskribatu den bezala.

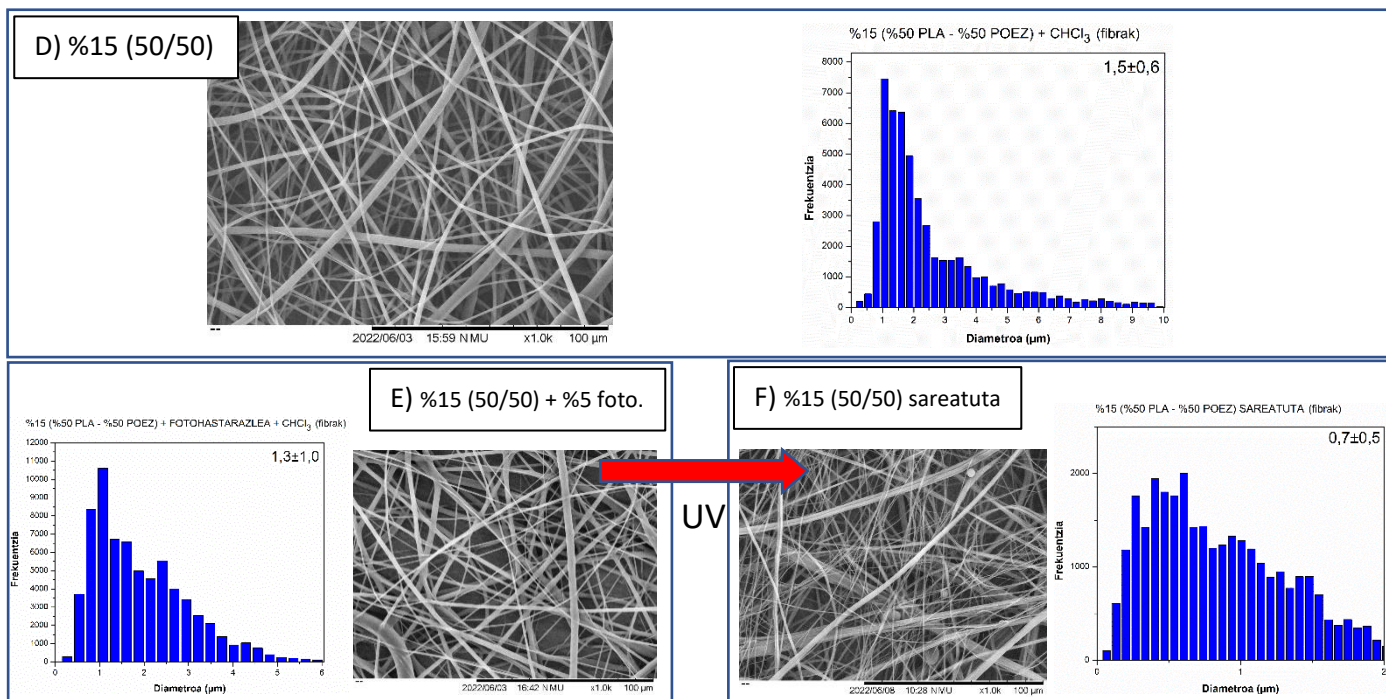
Jarraian, 32.taulan, ftohastarazlea duten laginetarako erabilitako lan parametroak ageri dira, ftohastarazle gabeko laginekin alderatuta.

32. Taula. Elektroharitzean erabilitako parametroak ftohastarazleko eta ftohastarazle gabeko nahaste polimerikoen laginentzako.

LAGINA (PLA/POEZ)	EMARIA (mL/h)	TENTSIOA (kV)	T (°C)	HEZETASUNA (%)
%13 (50-50)	0,75	6,3	23,9	41
%15 (50-50)	0,90	6,7	23,9	42
%13 (50-50) + %5 FTOHASTARAZLE	0,70	6,2	22,3	57
%15 (50-50) + %5 FTOHASTARAZLE	0,85	6,7	24,4	52

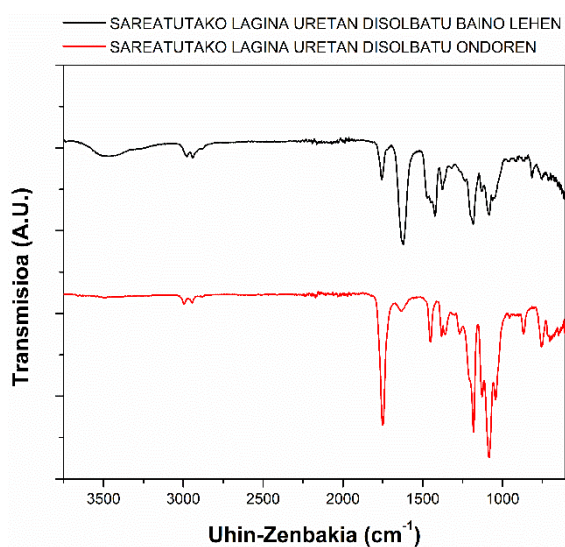
Orokorrean, ftohastarazlearen adizioak ez du aldaketa handirik izan egindako lan parametrotan. Bestalde, ikusi daiteke 50/50 eta /50 + foto. sistementzako, aurreko ataletan ikusi den bezala, kontzentrazioa handitzeak fluxua jaitea eta tentsioa igotzea eragin duela. Esan beharra dago ere, hezetasun balioa asko handitu dela lagin hauentzako, beraz, agian honek, behar baino gehiago igo du tentsioa, eta jaitsi du emaria. Lehen esan bezala, tentsioa, hezetasunarekiko zuzenki proportzionala baita. Aldiz, emaria, ez da hezetasunarekiko zuzenki proportzionala. Horretaz gain, ftohastarazleak duten bi laginek, nahiko erraz haritu dute. Noizean behin, xiringaren orratza garbitu behar zen, baina bestela, nahiko konstante mantendu da. Honen ondorioz, disoluzio polimerikoa ea modu egokian iristen zen kolektorera jakitea, nahiko zaila zen, soilik, lauki txiki batetik zelako posible elektroharitze ekipoen barruko aldea ikustea. 51.irudian, lortutako emaitzak azaltzen dira.





51. Irudia. %13 (50/50) eta %15 (50/50) nahaste polimerikoak ftohastarazle gabe, ftohastarazlearekin eta sareatu ondoren, morfologia eta histogramak: A) %13 (50/50), B) %13 (50/50) + foto., C) %13 (50/50) sar, D) %15 (50/50), E) %15 (50/50) + foto. eta F) %15 (50/50) sar.

51. Irudiko argazkiak aztertu baino lehen, erretikulatutako laginei bi espekro infragorri egin zitzaizkien; uretan disolbatu baino lehen (B edo E laginak izango litzatekeena) eta ondoren (C eta F laginak izango litzakeena). Hau, bukaerako laginak (C eta F) bi polimeroek edo PLA -k bakarrik osatzen duten jakiteko egin da. 52.irudian, bi espektoak ikusi daitezke.



52. Irudia. Sareatutako lagina uretan disolbatu baino lehen (beltza) eta ondoren (gorria).

52.irudia behatuz, baieztatu daiteke erretikulatutako laginak, uretan disolbatu ondoren, ez duela POEZ -ren arrastorik. Beraz, bukaerako zuntz sarea PLA -k bakarrik osatzen du.

51. Irudietara bueltatuz, B) irudiko histograma bimodalean ikusi daiteken bezala, lagin honetan lortutako batezbesteko zuntz diametroak, ftohastarazle gabeko laginean lortutakoa baino zertxobait txikiagoa da. Kontuan izanda, ftohastarazleko laginarekin behar izan den emaria txikiagoa izan dela, diametro txikiagoa izatea espero da. Aldiz, tentsioa handiago gutxiago erabili denez, diametro handiagoa espero da. Beraz, bi aldaketa hauek kontuan hartuta, ia aldaketarik ez egotea zuntzen diametrotan espero da, eta hala izan da. Bi histograma bimodalak ez dira guztiz berdinak, baina argi dago, bi laginetan nagusitzen diren diametroak berdinak direla, 1,2  $\mu\text{m}$  eta 2,4  $\mu\text{m}$  gutxi gorabehera. Hortaz, aldaketa ez da oso handia izan. Homogeneotasun aldetik, homogeneotasun gehiago lortu da B) laginean, desbideratze estandarra txikiagoa baita. C) irudian, lagina erretikulatu eta uretan disolbatu ondoren lortutakoa ikusi daiteke. SEM argazkia behatuz, esan daiteke, laginak zuen POEZ guztia kendu arren, PLA -ak, zuntzen osotasun egitura izaten mantentzen jarraitzen duela. B) eta C) irudiko SEM argazkiak konparatuz, esan daiteke, arrakastarekin lortu dela lagina sareatzea, bi irudiak magnifikazio berdinean egon da, argi ikusi daitekeelako, C) -ko SEM irudian, askoz zuntz gehiago aurki daitezkeela. C) -ko histogramak adierazten deun bezala, POEZ -ren laginetik kentzeak, zuntzen diametroen batezbestekoa jaiste eragin du. Honek esan nahi du, B) lagineko zuntz diametro handienak, gehien bat, POEZ -renak zirela. Honekin batera, zuntzen homogeneitatea handitzea lortu da, desbideratzea nabarmenki jaitsi baita.

%15 -eko laginetarako ere, D) laginean lortutako batezbesteko zuntz diametroak, ftohastarazle gabeko laginean lortutakoa baino zertxobait txikiagoa da. Hau, nahiko logikoa da, kontuan hartzen bada, tentsio balio berdina erabili dela bi laginentzat. Aldiz, emari txikiagoa erabili da D) laginean E) -n baino. Honek, diametroaren jaitziera orokorra eragin du neurri txiki batean. Hala ere, bi laginetan gehien errepikatu den diametro zuntza berdina izan da, 1,2  $\mu\text{m}$ . Bestalde, homogeneotasun handiagoa lortu da D) laginean, E) laginean baino. Histogramak konparatuz, D) laginekoa, itxura simetrikoagoa hartzen du. F) irudian, lagina erretikulatu eta uretan disolbatu ondoren lortutakoa ikusi daiteke. Hemen ere, SEM argazkia behatuz, esan daiteke, laginak zuen POEZ guztia kendu arren, PLA -k, zuntzen osotasun egitura izaten mantentzen jarraitzen duela. E) eta

F) irudiko SEM argazkiak konparatuz, esan daiteke, arrakastarekin lortu dela lagina sareatzea, bi irudiak magnifikazio berdinean egonda, argi ikusi daitekeelako, F) -ko SEM irudian, askoz zuntz gehiago aurki daitezkeela. F) -ko histogramak adierazten duen bezala, POEZ -ren laginetik kentzeak, zuntzen diametroen batezbestekoa jaistea eragindu. Honek esan nahi du, E) lagineko zuntz diametro handienak, gehien bat, POEZ -renak zirela. Kasu honetan ere, beste kontzentrazioan bezala, zuntzen homogeneitatea handitzea lortu da, desbideratzea nabarmenki jaitsi baita.

Honen ondorioz, ftohastarazleak, zuntzen diametroa zertxobait jaistea eragiteaz gain, baita ere, zuntzen homogeneitatean eragin dezake. Horretaz gain, lagina sareatzeak eta uretan disolbatzeak, soilik PLA -z osatutako sare bat lortzea eragiten du. Sare hori, zuntzeko diametro txikiagoz eta homogeneotasun handiagoz osatuta dago. Baita ere esan behar, POEZ -a laginetik kentzeak, ez du zertan eragiten, PLA -z osatutako zuntz egiturari. Beraz, POEZ -a ez dago kimikoki integratuta PLA-rekin. 33.taulan, lortutako tanten eta/edo zuntzen batz besteko diametroen balio laburpen bat agertzen da.

33. Taula. %13 (50-50) eta %15 (50-50) nahaste polimeriko lagin mota guztien diametro laburpena.

<b>LAGINA (PLA/POEZ)</b>	<b>DIAMETROA ± DESBIDERATZEA (µm)</b>
%13 (50/50)	Zuntzak: 2,2 ± 1,2 µm
%15 (50/50)	Zuntzak: 1,5 ± 0,6 µm
%13 (50/50) + FOTOHASTARAZLEA	Zuntzak: 1,9 ± 1,1 µm
%15 (50/50) + FOTOHASTARAZLEA	Zuntzak: 1,3 ± 1,0 µm
%13 (50/50) SAREATUTA	Zuntzak: 0,6 ± 0,4 µm
%15 (50/50) SAREATUTA	Zuntzak: 0,7 ± 0,5 µm

II eranskinen D) atalean, lagin guztien SEM-ko argazkiak ikusi daitezke magnifikazio desberdinetan, zuntzen porositatea behatzeko eta laginen ikuspegi orokor bat izateko.

## 4. ONDORIOAK

Lan honetan lortutako emaitzak aztertu ondoren, honako ondorio hauek atera dira:

- a) DSC -ren bidez, POEZ -ak PLA -ren kristalinitatea murrizten duela, eta, beraz gardentasuna areagotzen duela ikusi da. Hortaz gain, teknika honen bidez bi polimeroak beraien artean nahaskorrak direla baieztatu da. PLA -ren biodegradagarritasuna, hidrofilo gaitasuna eta amorfo izaeraren menpe dago. Hortaz, POEZ -rekin nahastea, aukera hona izan daiteke PLA biodegradagarri eta gardena lortu ahal izateko, edo beste zenbait aplikazio zehatzagotarako, bien propietateen konbinaketa posiblea dela erakutsi dutelako.
- b) FTIR -ren bidez, PLA eta POEZ -en arteko interakzio ona ikusi ahal izan da, bata bestearekin lotura sortzeko dituen talde funtzionalen ondorioz. Hala ere, FTIR -a berogailuarekin ikertuz, ikusi ahal izan da infragorrietan, bi polimeroen artean elkarrekintzak egon arren, hauek POEZ eta uraren harreman estuari zor zaizkiola bi polimeroei baino. Hau POEZ -ren hidrofilo maila handiagatik gertatzen da.
- c) Polimero bakoitzarentzako elektroharitzeko (I.G.K.) eta zuntz osoak (Z.O.G.K.) lortzeko gutxieneko kontzentrazioak aurkitu da, biak kloroformotan disolbatuak. Datu esperimental horiek biskosimetria bidez ateratako datu teorikoekin alderatu dira. Balio teorikotik nahiko hurbil arren, bien arteko aldea gehiago txikitzea posiblea dela uste da, baina hau, aurretiazko lan bezala utzi da etorkizunerako.
- d) Hiru polimeroen nahasteen kontzentrazio ehuneko berdin baterako: 25/75, 50/50 y 75/50, hauek zenbat eta PLA kontribuzio handiagoa izan, orduan eta txikiagoa izan behar delako disoluzio kontzentrazioa (I.G.K.) eta (Z.O.G.K.) lortzeko ondorioztatu da. Hau, PLA -ren likatasun altuagatik da, hau da, PLA -k POEZ -k baino erraztasun gehiago du katramiloak sortarazteko. Horrez gain, pisu kontzentrazioa handitu ahala, lortutako zuntzen diametroa txikiagoa da, eta, era berean, zuntzez osatutako sare tridimentsional homogeenoa bat lortzen da.

- e) 50/50 nahasketa zehatzago aztertu da, nahaste polimeriko mota honetan nahaskortasun maila optimoa lortzen baita. Aurreko puntuan bezala, pisu kontzentrazioa handitu ahala, lortutako zuntzen diametroa txikiagoa da, eta, era berean, zuntzez osatutako sare tridimentsional homogeneoago bat lortzen da. Hortaz gain, nahaste honen (I.G.K.) eta (Z.O.G.K.) kontzentrazioak aurkitu dira.
  
- f) 50/50 nahaste proportziorekin lortutako zuntz osoko laginak ftohastarazle batekin erabiliz, PLA -ren erretikulatze maila handitzea posible dela ikusi da. Hau da, laginak POEZ -rekin elektroharitu da, zuntzezko sare kantitate gehiago izateko. Ondoren, erretikulazio prozesua eta disolbatu ondoren, ikusi da POEZ eliminatzea posible izan dela infragorrien bidez, ez baita POEZ -ren arrastorik ikusten; eta SEM -ren bitartez, diametroaren jaitsiera esanguratsu bat ikusi baita histogrametan. SEM -ren bitartez, baita ere, ikusi da POEZ -a kentzeak ez duela bat ere ez eragiten PLA zuntz egituraren osotasunari. Beraz, POEZ -a ez dago kimikoki integratuta PLA -rekin. Honela, PLA sareatutako zuntz osoko sare homogeneo bat lortu da.

Bestalde, erretikulatze prozesua, transesterifikazio erreazioagatik gertatzen dela uste da, baina ftohastarazle kontzentrazio desberdinak, etab. bezalako parametroak aldatuz nolako joera izango duen ez dago oso argi. Horregatik, kontzeptu hauek sakonago aztertu ahal izateko, aurretiazko lan bezala utzi da etorkizunerako.



## CONCLUSIONS

After analyzing the obtained results, it has been possible to get different conclusions:

- a) Through DSC, it has been observed that POEZ reduces the crystallinity of PLA and therefore increases transparency. In addition, this technique has confirmed that the two polymers are miscible with each other. It depends on the biodegradability, hydrophilic capacity, and amorphous nature of PLA. Therefore, mixing with POEZ may be an opportunity to achieve a biodegradable and transparent PLA, or for other, more specific applications, as they have shown that a combination of the properties of the two is possible.
- b) Through FTIR, it has been possible to see a good interaction between PLA and POEZ because of its functional groups to create a link with each other. However, when investigating FTIR with heating, it was observing that in infrared, despite the interactions between the two polymers, these are due to the closer relationship between POEZ and water than the two polymers. This is due to the high hydrophilic level of POEZ.
- c) Minimum concentrations have been found for each polymer to obtain electro wires (I.G.K.) and whole fibers (Z.O.G.K.), both of which are dissolved in chloroform. These experimental data were compared with theoretical data obtained by viscometry. Although relatively close to the theoretical value, it is believed that it is possible to further reduce the gap between the two, but this has been left as a preliminary work for the future.
- d) For the same percentage of the three polymer mixtures: 25/75, 50/50 and 75/25, it was concluded that the higher the PLA contribution, the lower the solution concentration (I.G.K.) and (Z.O.G.K.). This is due to the high viscosity of PLA, which means that PLA is more likely to produce interlacing between polymer chains than POEZ. In addition, as the weight concentration increases, the diameter of

the fibers obtained is smaller, and a more homogeneous three-dimensional network of fibers is also obtained

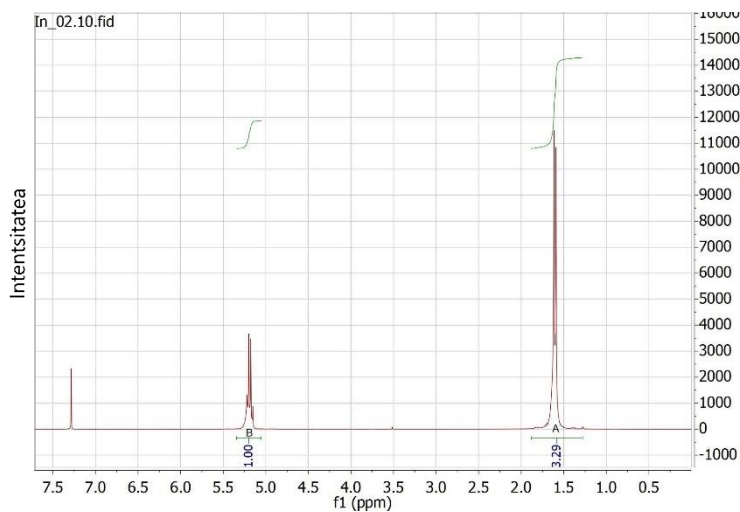
- e) The 50/50 mixture has been studied in more detail, as this type of polymeric mixture achieves the optimum level of mixing. As in the previous point, as the weight concentration increases, the diameter of the fibers obtained is smaller, and a more homogeneous three-dimensional network of fibers is also obtained. In addition, concentrations of this mixture (I.G.K.) and (Z.O.G.K.) have been found.
  
- f) Using 50/50 mixtures of whole fiber samples obtained with a photoinitiator, it has been shown that it is possible to increase the crosslinking level of PLA. That is, the sample was electrocuted with POEZ to increase the amount of fiber mesh. Then, after the cross-linking process and dissolving, it has been seen that it has been possible to eliminate POEZ by infrared, as no trace of POEZ is seen; and through SEM, a significant decrease in diameter was also observed in the histograms. Through SEM, it has also been observed that the removal of POEZ does not affect the integrity of the PLA fiber structure. Therefore, POEZ is not chemically integrated with PLS. In this way, a homogeneous full fiber network of PLA fiber is obtained.

On the other hand, the crosslinking process is thought to occur due to the transesterification reaction, but with different concentrations of photoinitiators, etc. it is not very clear what the tendency will be to change such parameters. Therefore, to be able to study these concepts in more depth, it has been left as a preliminary work for the future.

## 5. ERANSKINA I

### 5.1. Erreaktibo eta nahasteen beste karakterizazio kimiko-fisikoak

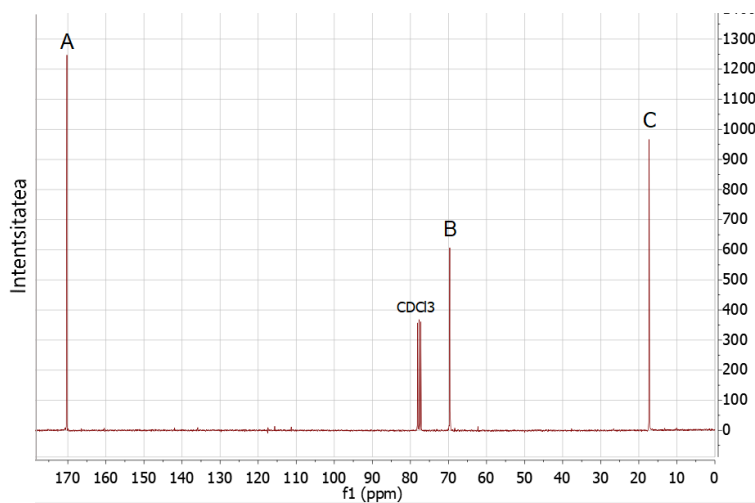
a) PLA



53. Irudia. PLA -ren RMN -  $^1\text{H}$ .

34. Taula. PLA RMN -  $^1\text{H}$  seinaleen esleipena.

Zeinen protoi seinalea	Piko kop.	ppm
A	Doblete	1,61
B	Multiplete (4)	5,19
$\text{CDCl}_3$	Singlete	7,28

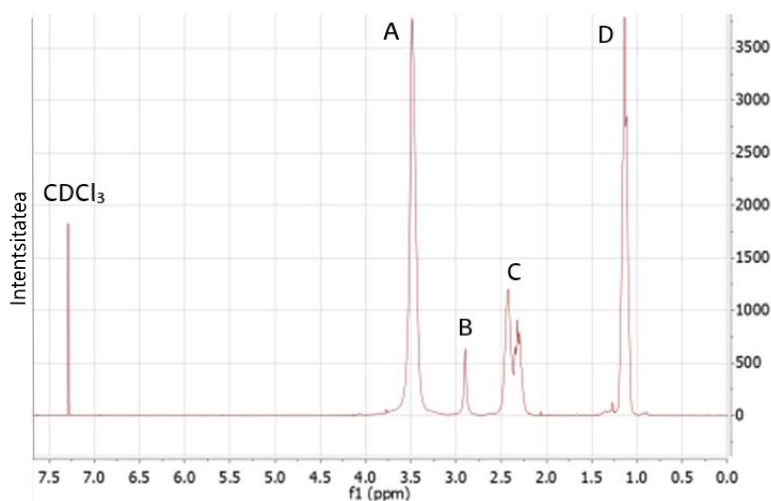


54. Irudia. PLA -ren RMN -  $^{13}\text{C}$ .

35. Taula. PLA RMN - <sup>13</sup>C seinaleen esleipena.

Zeinen protoi seinalea	Piko kop.	ppm
A	Singlete	170
B	Singlete	69
C	Singlete	17
CDCl <sub>3</sub>	Triplete	777

b) POEZ

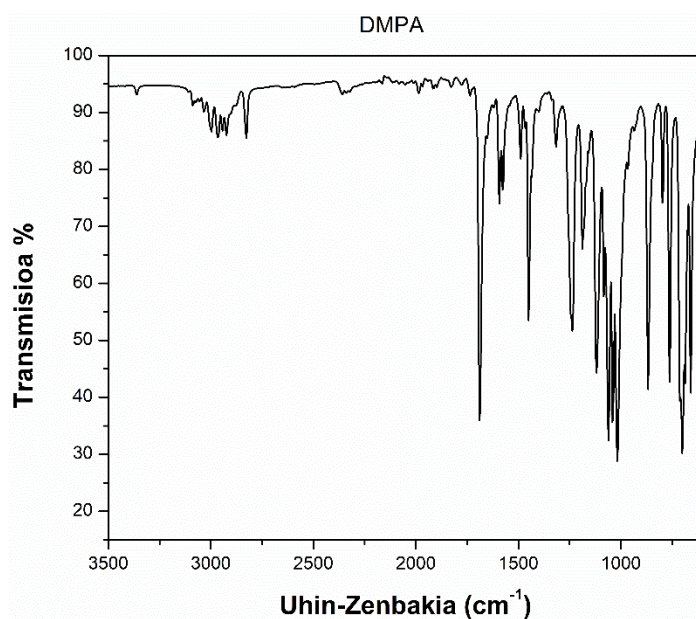


55. Irudia. POEZ -ren RMN - <sup>1</sup>H.

36. Taula. POEZ RMN - <sup>1</sup>H seinaleen esleipena.

Zeinen protoi seinalea	Piko kop.	ppm
A	Singlete	3,47
B (ura)	Singlete	2,8
C	Multiplete (4)	2,38
D	Triplete	1,14
CDCl <sub>3</sub>	Singlete	7,28

c) DMPA



56. Irudia. DMPA-ren espektro infragorria.

37. Taula. DMPA espektro infragorriaren esleipenak.

Esleipena	Uhin zenbakia (cm <sup>-1</sup> )
t C-H	X < 3000 (2962 + 2890 + 2972)
t =CH	X > 3000 (3102 + 3049)
t O-CH <sub>3</sub> (metoxidoa)	2820
t C=O Konj.	1680
t C=C	1600 + 1500 + 1430
t CH <sub>3</sub> (sim., aterkia)	1462
t/d C-CO-C	1254
t C-O-C (asim.)	1120
Aromatikoaren d.p.k.	750 + 700 (mono)

d) Nahaste polimerikoak

38. Taula. Nahaste polimerikoen TGA balioak.

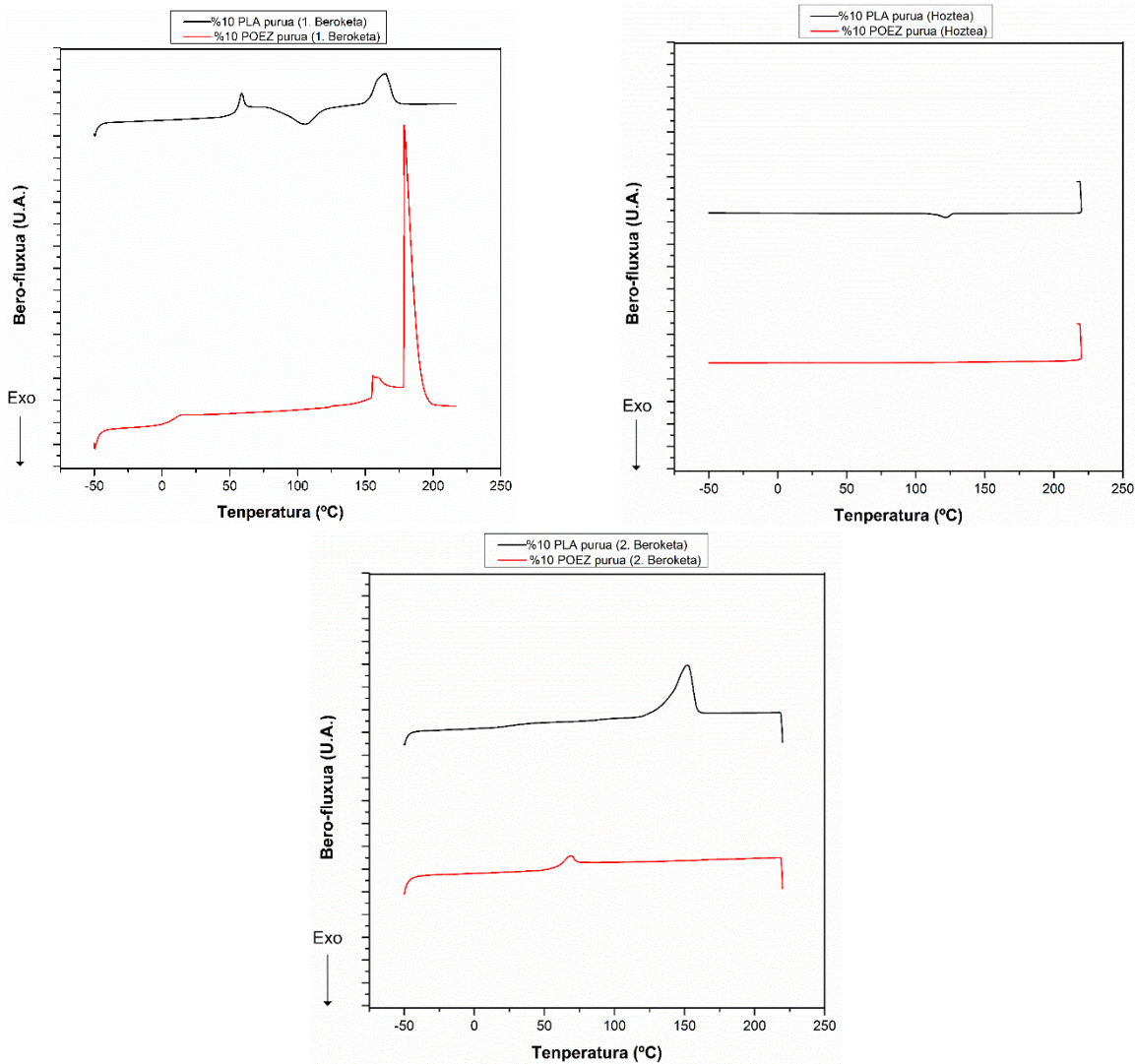
LAGINA	1° PISU GALERA			
	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %
75/25 PLA/POEZ	3 min 39 °C %100	15 min 146 °C %90	5,9 min 62 °C %97	%9,9
50/50 PLA/POEZ	3,4 min 41 °C %99	13,9 min 139 °C %93	6,4 min 67 °C %97	%6,6
25/75 PLA/POEZ	0 min 23 °C %100	3,8 min 42 °C %98	0,03 min 24 °C %99,9	%2

2° PISU GALERA				
LAGINA	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %
75/25 PLA/POEZ	17,2 min 173 °C %89,9	31,3 min 315 °C %24,5	29,1 min 293 °C %42	%66
50/50 PLA/POEZ	17,1 min 172 °C %92,6	32,1 min 323 °C %37	29,3 min 295 °C %55	%56
25/75 PLA/POEZ	5,6 min 57 °C %97,9	15,3 min 150 °C %92	10,4 min 102 °C %94,6	%6

3° PISU GALERA				
LAGINA	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %
75/25 PLA/POEZ	32,4 min 325 °C %24	41 min 415 °C %3,9	37 min 370 °C %4	%20,5
50/50 PLA/POEZ	32 min 323 °C %37	43 min 428 °C %1,6	38 min 385 °C %15,5	%35
25/75 PLA/POEZ	18 min 178 °C %91,8	29,5 min 294 °C %70	26,2 min 261 °C %78	%22

4° PISU GALERA					HONDARRA
LAGINA	T HASIERA	T BUKAERA	DEGRAD. MAX	GALDUTAKO %	
75/25 PLA/POEZ	44 min 444 °C %3,7	58 min 586 °C %0	52 min 521 °C %2	%4	%0
50/50 PLA/POEZ	-	-	-	-	%2
25/75 PLA/POEZ	30,6 min 305 °C %70	40,5 min 404 °C %3	36,7 min 366 °C %42	%68	%2

e) Elektroharitze bidez lortutako PLA eta POEZ puruen zuntz osoko sareak



5. Irudia. %10 PLA eta POEZ puruen elektroharitze bidez lortutako sareen DSC -ak, (2. Metodoa erabiliz).

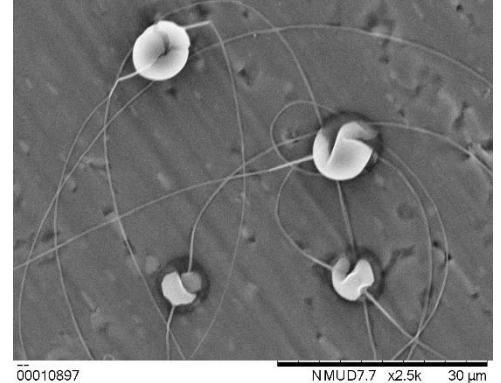
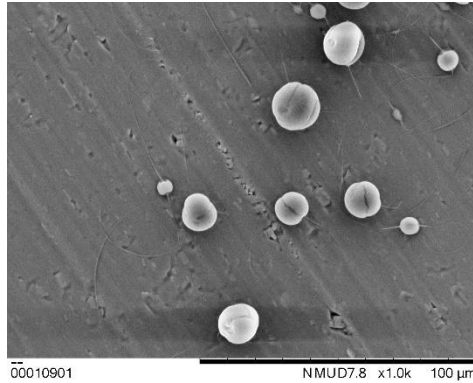
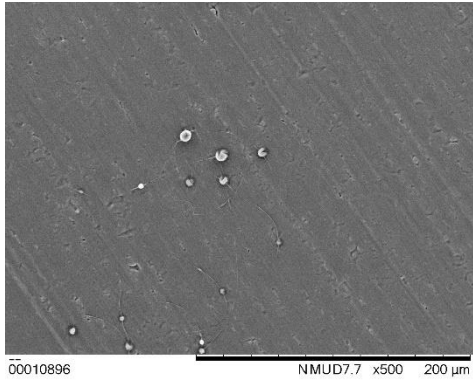
## 6. ERANSKINA II

Atal honetan, elektroharitzean lortutako laginen SEM argazkiak agertzen dira hainbat magnifikazio desberdinetan.

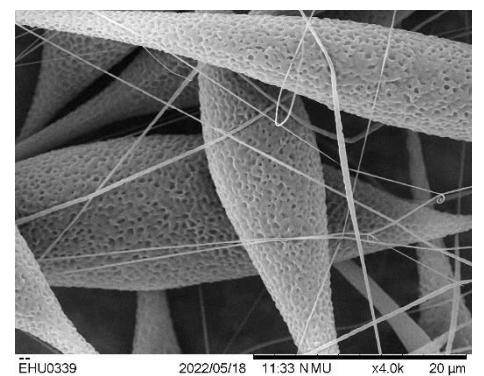
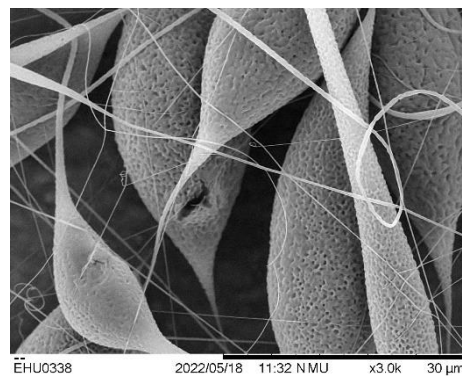
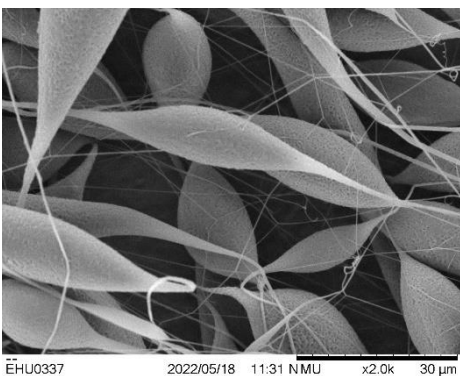
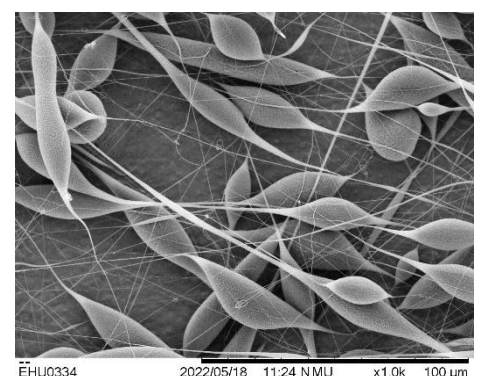
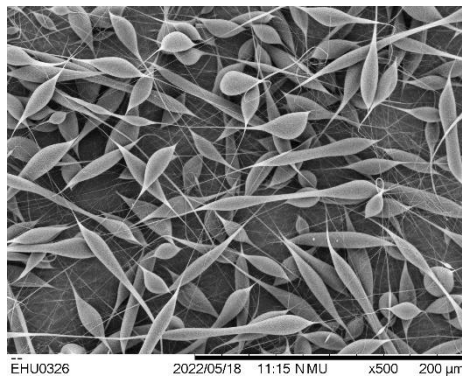
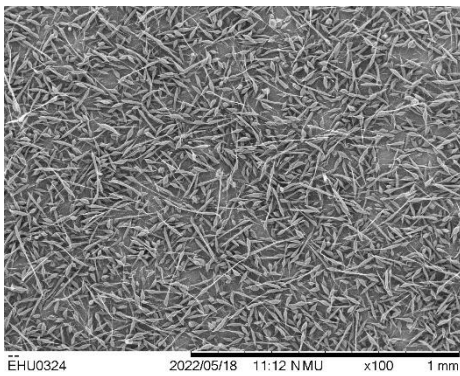
### 6.1. SEM-tik lortutako argazkiak

# A) PLA purua, CHCL<sub>3</sub>-n disolbatuta

## a. PLA %4

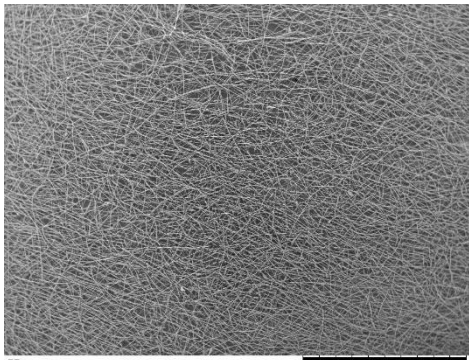


## b. PLA %5

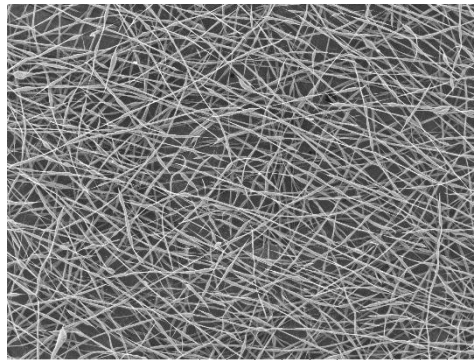




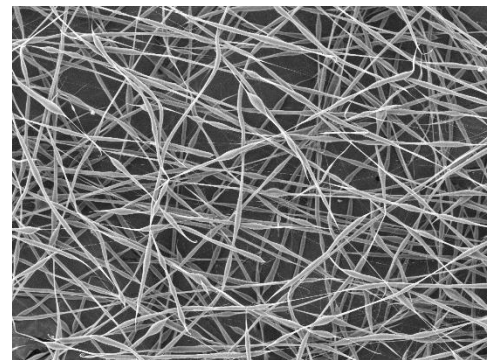
c. PLA %6



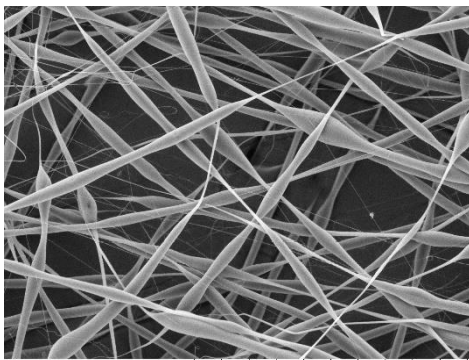
2022/03/03 12:04 NMU x30 2 mm



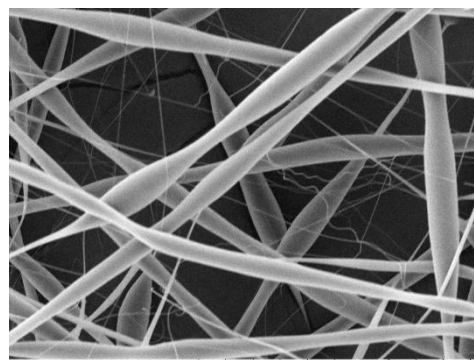
2022/03/03 12:07 NMU x100 1 mm



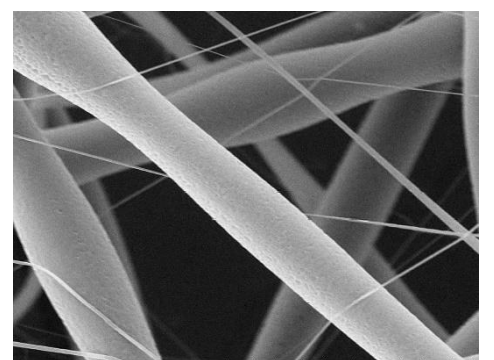
2022/03/03 12:11 NMU x200 500 μm



2022/03/03 12:17 NMU x500 200 μm

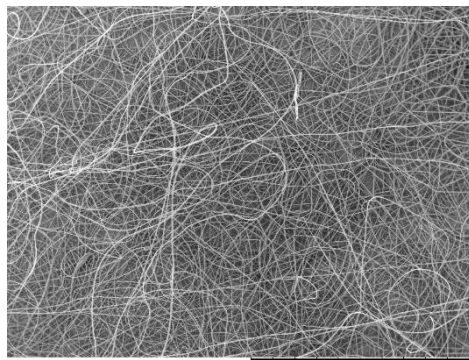


2022/03/03 12:23 NMU x1.0k 100 μm

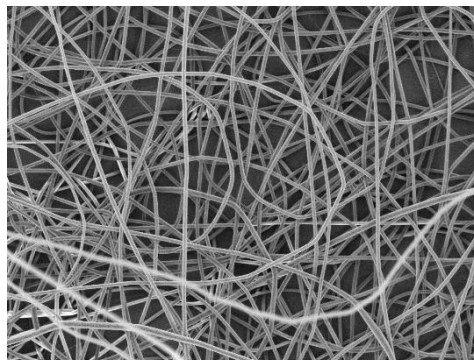


2022/03/03 12:38 NMU x3.0k 30 μm

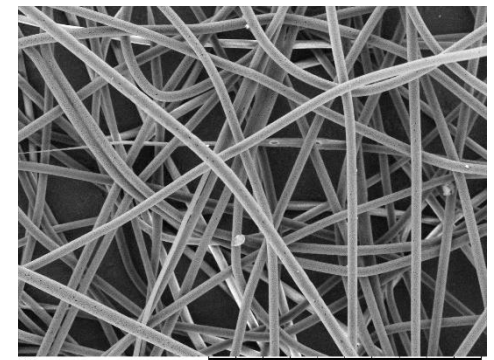
d. PLA %8



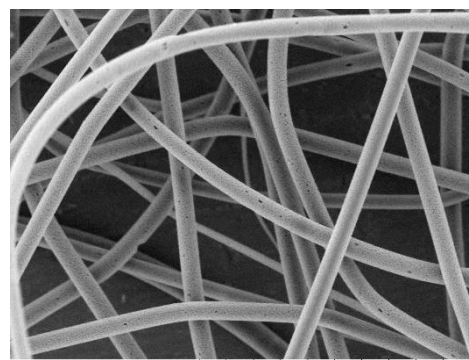
00010861 NMUD7.6 x40 2 mm



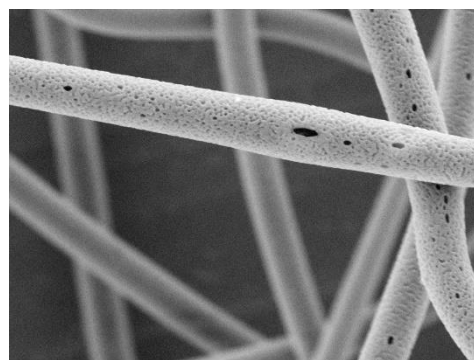
00010864 NMUD7.6 x200 500 μm



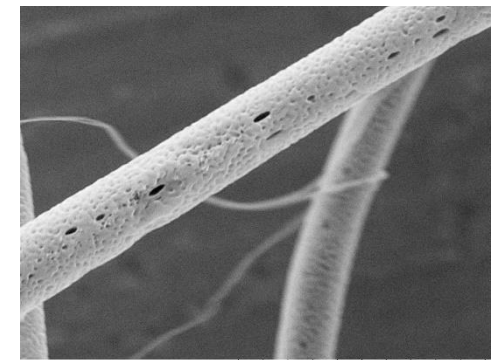
00010868 NMUD7.4 x500 200 μm



00010875 NMUD7.6 x1.0k 100 μm

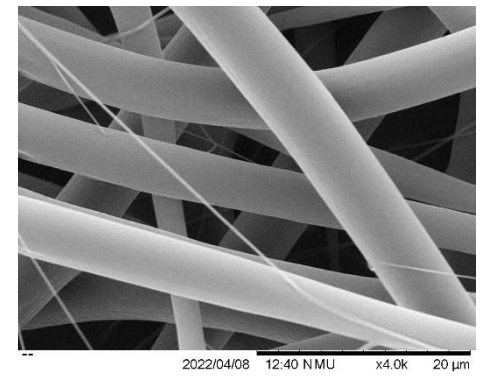
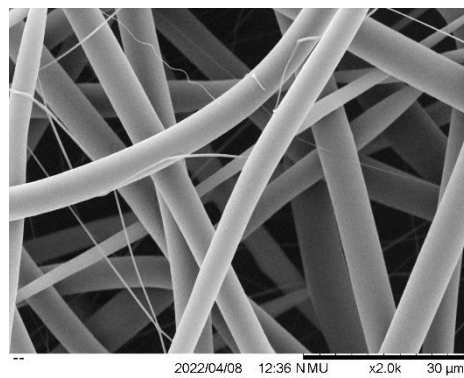
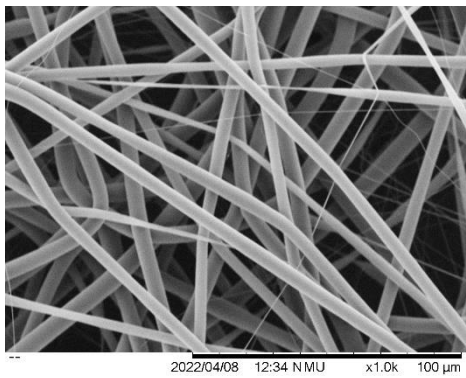
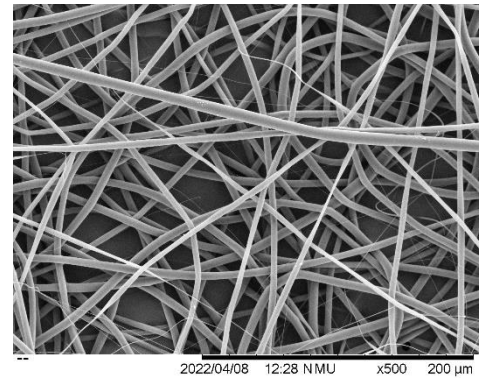
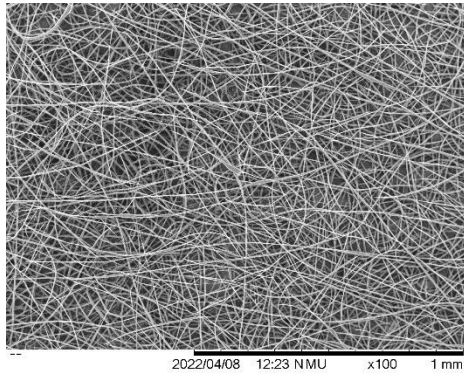
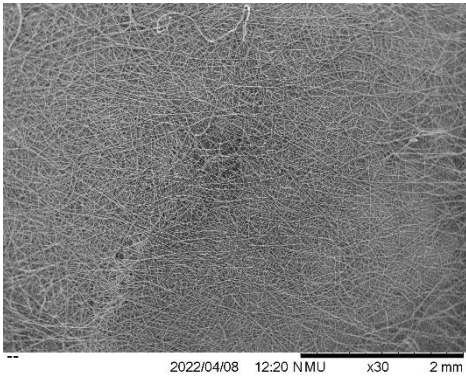


00010886 NMUD7.6 x2.0k 30 μm



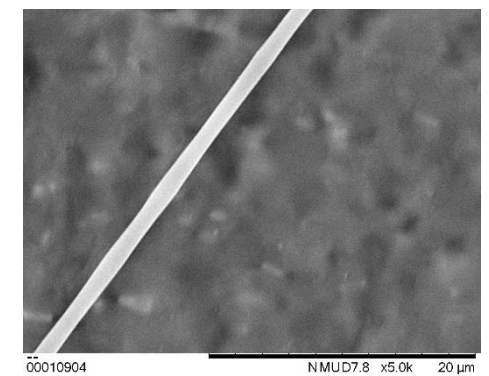
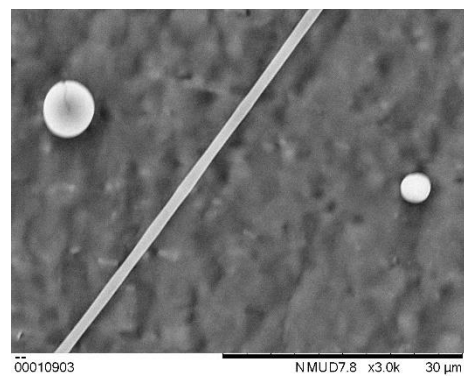
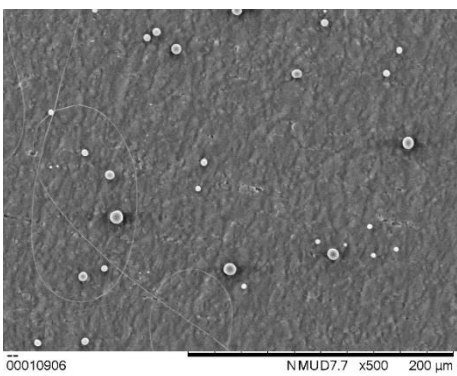
00010891 NMUD7.7 x3.0k 30 μm

e. PLA %10

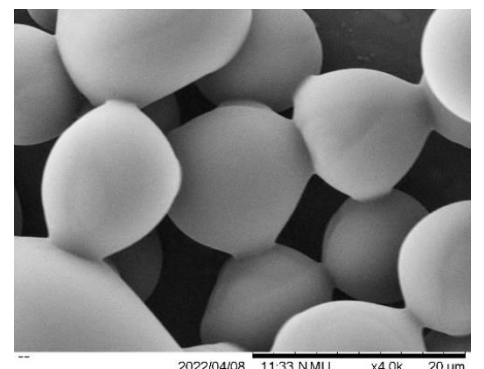
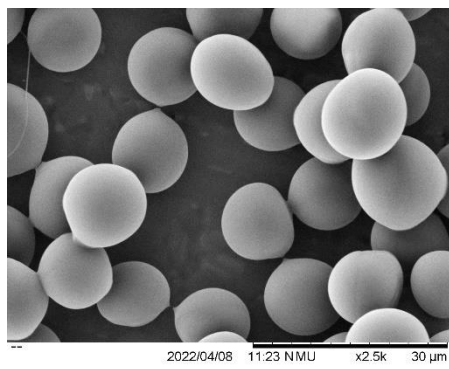
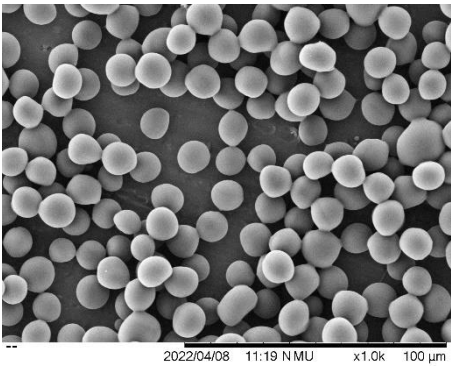
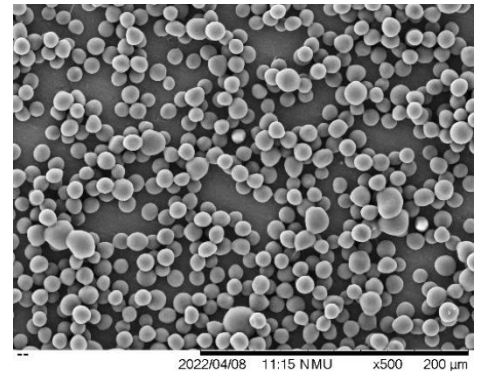
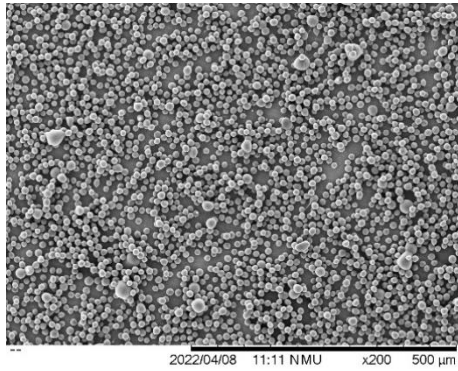
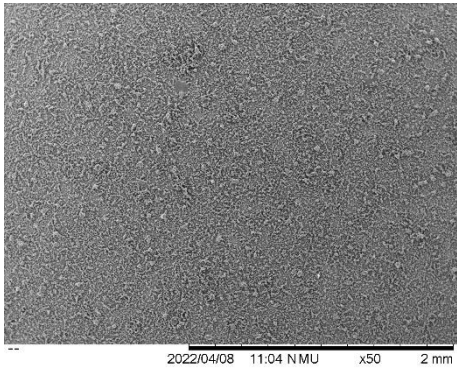


**B) POEZ purua, CHCL<sub>3</sub>-n disolbatuta**

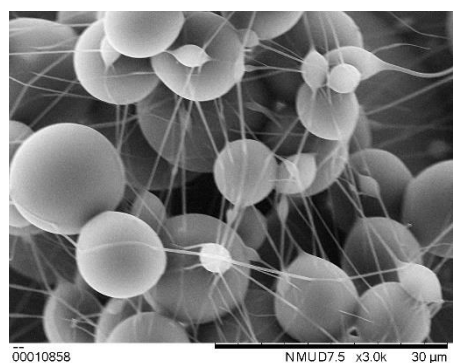
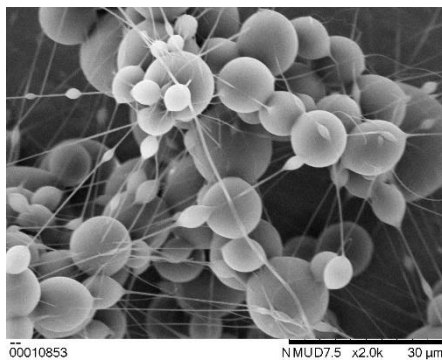
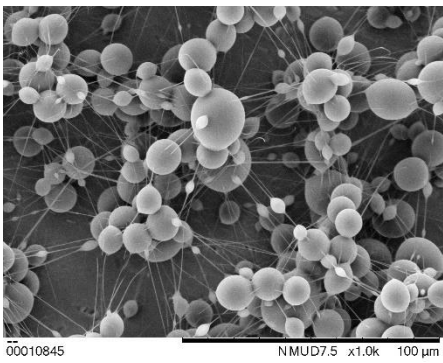
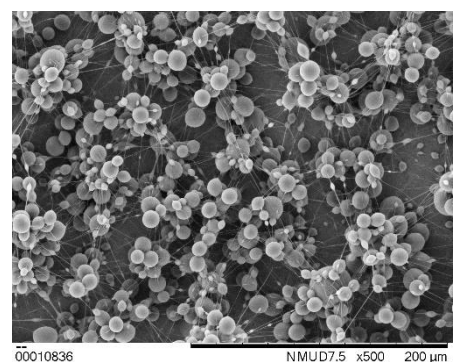
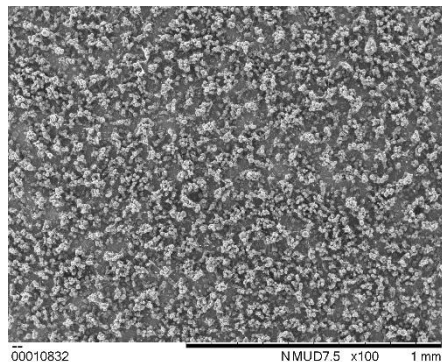
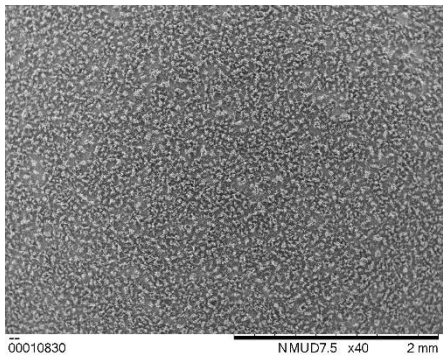
a. POEZ %4



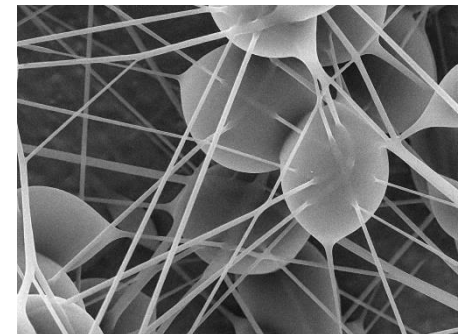
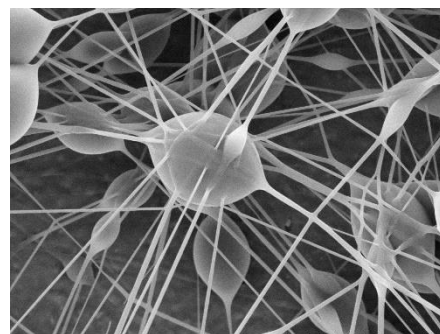
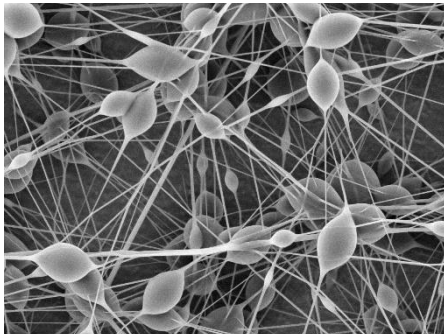
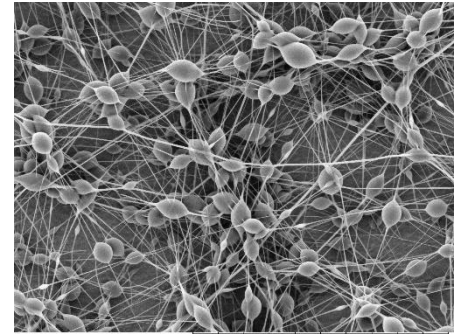
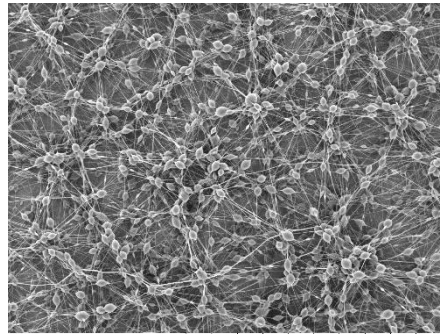
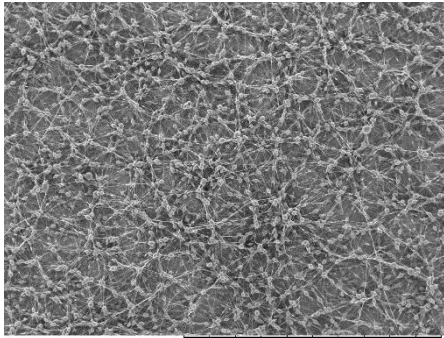
b. POEZ %6



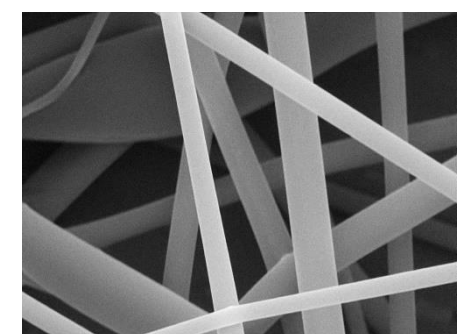
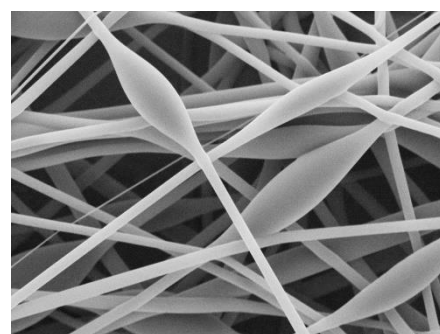
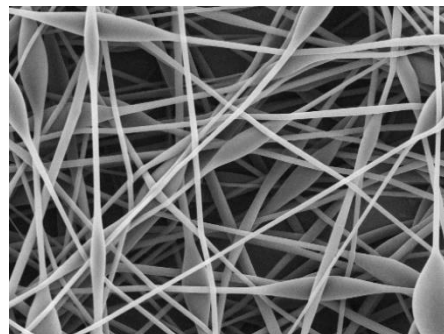
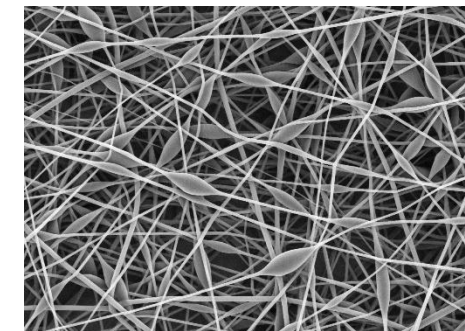
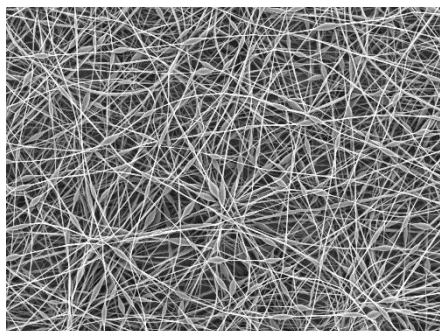
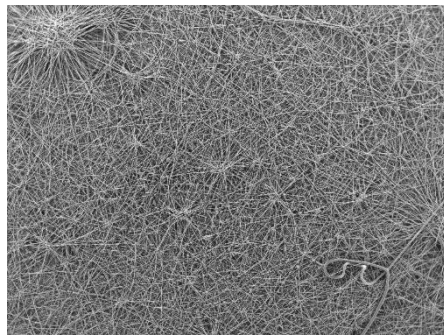
c. POEZ %8



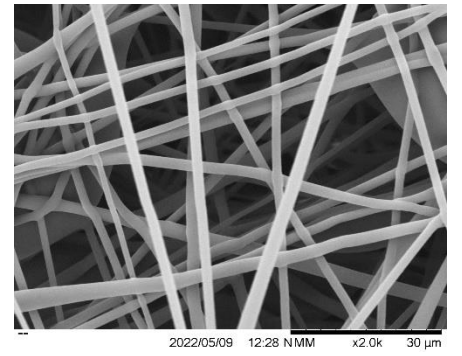
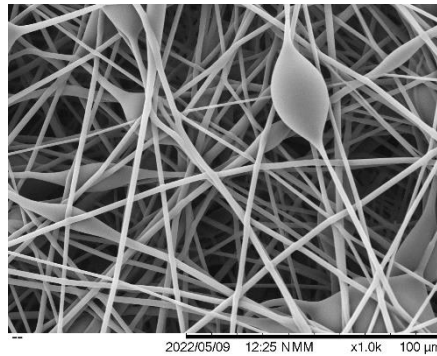
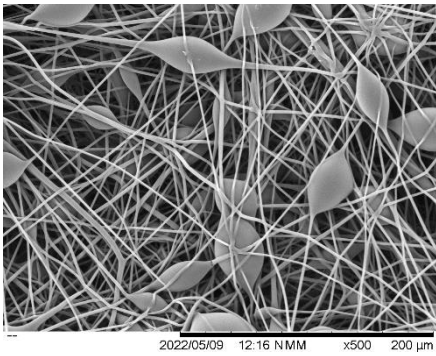
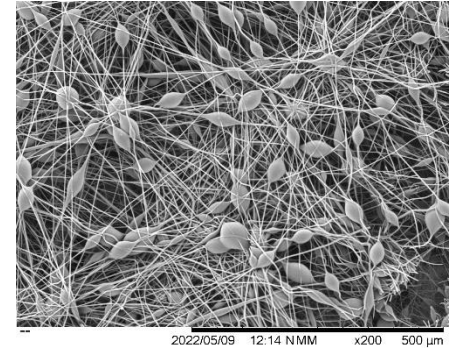
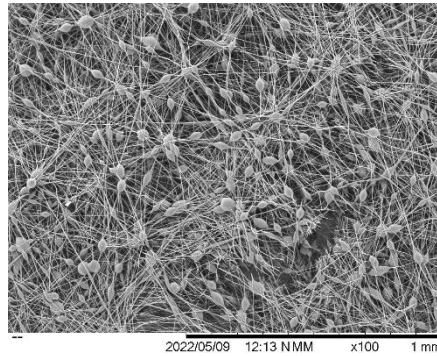
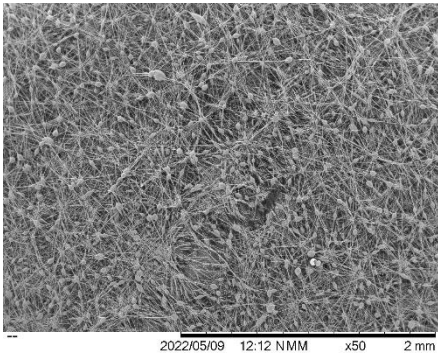
d. POEZ %9



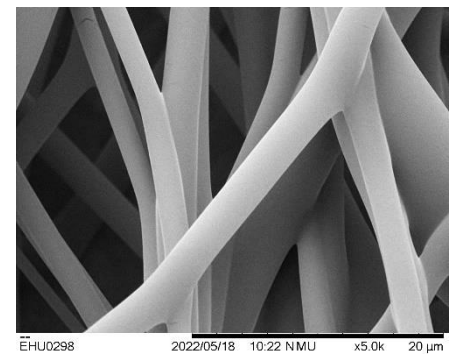
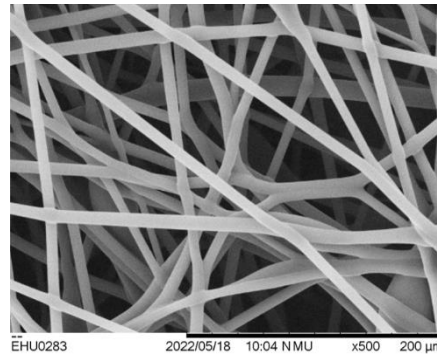
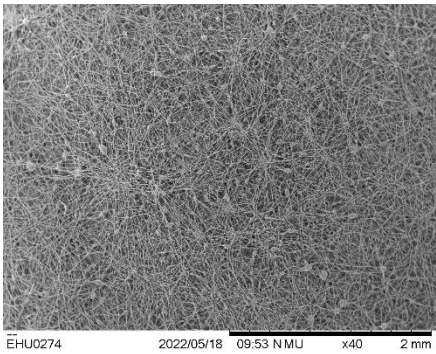
e. POEZ %10



f. POEZ %12

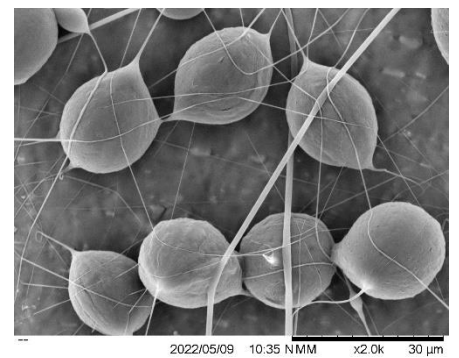
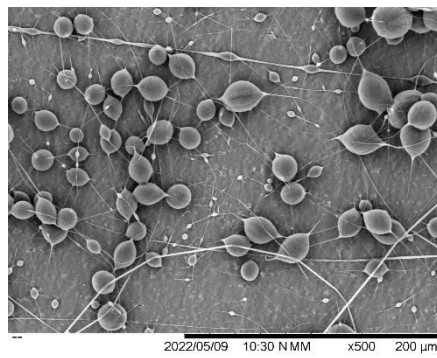
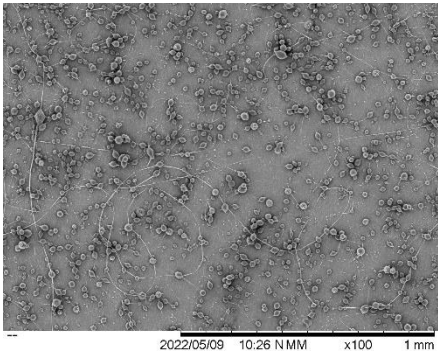


g. POEZ %13

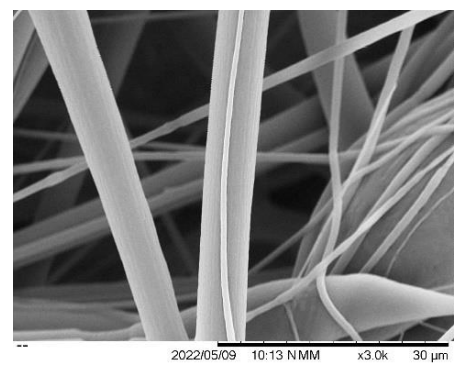
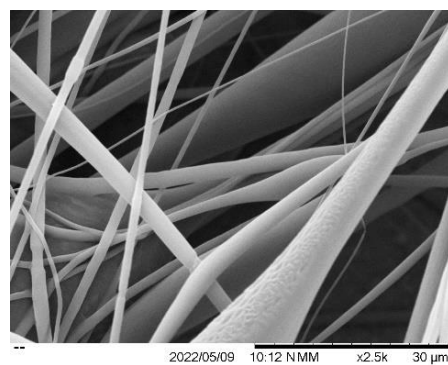
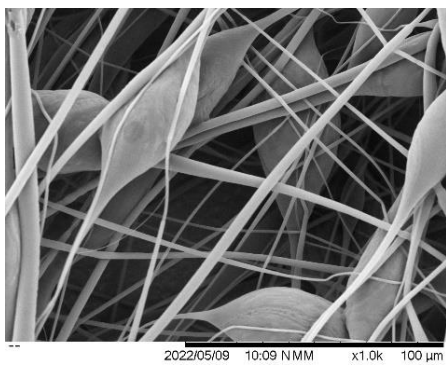
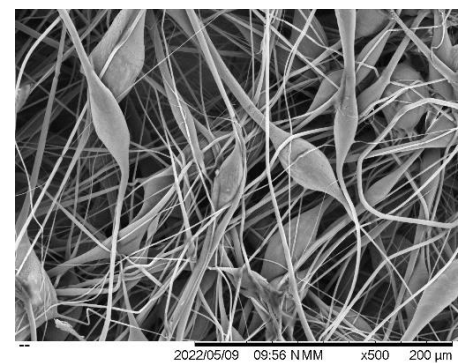
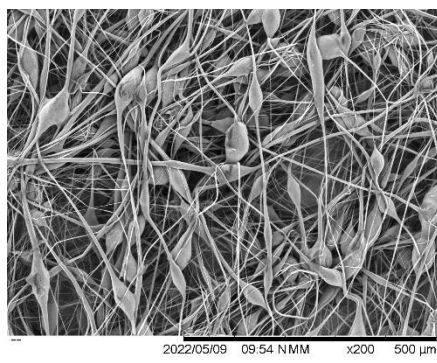
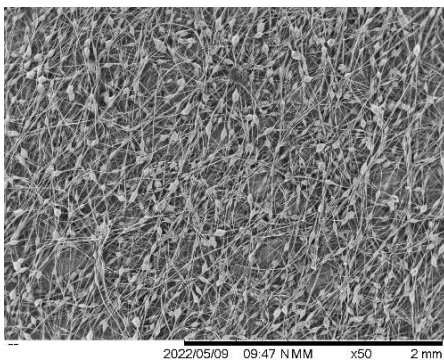


**C) Nahaste polimerikoak (PLA/POEZ) kontzentrazio eta proportzio desberdinetan, CHCL<sub>3</sub>-n disolbatuta**

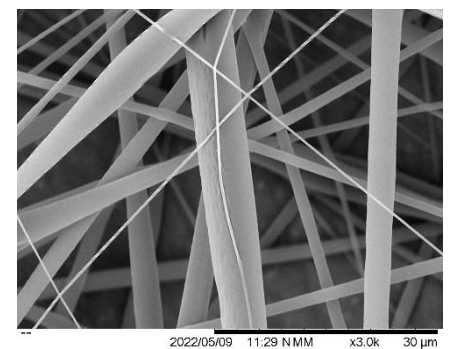
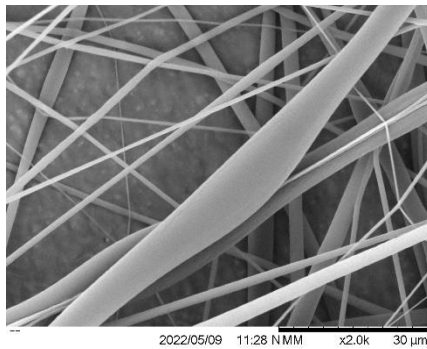
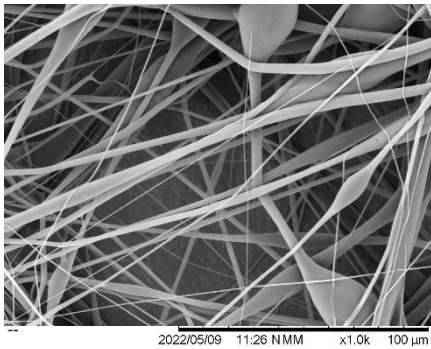
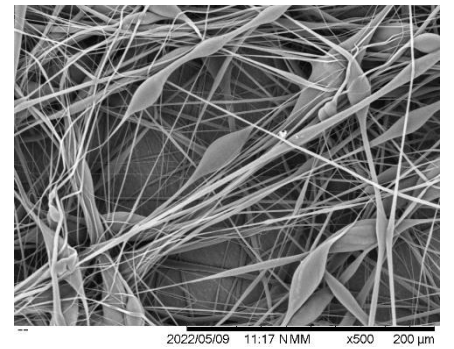
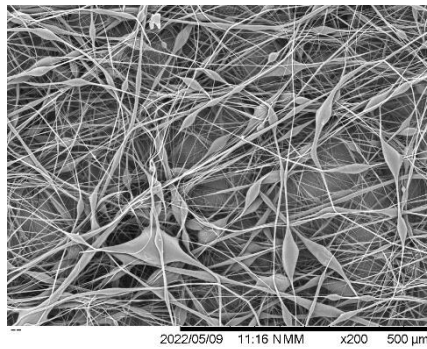
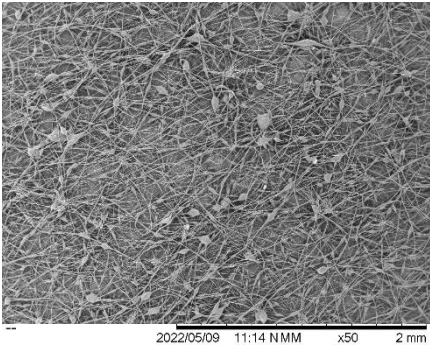
a. %6 (50-50)



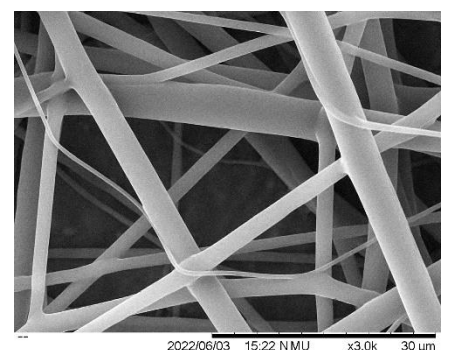
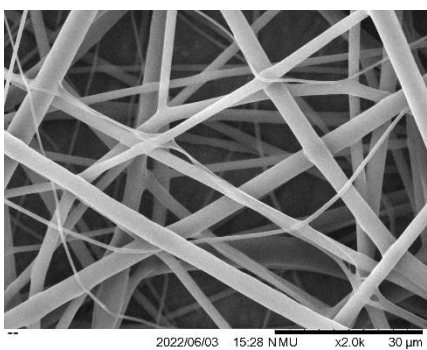
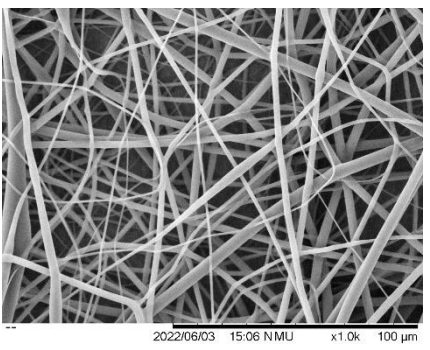
b. %8 (50-50)



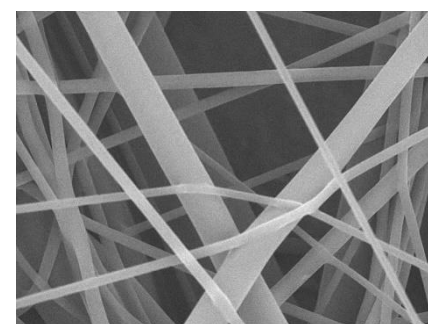
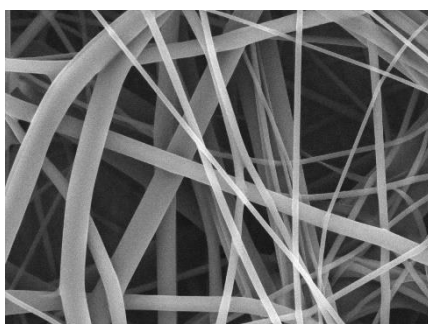
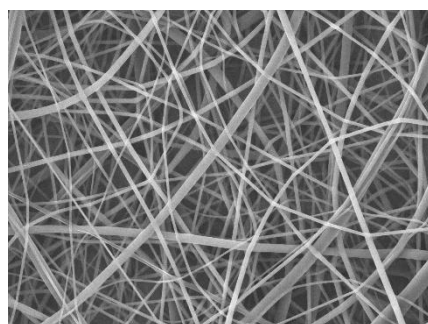
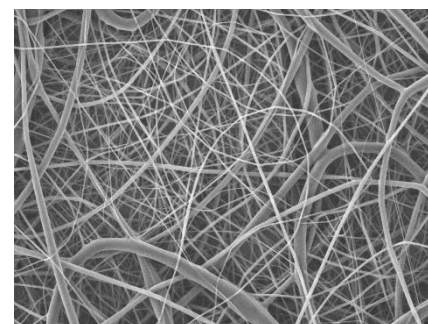
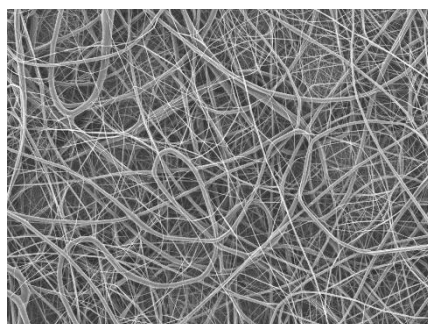
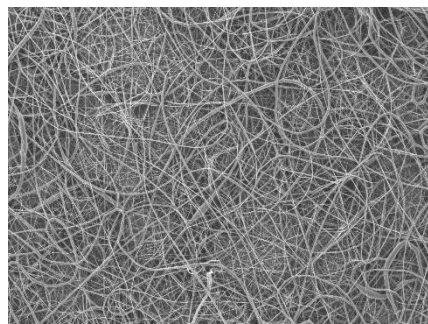
c. %10 (50-50)



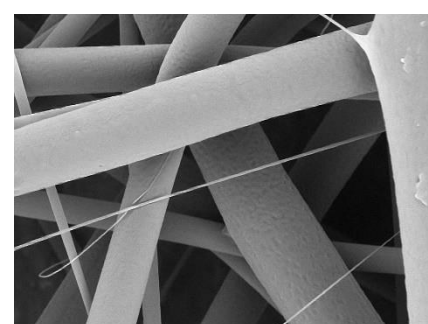
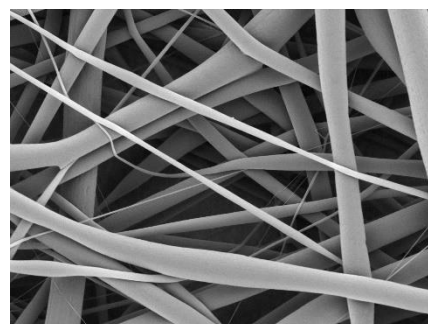
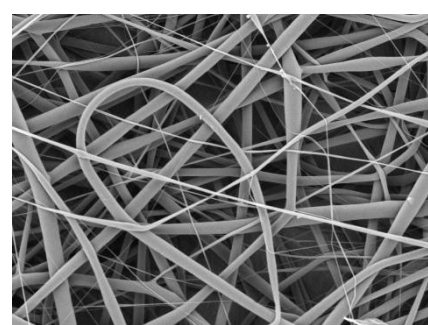
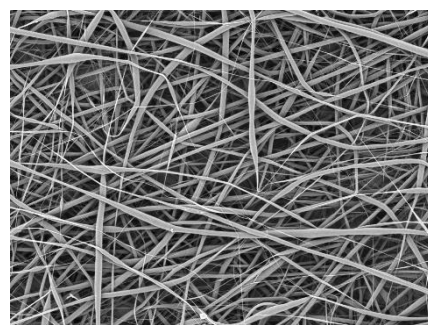
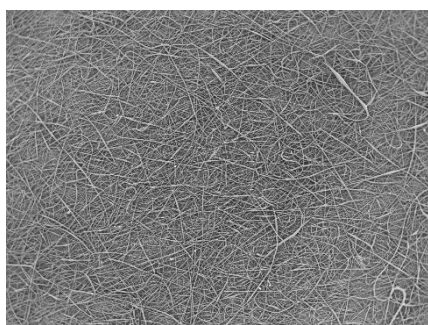
d. %13 (50-50)



e. %15 (50-50)

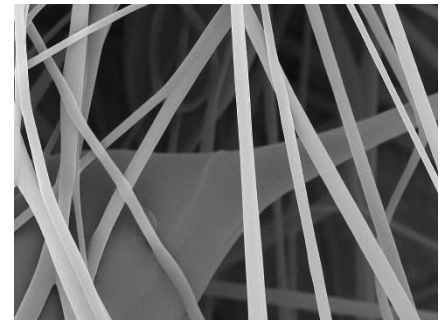
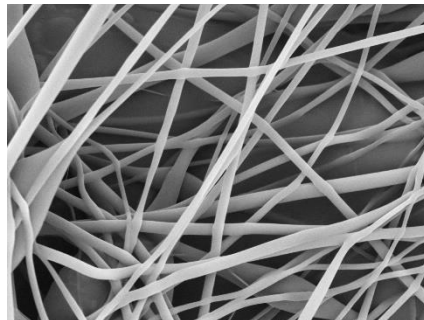
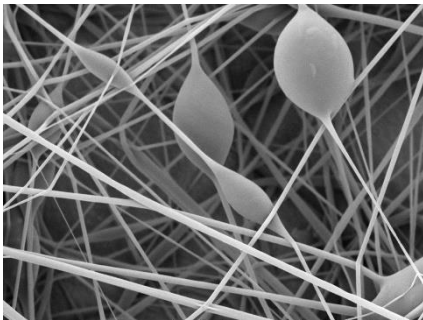
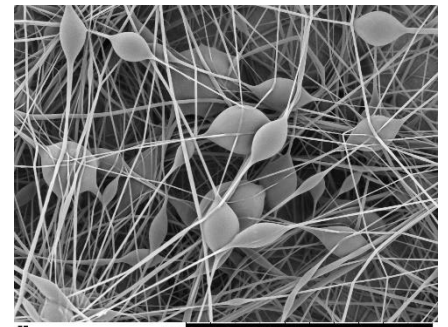
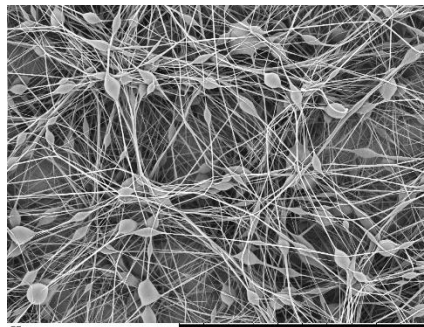
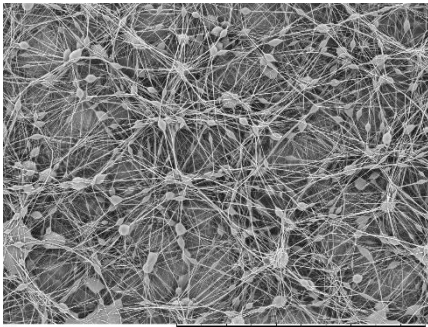


f. %10 (75-25)



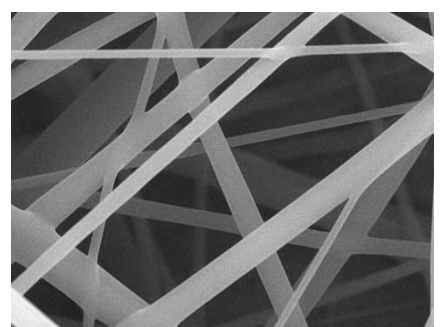
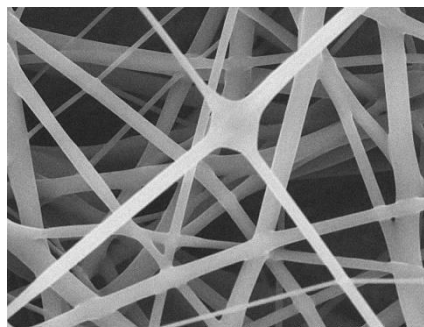
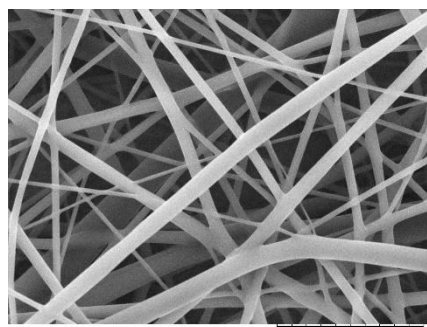
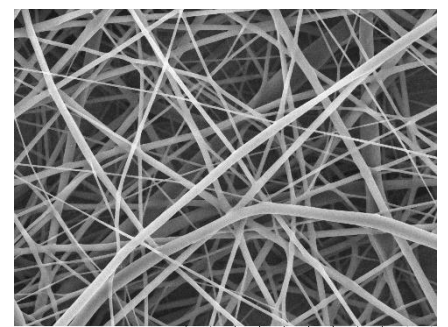
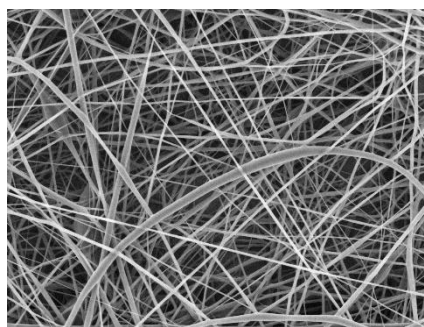
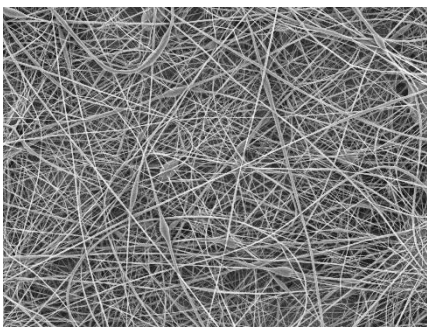


g. %10 (25-75)



**D) Nahaste polimerikoak (PLA/POEZ) + Fotohast., CHCL<sub>3</sub>-n  
disolbatuta, sareatu baino lehen eta ondoren**

a. %13 (50-50) + fotohastarazlea

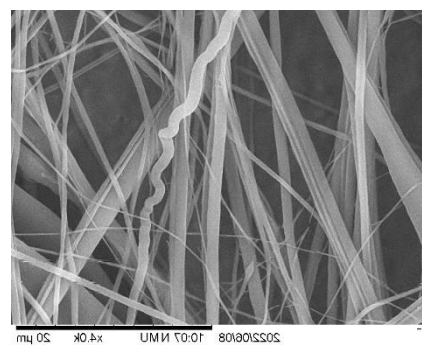
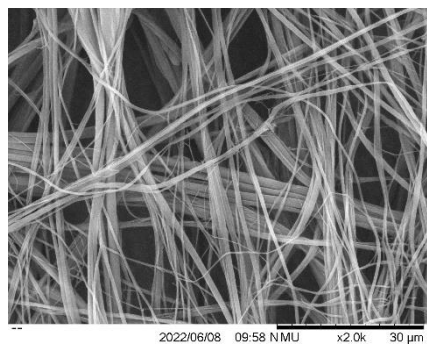
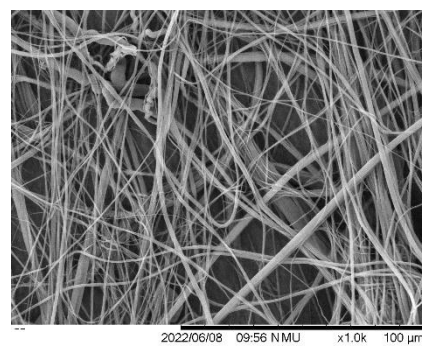
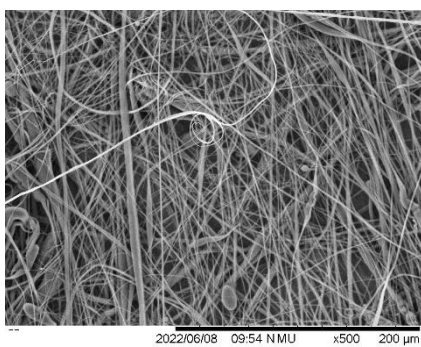
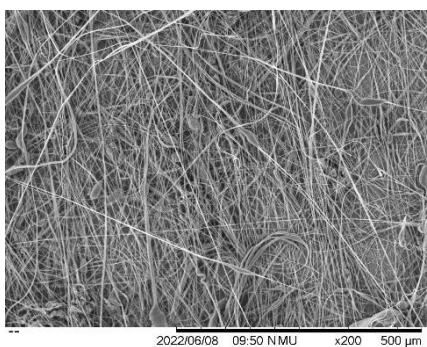




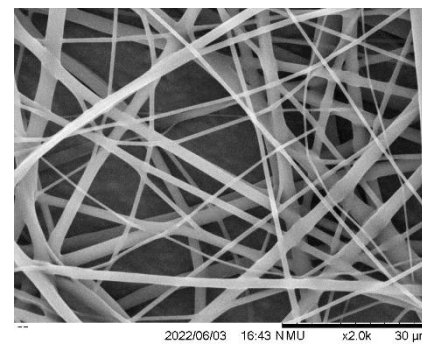
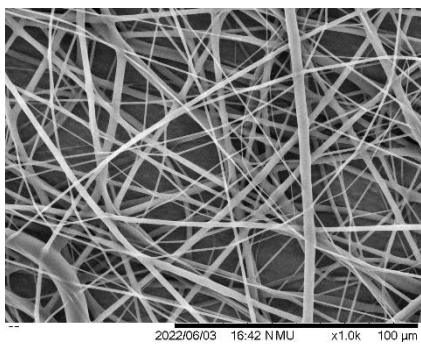
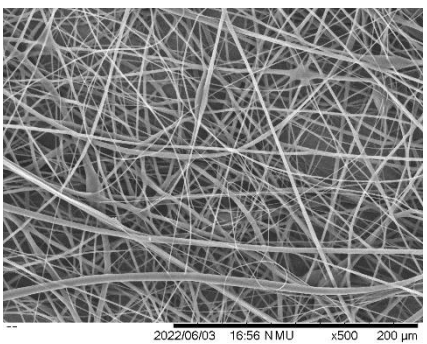
UV

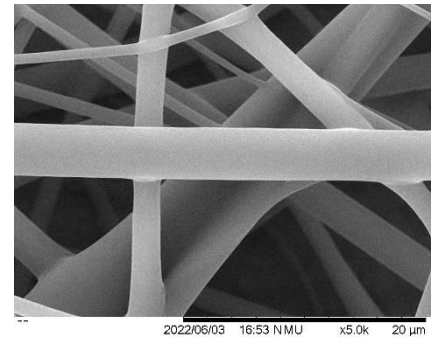
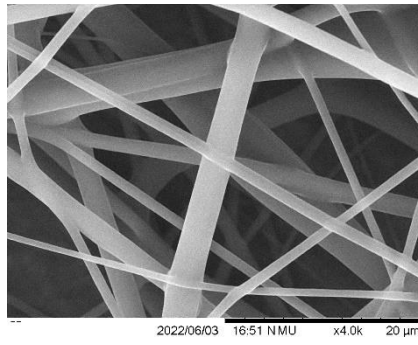
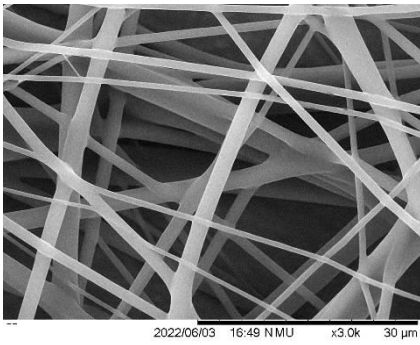


a. %13 (50-50) + sareatuta

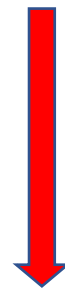


b. %15 (50-50) + fotohastarazlea

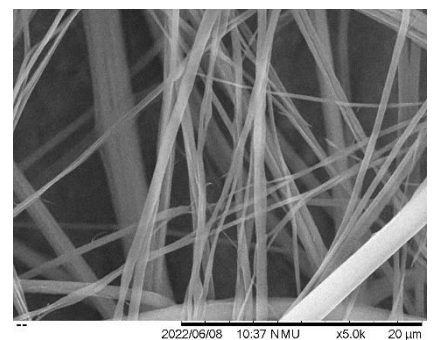
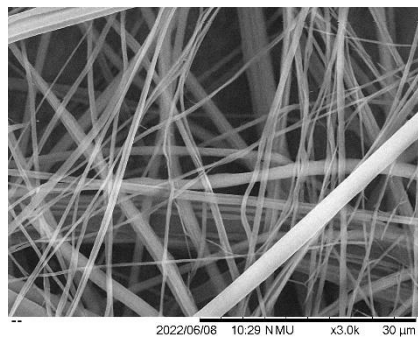
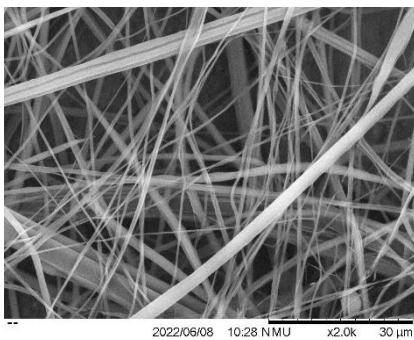
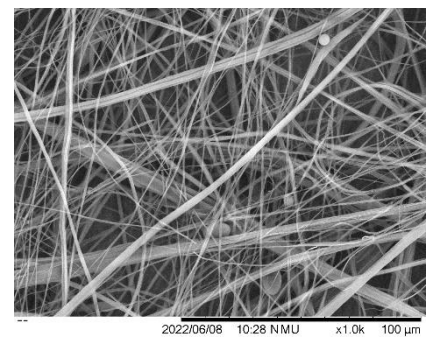
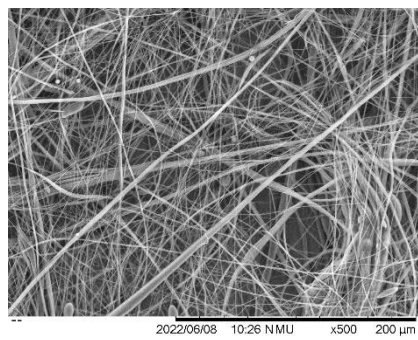
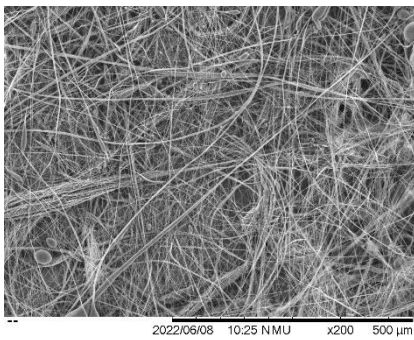




UV



b. %15 (50-50) + sareatuta



## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Elias, H. *Introduction to plastics*; Areizaga, J., Ed.; Germany, 1993; ISBN 3-527-28578-4.
2. Aguilar, M.R.; San Román, J. *Introduction to smart polymers and their applications*; Second Edi.; Elsevier Ltd.; United Kingdom, 2019; ISBN 9780081024164.
3. *Tema 1. Estructura Y propiedades de los polímeros*; Material makromolekulak: aplikazioak eta propietateak.
4. M. Beltrán & A. Marcilla Tipos de plásticos, reciclado, aditivación Y mezclado. **2011**, 2, 43–62.
5. Buruaga, L.; Gonzalez, A.; Iruin, J.J. Electrospinning of Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline). *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 3186–3191, doi:10.1007/s10853-009-3424-9.
6. Hoogenboom, R.; Fijten, M.W.M.; Kickelbick, G.; Schubert, U.S. Synthesis and crystal structures of multifunctional tosylates as basis for star-shaped Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline)S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 773–783, doi:10.3762/bjoc.6.96.
7. Ng, W.K.; Chow, W.S.; Ismail, H. Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) as  $\gamma$ -nucleating agent for Poly(Lactic Acid) blends with high transparency and hydrophilicity. *J. Polym. Environ.* **2021**, 29, 2650–2659, doi:10.1007/s10924-021-02081-x.
8. Aoi, K.; Takasu, A.; Tsuchiya, M.; Okada, M. Miscibility of chitin-graft-Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline) with Poly (Vinyl Alcohol). *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2805–2811.
9. Ludeña-huaman, M.A. 2-Oxazolina: Polimerización y síntesis de macromonómeros. **2021**, 1–7. doi: 04-2014-062612263300-203.
10. Serna C., L.; Rodríguez de S., A.; Albán A., F. Ácido Poliláctico (PLA): propiedades y aplicaciones. *Ing. y Compet.* **2011**, 5-16, doi:10.25100/iyv.v5i1.2301.
11. Pagès, P.; Carrasco, F.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L. Processing of Poly (Lactic Acid) (PLA) and PLA/Montmorillonite nanocomposites in a pilot plant: a study of structural changes and thermal stability. *Afinidad* **2010**, 67, 107–113.

12. Báez, J.E. How to obtain a degradable Polymer in the Laboratory: synthesis of Poly(D,L-Lactide) and characterization by <sup>1</sup>H NMR. *Educ. Quim.* **2010**, *21*, 170–177, doi:10.1016/s0187-893x(18)30168-x.
13. Melcher, Jr; Taylor, G. Electrhidrodinámica: una revisión del papel de los esfuerzos cortantes interfaciales. *Revisión Anu. mecánica fluidos* **1969**, *1*, 111–146, doi: 10.1098 / rspa.1966.0085.
14. Bittner, A. Electrospinning de péptidos y proteínas para fibras ultrafinas. **2020**, doi:10.13140/RG.2.2.25107.22566.
15. Taylor, G.; A, P.R.S.L. The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1966**, *291*, 145–158, doi:10.1098/rspa.1966.0085.
16. Bhardwaj, N.; Kundu, S.C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325–347, doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
17. Morales, G.; Tutor, G.; Ga, A.M. Determinación experimental de La carga eléctrica transportada por las primeras gotas emitidas en la formación de un cono de Taylor. **2017**.
18. Rock, M.J.; Cain, S.A.; Freeman, L.J.; Morgan, A.; Mellody, K.; Marson, A.; Shuttleworth, C.A.; Weiss, A.S.; Kielty, C.M. Molecular basis of elastic fiber formation: critical interactions and a tropoelastin-fibrillin-1 cross-Link. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 23748–23758, doi:10.1074/jbc.M400212200.
19. Stranger, J.; Tucker, N.; Mark Electrospinning. *Rapra Technol.* **2015**, *1*, 3–9, ISBN: 978-1-84735-091-6.
20. Departamento, M.T.-; Química, D.I.; Politécnica, E. Desarrollo de materiales poliméricos porosos mediante electrohilado Cabrera, L., Felix, M., Perez-Puyana, V., De La Fuente, J. Tecnología y diseño de productos superior. Universidad de Sevilla. 141–146.
21. Koba De Moura, N.; Siqueira, I.A.W.B.; Paulo De Barros Machado, J.; Kido, H.W.; Avanzi, I.R.; Rennó, A.C.M.; De Sousa Trichês, E.; Passador, F.R. Production and characterization of porous polymeric membranes of PLA/PCL blends with the addition of hydroxyapatite., doi:10.3390/jcs3020045.
22. Hasan, M.M.; Alam, A.R.M.M.; Nayem, K.A. Application of electrospinning techniques for the production of tissue engineering scaffolds: A Review. *Eur. Sci.*

- J.* **2014**, *10*, 1857–7881, doi: <https://doi.org/10.19044/esj.2014.v10n15p%25p>
23. RONALD E. WALPOLE, RAYMOND H. MYERS, S.L.M.Y.K.Y. *BMC Public Health* **2012**, *5*, 1–8, ISBN: 978-607-32-1417-9.
  24. Doshi, J.; Reneker, D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Conf. Rec. - IAS Annu. Meet. (IEEE Ind. Appl. Soc.* **1993**, *3*, 1698–1703, doi:10.1109/ias.1993.299067.
  25. Chen, Y.; Lin, J.; Fei, Y.; Wang, H.; Gao, W. Preparation and characterization of electrospinning PLA/Curcumin composite membranes. *Fibers polym.* **2010**, *11*, 1128–1131, doi:10.1007/s12221-010-1128-z.
  26. Thomas P. Keogh Polimerización iniciada mediante luz: claros y oscuros de las nuevas técnicas. *Ideas y trab. odontostomatológicos* **2001**, *2*, 29–37, doi: <https://doi.org/www.researchgate.net/publication/282247892>.
  27. APA; 90571, N.C. for B.I., Boston, (2022). P.C.S. for C. 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone properties. *APA* *1*, 1.
  28. Song, K. *Interphase characterization in rubber nanocomposites*; Elsevier Ltd, 2017; ISBN 9780081004289.
  29. Departamento de química física, U. de V. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. *Fundam. Química orgánica*, Cádiz, **2011**, 193–207.
  30. José Pérez Termogravimetría. *Univ. Politécnica Cart. 59*, Cartagena, 2007.
  31. García Quesada, J.C. Tema 2. Fluidos viscosos. 2.1. Ley de Newton **2008**, 19.
  32. Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T.E.; Wilkes, G.L. Electrospinning of linear homopolymers of Poly(Methyl Methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer.* **2005**, *46*, 4799–4810, doi:10.1016/j.polymer.2005.04.021.
  33. Graessley, W.W. A Theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The. J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1272, doi:10.1063/1.1697198.
  34. Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning electron microscopy ( SEM ): a review scanning electron microscopy ( SEM ): a revie. *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX, Romania*, **2019**, 77–85. ISSN: 1454-8003.
  35. Rui Yang *Analytical methods for polymer characterization*; Boca Roca, 2017, cap 4-5, 32-54; ISBN 9781482233544, doi: <https://doi.org/10.1201/9781351213158>.

36. Casasola, R.; Thomas, N.L.; Trybala, A.; Georgiadou, S. Electrospun Poly lactic acid (PLA) fibres: effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polymer*. **2014**, *55*, 4728–4737, doi:10.1016/j.polymer.2014.06.032.
37. Casasola, R.; Thomas, N.L.; Georgiadou, S. Electrospinning of Poly(lactic acid): theoretical approach for the solvent selection to produce defect-free nanofibers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1483–1498, doi:10.1002/polb.24042.
38. Simmons, H.; Tiwary, P.; Colwell, J.E.; Kontopoulou, M. Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *166*, 248–257, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.001.
39. Armacell Ficha de datos de seguridad ficha de datos de seguridad. *Carl Roth* **2010**, *2*, 2–7.
40. D. I. Brower. An introduction to polymer physics, Cambridge, 2002.
41. John Wiley & Sons Inc. SpectraBase. **2022**, *ID de comp.* = Jk7oLgP89yO., UNII: 7V31YC746X.
42. Meaurio, E.; López-Rodríguez, N.; Sarasua, J.R. Infrared spectrum of Poly(L-lactide): application to crystallinity studies. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9291–9301, doi:10.1021/ma061890r.
43. Jun, Z.; Hou, H.; Schaper, A.; Wendorff, J.H.; Greiner, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning - influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *E-Polymers* **2003**, *3*, 1–9, doi:10.1515/epoly.2003.3.1.102.