

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

Autor

M^a Jesús García Campo

Dirigida por

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dr. Néstor Montañés Muñoz

Octubre 2018

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

**“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales
de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas
de mezclado y compatibilización”**

M^a Jesús García Campo

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis, al Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno y al Dr. Néstor Montañés Muñoz, por su gran labor como directores de este trabajo, por su inestimable ayuda y su gran paciencia, porque sin su orientación me hubiera sido imposible llevar a buen término este trabajo.

De forma extensiva quisiera agradecer a todo su grupo de investigación, en especial a Dani, Mado, Alfredo y Pelayo, por la ayuda desinteresada que me dieron en mis primeros pasos. A Luis Quiles por su gran apoyo en la recta final, por hacerme más fácil las cosas en los momentos finales de este trabajo. Gracias a todos ellos por toda la ayuda prestada y por sus consejos.

A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, porque siempre están ahí en los momentos más importantes de mi vida.

A Jaime, por sus palabras de ánimo, por estar siempre a mi lado en todo lo que emprendo, por su apoyo incondicional, en definitiva, gracias por hacerme la vida tan fácil.

A mis hijos, Alicia y Alex, porque en los momentos más difíciles han conseguido sacarme una sonrisa.

Y en general a todos aquellos que han hecho posible este trabajo.

RESUMEN.

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

En los últimos años, se ha producido un incremento de la sensibilidad por el medio ambiente. Con ello, muchas investigaciones se han dirigido hacia el desarrollo de nuevos materiales más respetuosos con el medio ambiente. En el campo de la tecnología de polímeros, el empleo de biopoliésteres poco a poco está invadiendo los sectores industriales. Entre estos poliésteres, el ácido poliláctico (PLA), que puede obtenerse a partir de recursos renovables como el almidón, ha ido ganando relevancia al mismo tiempo que su precio ha ido disminuyendo. Actualmente el PLA es un biopolímero de gran importancia en sectores como automoción, construcción, sector médico, impresión 3D, etc. entre otros. El PLA presenta excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad térmica. Además, ofrece una ventana de procesado bastante amplia que permite la fabricación de piezas y componentes evitando la degradación térmica de éste. No obstante, el PLA es un polímero de alta cristalinidad y ello repercute en sus propiedades dúctiles. Este se caracteriza por un bajo alargamiento a la rotura, baja tenacidad y, en consecuencia, elevada fragilidad.

Esta tesis doctoral se centra en la mejora de las propiedades dúctiles y reducción de la fragilidad intrínseca del PLA para ampliar, todavía más, sus aplicaciones industriales. De los diferentes planteamientos: plastificación, copolimerización, extrusión reactiva y mezclado, esta tesis doctoral se centra en la reducción de la fragilidad mediante la obtención de mezclas ternarias con otros biopoliésteres con el fin de obtener formulaciones altamente respetuosas con el medio ambiente y un conjunto de propiedades equilibradas. Para ello se plantea la hipótesis de emplear un biopoliéster que mantenga las propiedades mecánicas resistentes en valores altos. En este caso, se ha trabajado con poli(3-hidroxiбутурато) – (PHB), obtenido por fermentación bacteriana. La otra hipótesis de trabajo, se centra en el empleo de diversos biopoliésteres flexibles que aporten buena resistencia al impacto, aumentando, de esta manera, la tenacidad de las formulaciones industriales. Con este fin, en esta tesis se trabaja con diversos

biopoliésteres flexibles como la poli(ϵ -caprolactona) – (PCL), poli(butilén succinato) – (PBS) y un copoliéster, el poli(butilén succinado-*co*-adipato) – (PBSA).

Considerando la importancia que adquieren los fenómenos de miscibilidad en las propiedades finales de mezclas de polímeros, se plantea la utilización de una serie de agentes compatibilizantes derivados de recursos naturales renovables. En particular, se trabaja con aceites vegetales modificados (epoxidados, malenizados y acrilados). Así, dada la reactividad de los grupos epoxi, anhídrido maleico y ácido acrílico con los grupos hidroxilo terminales presentes en las cadenas de los diferentes biopoliésteres, se plantea la hipótesis de mejora de la miscibilidad/interacción entre los diferentes polímeros de las mezclas ternarias mediante el empleo de aceite de soja epoxidado, maleinizado y acrilado (ESO, MSBO y AESO respectivamente).

De forma global, los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, permiten ampliar el campo de utilización del PLA a través de mezclas ternarias con PHB y PCL o bien con PHB y PBS o PBSA. Las formulaciones desarrolladas en este trabajo de investigación mejoran notablemente la tenacidad del PLA, aspecto que permite reducir de forma significativa su fragilidad intrínseca.

RESUM.

“Reducció de la fragilitat intrínseca de formulacions industrials d'àcid polilàctic – PLA mitjançant la utilització de tècniques de mesclat i compatibilització”

En els últims anys, s'ha produït un increment de la sensibilitat pel medi ambient. Amb aquest, moltes investigacions s'han dirigit cap al desenvolupament de nous materials més respectuosos amb el medi ambient. En el camp de la tecnologia de materials polimèrics, la utilització de biopolièsters poc a poc està envaint els sectors industrials. Entre tots aquest biopolièsters, l'àcid polilàctic (PLA), que pot obtenir-se a partir de recursos renovables com ara el midó, ha anat guanyant rellevància al mateix temps que el seu preu ha anat disminuint. Actualment, el PLA és un biopolímer de gran importància en sectors com l'automoció, construcció, sector mèdic, impressió 3D, etc. entre d'altres. El PLA presenta excel·lents propietats mecàniques i una bona estabilitat tèrmica. A més a més, ofereix una finestra de processat prou ampla que permet la fabricació de peces i components evitant la degradació tèrmica d'aquest. No obstant això, el PLA és un polímer d'alta cristallinitat i això repercuteix en les seues propietats dúctils. Aquest es caracteritza per un baix allargament a la ruptura, baixa tenacitat i, en conseqüència, elevada fragilitat.

Aquesta tesi doctoral es centra en la millora de les propietats dúctils i la reducció de la fragilitat intrínseca del PLA per tal d'ampliar, encara més, les seues aplicacions industrials. Dels diferents plantejaments possibles: plastificació, copolimerització, extrusió reactiva i mesclat, aquesta tesi doctoral es centra en la reducció de la fragilitat mitjançant l'obtenció de mescles ternàries amb d'altres biopolièsters amb la finalitat d'obtenir formulacions altament respectuoses amb el medi ambient i un conjunt de propietats equilibrades. Per a aconseguir això, es planteja la hipòtesi d'utilitzar un biopolièster que mantinga les propietats mecàniques resistents en valors elevats. En aquest cas, s'ha treballat amb poli(3-hidroxi-butirat) – (PHB), obtingut per fermentació bacteriana. L'altra hipòtesi de treball, es centra en la utilització de diversos biopolièsters flexibles que siguen capaços d'aportar una bona resistència a l'impacte, augmentant, d'aquesta manera, la tenacitat de les formulacions industrials. Amb aquesta finalitat, en aquesta tesi es treballa amb diversos biopolièsters flexibles com ara la poli(e-

caprolactona) – (PCL), el poli(butilé succinat) – (PBS) i un copolièster, el poli(butilé succinat-*co*-adipat) – (PBSA).

Considerant la importància que adquireixen els fenòmens de miscibilitat en les propietats finals de les mescles de polímers, es planteja la utilització d'una sèrie d'agents compatibilitzants derivats de recursos naturals renovables. En particular, es treballa amb olis vegetals modificats (epoxidats, maleïtzats i acril·lats). Així, donada la reactivitat dels grups epòxid, anhídrid maleic i àcid acrílic amb els grups hidroxil terminals que presenten les cadenes dels diferents biopolièsters, es planteja la hipòtesi de la millora de la miscibilitat/interacció entre els diferents polímers de les mescles ternàries mitjançant la utilització d'oli de soja epoxidat, maleïtzat i acril·lat (ESO, MSO i AESO respectivament).

De forma global, els resultats obtinguts amb aquesta tesi doctoral, permeten ampliar el camp d'utilització del PLA a través de mescles ternàries amb PHB i PCL o bé, amb PHB i PBS ò PBSA. Les formulacions desenvolupades en aquest treball d'investigació milloren notablement la tenacitat del PLA, aspecte que permet reduir de forma significativa la seua fragilitat intrínseca.

SUMMARY.

“Reduction of the intrinsic fragility of industrial poly(lactic acid) – PLA formulations by using blending and compatibilization techniques”

In the last years, a remarkable increase in the sensitiveness about environment has been detected. As a consequence, many research works have been focused on the development on new environmentally friendly materials. This interest has been particularly remarked in the field of polymer technology, in which, the increasing use of biopolyesters is slowly invading several industrial sectors. Among these polyesters, polylactic acid (PLA), which can be obtained from renewable resources such as starch, has been gaining relevance at the same time that its price is continuously decreasing. Currently PLA is a biopolymer of great relevance in technological sectors such as automotive, construction and building, medical sector, 3D printing, and so on, among others. PLA shows excellent mechanical properties and good thermal stability. In addition, it offers a wide processing window that allows the manufacture of parts and components avoiding or minimizing its thermal degradation. However, PLA is a polymer with high crystallinity and this has a negative effect on its ductile properties. This is characterized by low elongation at break, low tenacity and, consequently, high fragility.

This doctoral thesis focuses on the improvement of the ductile properties and reduction of the intrinsic brittleness of PLA to expand, even more, its industrial applications. Although different approaches are being investigated: plasticizing, copolymerization, reactive extrusion and blending, this doctoral thesis focuses on the reduction of brittleness by obtaining ternary blends with other biopolyesters in order to obtain highly environmentally friendly formulations and a set of balanced properties. For this, the hypothesis of using a biopolyester that maintains the resistant mechanical properties in high values is proposed. In this case, we have worked with poly (3-hydroxybuturate) - (PHB), obtained by bacterial fermentation. The other working hypothesis focuses on the use of various flexible biopolyesters that could provide good impact resistance, thus increasing the tenacity of industrial formulations. To this end, various flexible bio-polyesters such as poly (ϵ -caprolactone) - (PCL), poly (butylene

succinate) - (PBS) and a copolyester, poly (butylene succinate-*co*-adipate) - (PBSA) are used.

Considering the relevance of miscibility phenomena on final properties of polymer blends, the use of a series of compatibilizing agents derived from renewable natural resources is considered. In particular, this research reports the use of modified vegetable oils (epoxidized and maleinized). Thus, considering the reactivity between the epoxy, maleic anhydride and acrylic acid groups with the terminal hydroxyl groups present in the polymer chains of the different biopolyesters, it is possible to hypothesize the improvement of the miscibility/interaction between the different polymers in ternary blends by using epoxidized, maleinized and acrylated soybean oil (ESO, MSO and AESO respectively).

Overall, the results obtained in this doctoral thesis, allow to expand the potential use of the PLA through ternary blends with PHB and PCL or with PHB and PBS or PBSA. The formulations developed in this research work significantly improve the tenacity of the PLA, which allows to significantly reduce its intrinsic brittleness.

Tabla de contenidos

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.	15
LISTADO DE FIGURAS.	21
LISTADO DE TABLAS.	27
I. INTRODUCCIÓN	29
I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.	31
I.2. TECNOLOGÍA DE ÁCIDO POLI(LÁCTICO).	56
I.3. TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN DE ÁCIDO POLI(LÁCTICO)	75
I.4. ACEITES VEGETALES EN LA INDUSTRIA DE POLÍMEROS.	87
I.5. REFERENCIAS.	94
II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN	115
II.1. HIPÓTESIS.	117
II.1.1. Objetivo general.	119
II.1.1. Objetivos particulares	119
II.2. PLANIFICACIÓN.	120
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	129
RESUMEN	131
III.1. Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA) Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters	133
Abstract	135
Keywords	135
III.1.1. Introduction.	136
III.1.2. Materials and Methods	139
III.1.3. Results and Discussion.	143
III.1.4. Conclusions	156
Acknowledgements	157

Supplementary Information.....	158
References.....	160
III.2. Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of poly(lactic acid)-PLA, poly(ϵ-caprolactone)-PCL and poly(3-hydroxybutyrate)-PHB.....	167
Abstract	169
Keywords.....	169
III.2.1. Introduction.....	170
III.2.2. Materials and Methods.	173
III.2.3. Results and Discussion.	178
III.2.4. Conclusions.	192
Acknowledgements.....	193
References.....	194
III.3. High toughness poly (lactic acid) (PLA) formulations obtained by ternary blends with poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and flexible polyesters from succinic acid	203
Abstract	205
Keywords.....	205
III.3.1. Introduction.....	206
III.3.2. Materials and Methods.	208
III.3.3. Results and Discussion.	213
III.3.4. Conclusions.	225
Acknowledgements.....	226
References.....	227
IV. CONCLUSIONES	235
IV.1. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB/PCL NO COMPATIBILIZADAS.....	237
IV.2. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB/PCL COMPATIBILIZADAS CON DERIVADOS DE ACEITE DE SOJA.	239
IV.3. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB CON POLÍMEROS DERIVADOS DEL ÁCIDO SUCCÍNICO.	241
IV.4. CONCLUSIONES GENERALES.	243

ABBREVIATURAS Y TÉRMINOS.

AA	ácido acrílico
AESO	aceite de soja epoxidado acrilado
AEVO	aceite vegetal epoxidado acrilado
ATBC	acetil tributil citrato
BioPA	poli(amida) de origen renovable total o parcial
BioPC	poli(carbonato) de origen renovable total o parcial
BioPE	poli(etileno) de origen renovable total o parcial
BioPET	poli(etilén tereftalato) de origen renovable total o parcial
BPA	bisfenol A
BioPP	poli(propileno) de origen renovable total o parcial
BioPUR	poli(uretano) de origen renovable total o parcial
β -TCP	fosfato β -tricálcico
CA	acetato de celulosa
CAB	acetato butirato de celulosa
CLTE	coeficiente de expansión térmica lineal ($\text{mm m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
CN	nitrate de celulosa
CO	aceite de ricino
DEHA	bis(2-etil hexil) adipato
DIA	diisodecil adipato
DINP	diisononil ftalato
DOA	diisooctil adipato
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DMDA	1,10-decametilén diamina
DMTA	análisis térmico mecánico dinámico
DTG	derivada de curva termogravimétrica
DVB	divinil benceno

Tesis Doctoral

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

ε_b	alargamiento a la rotura (%)
ECO	aceite de ricino epoxidado
EG	etilén glicol
ELO	aceite de linaza epoxidado
EPS	poli(estireno) expandido
ESAO	oligómero epoxidado de estireno-acrílico
ESH	epoxiestearato de 2-dihexilo
ESO	aceite de soja epoxidado
EVO	aceite vegetal epoxidado
E_t	módulo de tracción (GPa)
f	funcionalidad de monómero
FDCA	ácido 2,5-furandicarboxílico
FESEM	microscopía electrónica de barrido con emisión de campo
γ	deformación máxima a cizalla/cortadura (%)
G'	módulo de almacenamiento (GPa)
GA	ácido glicólico
HDI	hexametilén diisocianato
HDPE	poli(etileno) de alta densidad
HDT	temperatura de flexión bajo carga (°C)
LA	ácido láctico
LCP	polímero de cristal líquido
L/D	relación longitud de husillo frente a diámetro
LDPE	poli(etileno) de baja densidad
LO	aceite de linaza
MCSO	aceite de semilla de algodón maleinizado
MFI	índice de fluidez (g/10 min)
MLO	aceite de linaza maleinizado
MMA	metil metacrilato
MSO	aceite de soja maleinizado
MAEVO	aceite vegetal epoxidado acrilado-maleinizado

Tesis Doctoral

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

MVO	aceite vegetal maleinizado
OLA	oligómeros de ácido láctico
PA	poli(amida)
PAA	ácido poli(acrílico)
PAI	poli(amida imida)
PBAd	poly(butilén adipato)
PBAT	poli(butilén adipato- <i>co</i> -tereftalato)
PBS	poli(butilén succinato)
PBSA	poli(butilén succinato- <i>co</i> -adipato)
PBT	poli(butilén tereftalato)
PC	poli(carbonato)
PCD	poli(carbonato diol)
PCL	poli(ϵ -caprolactona)
PDO	pol(dioxanona)
PE	poli(etileno)
PEF	poli(etilén furanoato)
PEG	poli(etilén glicol)
PEK	poli(éter cetona)
PEEK	poli(éter éter cetona)
PEI	poli(éter imida)
PEO	poli(óxido de etileno)
PES	poli(éter sulfona)
PET	poli(etilén tereftalato)
PGA	ácido poli(glicólico)
PHA	poli(hidroxialcanoato)
PHB	poli(3-hidroxi butirato)
PHBV	poli(3-hidroxi butirato- <i>co</i> -3-hidroxi valerato)
phr	partes de aditivo por cada 100 partes de polímero
PDLA	ácido poli(D-láctico)
PLA	ácido poli(láctico)

Tesis Doctoral

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

PLLA	ácido poli(L-láctico)
PMMA	poli(metil metacrilato)
POM	poli(óxido de metileno)
PP	poli(propileno)
PPC	poli(propilén carbonato)
PPG	poli(propilén glicol)
P-PVC	poli(cloruro de vinilo) plastificado
PS	poli(estireno)
PVA	poli(alcohol vinílico)
PVC	poli(cloruro de vinilo)
RMN	resonancia magnética nuclear
ROP	polimerización por apertura de anillo
σ_t	tensión de rotura (MPa)
SEM	microscopía electrónica de barrido
SO	aceite de soja
St	estireno
T ₅	temperatura de inicio de degradación (pérdida de peso de 5%)
TA	ácido tereftálico
tan δ	factor de pérdidas
T _{cc}	temperatura de cristalización en frío (°C)
TEC	trietil citrato
T _g	temperatura de transición vítrea (°C)
TGA	análisis termogravimétrico
T _m	temperatura de fusión
TMA	análisis termomecánico
T _{max}	temperatura de máxima velocidad de degradación
TPP	fosfato de trifenilo
TPS	almidón termoplástico
UHMWPE	poli(etileno) de peso molecular ultra alto
U-PVC	poli(cloruro de vinilo) rígido

Tesis Doctoral

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

UV	ultravioleta
VE	resina de vinil éster
VO	aceite vegetal
VST	temperatura de reblandecimiento Vicat (°C)
WPC	“ <i>Wood Plastic Composite</i> ”, compuesto plástico de madera

LISTADO DE FIGURAS.

Figura I.1.1. Representación esquemática de la formación de polímeros con diferentes funcionalidades para la obtención de termoplásticos ($f=2$) y termoestables ($f>2$). .	33
Figura I.1.2. Representación esquemática de la estructura de un elastómero lineal y su proceso de entrecruzamiento mediante vulcanización con azufre.....	34
Figura I.1.3. Clasificación de polímeros termoplásticos según su origen (petroquímico o recursos renovables) y su potencial biodegradación al final del ciclo de vida.	35
Figura I.1.4. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos de uso común o “ <i>commodities</i> ”	38
Figura I.1.5. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos técnicos o de ingeniería.....	40
Figura I.1.6. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos de altas prestaciones.	42
Figura I.1.7. a) Esquema de obtención de bioetanol a partir de la caña de azúcar y conversión en etileno mediante deshidratación, b) proceso de polimerización de etileno para la obtención de poli(etileno).	44
Figura I.1.8. Representación esquemática de la estructura de poli(carbonato) a) derivado de bisfenol A y b) derivado de la isosorbida, isoPC.	44
Figura I.1.9. Representación esquemática de la estructura de a) poli(etilén tereftalato), PET, derivado petroquímico y b) poli(etilén furanoato), PEF, derivado de recursos naturales.	45
Figura I.1.10. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino, triglicérido básico para la obtención de ácido sebácico para síntesis de bio poli(amidas) y poliol base para síntesis de bio poli(uretanos).....	46
Figura I.1.11. Representación esquemática de diferentes tipos de poliamidas obtenidas a partir de recursos renovables.....	47
Figura I.1.12. Representación esquemática de la unidad básica o monomérica de diversos poli(ésteres) de origen petroquímico potencialmente biodegradables (desintegrables en condiciones de compost controladas).....	49
Figura I.1.13. Representación esquemática de la unidad monomérica de polisacáridos estructurales (celulosa y quitina) y algunas modificaciones químicas empleadas en ingeniería.	50
Figura I.1.14. a) Representación esquemática de las cadenas constituyentes del almidón: moléculas lineales de amilosa y ramificadas de amilopectina, b) comparación de la	

estructura de polisacáridos basados en enlaces glucosídicos: almidón, glucógeno y celulosa.	52
Figura I.1.15. Representación esquemática de la unidad básica general de la estructura de los polihidroxicanoatos (PHAs) y las diferentes posibilidades en función de la unidad de repetición “m” y del radical o grupo lateral “R”.	53
Figura I.1.16. Representación esquemática de la formación de un enlace peptídico entre aminoácidos.....	54
Figura I.2.1. Estructura química de los isómeros de ácido láctico: D-láctico (izquierda) y L-láctico (derecha).	57
Figura I.2.2. Proceso de obtención y polimerización del ácido poli(láctico) a partir de biomasa.	58
Figura I.2.3. Representación esquemática de la estructura química de diversos polímeros de PLA: PLLA, PDLA y PDLLA.	59
Figura I.2.4. Representación esquemática de la unidad monomérica del ácido poli(láctico) – PLA.	65
Figura I.2.5. Representación esquemática del proceso de degradación hidrolítica del ácido poli(láctico) – PLA.....	66
Figura I.2.6. Esquema de la degradación térmica de polímeros de ácido poli(láctico) – PLA mediante mecanismos de a) escisión de cadena aleatoria b) reacciones de eliminación <i>cis</i>	67
Figura I.3.1. Representación esquemática de la estructura del ácido poli(láctico) – PLA, el ácido poli(glicólico) – PGA y el copolímero en bloque de ambos, PLGA.	76
Figura I.3.2. Representación esquemática de la estructura copolímero aleatorio obtenido mediante ácido láctico y ε-caprolactona, PLA- <i>r</i> -PCL.	77
Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de diferentes plastificantes: ftalato de diiso-nonilo (DINP), fosfato de trifenilo (TPP), adipato de diiso-octilo (DOA) y epoxiestearato de 2-etilhexilo (ESH).	80
Figura I.4.1. Representación de la estructura de diferentes ácidos grasos que forman parte de las estructuras de los aceites vegetales.	88
Figura I.4.2. Representación esquemática de la estructura del aceite de vernonia con ácido vernólico que presenta grupos epóxido de forma natural sin modificación química.	89
Figura I.4.3. Representación esquemática del proceso de epoxidación de un aceite vegetal mediante el empleo de peroxiácidos generados <i>in situ</i>	90
Figura I.4.4. Representación esquemática del proceso de maleinización de un aceite vegetal mediante reacción con anhídrido maleico a alta temperatura.	91

Figura I.4.5. Representación esquemática del proceso de modificación química mediante acrilación de un aceite vegetal epoxidado (EVO).	93
Figura II.2.1. Esquema de planificación de la investigación a nivel de procesado y caracterización de los materiales desarrollados.	127
Scheme III.1.1. Schematic representation of the chemical structure of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly(ϵ -caprolactone) (PCL).	139
Figure III.1.1. Plot evolution of mechanical tensile properties of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).	144
Figure III.1.2. Plot evolution of mechanical flexural properties of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).	145
Figure III.1.3. (1/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of fractured samples from impact test at 1000 \times (left column) and 5000 \times (right column) corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (a,b) (100/0/0); (c,d) (60/40/0); (e,f) (60/30/10). The scale bar for left images represents 10 μm while the scale bar for right images stands for 2 μm	147
Figure III.1.3. (2/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of fractured samples from impact test at 1000 \times (left column) and 5000 \times (right column) corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (g,h) (60/20/20); (i,j) (60/10/30); and (k,l) (60/0/40). The scale bar for left images represents 10 μm while the scale bar for right images stands for 2 μm	148
Figure III.1.4. (1/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of cryofractured samples without chemical attack (left column) and with chemical attack (right column) at 5000 \times corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (a,b) (60/40/0); (c,d) (60/30/10). The scale bar represents 2 μm	149
Figure III.1.4. (2/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of cryofractured samples without chemical attack (left column) and with chemical attack (right column) at 5000 \times corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (e,f) (60/20/20); (g,h) (60/10/30); and (i,j) (60/0/40). The scale bar represents 2 μm	150
Figure III.1.5. Comparative plot of the thermal degradation of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL), (a) TGA (thermograms), and (b) DTG (first derivative curves).....	153
Figure III.1.6. Plot comparison of the dynamic mechanical thermal behavior of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL); (a) storage modulus, G' ; and (b) damping factor, $\tan \delta$	155
Figure III.1.S1. Comparative DSC thermograms of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt.% PLA/ wt.% PHB/ wt.% PCL).....	158

Scheme III.2.1. Schematic representation of the chemical structure of the base polyesters for the blend.	173
Scheme III.2.2. Schematic representation of the chemical structure of compatibilizers used for ternary PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blends.	174
Scheme III.2.3. Schematic representation of the possible reactions between the chemically modified soybean oil additives (epoxidized soybean oil (ESO), acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and maleinized soybean oil (MSO)) and biopolyesters in ternary blend.	181
Figure III.2.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fractured samples from impact tests corresponding to the PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers at 500x (left) and 3000x (right). (a,b) uncompatibilized, (c,d) compatibilized with 5 phr ESO, (e,f) compatibilized with 5 phr AESO, (g,h) compatibilized with 5 phr MSO, (i,j) compatibilized with 1 phr epoxy styrene-acrylic oligomer (ESAO).	183
Figure III.2.2. FESEM images of the fractured samples from impact tests corresponding to the PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers at 500x (left) and 3000x (right), subjected to selective extraction with glacial acetic acid. (a,b) uncompatibilized, (c,d) compatibilized with 5 phr ESO, (e,f) compatibilized with 5 phr AESO, (g,h) compatibilized with 5 phr MSO, (i,j) compatibilized with 1 phr ESAO.	185
Figure III.2.3. Comparative differential scanning calorimetry (DSC) thermograms (2 nd heating) of PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers.	186
Figure III.2.4. Comparative thermogravimetric (TGA) thermograms of PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers, (a) weight loss and (b) DTG first derivative.	188
Figure III.2.5. Comparative dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) curves of PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers, (a) storage modulus, E' and (b) damping factor (tan δ).	190
Figure III.3.1. Schematic representation of the chemical structure of the polyesters used for ternary blends.	208
Figure III.3.2. Schematic representation of the chemical structure of the epoxidized vegetable oils used as compatibilizers in ternary blends.	209
Figure III.3.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (left column – 1000x; right column – 2000x) corresponding to poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) with different epoxidized vegetable oils (EVOs), a) & b) PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ , c & d) PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ELO ₅ , e & f) PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ESBO ₅	215
Figure III.3.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (left column – 1000x; right column – 2000x) corresponding to	

poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs), a) & b) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀, c & d) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀/ELO₅, e & f) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀/ESBO₅..... 217

Figure III.3.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs). 220

Figure III.3.6. a) Thermogravimetric (TGA) curves and b) first derivative (DTG) of ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs). 221

Figure III.3.7. Mechanical-dynamical thermal (DMTA) properties, a) storage modulus (E') and b) damping factor ($\tan \delta$) of ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs). ... 223

LISTADO DE TABLAS.

Tabla I.2.1. Clasificación general de aditivos en polímeros con sus funciones principales.	73
Tabla I.3.1. Tipos más habituales de plastificantes empleados con el PLA y cambios más relevantes en el comportamiento.	83
Tabla I.4.1. Resumen de composición en ácidos grasos de los principales tipos de aceites empleados en la obtención de polímeros para aplicaciones en Ingeniería.....	87
Table III.1.1. Composition and labelling of PLA/PHB/PCL ternary blends.....	140
Table III.1.2. Mechanical properties (Charpy impact test on notched samples and Shore D hardness) of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).....	146
Table III.1.3. Thermal degradation properties of PLA/PHB/PCL blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) obtained by TGA characterization.	154
Table III.2.1. Summary of the commercial grade polymers used for blends manufacturing and some of their relevant properties.	173
Table III.2.2. Mechanical properties, tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_t), elongation at break (ϵ_b) hardness and impact strength, of ternary PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different additives.....	179
Table III.2.3. Main parameters of the thermal degradation of ternary PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers, obtained by thermogravimetric analysis.	189
Table III.2.4. Thermomechanical properties of ternary PLA ₆₀ /PHB ₁₀ /PCL ₃₀ blend with different compatibilizers: Vicat softening temperature (VST), heat deflection temperature (HDT) and the coefficient of thermal linear expansion (CLTE) obtained by thermomechanical analysis (TMA).....	192
Table III.3.1. Summary of the main properties of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA), used for ternary blends.....	209
Table III.3.2. Composition and coding of poly(lactic acid) (PLA) ternary blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and succinic acid-derived polyesters, poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA).	210
Table III.3.3. Summary of mechanical properties obtained by tensile tests on ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) with different epoxidized vegetable oils (EVOs).	213

Tesis Doctoral

“Reducción de la fragilidad de formulaciones industriales de ácido poliláctico – PLA mediante el empleo de técnicas de mezclado y compatibilización”

Table III.3.4. Summary of mechanical properties obtained by Charpy impact test and Shore D hardness of poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate- <i>co</i> -adipate) (PBSA) with different epoxidized vegetable oils (EVOs).	219
Table III.3.5. Summary of thermomechanical properties obtained by thermomechanical analysis (TMA) on ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate- <i>co</i> -adipate) (PBSA) with different epoxidized vegetable oils (EVOs).	224



INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.

Los materiales poliméricos han ido ganando relevancia en el ámbito industrial. Sus propiedades, ampliamente versátiles, han permitido que se incorporen en aplicaciones corrientes o comunes de forma masiva, pero también es amplia su presencia en sectores tecnológicos de altas prestaciones. Si bien, el sector envase-embalaje es el mayor consumidor de productos de plástico, en la actualidad es posible encontrar materiales poliméricos en sectores muy variados tales como la medicina [1-4], sector eléctrico-electrónico [5-7], construcción [8-10], impresión 3D [11-14], automoción [15-18], sector aeronáutico/aeroespacial [19-22], etc.

Las propiedades que hacen que estos materiales sean tan versátiles en diversidad de sectores se debe a que son capaces de cubrir un amplio rango de propiedades (mecánicas, térmicas, físicas, eléctricas, etc.) con un coste moderado y con procesos de fabricación que permiten economías de escala. Sin embargo, el empleo masivo de materiales plásticos provoca, desafortunadamente, problemas medioambientales en tanto en cuanto, la mayoría de los polímeros industriales se obtienen como derivados del petróleo, contribuyendo, de esta manera a incrementar la huella de carbono y, por otro lado, porque tardan mucho tiempo en degradarse

La preocupación respecto a los residuos de plásticos sintéticos (derivados del petróleo) es creciente en las últimas décadas. Nuestra sociedad está cada vez más sensibilizada en el respecto al medio ambiente. Conceptos como reciclaje, revalorización, biodegradación, etc. están calando fuertemente en nuestra sociedad. El desarrollo de productos cada vez integra con mayor peso, el análisis de ciclo de vida (LCA, “life cycle assessment”), con el objetivo de desarrollar economías circulares [23-26]. En este sentido, los materiales poliméricos o plásticos, ofrecen una serie de problemas ligados a aspectos medioambientales, que se resumen a continuación:

- No se pueden comprimir fácilmente (por ejemplo, plásticos del sector envase). Es por ello que se trata de residuos que ocupan un gran volumen en los vertederos

controlados y, proporcionalmente, se requiere de mucho espacio en relación a su peso.

- En general, los polímeros de origen petroquímico no se degradan con el tiempo, o tardan tiempos extremadamente largos. Por ello, no se pueden incorporar a los ciclos biológicos de microorganismos.
- Una de las posibilidades de aprovechamiento de los residuos plásticos se basa en la incineración para aprovechamiento energético. No obstante, la combustión de estos libera gran cantidad de gases tóxicos, contribuyendo, de esta manera al calentamiento global.
- Si bien el reciclado es una opción ciertamente viable desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental, no siempre pueden ser reciclados ya que suelen venir contaminados o mezclados y su reciclado requiere costosos procesos de separación previa.

Los polímeros poseen, en general, la ventaja de permitir procesos de fabricación muy versátiles para adquirir diversas formas y propiedades. La mayoría de los polímeros se puede procesar por inyección, extrusión, termoconformado, moldeo rotacional, soplado, etc. en procesos convencionales y en unos rangos de temperatura moderados, comparados con otros materiales como metales y cerámicos. Los procesos de polimerización permiten adaptar las propiedades finales de los polímeros obtenidos. En general, los elevados pesos moleculares de su estructura química son responsables de la resistencia de los polímeros a la biodegradación. Las macromoléculas poliméricas son extremadamente largas para ser incorporadas en los ciclos vitales de diversos microorganismos y bacterias. De hecho, la biodegradación se entiende como la capacidad de algunos microorganismos para transformar o mineralizar compuestos orgánicos en otros, a través de la incorporación a su metabolismo. Para que se produzca una biodegradación natural de residuos, es necesario que se den una serie de condiciones para el correcto desarrollo del microorganismo. Entre estos factores, es importante destacar los niveles de humedad, el tipo y cantidad de nutrientes, la cantidad de oxígeno presente, el pH, la temperatura, entre otros [24, 27, 28].

Cuando se habla de biodegradabilidad en polímeros, es más correctamente utilizar el término de “desintegración” en condiciones de compost controladas ya que es,

precisamente en estas condiciones, cuando se permite la completa desintegración de las cadenas poliméricas (por ejemplo, mediante procesos de hidrólisis) hasta que son incorporadas en los ciclos vitales de determinados microorganismos.

Los polímeros o plásticos se pueden clasificar atendiendo a diferentes puntos de vista. Tradicionalmente se han clasificado en termoplásticos, termoestables y elastómeros, clasificación que se fundamenta en la estructura de estos polímeros. Los polímeros sintéticos, derivados del petróleo, consisten en macromoléculas obtenidas mediante procesos químicos de polimerización a partir de monómeros o compuestos químicos de bajo peso molecular, habitualmente líquidos o gases.

La funcionalidad del monómero determina la naturaleza y propiedades finales del polímero obtenido. Así pues, los monómeros con funcionalidad, $f=2$, permiten un crecimiento lineal de las cadenas que da lugar a polímeros de naturaleza termoplástica. Por el contrario, cuando la funcionalidad, f , es superior a 2, el crecimiento de las macromoléculas se produce en las tres dimensiones, dando lugar a redes tridimensionales, que representan la base de los polímeros termoestables (**ver Figura I.1.1**). Por su parte los polímeros elastómeros, son, generalmente, polímeros de naturaleza lineal con propiedades mecánicas muy bajas que requieren un proceso de vulcanización (reticulación) para poder tener aplicaciones industriales (**Figura I.1.2**).

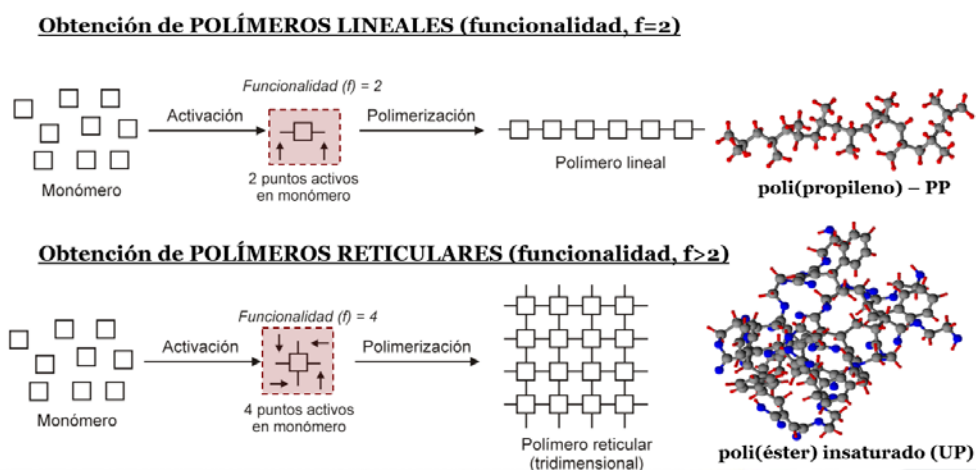


Figura I.1.1. Representación esquemática de la formación de polímeros con diferentes funcionalidades para la obtención de termoplásticos ($f=2$) y termoestables ($f>2$).

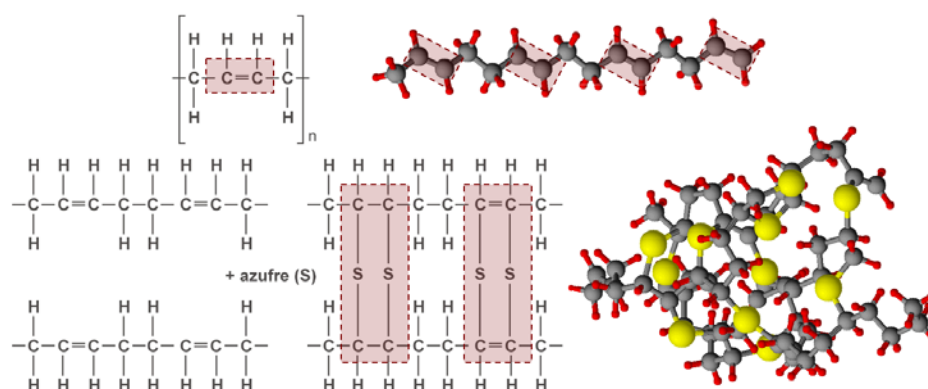


Figura I.1.2. Representación esquemática de la estructura de un elastómero lineal y su proceso de entrecruzamiento mediante vulcanización con azufre.

Otro criterio de clasificación, bastante habitual en el campo de los plásticos se basa en las prestaciones de los polímeros obtenidos, dando lugar a plásticos de uso común o “commodities”, plásticos técnicos y plásticos de altas prestaciones.

No obstante, dada la fuerte sensibilización social por los temas medioambientales, cada vez se tienen más en cuenta estos aspectos en la clasificación de los plásticos. Los aspectos medioambientales pueden relacionarse con el inicio del ciclo de vida del material (origen petroquímico u origen renovable), o bien con el final del ciclo de vida del material (posibilidad de biodegradación o no). La **Figura I.1.3** muestra, de forma esquemática la clasificación de los polímeros atendiendo a estos criterios puramente medioambientales.

Atendiendo a criterios medioambientales, los polímeros se pueden clasificar según su biodegradabilidad (capacidad de desintegración en condiciones de compost controlado) en biodegradables y no biodegradables. Como se ha descrito previamente, se entiende por biodegradabilidad/desintegrabilidad, el proceso por el cual las bacterias, hongos, levaduras y sus enzimas consumen una sustancia polimérica como una fuente de alimento tal que su forma original desaparece. El proceso de desintegración es un proceso relativamente rápido bajo las condiciones apropiadas de humedad, pH, temperatura y oxígeno disponible [29-31].

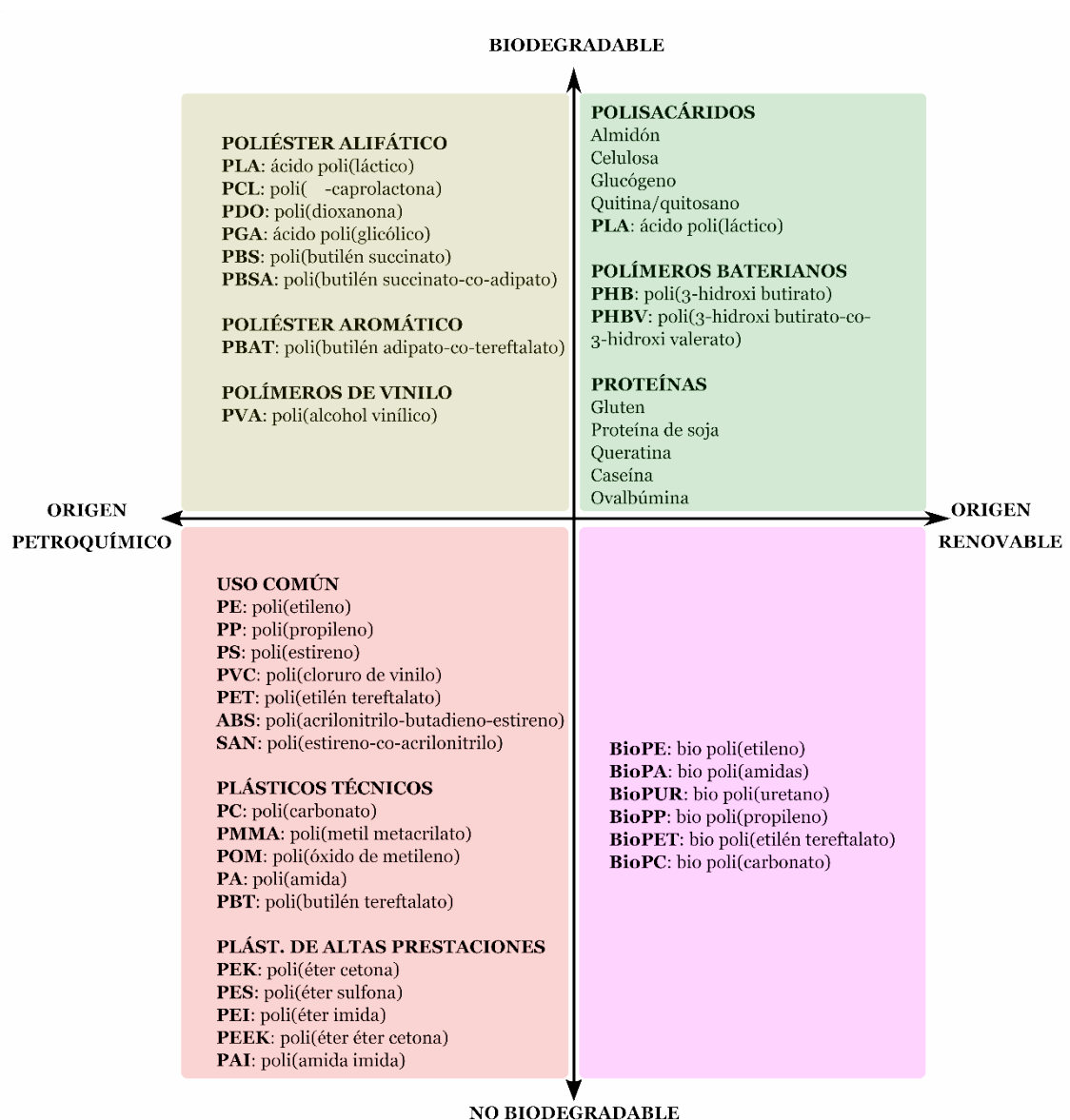


Figura I.1.3. Clasificación de polímeros termoplásticos según su origen (petroquímico o recursos renovables) y su potencial biodegradación al final del ciclo de vida.

El principal requisito de los polímeros biodegradables es que contengan grupos lábiles (fácilmente atacables o reactivos) en sus cadenas que puedan romperse fácilmente por acción de un agente externo de naturaleza física o química. En este sentido, la mayoría de los polímeros biodegradables contiene, en sus cadenas poliméricas, grupos funcionales hidrolíticamente inestables: éster, anhídridos, amida, etc. [32-35] La

naturaleza biodegradable no es exclusiva de los polímeros de origen renovable; así pues, es posible encontrar un amplio grupo de polímeros de tipo poliéster, que se obtienen a partir de derivados del petróleo, que ofrecen la interesante propiedad de biodegradabilidad. Entre estos polímeros merece la pena destacar el ácido poli(glicólico) - PGA, la poli(ϵ -caprolactona) - PCL, el poli(butilén succinato) - PBS, el poli(vinil alcohol) - PVA, entre otros [36-39].

En los últimos años las preocupaciones sobre el agotamiento de los recursos fósiles y la contaminación ambiental han impulsado la investigación hacia otros campos como el reemplazamiento de los plásticos convencionales de origen petroquímico por otros derivados de recursos renovables como la biomasa. Estos biopolímeros ofrecen un futuro prometedor, ya que, por un lado, su precio es cada vez más competitivo (e invariable en función del precio del crudo) y, por otro lado, el origen renovable contribuye a desarrollar economías circulares y evitar o reducir la velocidad de agotamiento de los recursos fósiles. Sin embargo, no todo son ventajas en el campo de los biopolímeros. Según R. Cruz-Morfin *et al.* los biopolímeros presentan una serie de limitaciones y desventajas con respecto a los polímeros de origen sintético, sobre todo en su rendimiento y su elevado coste de producción [40]. Así pues, mientras un plástico de uso común ofrece un coste en torno a 1,0 – 1,5 € kg⁻¹, en el campo de los biopolímeros es posible encontrar un amplio rango de costes, que oscilan desde los 2,0 – 3,0 € kg⁻¹ del ácido poli(láctico) hasta los casi 20 € kg⁻¹ de otros poliésteres (PBS, PBSA) o plásticos bacterianos (PHB, PHBV).

También se ha trabajado en desarrollo de polímeros convencionales como el poli(etileno) – PE [41-43], la poli(amida) – PA [44-46], el poli(carbonato) – PC [47, 48], o incluso el poli(etilén tereftalato) – PET [41, 49], a partir de recursos total o parcialmente renovables. Estos desarrollos son interesantes en tanto en cuanto evitan el agotamiento de los recursos fósiles, pero, al igual que sus correspondientes polímeros de origen petroquímico, no son biodegradables, dando lugar a un problema medioambiental al final de ciclo de vida del producto.

I.1.1. Polímeros de origen no renovable y no biodegradables.

■ Plásticos de uso común, “*commodities*”.

Los plásticos de uso común son económicos y parecen durar indefinidamente, además de su alto consumo por la sociedad. Este tipo de material está presente en casi un amplio rango de sectores industriales debido a su bajo coste en relación a otros materiales. Es posible encontrar estos materiales en el transporte, en los edificios, en el equipamiento deportivo, en la agricultura, en la tecnología médica, etc. Entre sus características, merece la pena destacar las siguientes:

- Al ser los plásticos más consumidos (los más fabricados) son los más baratos. Su precio oscila entre 0,75 – 1,25 € kg⁻¹.
- Por la misma razón, son los materiales que más proveedores distribuyen, lo cual es una ventaja a la hora de recibir suministros (hay mayor competencia).
- Cualquiera de ellos presenta una gran variedad de posibilidades (grados), lo cual permite seleccionar el material que mejor se adapte a las necesidades.
- Son plásticos que se procesan con relativa facilidad, a temperaturas moderadas, entre 160 °C y 250 °C. Por este motivo no son muy resistentes a la temperatura.

En la **Figura I.1.4** se muestra, esquemáticamente, la estructura de los principales polímeros o plásticos de uso común. En este grupo se contemplan plásticos como el poli(etileno) – PE con sus diferentes familias: poli(etileno) de baja densidad (LDPE), poli(etileno) de alta densidad (HDPE), entre otros. Los plásticos de poli(etileno) se emplean ampliamente en el sector envase-embalaje (film, botellas, bidones, bandejas,

etc.), así como en la fabricación de tuberías y depósitos para productos químicos, debido a su extremadamente baja reactividad química. Otro plástico de uso masivo es el poli(propileno) – PP, tanto en aplicaciones corrientes (bolsas, films, láminas, etc.) como técnicas (carcasas para baterías, llaves de paso, paneles interiores de vehículos, etc.).

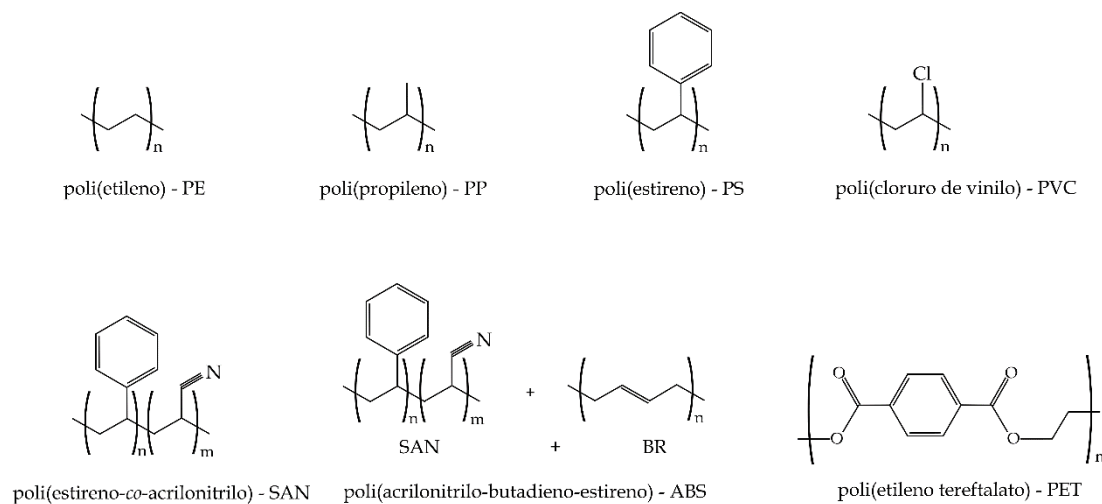


Figura I.1.4. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos de uso común o “*commodities*”.

Entre los plásticos de uso común, es importante destacar el uso del poli(cloruro de vinilo), tanto en su forma rígida (U-PVC) como en su forma flexible (P-PVC), con aplicaciones en el sector envase-embalaje, tuberías y accesorios para el sector hidrosanitario, aislamiento de cables eléctricos, perfiles de ventana, juguetes, material para sector médico (bolsas de plasma, catéteres), castillos hinchables, depósitos de grandes dimensiones, etc. Otro grupo de plásticos de uso común engloba a los derivados estirénicos que incluyen el poli(estireno) – PS, el poli(estireno-*co*-acrilonitrilo) – SAN, el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) – ABS, etc. Estos plásticos se caracterizan por su excelente transparencia (PS, SAN) y un buen equilibrio de propiedades y procesado y se emplean en el sector envase-embalaje, cubertería desechable, carcasas de electrodomésticos (ABS), componentes sector automóvil, etc. Finalmente, aunque ofrece unas propiedades bastante técnicas, el poli(etilén tereftalato) – PET se considera un plástico de uso común ya que su coste es similar al de los otros plásticos de este grupo. El empleo de PET en la fabricación de fibras textiles y botellas para bebidas carbónicas

es masivo, así como su uso en formato film o película y, de forma generalizada, en el sector envase.

■ Plásticos técnicos o de ingeniería.

Los plásticos de ingeniería son perfectos para aplicaciones técnicas en las que se requieren plásticos duros y resistentes ya que ofrecen un mayor rendimiento que los materiales estándar. Entre las características generales de estos plásticos, es posible resaltar las siguientes:

- Son de mayor precio que los anteriores, entre 3-15 € kg⁻¹.
- Aunque con menor disponibilidad que en el caso anterior, no son plásticos difíciles de encontrar y suele haber varios posibles suministradores.
- Para cada material, existen menos grados, con lo cual se dispone de menor cantidad de posibilidades a la hora de seleccionar el material. En muchas ocasiones, los grados para extrusión no se fabrican, ya que la extrusión es una técnica que utiliza mucho material.
- Suelen incorporar aditivos que potencian sus propiedades (estabilizadores, refuerzos, etc.).
- Al ser más resistentes o soportar temperaturas elevadas son difíciles de trabajar tanto en máquina como en molde.

Gradualmente han ido reemplazando a los materiales técnicos tradicionales debido a que presentan un mejor rendimiento en ámbitos como la resistencia al calor, a los productos químicos, al impacto, etc. Los plásticos técnicos se utilizan en aplicaciones tales como el transporte, sector eléctrico y electrónico, la construcción y en aplicaciones industriales como revestimientos resistentes a la abrasión y la corrosión. La **Figura I.1.5** muestra las estructuras de los plásticos técnicos más relevantes.

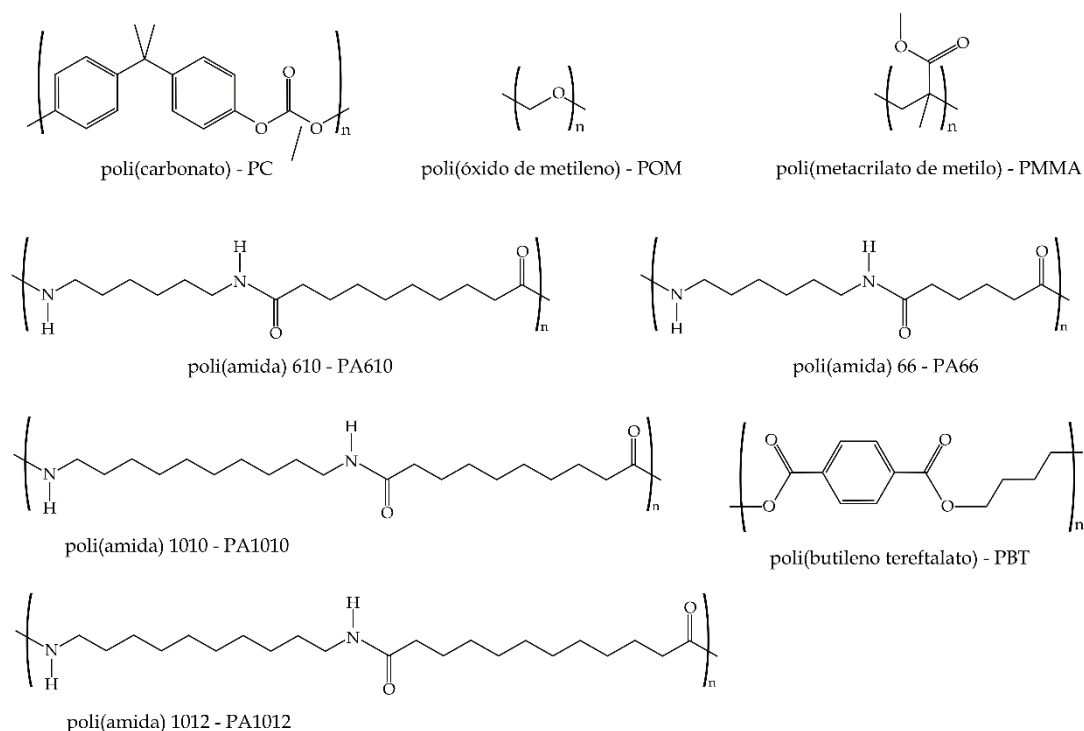


Figura I.1.5. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos técnicos o de ingeniería.

Destaca el poli(carbonato) – PC, por una excelente combinación de propiedades mecánicas resistentes, junto con una elevada tenacidad y alta resistencia a la temperatura. Se emplea ampliamente en la fabricación de productos transparentes como gafas de seguridad, depósitos de agua, biberones, material médico, así como carcasas de electrodomésticos, partes técnicas en el sector automóvil (faros, intermitentes), cajas y componentes para sector eléctrico, etc. Otro grupo interesante de plásticos técnicos engloba a las denominadas poli(amidas) – PA que representan un grupo de plásticos que resultan, generalmente de la reacción de condensación entre ácidos dicarboxílicos y diaminas. Destaca la poli(amida) 66 que se obtiene de la reacción de policondensación entre la hexametilén diamina (con 6 átomos de carbono) y el ácido adípico (también con 6 átomos de carbono). Las poli(amidas) ofrecen muy buena resistencia al desgaste y elevada estabilidad térmica. Por ello, se emplean en ventiladores, ruedas, engranajes, carcasas de componentes para automoción, carcasas de herramientas para bricolaje, etc. Entre los poli(ésteres), destaca el poli(butilén tereftalato) – PBT que ofrece prestaciones

superiores al PET. EL PBT encuentra aplicaciones en el sector eléctrico-electrónico debido a sus excelentes propiedades de aislamiento y estabilidad térmica. La resina acetálica o poli(óxido de metileno) – POM, es otro de los plásticos técnicos con mayor uso en el ámbito de la ingeniería, sobre todo, en la fabricación de componentes para maquinaria: husillos, ejes, engranajes, etc. debido a su excelente estabilidad mecánica y térmica y buena resistencia al desgaste. Su principal inconveniente es su procesado ya que, habitualmente, se generan gases de ácido fórmico. En los últimos años, el empleo de poli(etileno) de peso molecular ultra alto (UHMWPE) también ha invadido los sectores técnicos. Con pesos moleculares o longitudes de cadena extremadamente altos, se emplea en la fabricación de guantes anticorte, componentes de prótesis (debido a su resistencia al desgaste), tablas de corte, chalecos antibala, etc.

■ Plásticos de altas prestaciones.

Los plásticos de altas prestaciones se encuentran en la categoría de materiales que ofrecen las mejores propiedades de los polímeros. Estos materiales, que se caracterizan por sus elevadas temperaturas de transición vítrea (T_g) y fusión (T_m), son los mejores candidatos para sustituir el metal, ya que los polímeros ofrecen el valor añadido de tener unas propiedades superiores, como ahorro de peso y resistencia química. Además, estas propiedades se mantienen incluso a altas temperaturas de servicio continuado. De forma global, las características que comparten estos plásticos son:

- Precio muy elevado, por encima de 30 € kg⁻¹.
- Suelen suministrarse con fibra de vidrio para incrementar su rigidez.
- Existen pocos fabricantes para cada material (2 o 3) e incluso a veces una sola casa. Los grados que existen para cada material son escasos y son todos para inyección.
- Al ser materiales con alta estabilidad térmica, las temperaturas de transformación son elevadas. Además, muchas de las máquinas empleadas en la transformación de “*commodities*” y plásticos técnicos no sirven para la transformación de plásticos de altas prestaciones.

- Los moldes empleados son complejos y deben trabajar en caliente.
- Al incorporar refuerzos, son materiales abrasivos y desgastan los equipos.
- Dado su coste se emplean puntualmente en sustitución de piezas metálicas.

En el mercado se ofrecen polímeros resistentes a altas temperaturas en forma de materiales resistentes al calor no modificados o de termoplásticos modificados de altas prestaciones. La **Figura I.1.6** muestra la estructura de algunos de estos plásticos de altas prestaciones.

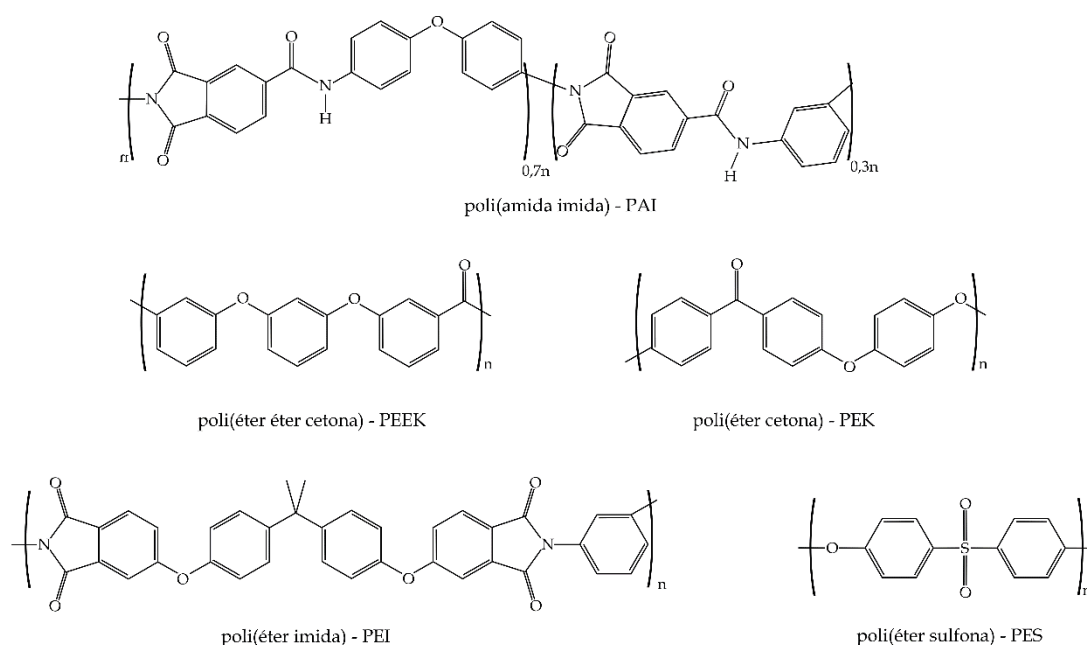


Figura I.1.6. Representación esquemática de la estructura de los principales plásticos de altas prestaciones.

Añadiendo refuerzos, como fibra de vidrio o carbono, se puede mejorar la rigidez y temperatura de distorsión por el calor, además de la ventaja adicional de una mayor estabilidad dimensional. Esto es posible gracias a los bajos índices de expansión térmica, que pueden acercarse a los valores típicos de algunas aleaciones metálicas. Entre estos plásticos, es posible encontrar la poli(éter éter cetona) – PEEK con puntos de fusión superiores a 350 °C. Se emplean en el sector médico (tornillos de interferencia), y

componentes altamente técnicos en maquinaria. También se emplean en forma de fibra en la fabricación de prendas de protección como trajes de bomberos. La poli(éter imida) – PEI, también se emplean en la fabricación de componentes de maquinaria (engranajes) y elementos para sector eléctrico, debido a su excelente resistencia térmica. La poli(éter sulfona) – PES, se emplea en la fabricación de membranas y otros productos técnicos para sector eléctrico y automoción. También destacan los polímeros de cristal líquido o LCPs que se emplean en forma de fibra para la fabricación de cuerdas anti corte, airbags, chalecos antibala, etc.

I.1.2. Polímeros de origen renovable y no biodegradables.

En los últimos años, se han realizado diversas investigaciones dirigidas hacia el desarrollo de polímeros con estructuras idénticas a las obtenidas mediante procesos petroquímicos, pero a partir de recursos renovables como la biomasa. Estos plásticos, poseen propiedades prácticamente idénticas a sus correspondientes grados de origen petroquímico, pero en cambio, se obtienen a partir de recursos renovables. Ello representa una doble ventaja. Por un lado, al no emplear recursos fósiles, presentan un balance positivo en relación a la huella de carbono y, por otro lado, evitan o reducen la velocidad con la que se agotan los recursos fósiles. Así, por ejemplo, el poli(etileno) de origen bio desarrollado por la empresa BrasChem, tiene su origen en la caña de azúcar, de la cual se puede obtener bioetanol mediante procesos de fermentación. El proceso de obtención de bio poli(etileno) permite fijar hasta 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de BioPE producida mientras que la huella de carbono del poli(etileno) derivado del petróleo es la emisión de aproximadamente 2,0 – 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de PE. Mediante diversos procesos de fermentación de la caña de azúcar, se obtiene bioetanol, que es posible convertir en el monómero de etileno mediante un proceso de deshidratación tal y como se representan en la **Figura I.1.7** [50, 51]. A partir del etileno, se obtiene el correspondiente bio poli(etileno) mediante procesos convencionales de polimerización.

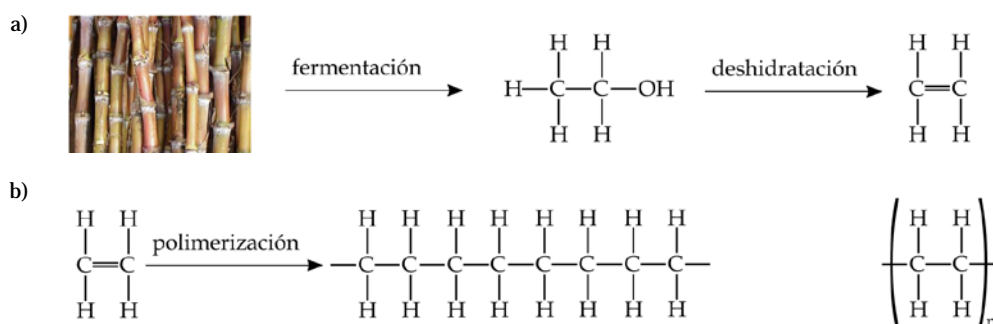


Figura I.1.7. a) Esquema de obtención de bioetanol a partir de la caña de azúcar y conversión en etileno mediante deshidratación, b) proceso de polimerización de etileno para la obtención de poli(etileno).

Junto con el bio poli(etileno), se han desarrollado diversos plásticos tanto de uso común como técnicos. En la **Figura I.1.8** se muestran ejemplos de diversos polímeros de origen parcialmente renovable. En relación al poli(carbonato) – PC, la ruta petroquímica se basa en el empleo de bisfenol A (BPA). Los anillos bencénicos confieren una estructura que aporta rigidez y alta tenacidad al polímero, de ahí sus aplicaciones técnicas. Con el fin de reducir el impacto medioambiental del poli(carbonato), se ha trabajado en el desarrollo de estructuras poliméricas similares con el empleo de un compuesto heterocíclico derivado de la glucosa, la isosorbida. Como se aprecia en la **Figura I.1.8**, la isosorbida contribuye a una estructura rígida, similar a la del bisfenol A, pero con la doble ventaja de la isosorbida: por un lado, el origen es renovable y, por otro lado, se reduce el contenido en bisfenol A, relacionado con problemas de toxicidad [52-54].

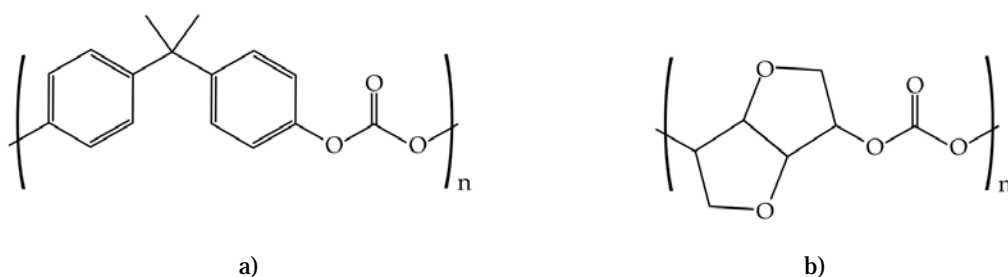


Figura I.1.8. Representación esquemática de la estructura de poli(carbonato) a) derivado de bisfenol A y b) derivado de la isosorbida, isoPC.

Otro plástico con interesantes avances en su origen renovable es el PET. Este poliéster, se obtiene a través de una reacción de policondensación entre el etilén glicol, EG y el ácido tereftálico, TA. Al igual que en el policarbonato, la estructura con anillos es la responsable de las excelentes propiedades del PET. Actualmente es posible encontrar PET con cierto contenido renovable mediante sustitución del etilén glicol (habitualmente de origen petroquímico) con etilén glicol bioderivado. Substituyendo, además, el ácido tereftálico por el ácido furán dicarboxílico (FDCA), se obtiene un poliéster completamente bioderivado, el poli(etilén furanoato), PEF con interesantes aplicaciones en la fabricación de botellas, films y fibras (**Figura I.1.9**).

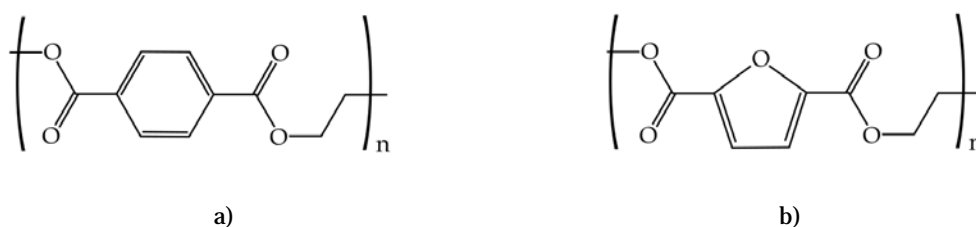


Figura I.1.9. Representación esquemática de la estructura de a) poli(etilén tereftalato), PET, derivado petroquímico y b) poli(etilén furanoato), PEF, derivado de recursos naturales.

Otro grupo con importantes avances en el desarrollo de procesos de síntesis a partir de recursos naturales de polímeros obtenidos parcial o totalmente de recursos renovables está formado por el grupo de las poli(amidas). El compuesto natural base para la obtención de estos polímeros, y otros de origen renovable, es el aceite de ricino (“castor oil”) [55] cuya estructura de triglicérido se muestra en la **Figura I.1.10**.

Mediante un proceso de calentamiento del aceite de ricino, es posible obtener ácido sebáico, un ácido graso dicarboxílico que contiene 10 átomos de carbono. Las poli(amidas) se obtienen mediante reacciones de policondensación entre ácidos dicarboxílicos y diaminas (**Figura I.1.11**). Si se lleva a cabo la reacción entre el ácido sebáico y la 1,6-hexametiléndiamina, se obtiene la poli(amida) 610 con un contenido renovable que se sitúa en torno al 60% (procedente del ácido sebáico). La poli(amida) 1010 puede obtenerse mediante una ruta alternativa a la petroquímica con el empleo de ácido sebáico y 1,10-decametilén diamina (DMDA). Precisamente la DMDA se puede obtener a partir del ácido sebáico mediante reacción con amoniaco y posterior proceso

de deshidratación seguido de hidrogenación. Mediante esta ruta alternativa, se consigue una poli(amida) con un contenido renovable prácticamente del 100%. Actualmente, también se está comercializando la poli(amida) 1012, obtenida por reacción entre el ácido 1,12-dodecanoico (obtenido a partir de triglicéridos derivados de aceites de semillas) y la DMDA de origen renovable, dando lugar, de nuevo, a una poli(amida) con alto contenido renovable [46, 56, 57].

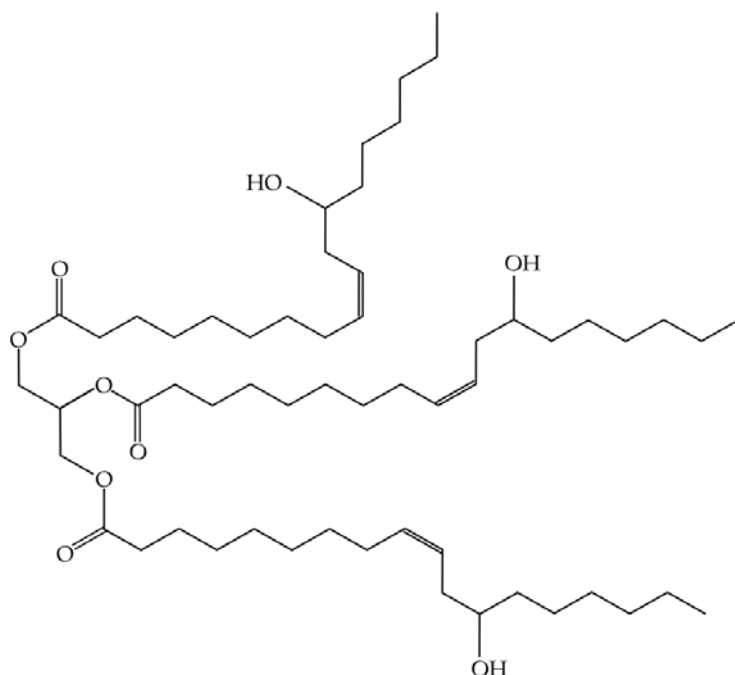


Figura I.1.10. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino, triglicérido básico para la obtención de ácido sebácico para síntesis de bio poli(amidas) y poliol base para síntesis de bio poli(uretanos).

El sector de los poli(uretanos) también ha evolucionado de forma paralela con el desarrollo de poliuretanos con mayor o menor contenido renovable [58]. Los poli(uretanos) se obtienen mediante reacción entre diisocianatos y polioles. Los avances más consolidados se centran en el empleo de polioles procedentes de recursos renovables como pueden ser los aceites vegetales (soja, ricino, girasol, linaza, entre otros). Si bien algunos aceites contienen, de forma natural ácidos grasos hidroxilados como el aceite de ricino, se han desarrollado procesos para hidroxilar cualquier aceite vegetal con ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico, linoléico) mediante un proceso previo de epoxidación seguido de hidroxilación [59].

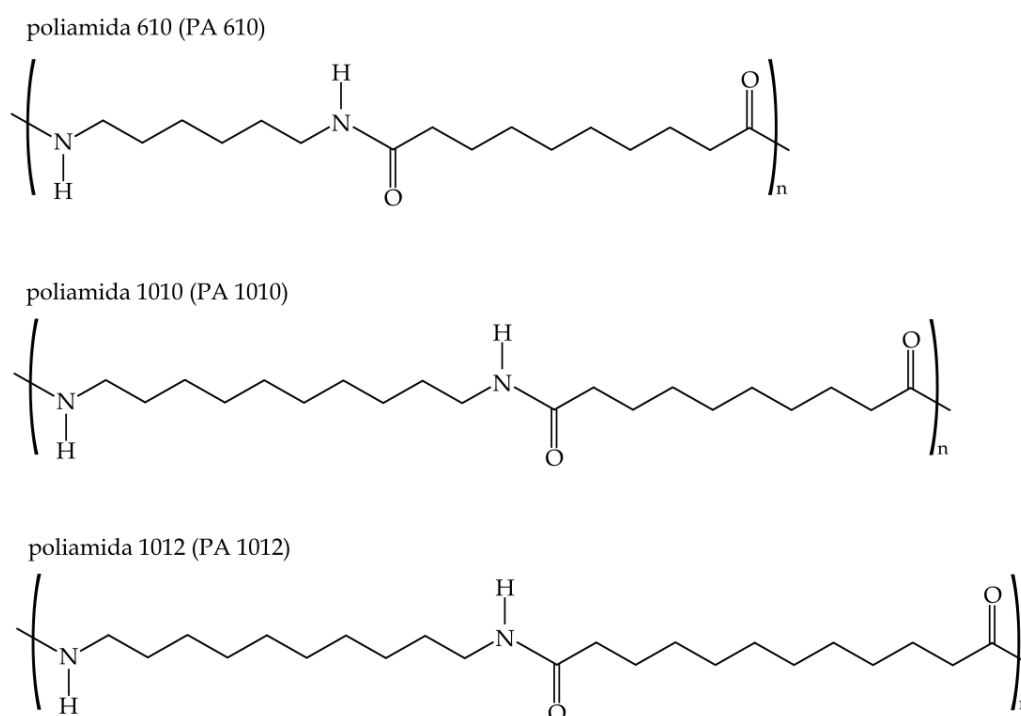


Figura I.1.11. Representación esquemática de diferentes tipos de poliamidas obtenidas a partir de recursos renovables.

I.1.3. Polímeros de origen no renovable y biodegradables.

En la última década se ha intensificado el desarrollo de polímeros con capacidad de biodegradación (o desintegración en condiciones de compost controladas). Si bien son muchos los grupos lábiles capaces de experimentar procesos de hidrólisis, los que mayor desarrollo han tenido han sido los poli(ésteres), fundamentalmente los alifáticos y algunos copolímeros con poli(ésteres) aromáticos. El grupo éster es fácilmente hidrolizable en condiciones de humedad, temperatura, pH, etc. adecuados y, de esta manera, es posible la rotura de las cadenas poliméricas hasta que alcanzan tamaños suficientemente pequeños para ser incorporados en los procesos metabólicos de diversos microorganismos [60, 61].

Entre estos poliésteres alifáticos, destaca el uso creciente de la poli(ϵ -caprolactona) - PCL, el ácido poli(glicólico) - PGA y el ácido poli(láctico) - PLA así como sus mezclas y copolímeros [62, 63]. Todos estos poliésteres se están empleando en diversas aplicaciones industriales con grados aprobados para estar en contacto con alimentos, de ahí su empleo masivo en el sector envase-embalaje. Además, todos estos poliésteres, son reabsorbibles por el organismo, lo cual implica que las cadenas poliméricas pueden hidrolizarse hasta obtener compuestos básicos como el ácido láctico, el ácido glicólico, ácido succínico, etc. que pueden ser gestionados por nuestro sistema metabólico y expulsados. Es por ello que muchos de estos poli(ésteres) disponen de grados comerciales para uso en medicina con costes extremadamente altos debido a los elevados estándares de pureza que exige el sector médico. Se han empleado en suturas, placas fijación, catéteres, etc. [64, 65]

Junto con estos grados médicos, los fabricantes ofrecen grados de estos poli(ésteres) a costes razonables para su uso en ingeniería que oscilan entre los 2,0 – 2,5 € kg⁻¹ del PLA hasta los 20 – 25 € kg⁻¹ de otros poliésteres de menor consumo. Es importante destacar que el coste de estos poliésteres está completamente ligado a la ley de la oferta y la demanda. De hecho, hace algunos años, el PLA tenía un coste elevado, pero poco a poco se ha ido introduciendo en el mercado, con mayor oferta de fabricantes y proveedores y, finalmente el precio del PLA lo hace muy competitivo con muchos plásticos de uso común e incluso, algunos técnicos. Estos poliésteres (PLA, PBS, PCL, PGA, entre otros) se pueden emplear en forma de barras, films, fibras, tejidos, etc. [66-70] La **Figura I.1.12** muestra de forma esquemática la estructura de estos poli(ésteres).

El sector envase-embalaje es que mayor uso está haciendo de estos poli(ésteres), muchos de ellos, caracterizados por una elevada flexibilidad que los hace aptos para la fabricación de film flexible. Es el caso de la poli(ϵ -caprolactona) - PCL, el poli(butilén succinato) - PBS [71-73] o algunos copolímeros alifáticos como el poli(butilén succinato-co-adipato)-PBSA [74, 75] o, incluso copolímeros con algún poliéster aromático como el poli(butilén adipato-co-tereftalato)-PBAT [76, 77]. Con ello, el sector envase-embalaje está liderando un camino hacia el empleo de polímeros de alto rendimiento medioambiental. Es cierto que estos poli(ésteres) se obtienen de recursos fósiles, contribuyendo de forma negativa a la huella de carbono. Sin embargo, ofrecen la posibilidad de desintegración al final del ciclo de vida y, también empiezan a tener sus correspondientes grados comerciales procedentes de recursos renovables. Así, por

ejemplo, el poli(butilén succinato) – PBS se puede obtener por vía petroquímica o bien a través del ácido succínico derivado de la biomasa mediante procesos de fermentación.

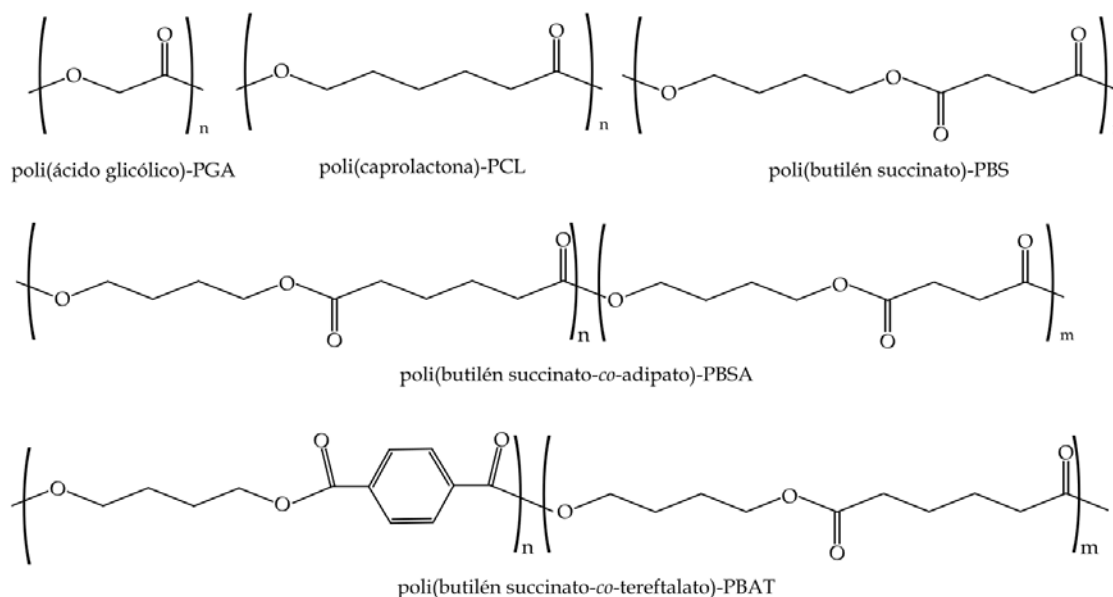


Figura I.1.12. Representación esquemática de la unidad básica o monomérica de diversos poli(ésteres) de origen petroquímico potencialmente biodegradables (desintegrables en condiciones de compost controladas).

I.1.4. Polímeros de origen renovable y biodegradables.

Los desarrollos en materia de polímeros /plásticos considerando su impacto medioambiental son, realmente, interesantes. No obstante, el grupo que mayor interés despierta es el correspondiente a los polímeros de origen renovable y con la propiedad de biodegradación. Con estos polímeros la connotación medioambiental está tanto al comienzo del ciclo de vida (origen renovable) como al final (biodegradable). Este grupo engloba polisacáridos como el almidón, la celulosa, el quitosano, etc. así como otros polímeros obtenidos mediante fermentación bacteriana como el poli(3-hidroxi butirato) – PHB, y un tercer grupo correspondiente a las estructuras de proteínas.

Polímeros derivados de polisacáridos.

Los polisacáridos son polímeros con estructura de carbohidrato cuyas unidades básicas o monómeros (monosacáridos) están unidos mediante enlaces glicosídicos. Su función es la de actuar como material estructural o bien, como material para almacenamiento de energía.

Polisacáridos con funciones estructurales.

Entre los polisacáridos con funciones estructurales, destacan la celulosa y la quitina. La celulosa (**Figura I.1.13**) juega un papel claramente estructural en las plantas y árboles.

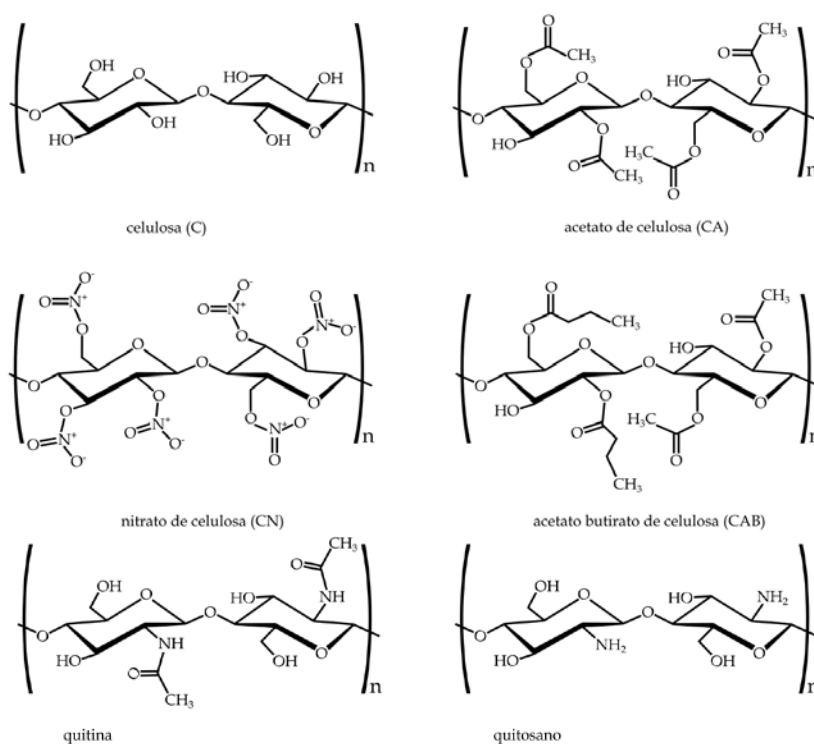


Figura I.1.13. Representación esquemática de la unidad monomérica de polisacáridos estructurales (celulosa y quitina) y algunas modificaciones químicas empleadas en ingeniería.

La celulosa se emplea ampliamente en el sector textil en forma de fibra, pero, además, es uno de los componentes más importantes de las denominadas fibras lignocelulósicas como lino, yute, kapok, sisal, cáñamo, etc. [78-80] También se han desarrollado diversas celulosas modificadas que amplían el campo de uso al ámbito de la ingeniería, como el acetato de celulosa (CA), el acetato-butirato de celulosa (CAB) y el nitrato de celulosa (CN) [81-85]. Otro polisacárido estructural es la quitina que forma el exoesqueleto de los artrópodos: crustáceos, arácnidos y algunos insectos (**Figura I.1.13**). Se emplea ampliamente en la industria de la alimentación como espesante y estabilizador, así como en el sector médico como agente de cicatrización, estabilizador, etc. [86, 87] A nivel industrial, se emplea en forma de film y fibra [88-90]. El quitosano, ampliamente utilizado en ingeniería, se obtiene de la desacetilación total o parcial de la quitina.

Polisacáridos con funciones almacenamiento de energía.

El almidón es el material con el que muchas plantas almacenan energía (Figura I.1.14). El almidón encuentra interesantes aplicaciones en el campo de los materiales plásticos en su forma plastificada (con agua, glicerol, sorbitol, etilén glicol, entre otros.) para convertir estos materiales en polímeros termoplásticos, denominados, genéricamente como almidón termoplástico (TPS). Se trata de materiales muy blandos y flexibles que encuentran amplias aplicaciones en el sector envase-embalaje, productos desechables (cubiertos, platos, bandejas, etc.) [91-94]. Otro polisacárido para almacenamiento de energía es el glucógeno, típico de humanos y algunos animales. La función del glucógeno en el humano es la misma que la del almidón en las plantas. Presenta una estructura muy similar al almidón, pero con mayor ramificación. Se emplea en la fabricación de films para envase-embalaje individualmente o combinado con otros polímeros como el PVA [95, 96].

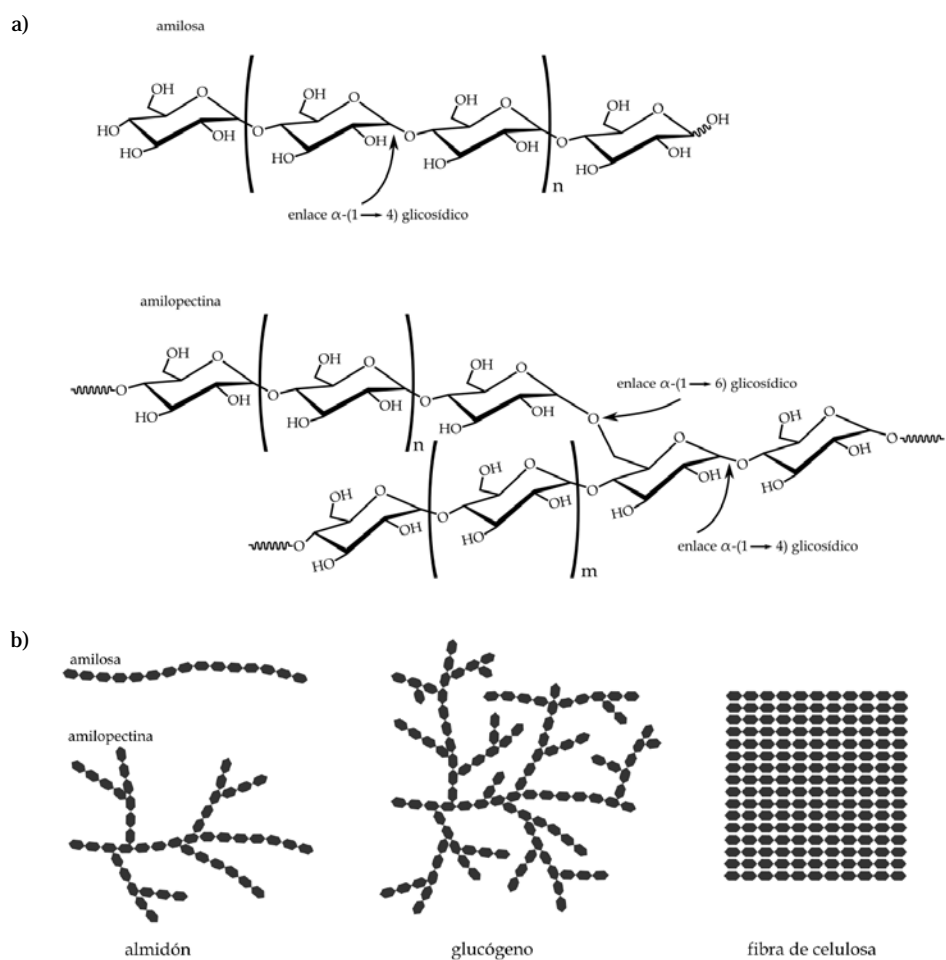
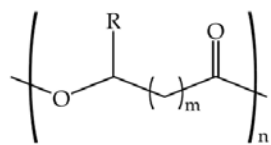


Figura I.1.14. a) Representación esquemática de las cadenas constituyentes del almidón: moléculas lineales de amilosa y ramificadas de amilopectina, b) comparación de la estructura de polisacáridos basados en enlaces glicosídicos: almidón, glucógeno y celulosa.

En este grupo también se incluye el ácido poli(láctico) ya que la ruta bio de obtención de este polímero deriva de la fermentación de almidones para su conversión en lactatos y posterior polimerización [97].

Polímeros derivados de fermentación bacteriana.

Los poli(hidroxicanoatos) o PHAs representan un grupo de materiales poliméricos con interesantes posibilidades en la industria. Se trata de polímeros que se obtienen mediante fermentación bacteriana en condiciones controladas. En función de los ácidos que intervienen en el almacenamiento de energía en las bacterias, se puede obtener una amplia variedad de PHAs tal y como se muestra en la **Figura I.1.15**.



m	R	monómero	abreviatura
1	-H	ácido 3-hidroxiopropiónico	3HP
1	-CH ₃	ácido 3-hidroxiбутírico	3HB
1	-CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxi-valérico	3HV
1	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxi-hexanoico	3HHx
1	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxi-octanoico	3HO
2	-H	ácido 4-hidroxi-butírico	4HB
2	-CH ₃	ácido 4-hidroxi-valérico	4HV

Figura I.1.15. Representación esquemática de la unidad básica general de la estructura de los polihidroxicanoatos (PHAs) y las diferentes posibilidades en función de la unidad de repetición “m” y del radical o grupo lateral “R”.

Estos plásticos se obtienen mediante fermentación bacteriana. Actualmente se conocen más de 75 cepas bacterianas que pueden sintetizar estos polímeros cuando se limitan los nutrientes de nitrógeno, fósforo, azufre, magnesio y se suministra un exceso de carbono procedente de la biomasa, aspecto que influye decisivamente en el coste final de los PHAs obtenidos. De hecho, puede variar mucho si se emplea glucosa, metanol o sacarosa [98].

Muchos PHAs presentan una T_g inferior a la temperatura ambiente y ello implica que estos materiales están sujetos a procesos de envejecimiento físico por cristalización secundaria. Ello incide en una mayor rigidización y fragilización de los materiales con el paso del tiempo [99, 100]. Por otro lado, si bien técnicamente es posible sintetizar un amplio rango de PHAs, a nivel comercial son varios los que ofrecen un precio razonable, aunque muy superior al de los plásticos de uso común o, incluso el propio PLA [101-105].

Entre estos PHAs, destaca, fundamentalmente el poli(3-hidroxiбутирато), P3HB [106-109] y el copolímero poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато)-PHBV [110, 111], con aplicaciones en el sector médico, fabricación de películas finas o “films” y envases tipo botella cuya estructura química se muestra en la **(Figura I.1.16)**.

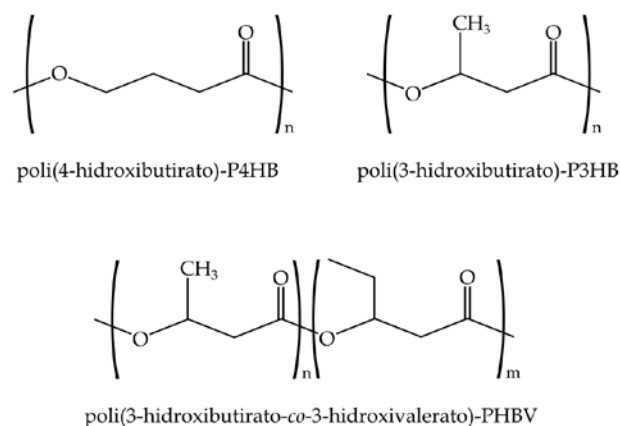


Figura I.1.16. Representación esquemática de la unidad monomérica de los poli(hidroxiálcanoatos) (PHAs) de mayor uso a escala comercial.

Polímeros derivados de proteínas.

Los polímeros derivados de las proteínas presentan una compleja estructura química cuya característica más relevante es la presencia del enlace peptídico (**Figura I.1.16**).

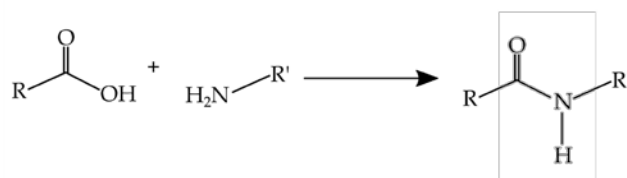


Figura I.1.16. Representación esquemática de la formación de un enlace peptídico entre aminoácidos.

Resulta evidente el empleo de las proteínas en el sector de la alimentación. No obstante, su uso industrial se ha extendido en los últimos años con la fuerte sensibilización de la sociedad en los temas medioambientales. Una de las aplicaciones más relevantes de las proteínas ha sido en el sector de los adhesivos. Así, curiosamente, el término gluten, procede del latín y significa “cola”. En relación al colágeno, el término procede del griego “κολλα” que también significa cola. En este sentido, el empleo de proteínas en la formulación de adhesivos ha sido y es extensivo, destacando el gluten [112, 113], la proteína de soja [114-116], la proteína de suero [117], la caseína [118], el colágeno [119], la queratina [120, 121], la zeína [122], etc. Además de su uso en el sector adhesivo, estas proteínas se emplean en la fabricación de films para sector de envasado de alimentos.

I.2. TECNOLOGÍA DE ÁCIDO POLI(LÁCTICO).

I.2.1. Estructura y obtención de PLA.

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los biopolímeros más usados en la actualidad, el cual se obtiene a partir de la polimerización del ácido láctico. Se trata de un material biodegradable con una alta versatilidad que se obtiene mediante procesos de fermentación de recursos 100% naturales ricos en azúcares tales como celulosas o almidones de maíz, trigo etc. [123, 124] El PLA es un material que ha empezado a cobrar importancia en las últimas décadas, pero sus inicios se remontan al siglo XVIII. El año 1780, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, purificó ácido láctico al cristalizar sal de calcio pensando que era un componente natural de la leche. No obstante, fue Charles Avery el que obtuvo mayores cantidades de ácido láctico en 1880.

En 1932, el químico estadounidense, Wallace Carothers, obtuvo un producto de bajo peso molecular gracias a calentar el ácido láctico y someterlo a vacío. No obstante, no fue hasta mediados del siglo XX, cuando la empresa Dupont, después de una serie de procesos y refinamientos al producto que Carothers había obtenido 20 años atrás, finalmente lo patentó como material 100% natural.

El elevado coste de producción del ácido poliláctico ha sido uno de los principales inconvenientes en el desarrollo a lo largo del tiempo de este polímero. No obstante, gracias a la innovación y los avances que se han generado en la fermentación de la glucosa, se están reduciendo cada vez más los costes de fabricación impulsando así un gran interés industrial y científico en este biopolímero.

Actualmente, el PLA es uno de los biopolímeros más prometedores para reemplazar los polímeros derivados del petróleo gracias a su equilibrio de propiedades mecánicas, biocompatibilidad con el cuerpo humano, buen comportamiento de barrera, etc. [125] Estas propiedades tan prometedoras son debidas a su molécula precursora, el ácido láctico. El ácido láctico posee una terminación carboxílica y otra alcohólica, lo que

le permite llevar a cabo una gran cantidad de reacciones, tales como: esterificaciones, condensaciones, oxidaciones, reducciones o sustituciones, permitiendo así un gran abanico de posibles aplicaciones.

El PLA es un material que, gracias a la posibilidad de modificación de sus pesos moleculares, la copolimerización y la mezcla de isómeros (D(-) y L(+)) permite ampliar en gran medida sus propiedades, pasando tanto por estados cristalinos como por estados amorfos (**Figura I.2.1**). A nivel comercial, el PLA utilizado es una mezcla de ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poli-D-láctico (PDLA). En términos cuantitativos, la forma L(+) es la que se encuentra de manera más asidua en la naturaleza [126, 127].

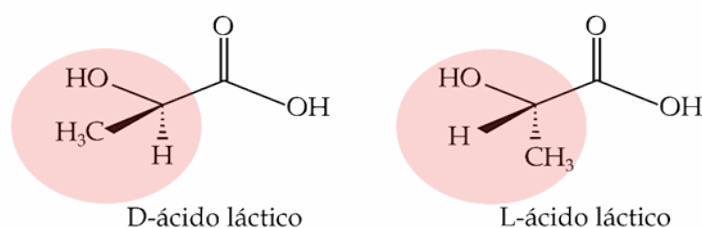


Figura I.2.1. Estructura química de los isómeros de ácido láctico: D-láctico (izquierda) y L-láctico (derecha).

Desde la creación de la patente del PLA por parte de DuPont en 1954, la obtención del ácido poliláctico sucede generalmente en dos etapas consecutivas: La síntesis del ácido láctico y la polimerización de este.

La síntesis del ácido láctico consiste en la extracción del almidón de la biomasa con el objetivo de convertirlo en azúcares mediante la hidrólisis enzimática o ácida. Posteriormente se produce la fermentación anaerobia, con una duración media de entre dos y cuatro días, gracias a las bacterias y los hongos. Durante este proceso se ajusta en todo momento el pH y debe filtrarse para evitar sustancias insolubles. Finalmente, el ácido láctico se separa del cultivo y se purifica y se prepara para ser polimerizado.

La polimerización del ácido poliláctico se puede llevar a cabo por diferentes vías. La selección de cada uno de los procesos depende del peso molecular que se pretenda obtener finalmente o de la aplicación a la cual vaya destinado el material. Si se requiere un bajo peso molecular se realiza una polimerización por condensación a temperaturas

superiores a 120 °C. Por otro lado, mediante la polimerización por apertura de anillos y polimerización catalítica se obtiene un material con un elevado peso molecular. Esto es debido a presencia de catalizadores en condiciones controladas de temperatura y presión [128]. La **Figura I.2.2** muestra el proceso general de polimerización para el ácido láctico y la obtención final del PLA.

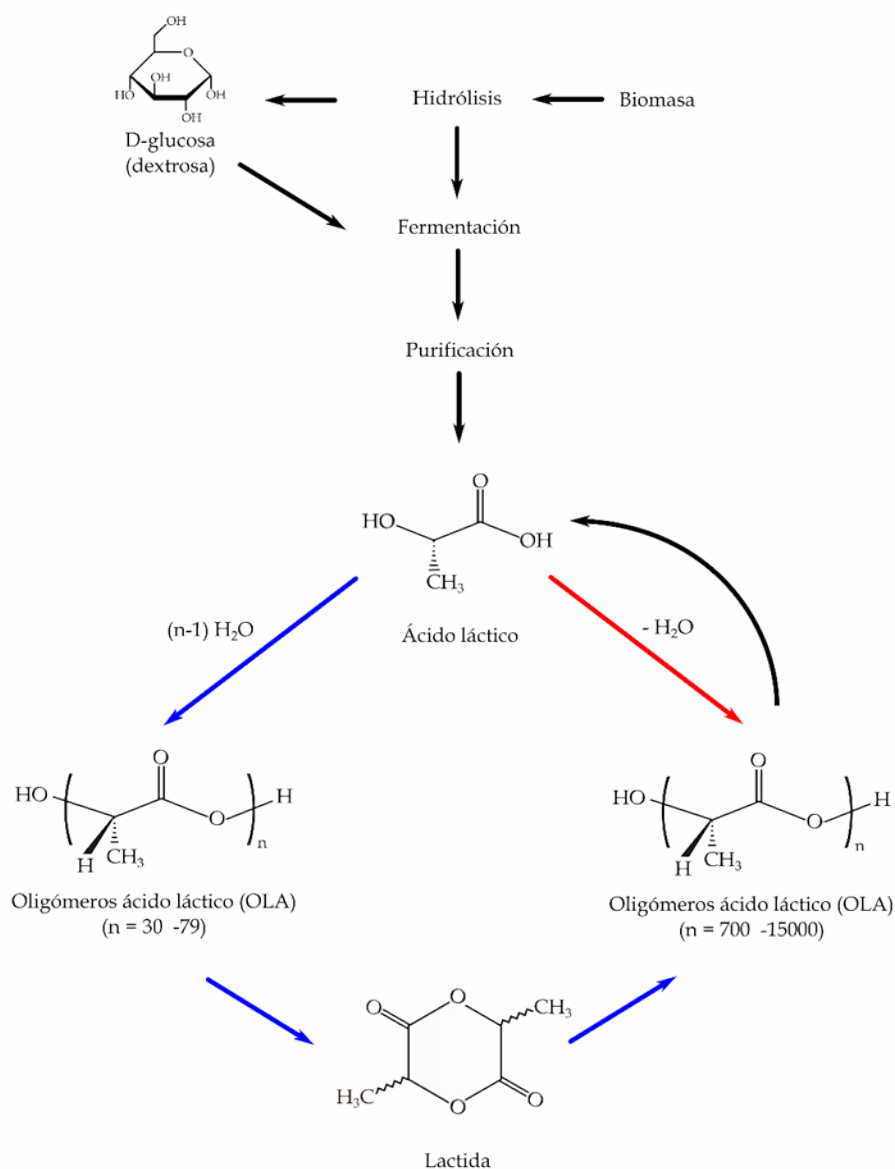


Figura I.2.2. Proceso de obtención y polimerización del ácido poli(láctico) a partir de biomasa.

I.2.2. Propiedades generales de PLA.

Gracias a la reducción del coste de producción y la concienciación social en la utilización de polímeros totalmente renovables capaces de descomponerse de manera sencilla, las propiedades del PLA han sido objeto de numerosas investigaciones [129-131]. Las características físicas tales como la densidad, propiedades térmicas, propiedades mecánicas y reológicas del PLA son dependientes del peso molecular del polímero. Según J-Ahmed *et al.* las proporciones y la distribución de los dos enantiómeros D(-) y L(+) que conforman el copolímero pueden hacer que las propiedades del PLA, tales como su punto de fusión y grado de cristalinidad, varíen en gran medida.

En relación a sus propiedades generales, aunque es un material que deriva al 100% de recursos naturales, se puede llegar a comparar con polímeros derivados del petróleo tales como el polietileno o el poliestireno, teniendo una gran desventaja de hidrofiliidad. Como se muestra en la **Figura I.2.3**, el PLA puede existir en tres formas estereoquímicas: poli (L-lactida) (PLLA), poli (D-lactida) (PDLA), y poli (D,L -lactida) (PDLLA) [132].

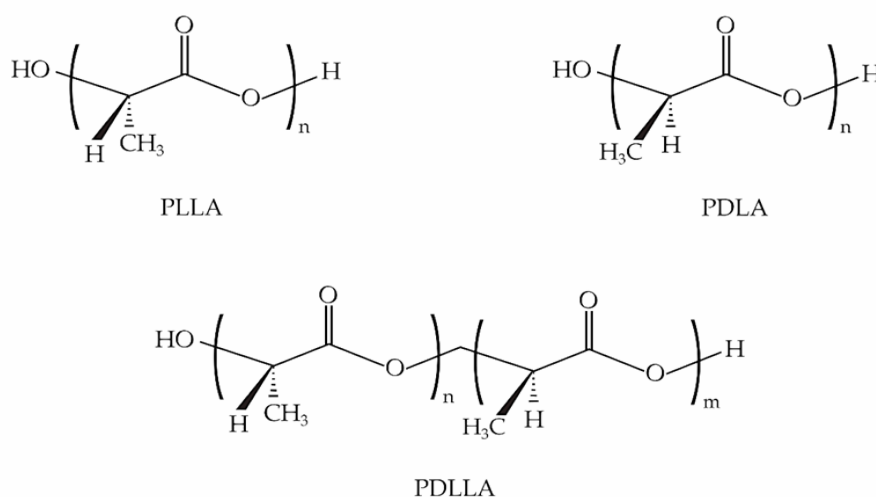


Figura I.2.3. Representación esquemática de la estructura química de diversos polímeros de PLA: PLLA, PDLA y PDLLA.

A continuación, se detallan de manera individual las principales características del ácido poliláctico:

Propiedades mecánicas.

El PLA es un material con unas muy buenas características mecánicas, ya que se puede diseñar su estructura para ser viable en diferentes aplicaciones. Los isómeros del PLA (L y D) proporcionan una serie de características diferenciadoras en relación a su estructura. Actualmente, la investigación en el sector médico está utilizando PDLLA amorfos debido a su facilidad para biodesintegrarse en el medio. Por otro lado, los PLLA semicristalinos, debido a la estructura interna que poseen, se utilizan en aplicaciones donde los requerimientos de las propiedades mecánicas son muy elevados.

El PLA posee unas propiedades mecánicas muy similares a las de algunos polímeros derivados del petróleo. Anderson *et al.* [133] comenta que la resistencia a tracción y el módulo de Young que posee el PLA lo hace comparable al PET. Actualmente el PLA posee módulo de Young alrededor de 3500 MPa y una resistencia a tracción de unos 60 MPa. Esto permite atisbar la gran resistencia mecánica que posee este material proveniente de recursos 100% naturales [134, 135]. En relación a las propiedades de flexión, se sigue vislumbrando una alta resistencia mecánica, ya que obtiene valores de resistencia a flexión de unos 100 MPa y un módulo de flexión de entre 4000-5000 MPa.

En contraposición, el PLA es un material excesivamente frágil. Posee valores de tenacidad reducidos y un alargamiento a la rotura inferior al 10%. La temperatura de transición vítrea de este material se encuentra entre los 60-70 °C, factor que favorece a la fragilidad intrínseca que posee a temperatura ambiente. Esta fragilidad es un factor que se puede corregir de diferentes maneras como es la copolimerización, la combinación con otros polímeros o la plastificación con diferentes elementos. Esto es factible debido a que las propiedades resistentes son muy elevadas y se puede llegar de manera sencilla a soluciones intermedias

Hay que resaltar que el procesado del PLA tiene una gran relevancia a la hora de obtener valores bajos de impacto. Este factor está directamente ligado con los procesos de enfriamiento rápido como el moldeo por compresión donde el tiempo de enfriamiento afecta de manera directa la cristalinidad del material. Esta

cristalinidad, debido al cambio en la estructura del material, afecta de manera directa a las propiedades mecánicas del PLA.

Propiedades térmicas.

Dentro de las distinciones existentes térmicamente en los polímeros, el PLA es un material termoplástico. Este tipo de polímeros tienen la capacidad de poder volverse a calentar con la finalidad de darle una nueva forma sin que el material pierda propiedades. Este comportamiento está muy ligado de manera directa con la estructura interna del polímero.

Las propiedades del PLA están determinadas por la relación en peso de las dos moléculas de ácido láctico. Por lo tanto, el PLA puede variar de ser un polímero amorfo a ser un material semi o altamente cristalino [136]. Es por esta razón que la cristalización, el grado de cristalinidad y las propiedades térmicas del PLA dependen de manera directa del peso molecular y la fabricación de este. Este tipo de cambios térmicos, se pueden determinar de manera sencilla utilizando técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El ácido poliláctico es un polímero termoplástico que posee una temperatura de transición vítrea entre los 55-70 °C y una temperatura de fusión de entre 165-190 °C. Realmente la temperatura de transición vítrea (T_g) depende de manera directa con la proporción de L y D del PLA. Hay que tener en cuenta, que para un PLA con un bajo porcentaje de cristalinidad la T_g es un importante punto de inflexión ya que es la temperatura máxima a la que se pueden conservar de manera significativa las propiedades mecánicas.

Hay que resaltar que la historia térmica del material puede afectar de manera directa otras propiedades. Celli *et al.* [137] llegaron a la conclusión gracias a los experimentos realizados, que la historia térmica del material afecta fuertemente a las propiedades físicas de PLA, induciendo cambios de la relación amorfa cristalina, así como efectos de envejecimiento. Este último fenómeno se observa claramente como una consecuencia de almacenamiento a temperatura ambiente y se desarrolla a un ritmo más rápido a medida que la temperatura de envejecimiento se aproxima a la T_g .

El PLA, y en particular los enlaces ésteres, tienden a degradarse cuando el material se procesa térmicamente. Ocurre una ligera disminución de la masa molar, lo que provoca una pérdida de propiedades mecánicas. Es por eso que dependiendo del tipo de tratamiento térmico sufrido por el polímero también hace variar los valores de las propiedades del polímero.

Propiedades ópticas.

Las características principales del PLA dependen en gran medida de la cantidad y distribución de estereoisómeros que lo componen. Esta posibilidad en la variación de la estructura da lugar a materiales con características muy diferentes, los cuales pueden variar de manera significativa la cristalinidad del conjunto y de manera directa las propiedades ópticas tales como el color, la claridad y el índice de refracción [130]. Actualmente se utilizan diferentes técnicas con la finalidad de analizar estas propiedades ópticas. Estas técnicas pueden ser RMN, espectroscopia Raman, índice de refracción, etc.

Dentro de las técnicas comentadas, el índice de refracción (n) permite identificar una sustancia gracias a la medición de su concentración o incluso confirmar la pureza de esta. Este valor es una de las propiedades físicas fundamentales de los materiales y aporta una información valiosa dentro de la caracterización óptica de materiales. En relación al PLA, Hutchison *et al.* [138] estudiaron el comportamiento del índice de refracción en PLA mediante mediciones elipsométricas. En este estudio llegaron a la conclusión que usando diferentes composiciones enantioméricas de PLA no se apreciaban diferencias significativas entre los índices de refracción.

Una de las principales aplicaciones del PLA, es su uso como envase en la industria alimentaria. En este sector, el diseño de los envases junto con la capacidad de estos para absorber o transmitir diferentes frecuencias de luz o rayos ultravioletas es de vital importancia para preservar los alimentos de manera adecuada.

Los estudios realizados por Auras *et al.* [139] muestran un aumento significativo de la luz UV transmitida por el PLA en comparación con otros polímeros que se usan en el envasado de alimentos. Otro factor importante dentro del envasado de alimentos, es la capacidad de poder ver a través de ellos. En este sentido, el PLA aporta en la fabricación de films una muy buena transparencia al envasado. Esto es importante ya que puede influir de manera directa en la decisión de este entre diferentes

opciones [140]. En el envasado de alimentos, las longitudes de onda de interés se encuentran entre 100 y los 2200 nm, pasando tanto por el rango ultravioleta, espectro visible y espectro infrarrojo [141].

En relación a las técnicas no destructivas como la espectroscopia infrarroja y Raman permiten identificar de manera sencilla la composición de materiales orgánicos. En esta línea, a partir de la espectrometría vibracional, los polímeros pueden aportar información acerca de su cristalinidad, estereoregularidad y constitución. La caracterización del PLA por FTIR ha sido estudiada en diversos artículos. [142-144]. Como referente se pueden tomar los estudios realizados por Kister *et al.* [145] sobre la morfología, la conformación y la configuración del PLA.

Propiedades de barrera.

Las propiedades de barrera de un material, a la hora de diseñar un sistema para envasado de alimentos, son un factor muy relevante a tener en cuenta debido a diferentes consideraciones. La permeabilidad de gases como el oxígeno o el dióxido de carbono y la permeabilidad al vapor de agua, pueden influir en gran medida el correcto funcionamiento del film, y por su parte la correcta protección del alimento.

Dentro de las propiedades del ácido poliláctico, la permeabilidad a gases se ve reducida por la cristalización parcial del PLA debido a que los cristales disminuyen el volumen de fase amorfa, a través de la cual los gases pueden permear con facilidad, al mismo tiempo que generan un camino más tortuoso, reduciendo el coeficiente de difusión [146].

Los estudios presentados por Auras *et al.* demuestran que la presencia de humedad y la temperatura influyen en el mecanismo de transporte de un gas a través del PLA. Auras atribuyó el incremento de la actividad del agua, debido al efecto de la plastificación producido por el agua en la matriz del PLA, con el incremento de la difusión de oxígeno en PLA [147]. Sin embargo, la relación directa entre el grado de cristalinidad del PLA y las propiedades de barrera es un tema de discusión entre los investigadores [148].

Según Cocca *et al.* [149] la permeabilidad al vapor de agua del PLA no cambia con el aumento de la cristalinidad en films cristalizados a temperaturas inferiores a 110 °C, pero en cambio a temperaturas comprendidas entre los 110 y 125 °C se obtuvo una

marcada disminución de la permeabilidad al vapor de agua con un aumento muy pequeño de la cristalinidad.

Si se analizan las propiedades barrera del PLA en comparación a polímeros derivados de petróleo, se puede apreciar como que el PLA presenta mejores propiedades de barrera al CO₂ y al oxígeno que el poliestireno. Además, la barrera del PLA al acetato de etilo y D-limoneno son comparables a uno de los polímeros más utilizados en la actualidad, el PET.

En relación a la cantidad de ácido láctico y sus derivados que migran a las soluciones de simulación de alimentos, los valores que aporta el PLA son mucho más bajos que cualquiera de los valores de ingesta de ácido láctico promedio actuales permitidos por varias agencias gubernamentales. Esto significa que el PLA es un biopolímero seguro para su uso en la fabricación de artículos para el contacto con alimentos, además de aportar elevadas propiedades a la barrera [150-152].

Propiedades químicas.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el PLA se caracteriza por un alto módulo elástico, una alta dureza y una baja tenacidad. Ya se ha comentado que es un polímero totalmente renovable que proviene de elementos 100% naturales lo que le confiere una estructura química singular. Debido a la presencia de grupos polares y la distribución regular en forma de ésteres, esto genera de manera directa las interacciones fisicoquímicas entre las cadenas poliméricas. Debido a su estructura química (**Figura I.2.4**) y las interacciones polares entre las cadenas, el PLA posee una temperatura de transición vítrea elevada (entre 55 y 70 °C) lo que confiere unas propiedades mecánicas elevadas pero una alta fragilidad intrínseca. Además, gracias a su estructura química, esta favorece multitud de reacciones e interacciones con diferentes elementos o aditivos que pueden llegar a mejorar en gran medida las propiedades generales del PLA.

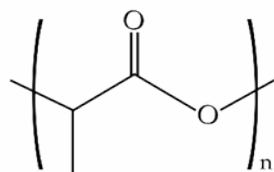


Figura I.2.4. Representación esquemática de la unidad monomérica del ácido poli(láctico) – PLA.

Propiedades de degradación.

Desde el punto de vista ecológico, el PLA es un material con altas capacidades para biodegradarse en condiciones adecuadas. Su estructura química y su origen 100% natural le confieren esta capacidad para descomponerse de manera sencilla en el medio. Esta ventaja, le ha permitido ponerse en el punto de mira de investigadores y empresas, los cuales tienen como objetivo reducir al máximo los residuos plásticos y la contaminación del planeta derivada del uso de polímeros derivados del petróleo.

Degradación hidrolítica.

La degradación del PLA se produce principalmente por hidrólisis, aunque también depende de otros factores como su peso molecular, la cristalinidad, la pureza, temperatura, pH, presencia de grupos terminales carboxilo o hidroxilo, permeabilidad al agua y aditivos, tal y como queda reflejado en los estudios realizados por Xanthos y Park [153].

Dentro de la degradación hidrolítica, Migliaresi *et al.* [154] comparó esta degradación con la cristalinidad y el peso molecular de diferentes muestras de PLA llegando a la conclusión de que esta cinética también puede ser afectada por el peso molecular, relación de orientación de los cristales en la superficie o volumen y la pureza que se obtienen en los tratamientos térmicos de recocido. La bibliografía existente sobre el PLA relata que en la biodegradación del PLA pueden estar involucrados diferentes mecanismos, tanto químicos como biológicos [155].

Como se ha comentado, una de las ventajas principales del PLA es que es un material polimérico capaz de degradarse fácilmente en el medio por el ataque de microorganismos que atacan su estructura. El proceso de desintegración principal de este biopolímero es la degradación hidrolítica. Este proceso provoca un aumento en los grupos terminales de la estructura, los cuales son capaces de autocatalizar los enlaces éster. Esto genera que la integridad estructural del material se modifique, reduciendo así el peso molecular y consiguiendo que el ácido láctico y los oligómeros de bajo peso molecular se metabolicen de manera natural para generar CO₂ y agua [155]. Este proceso se puede apreciar en la **Figura I.2.5**.

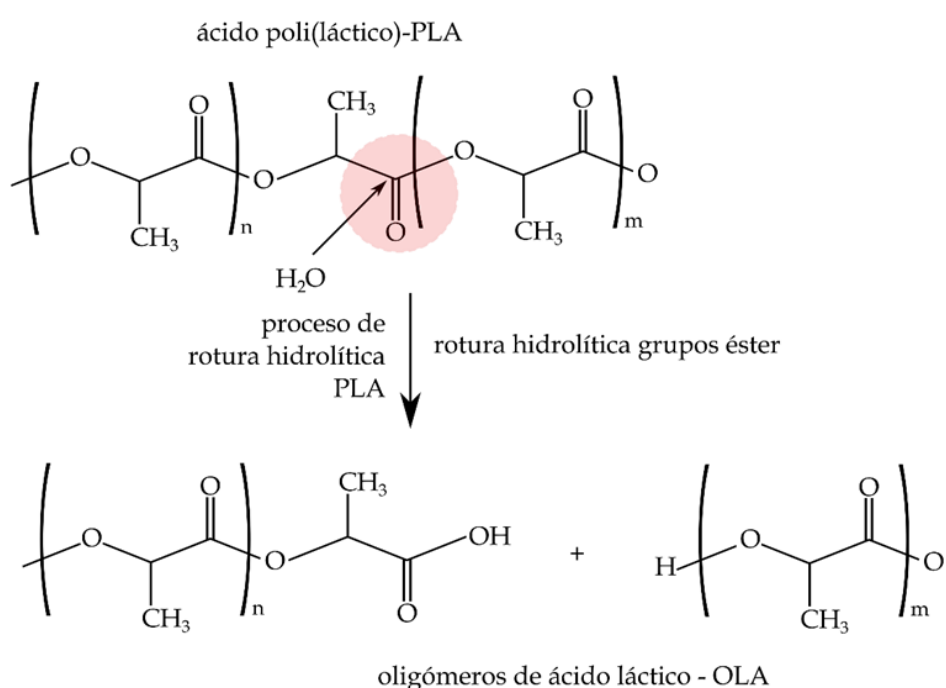


Figura I.2.5. Representación esquemática del proceso de degradación hidrolítica del ácido poli(láctico) – PLA.

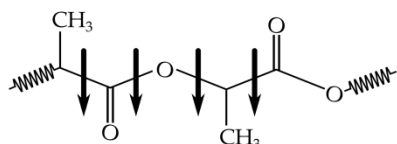
Degradación térmica.

Si se analiza la degradación térmica del PLA se puede apreciar como este tipo de degradación es un proceso complejo debido al conjunto de reacciones que se producen simultáneamente. No obstante, el carbono que posee la cadena principal del polímero se oxida debido a la energía proporcionada por la temperatura. A elevadas temperaturas, las propiedades del polímero, tanto físicas como ópticas,

pueden verse modificadas como consecuencia de las reacciones químicas de la cadena principal del PLA. En general, la degradación térmica del PLA se inicia a temperaturas superiores a 200 °C. En distintos estudios se ha reportado de manera directa la estabilidad térmica del PLA. En ellos se determinó que el rango de activación de degradación térmica del PLA en condiciones de calentamiento era entre 240-270 °C [156, 157]. Ozdemir *et al.* [158] Determinó que a 362 °C el ácido poliláctico se degradaba térmicamente en su totalidad.

No obstante, y como se ha comentado anteriormente, por encima de 200 °C el PLA puede degradarse a través del intercambio de ésteres intra e intermolecular, eliminación de *cis*, reacciones radicales y no radicales concertadas, dando como resultado la formación de CO, CO₂, acetaldehído y metilceteno [159]. A partir de estas temperaturas, y como se muestra en la **Figura I.2.6**, se produce una escisión la cadena polimérica generando por su parte la formación de oligómeros y un aumento significativo de grupos terminales hidroxilos y carboxílicos y generando reacciones de eliminación *cis*, favoreciendo de esta manera la degradación térmica del material.

a) escisión de cadena aleatoria



b) reacciones de eliminación *cis*

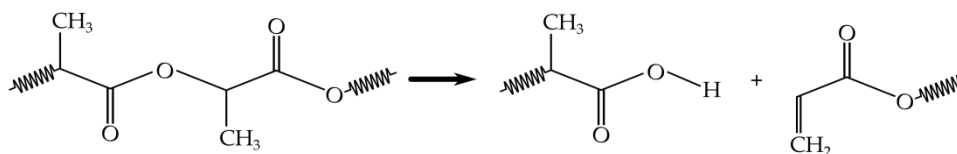


Figura I.2.6. Esquema de la degradación térmica de polímeros de ácido poli(láctico) – PLA mediante mecanismos de a) escisión de cadena aleatoria b) reacciones de eliminación *cis*.

Hay que tener en cuenta que la degradación del PLA depende del tiempo, la temperatura, las impurezas de bajo Mw y la concentración de catalizador [129].

También se determinó que el PLA es térmicamente inestable y presenta una pérdida rápida de M_w y la consiguiente erosión de sus propiedades mecánicas. La degradación térmica del PLA comienza parcialmente a temperaturas inferiores a la T_m del polímero, pero la velocidad de degradación aumenta rápidamente por encima de la T_m . Los enlaces éster del PLA tienden a degradarse durante el procesamiento térmico o bajo condiciones hidrolíticas.

Fotodegradación.

Debido a su estructura química, la mayoría de los materiales poliméricos reaccionan a la exposición de la luz, debido a que sus enlaces químicos son capaces de absorber energía, generando así reacciones como reticulaciones, oxidaciones o escisiones de la cadena principal.

En el caso del PLA, Ho *et al.* [160] muestran que la irradiación UV disminuye los pesos moleculares y la tensión en la rotura de las películas de PLA durante un largo tiempo de exposición. Además, Belbachir *et al.* [161] reporta de manera directa como la fotodegradación conduce a una disminución de las propiedades mecánicas del PLA.

Se puede apreciar como el PLA, al igual que el resto de materiales poliméricos, tiene una degradación directa debida a la exposición de la luz.

Como se ha visto hasta el momento, el PLA es un material natural proveniente de la polimerización del ácido láctico. Es un biopolímero que se caracteriza por unas muy buenas propiedades mecánicas, mejorando en algunos casos, la de polímeros provenientes del petróleo. No obstante, tiene el inconveniente, debido a su composición química y su origen, de poseer una baja elongación y valores reducidos de tenacidad.

No obstante, existen diferentes métodos como la copolimerización o la utilización de plastificantes, que permiten mejorar de manera significativa la baja elongación que posee. Desde el punto de vista de la barrera, el PLA se utiliza de manera continuada en el sector envase y embalaje gracias a las buenas propiedades de barrera frente a olores, sabores, gases, agua etc. Hay que tener en cuenta que la temperatura de procesamiento

de este material, condiciona la estabilidad térmica, ya que dependiendo del peso molecular de este puede verse afectado en mayor o menor medida.

En general se puede observar como las propiedades físicas y mecánicas, térmica, barrera, farmacéuticas y de reabsorción dependen de manera directa con el peso molecular del polímero y la cristalinidad de su estructura. No obstante, debido a la naturaleza y la versatilidad de su composición se pueden obtener valores de peso molecular y cristalinidad a medida para según qué aplicación.

I.2.3. Aplicaciones generales de PLA.

La evolución del PLA, ha sido un arduo camino que comenzó hace más de 150 años. No obstante, no fue hasta mediados del siglo XX, cuando las necesidades derivadas de la falta de petróleo y la gran utilidad en sectores como la medicina lo pusieron en el punto de mira de empresas e investigadores.

A principios de la década de los 90, empresas como Chronopol, Dupont y Cargill invirtieron en I+D para desarrollar y mejorar los procesos de fabricación del PLA con la finalidad de reducir su coste y aumentar su consumo. Debido al desarrollo y la investigación propulsado por estas empresas, el sector de los biopolímeros se ha visto envuelto en un rápido crecimiento, generando así de manera continuada una serie de alternativas comerciales y viables a los polímeros derivados del petróleo.

En los últimos años, este rápido crecimiento se ha visto favorecido por una reducción significativa del coste como consecuencia directa del aumento del precio del petróleo y de la mejora en los procesos de fabricación de biopolímeros. Por lo tanto, el PLA se presenta entonces como una alternativa sostenible a los productos derivados de la industria petroquímica con unas muy altas prestaciones. Gracias a las propiedades físicas y mecánicas que posee el PLA, hacen que sea un perfecto sustituto de algunos de los plásticos derivados del petróleo más utilizados. Además, debido a su biodegradabilidad, las propiedades de barrera y la biocompatibilidad, este biopolímero puede ser utilizado en multitud de aplicaciones industriales [162].

En la actualidad, sectores como la industria textil, la industria alimentaria, industria cosmética, industria farmacéutica/médica y en particular la industria del envase y embalaje, son los sectores donde el PLA es utilizado en mayor cantidad. La utilización del PLA en el sector del envase y embalaje, resulta ser uno de los principales focos de investigación en los últimos años [163].

Hay que resaltar que la industria y la tecnología de fabricación de polímeros provenientes del petróleo, lleva en funcionamiento más de 100 años. Por el contrario, la fabricación de biopolímeros, como es el caso del PLA, es relativamente joven, aproximadamente unos 10 años. Este factor condicionó en los primeros años, tanto la calidad como los costes de fabricación de los polímeros.

Actualmente, y gracias a la ardua investigación promovida por la tendencia del ser humano en obtener materiales sostenibles, ha evolucionado de manera significativa la utilización del PLA en el sector industrial. Este desarrollo se ha visto latente en los siguientes sectores:

Industria de alimentación y sector envase-embalaje.

Debido a la gran concienciación social derivada del uso de materiales poliméricos provenientes del petróleo, el PLA está empezando a ser utilizado en multitud de elementos de nuestra vida cotidiana. Elementos como vasos, platos y cubiertos desechables, bolsas o bandejas se están fabricando con este material. La utilización del PLA en estos productos es una gran mejora a nivel ecológico desde diferentes puntos de vista. Por un lado, ya no se utilizan materiales provenientes del petróleo y por otro lado el ácido poliláctico tiene la gran facilidad de descomponerse y degradarse en suelo de compost. Esto es un gran punto de inflexión en el ámbito del reciclaje y la reducción de manera significativa de las toneladas de residuos poliméricos que son generadas por el ser humano.

Actualmente una de las aplicaciones más novedosas para el PLA es la fabricación de botellas con este material. Desde Julio de 2005, la empresa británica Belu Water fabrica y comercializa una botella de agua hecha con PLA. Además, la combinación de diferentes materiales 100% naturales junto con el PLA se están utilizando como envases de yogurt, mantequilla, margarina y quesos de untar. Estos envases,

cumplen de manera holgada las funciones de protección mecánica, barrera a la humedad, a la luz y a los gases que se les requieren desde la industria.

Hay estudios que indican que para la correcta utilización del PLA como elemento de envase se requiere una baja temperatura en los productos a envasar y deben ser productos con ciclos de vida limitados. No obstante, Serna *et al.* [164] comenta en su investigación un estudio realizado en la Universidad Tecnológica de Dinamarca en el cual se evalúa la utilización de envases con base bio para el empaque de alimentos. Este estudio resalta que la utilización de materiales biodegradables puede favorecer el crecimiento fúngico de microorganismos, no siendo aptos para todo tipo de alimentos. En la parte final del estudio, se resalta que la utilización de los bioenvases está indicada de manera más acertada para alimentos con alta respiración y con ciclos de almacenamiento corto, tales como, vegetales o productos de panadería [165].

No obstante, la utilización de elementos bio-basados para el envasado de alimentos tiene más ventajas de las comentadas.

En estudios recientes en el ámbito del envasado de carnes, Ingrao *et al.* [163, 166] afirmó que las bandejas de poliestireno expandido (EPS) absorben la sangre liberada de la carne fresca contenida y llegan a contaminarse con variedades de microorganismos que las hacen aptas no para ser recicladas, sino para su eliminación en vertederos sanitarios como desechos sólidos municipales. Por el contrario, las mismas bandejas podrían desecharse en una planta de compost si están hechas de PLA. Por lo tanto, la contaminación debida a un contacto prolongado a diferentes microorganismos ya no representaría un problema, eliminando de manera directa problemas derivados del uso de polímeros que no son capaces de descomponerse.

Hay que resaltar que el sector de la alimentación y en particular el envasado de alimentos, supone uno de los principales focos de residuos polímeros. La utilización en este sector de biopolímeros capaces de biodegradarse, es un punto muy a tener en cuenta. Autores como Hermann *et al.* [167] y Guo *et al.* [168] realizaron evaluaciones del impacto ambiental proveniente de elementos 100% naturales, así como huellas de carbono y energía con el fin de comparar diferentes escenarios al final de la vida para series de biomateriales. Concluyeron comentando que la utilización de bioplásticos permitiría una explotación reducida de los recursos de energía primaria no renovables, así como la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Industria médica y farmacéutica.

Desde sus inicios, gracias a su estructura y la gran biocompatibilidad con el cuerpo humano, el PLA ha sido ampliamente utilizado en el sector médico. Elementos como suturas reabsorbibles, implantes y prótesis, tornillos de fijación o incluso como base para la regeneración de tejidos musculares, son una de las principales aplicaciones del PLA en el sector de la cirugía.

Una de las investigaciones en el ámbito de la medicina que más expectación genera, es la utilización del PLA matrices para regenerar tejidos destruidos en el cuerpo humano. Según JJ Marler *et al.* [169] el ácido poliláctico se está utilizando en la creación de matrices para regeneración guiada de tejidos como piel, cartílagos, huesos, estructuras cardiovasculares, intestinos o tejido urinarios.

Dentro de la ingeniería de tejidos y huesos, el PLA se está combinando con el β -TCP (fosfato β -tricalcico) con la finalidad de mejorar el crecimiento del hueso y tejidos óseos. Gracias a la estructura química de este material cerámico, no solo le permite combinarse dentro de la estructura química del PLA, sino que gracias al calcio en su estructura favorece de manera significativa el crecimiento de tejido mineral óseo. Por esta razón los tornillos de ácido poliláctico utilizados en operaciones de traumatología dan unos resultados tan positivos en cuanto reabsorción y reemplazamiento del tejido óseo.

En el ámbito farmacéutico, la biocompatibilidad que posee la estructura del PLA, le permite ser utilizado como elemento de encapsulación de medicamentos. Gracias a la progresiva degradación de este biopolímero, se puede controlar la liberación de medicamentos tales como la insulina, antiinflamatorios, inhibidores, etc. [170]

La matriz del ácido poliláctico es capaz de absorber el medicamento, generando una barrera directa para protegerlo del cuerpo humano. Como ya se ha comentado con anterioridad, debido a la degradación hidrolítica que sufre el PLA, la matriz empieza a liberar el medicamento al medio (en este caso el cuerpo humano) favoreciendo así una liberación controlada.

I.2.4. Aditivos de PLA.

Desde los inicios de la industria de los plásticos, se ha requerido la inclusión de diferentes componentes a la matriz polimérica con el objetivo de mejorar o modificar ciertas características del material. Esto ha permitido ampliar el abanico de posibilidades y aplicaciones de diferentes polímeros. Estos componentes han sido denominados como aditivos. Como se ha comentado, estos aditivos son sustancias externas a la formulación inicial del polímero, las cuales se introducen en pequeñas cantidades para modificar o mejorar ciertas propiedades. Están regidos por una serie de requisitos técnicos, con la finalidad de que sean eficaces, no perjudiciales y capaces de mantener el coste económico del producto.

Desde el punto de vista de la salud, hay que tener muy en cuenta que los aditivos no pueden ser tóxicos ni perjudiciales ya que, debido a las características del PLA, este está destinado a sectores como la medicina o la alimentación.

La clasificación de estos elementos, se centra principalmente en la función de cada aditivo, y no en relación a su origen o composición química. Los aditivos se clasifican según su función y no en base a su composición química. En la **Tabla I.2.1** se presenta una clasificación general del uso de aditivos en polímeros.

Tabla I.2.1. Clasificación general de aditivos en polímeros con sus funciones principales.

Función	Aditivos
Protección contra agentes externos	Antioxidantes, Estabilizantes (térmicos, contra luz UV, etc.), retardantes de la llama, Fungicidas
Modificar el aspecto	Pigmentos y colorantes
Modificar el peso	Espumantes
Modificar las propiedades mecánicas	Plastificantes, cargas de refuerzo o modificadores de impacto
Mejorar la compatibilidad ósea	Aditivos osteoconductivos
Mejorar el procesado	Estabilizantes, lubricantes
Modificar las propiedades eléctricas	Agentes antiestáticos, aditivos conductores

Dentro de la función y finalidad principal de los aditivos, es necesario que todos ellos sean capaces de permanecer y mantener en el material sus efectos pasado un tiempo determinado. Esto permitirá dar al polímero un notable valor añadido y una larga vida útil.

Como se ha comentado en apartados anteriores, uno de los principales inconvenientes que tiene el PLA es la fragilidad intrínseca que posee. Ya se ha resaltado que las características mecánicas del PLA son elevadas y que en ciertas aplicaciones tiene sentido reducir estas prestaciones a favor de la mejora en la tenacidad y elongación del conjunto. Para reducir de manera directa la fragilidad del material, se requiere una ligera modificación en la estructura química, para así modificar el peso molecular de polímero.

Para llevar a cabo este tipo de procesos, se requieren de efectos de copolimerización, plastificación, mezclas de polímeros o extensores de cadena. Esto se puede llegar a englobar de manera directa con la aditivación, pero debido a la complejidad química se comentará de forma más exhaustiva más adelante. A modo de resumen se puede ver como la copolimerización es la polimerización simultánea de dos o más monómeros diferentes lo que da lugar a la formación de copolímeros. Gracias a esta técnica, es posible lograr y combinar las características de diferentes monómeros para obtener polímeros con unas propiedades finales totalmente diferentes. En relación a la utilización de plastificantes, la incorporación de estos agentes a los materiales poliméricos permite modificar una serie de factores como la T_g , favoreciendo la mejora de la ductilidad y la procesabilidad del PLA.

I.3. TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN DE ÁCIDO POLI(LÁCTICO).

I.3.1. Copolimerización.

La fragilidad intrínseca del PLA, ya comentada con anterioridad, es el principal limitante de este polímero a la hora de desarrollar nuevas aplicaciones con él. Con el fin de mejorar no solo este aspecto, sino que de manera genérica ampliar el rango de propiedades fisicoquímicas del PLA, enriqueciendo al mismo tiempo sus propiedades térmicas y mecánicas, se pueden emplear distintos procedimientos, entre ellos la copolimerización con otros monómeros.

Así pues, en los procesos de copolimerización se sintetizan nuevos materiales mediante la polimerización simultánea de dos o más monómeros distintos, dando lugar a la formación de copolímeros. De esta forma se combinan las características de los monómeros originales, siendo que el resultado es un polímero con propiedades mejoradas.

En función de la forma final de las cadenas macromoleculares los copolímeros se pueden clasificar en:

- **Lineales.** Son aquellos que no presentan ramificaciones en las cadenas y en ellos los dos monómeros quedan distribuidos a lo largo de la cadena, bien al azar, esto es en una secuencia desordenada, bien alternados o bien en bloques.
- **Ramificados o de injerto.** En éstos todas las moléculas presentan pequeñas ramificaciones o cadenas laterales, de manera que la cadena principal la forma un mismo monómero y el otro monómero constituye las ramificaciones laterales.
- **Entrecruzados.** Estos copolímeros muestran una estructura tridimensional donde unas cadenas se unen a otras mediante enlaces laterales.

Tal y como se ha visto anteriormente, la estructura del ácido láctico está formada por un anillo de diéster cíclico, que con octato estañoso como iniciador se polimeriza por apertura de anillo (ROP), aunque también se puede emplear el tetrafenil de estaño y el cloruro estañoso.

Entre los copolímeros y terpolímeros que se sintetizan partiendo del ácido láctico se pueden enumerar los siguientes:

- Copolímero de L-láctico y ácido glicólico.
- Copolímero de L-láctico y ϵ -caprolactona.
- Copolímero de L/D-láctico.
- Copolímero aleatorio de 1,5 dioxepan-2-one.
- Terpolímero de ácido L-láctico, ϵ -caprolactona y ácido glicólico.

A modo de ejemplo, en la **Figura I.3.1** se muestra la estructura de un copolímero en bloque de ácido láctico (LA) y ácido glicólico (GA), y en la **Figura I.3.2** la estructura de un copolímero al azar, ácido L-láctico y ϵ -caprolactona. La copolimerización del ácido láctico con la ϵ -caprolactona es un método que permite controlar las propiedades mecánicas y de esta manera ampliar las posibilidades de utilización de estos materiales, pudiendo sintetizarse copolímeros en bloques o copolímeros al azar [171].

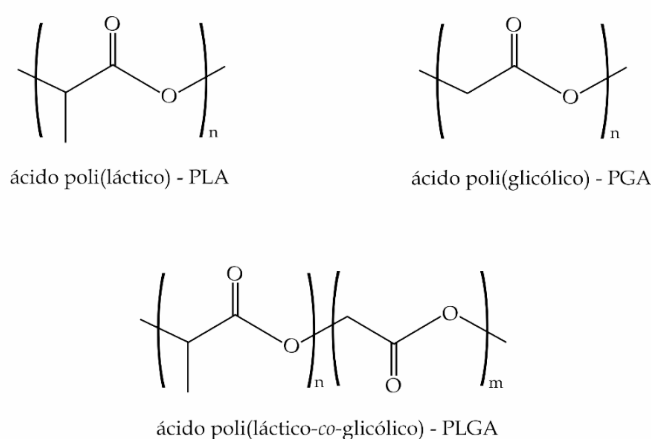


Figura I.3.1. Representación esquemática de la estructura del ácido poli(láctico) – PLA, el ácido poli(glicólico) – PGA y el copolímero en bloque de ambos, PLGA.

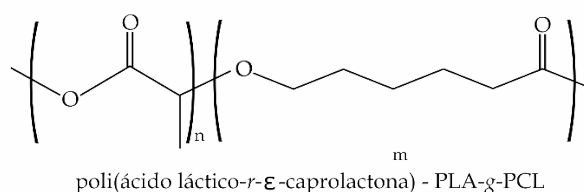


Figura I.3.2. Representación esquemática de la estructura copolímero aleatorio obtenido mediante ácido láctico y ϵ -caprolactona, PLA-*r*-PCL.

La tecnología de copolimerización de PLA, no sólo se limita a la obtención de copolímeros, sino que también es posible encontrar terpolímeros. La síntesis de un terpolímero de ácido láctico, con ϵ -caprolactona y ácido glicólico, se lleva a cabo en bloques; partiendo de un bloque (pre-polímero) no cristizable y flexible basado en L-láctico-*co*- ϵ -caprolactona, se agregan bloques terminales elaborados a partir de L-láctico-*co*-glicólico, dando lugar a un terpolímero de PLA-*co*-PCL-*co*-PGA. Con el fin de que el terpolímero pueda cristalizar, la fracción de ácido glicólico debe ser suficientemente pequeña. El diseño de los terpolímeros permite adecuar las propiedades finales del copolímero, ya que es posible modificar su estructura y composición. En el ejemplo anterior se combina la flexibilidad de la cadena de ϵ -caprolactona mejorada por el ácido glicólico, con el potencial mecánico del L-láctico.

Numerosas son las investigaciones que emplean la copolimerización como método para mejorar las propiedades intrínsecas del PLA. Por ejemplo, Bigg *et al.* [172] llevaron a cabo un minucioso estudio acerca de los copolímeros racémicos del PLA con el fin de determinar el efecto de la relación del copolímero sobre el grado de cristalinidad, el punto de fusión, las propiedades mecánicas y el comportamiento durante el procesado. Se comprobó que la relación del copolímero ejerce una fuerte influencia en su cristalización. También se verificó el efecto del peso molecular del polímero, así como la relación de la forma L, de una mezcla aleatoria de las formas D y L, de ácido láctico, en el copolímero. Se observó un importante aumento de la elongación y de la resistencia a la tracción del PLA con diferentes proporciones de L-láctico y L/D-láctico en orientación biaxial. Para el caso de un copolímero con una proporción 80/20% de L-láctico y L/D-

láctico, en orientación biaxial, el alargamiento a la rotura se incrementó desde un 5,7% a un 18,2% y la resistencia a la tracción pasó de 51,7 MPa a 84,1 MPa, a 85 °C.

Por otra parte, J. Ren *et al.* [173] exponen que la fragilidad del PLA limita sus aplicaciones, pero que la copolimerización en bloques proporciona un método eficaz para mejorar las propiedades mecánicas del ácido poli(láctico). En su trabajo, sintetizaron copolímeros en bloque de ácido poli(láctico-*b*-carbonato diol) (PLA-*b*-PCD) mediante una reacción en dos etapas. En la primera etapa, el monómero LA y el PCD de bajo peso molecular se copolimerizaron por policondensación formando un pre-polímero. En la segunda etapa, el peso molecular se incrementó conectando las cadenas del pre-polímero, utilizando hexametilendiisocianato (HDI) como un extensor de cadena. El resultado fue una mejora considerable de las propiedades mecánicas. Se analizó la estructura y las propiedades de los polímeros con cadena extendida, alcanzando un peso molecular de 210000 g mol⁻¹ cuando el contenido en PCD estaba en torno a un 10% en peso y la relación NCO/OH era de 3:1. La caracterización térmica de los polímeros generados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró que la T_g se reducía de manera importante, hasta alcanzar valores de 47,5 °C, valor notablemente inferior a los 55-60 °C de T_g que presenta el PLA, habitualmente.

Cohn *et al.* [174] emplearon poli(óxido de etileno) (PEO) como segmento flexible y sintetizaron elastómeros termoplásticos multibloque de PEO y PLA (PLA-*b*-PEO). La síntesis consistió en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L-lactida, iniciado por los grupos terminales hidroxilo de las cadenas de PEO, seguido por la extensión de la cadena del tri-bloque PLA-*b*-PEO-*b*-PLA, empleando HDI. Los análisis mediante DSC y rayos X mostraron que, en función de la composición, se generaron matrices amorfas, polímeros cristalinos monofásicos y copolímeros con dos fases cristalinas. Los copolímeros multibloque elaborados presentaron propiedades mecánicas mejoradas, con valores de resistencia a la tracción que rondaban los 30 MPa, bajos valores de módulo de Young, en torno a 14 MPa y valores de elongación a la rotura muy por encima de un 1000%. A raíz de su morfología segregada de fase, casi todos estos copolímeros multibloque también mostraron propiedades mecánicas notables cuando se hallaban completamente hidratados, con valores típicos de tensión de rotura próximos a los 9 MPa.

Estos son sólo algunos ejemplos del empleo de la copolimerización como método para mejorar las propiedades intrínsecas del PLA.

I.3.2. Utilización de plastificantes.

Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) “*un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido*” [175].

De la definición anterior se desprende que las funciones principales de los plastificantes, en el campo de los polímeros, son proporcionar un aumento de la ductilidad, una reducción de la temperatura de transición vítrea, así como producir mejoras en la procesabilidad. Normalmente estos cambios en las propiedades se logran modificando el peso molecular, los grupos terminales y la polaridad del plastificante. De manera general, las principales características que deben poseer los plastificantes son:

- Un bajo peso molecular.
- Un elevado punto de ebullición.
- Una baja volatilidad.

Prácticamente todas las teorías acerca de los plastificantes convergen en que el plastificante penetra en la parte interna de la masa del polímero separando las cadenas, disminuyendo así las fuerzas de atracción existentes entre ellas. En los polímeros altamente reticulados, las moléculas permanecen unidas por enlaces covalentes, los cuales no dejan que los plastificantes separen las cadenas entre sí. Para el caso de los polímeros altamente cristalinos, las fuerzas de unión son aproximadamente tan elevadas como en los enlaces covalentes, de manera que el efecto es igual al de los polímeros altamente reticulados. Por ello no es posible plastificar estas clases de polímeros. Del mismo modo, los líquidos, en función de su estructura química, presentan una cohesión característica. Para lograr que polímero y plastificante se mezclen de manera adecuada, la fuerza cohesiva que atrae a las moléculas del polímero entre sí debe ser de un orden igual a la que atrae las moléculas del líquido. En el caso del que la fuerza cohesiva de las moléculas del polímero sea superior a la del líquido, las cadenas del polímero se

asociarán de manera preferente entre ellas y rechazarán al líquido, cuyas moléculas se asociarán igualmente entre sí formando gotitas, sucediendo lo mismo en el caso contrario.

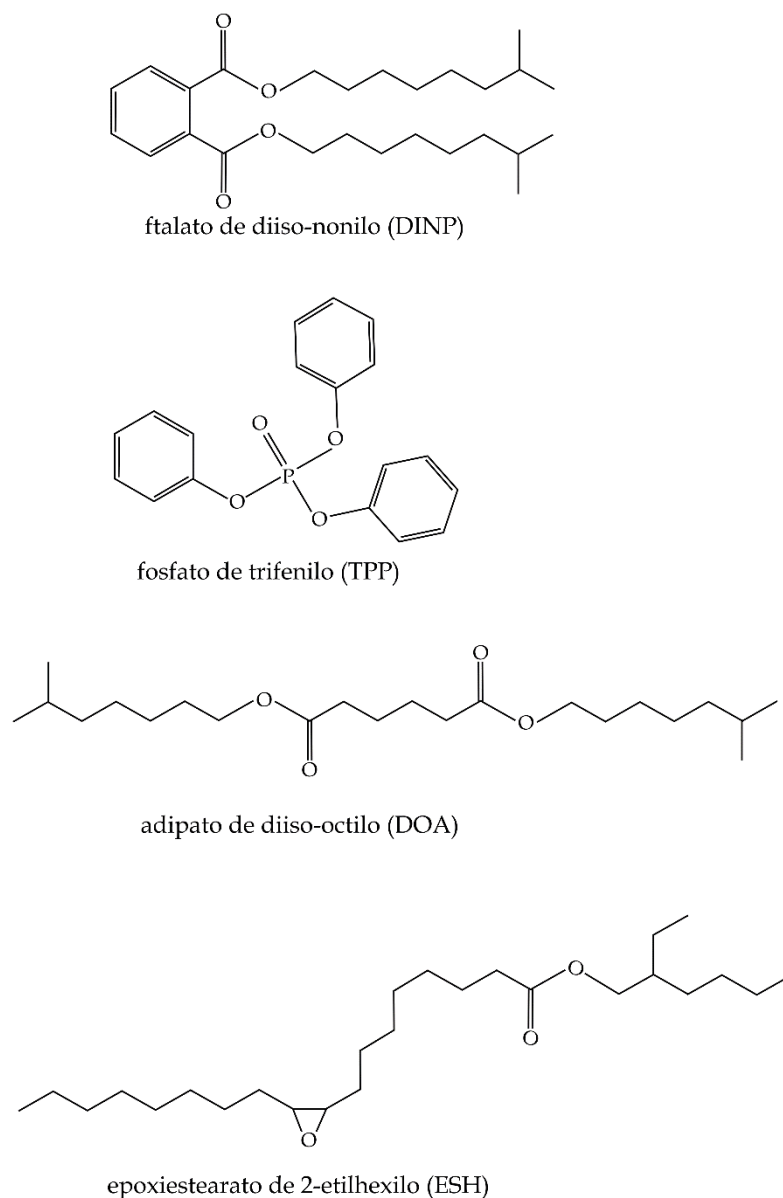


Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de diferentes plastificantes: ftalato de diiso-nonilo (DINP), fosfato de trifenilo (TPP), adipato de diiso-octilo (DOA) y epoxiestearato de 2-etilhexilo (ESH).

Las familias más comunes de plastificantes son los ftalatos, los fosfatos, los adipatos y los compuestos epoxídicos. En la **Figura I.3.3** se muestra la estructura de cuatro plastificantes, cada uno de ellos perteneciente a una de las cuatro familias mencionadas.

El conjunto de la estructura de la molécula del plastificante provoca un intenso efecto sobre las propiedades del compuesto que resulta plastificado. Por una parte, los grupos polares son fundamentales para conseguir una adecuada compatibilidad. Pero por otra, el remanente de la molécula puede ser cíclico o alifático, o lo que es más normal, parte cíclico y parte alifático. Cuando el plastificante presenta grupos polares y polarizables (como es el caso de los ftalatos y de los fosfatos de arilo), el polímero plastificado poseerá una resistencia a la tracción considerable, pero en cambio su flexibilidad solo mejorará de manera moderada. Esto es debido a que habrá puntos de alta cohesión en muchos lugares de las cadenas del polímero (al igual que cuando el polímero se halla sin plastificar). Pero si la molécula del plastificante dispone además de grupos alifáticos no-polares y no-polarizables, dichos grupos alejarán los dipolos del polímero sin incorporar puntos nuevos de interacción entre las cadenas. Cuando los grupos alifáticos del plastificante apantallan los dipolos del polímero, éstos se comportan como líquidos. Las moléculas que se encuentran plastificadas con este tipo de plastificantes sí que muestran una buena flexibilidad.

En resumen, la estructura molecular de un plastificante debe ser miscible con la del polímero y tener fuerzas intermoleculares de un orden similar. En tanto en cuanto un plastificante se asemeje más a un polímero, y además disponga de parámetros de solubilidad parecidos, más eficaz será [176]. Es por ello que para analizar la miscibilidad entre el plastificante y el polímero se examine la proximidad de los parámetros de solubilidad, pudiéndose medir de esta forma la afinidad entre el plastificante y el polímero. Dicho de otro modo, cuando los parámetros de solubilidad del plastificante y del polímero estén en el mismo orden, se considerará la mezcla compatible [150].

Una manera de determinar la eficacia de un plastificante es midiendo la cantidad que es necesario adicionar del mismo para lograr la propiedad requerida en el compuesto. En ocasiones, cuando el plastificante es más barato que el polímero, es habitual agregar más cantidad de plastificante que de polímero. De esta forma se consigue un polímero más económico.

Otra manera de precisar la eficiencia de un plastificante es midiendo la disminución que provoca en la temperatura de transición vítrea (T_g), junto con el mejoramiento de las propiedades de tracción, siendo que ambas propiedades derivan de su miscibilidad con el polímero y del peso molecular, tal y como indican Liu y Zhang [177].

En relación al caso del PLA, de manera habitual se le incorporan plastificantes con el objetivo de mejorar su flexibilidad y ductilidad, tratando al mismo tiempo de facilitar su procesabilidad. Se debe tener en cuenta que el plastificante que se emplee con el PLA debe ser biodegradable, no tóxico, en concreto en el caso de contacto con alimentos (sector envase) y/o biocompatible (sector de aplicaciones médicas). En relación a la toxicidad y a la biocompatibilidad, los plastificantes de bajo peso molecular presentan la problemática de la migración, ya que tienen una alta movilidad dentro de la matriz polimérica. Es por ello que los plastificantes más convenientes a utilizar con el PLA son los que poseen un elevado peso molecular, al mismo tiempo que una baja movilidad.

Aunque depende mucho del tipo de plastificante que se emplee, habitualmente se agrega entre un 10 y un 20% para lograr unas propiedades mecánicas apropiadas, siendo que cuando se introduce más de un 20%, en función del plastificante utilizado, se produce una separación de las fases. De este modo la plastificación está pues limitada por el porcentaje total de plastificante que se puede añadir.

Son muchos los estudios que se están realizando con el fin de encontrar el plastificante más adecuado para el PLA. Algunos monómeros y oligómeros, entre los que se hallan el poli(etilenglicol) (PEG) y los ésteres de citrato, parecen tener un buen potencial como plastificantes del PLA. En la **Tabla I.3.1** se exhiben algunos de los plastificantes más empleados con el PLA, reseñando los cambios que provocan en sus propiedades.

Tabla I.3.1. Tipos más habituales de plastificantes empleados con el PLA y cambios más relevantes en el comportamiento.

Plastificante	Cambios en las propiedades
Lactida	Incremento significativo del alargamiento a la rotura. Provoca rigidez. Se endurece con el paso del tiempo, ya que se produce migración de la lactida hacia la superficie por su bajo peso molecular.
Polipropilenglicol (PPG)	No cristaliza. La temperatura de transición vítrea (T_g) baja. Es miscible con el PLA. El peso molecular del PPG influye de manera sensible en su miscibilidad con el PLA.
Poliésteres oligoméricos y esteramidas	Mejores propiedades plastificantes a consecuencia de un aumento del número de grupos amida polares. El alargamiento porcentual a la rotura se incrementa hasta más de un 200%. Caída considerable de la resistencia de la tracción.
Monoésteres de glucosa, polivinil acetato y ésteres parciales de ácidos grasos	Reduce la fragilidad del PLA.
Diglicerol tetraacetato	Mejora la flexibilidad del PLA.

Labrecque *et al.* [178] demostraron una buena miscibilidad de los ésteres de citrato empleados como plastificantes del PLA. Dichos ésteres fueron agregados entre un 10 y un 20% en peso y alguno de ellos incluso en un 30% en peso. Realizaron un análisis de la variación de la resistencia a la tracción y del alargamiento porcentual a la rotura de los compuestos, observándose marcados efectos del plastificantes en determinadas concentraciones. Como cabría esperar, con todos los ésteres empleados, la resistencia a la tracción se reduce entorno a un 50% con la introducción de tan solo un 10% de plastificante. En cuanto al alargamiento porcentual a la rotura, para porcentajes bajos de plastificante en las mezclas, no se registraron cambios significativos, pero en tanto en cuanto se aumentaba la concentración del plastificante, el alargamiento porcentual a la rotura aumentaba de manera espectacular, llegándose por ejemplo a un 610% de alargamiento con un 30% de trietil citrato (TEC).

En la misma línea de trabajo que el equipo de Labrecque, Ljungberg *et al.* [179] plastificaron el PLA añadiendo triacetina y citrato de tributilo en un 25% en peso. Realizaron films de PLA plastificados con dichos plastificantes, y observaron que se

producía una cristalización en el polímero, y que los plastificantes migraban con el transcurso del tiempo hacia la superficie a consecuencia de su bajo peso molecular. También advirtieron que se reducía la T_g , tras lo cual se producía la separación de fases.

Por su parte Martin *et al.* [124] probaron el polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 400 g mol^{-1} como plastificante del PLLA. Constataron que con una concentración de un 10% de PEG, el módulo de Young disminuía desde los 2050 MPa del PLLA puro, hasta los 1488 MPa y a 976 MPa con una concentración de un 20% de PEG. En contraposición, el alargamiento porcentual a la rotura aumentaba desde un 9% inicial, hasta un 26% con un 10% de PEG y un 160% con un 20% de PEG.

Kowalczyk *et al.* [180] emplearon copolímeros en bloque de etilenglicol (EG) y propilenglicol (PG) para plastificar el PLA. Para ello primeramente sintetizaron dos copolímeros tribloque, PEG-*b*-PPG-*b*-PEG, el primero con un 10% en peso de PEG y un peso molecular de 1100 g mol^{-1} y el segundo con un 50% en peso de PEG y un peso molecular de 1900 g mol^{-1} . Tras ello elaboraron mezclas de PLA con un 10% y un 15% de plastificante. Repararon en que se producía una separación de fases a raíz de la cristalización, pero de distinta magnitud en función del plastificante usado. También subrayaron que la capacidad de estiramiento de los compuestos plastificados mejoraba en comparación con la del PLA puro.

Burgos *et al.* [181] plastificaron films de PLA con oligómeros de ácido láctico (OLAs) en concentraciones entre un 15% y un 25%. Analizaron el envejecimiento de los films almacenados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50 % de humedad relativa, sin advertir separación en las fases tras un periodo de tres meses.

Pillín *et al.* [182] reportaron el polietilenglicol (PEG) como el plastificante más eficiente en cuanto a la reducción de la T_g , comparándolo con el poli(1,3-butanodiol), el dibutil sebacato y el monolaurato de glicerol acetilo. Establecieron que el límite de miscibilidad se situaba para un 20% de plastificante y comentaron que el PLA plastificado con PEG se vuelve muy frágil según la cantidad de plastificante empleada y su peso molecular (comportamiento antiplastificante).

I.3.3. Mezclas físicas, “*blending*”.

El tercer enfoque para compensar las carencias intrínsecas del PLA, particularmente la baja tenacidad y la elevada fragilidad, se centra en mezclar el PLA con otros polímeros, a ser posible también biobasados y biodegradables, mediante la técnica de “*blending*” o mezclado mecánico en fundido. Esta es una forma sencilla, económica y rentable de reducir dicha fragilidad intrínseca del PLA sin comprometer en gran medida el resto de propiedades mecánicas.

Tras la fusión conjunta de los polímeros se obtiene un nuevo material el cual combina las propiedades de los polímeros originales. Este nuevo material presentará una única fase homogénea cuando exista miscibilidad entre los componentes iniciales. Por el contrario, si los polímeros a mezclar son inmiscibles, el resultado tras el mezclado en fundido será un material que tendrá una estructura de fases, en la cual uno de los polímeros será la fase matriz y el otro o los otros serán la fase dispersa. Las mezclas de polímeros inmiscibles habitualmente presentan pobres propiedades mecánicas debido a la falta de adhesión entre las fases.

Por todo ello un estudio previo de la compatibilidad entre los polímeros, así como las proporciones más adecuadas en las cuales efectuar las mezclas, es de vital importancia a la hora de pensar en formular nuevos materiales mediante este procedimiento. Pero la elección de las cantidades adecuadas en las mezclas también es importante cuando los polímeros son compatibles, ya que si se quiere lograr una compatibilidad óptima es preciso que uno de los polímeros base sea el que establezca el comportamiento final de la mezcla, mientras que el otro u otros polímeros se encuentren adicionados en cantidades menores [183].

La mezcla física de polímeros representa una solución ampliamente empleada en el ámbito industrial, debido a que es un método rápido y económico, sobretodo en comparación con otros métodos, como por ejemplo la copolimerización, y además las mezclas que se obtienen presentan una gran versatilidad, con un extenso abanico de posibilidades y de propiedades.

En el caso del PLA, además de para mejorar su elevada fragilidad, también se recurre a las mezclas físicas con otros polímeros para modificar su permeabilidad,

determinadas propiedades térmicas u otras propiedades mecánicas, con el fin de adaptarlo a los requerimientos del producto que finalmente se vaya a elaborar con él [184].

En este sentido cabe señalar el especial interés que se ha despertado en la última década las mezclas de PLA con otros polímeros biodegradables para su aplicación en el sector de envases alimentarios biodegradables [185-187] y también en el ámbito de las aplicaciones médicas que precisan de materiales reabsorbibles, biodegradables y antibacterianos [188].

Por todo ello una amplia variedad de mezclas binarias basadas en PLA se han propuesto en los últimos años, mezclándolo con distintos tipos de polímeros tales como el poli(hidroxicanoato)-PHA [189, 190], las poli(amidas)-PA [191, 192], el poli(butileno adipato-*co*-tereftalato)-PBAT [193, 194], el almidón termoplástico-TPS [195] y así sucesivamente. También algunos polímeros derivados del petróleo se utilizan en la actualidad en este tipo de mezclas binarias debido a su capacidad para desintegrarse en un suelo de compost controlado, como la poli(ϵ -caprolactona)-PCL, el poli(butilén succinato)-PBS o el poli(butilén succinato-*co*-adipato)-PBSA [196-198].

Pero en los últimos años también se están desarrollando mezclas ternarias, siendo que la combinación de PLA con otros polímeros ha dado buenos resultados en relación a la mejora de la tenacidad [199-201]. Esto es debido a que se pueden elegir los diferentes polímeros base en función de las propiedades buscadas, alcanzado incluso de manera mejorada los objetivos perseguidos.

I.4. ACEITES VEGETALES EN LA INDUSTRIA DE POLÍMEROS.

Los ácidos grasos son los componentes principales de los aceites. Estos ácidos grasos, no suelen aparecer libres en los aceites vegetales, sino que se encuentran unidos a moléculas de glicerina formando las estructuras de los triglicéridos. La mayoría de los ácidos grasos que forman parte de los aceites vegetales están constituidos por una cadena de hidrocarbano con enlaces sencillos y, en determinados ácidos grasos, aparecen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono o insaturaciones. La presencia de estos dobles enlaces desempeña un papel vital en las posibilidades de estos aceites vegetales en la obtención de resinas termoestables con aplicaciones en el campo de los materiales compuestos [202-206]. En la **Tabla I.4.1** se muestran los contenidos en diversos tipos de ácidos grasos de diferentes tipos de aceites (los más interesantes desde el punto de vista de la obtención de materiales poliméricos), debido a la presencia de insaturaciones.

Tabla I.4.1. Resumen de composición en ácidos grasos de los principales tipos de aceites empleados en la obtención de polímeros para aplicaciones en Ingeniería.

Ácido graso	Designación (CT:C=C)	canola	maíz	algodón	linaza	oliva	palma	colza	soja
Mirístico	14:0	0,1	0,1	0,7	0,0	0,0	1,0	0,1	0,1
Miristoleico	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitico	16:0	4,1	10,9	21,6	5,5	13,7	44,0	3,0	11,0
Palmitoleico	16:1	0,3	0,2	0,6	0,0	1,2	0,2	0,2	0,1
Margárico	17:0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Margaroleico	17:1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Esteárico	18:0	1,8	2,0	2,6	3,5	2,5	4,1	1,0	4,0
Oleico	18:1	60,9	25,4	18,6	19,1	71,1	39,3	13,2	23,4
Linoleico	18:2	21,0	59,6	54,4	15,3	10,0	10,0	13,2	53,2
Linolénico	18:3	8,8	1,2	0,7	56,6	0,6	0,4	9,0	7,8
Araquidico	20:0	0,7	0,4	0,3	0,0	0,9	0,3	0,5	0,3
Gadoleico	20:1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0
Eicosadienoico	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
Behénico	22:0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1
Erúcico	22:1	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	49,2	0,0
Lignocérico	22:0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0
Media de C=C		3,9	4,5	3,9	6,6	2,8	1,8	3,8	3,0

Desde el punto de vista químico, merece la pena destacar los ácidos grasos insaturados como el oleico, linoleico y linolénico con uno, dos y tres dobles enlaces

respectivamente. La reactividad de estas insaturaciones permite un amplio abanico de reacciones de modificación que abren las puertas a los aceites vegetales como materiales base en la síntesis de polímeros o aditivos. La proporción relativa de cada uno de los ácidos grasos determina el tipo de aceite y sus posibilidades en el campo de los materiales en la formación de resinas para matrices termoestables, aditivos plastificantes, estabilizantes, modificadores de impacto, lubricantes, agentes de entrecruzamiento, tintas de curado UV, etc. [207-213]

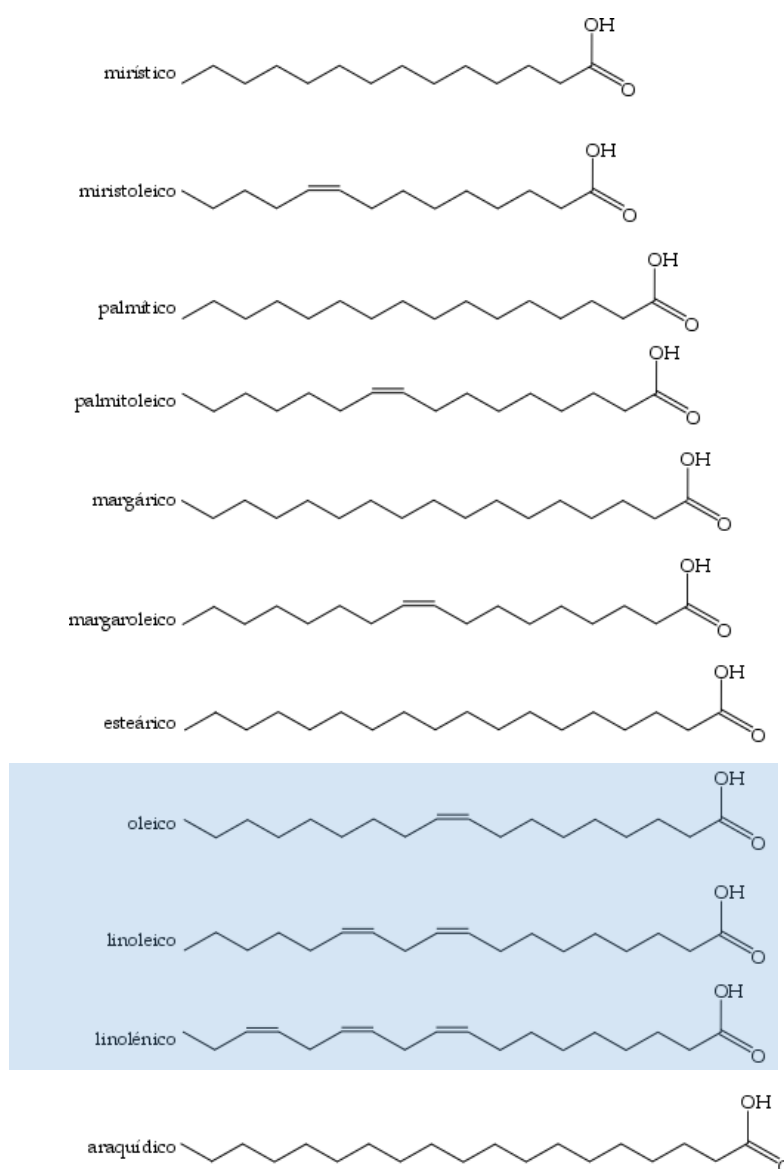


Figura I.4.1. Representación de la estructura de diferentes ácidos grasos que forman parte de las estructuras de los aceites vegetales.

I.4.1. Aceites vegetales epoxidados (EVOs).

Si bien los triglicéridos o aceites vegetales presentan en su estructura grupos éster (de hecho, son triésteres de ácidos grasos), la posición de los grupos éster no les confiere alta reactividad. Sin embargo, los dobles enlaces o insaturaciones ofrecen amplias posibilidades de modificación. La epoxidación es una de las modificaciones más interesantes y comercialmente disponible en diversos aceites, que da lugar a aceites modificados con alta capacidad de interacción debido a la presencia los grupos oxirano en su estructura. El aceite de soja y el aceite de linaza ofrecen un elevado número de insaturaciones en su estructura y mediante un proceso de epoxidación adecuado, es posible obtener el derivado epoxidado correspondiente. De hecho, comercialmente es fácil encontrar aceite de linaza y de soja epoxidados, ELO y ESBO respectivamente. Este tipo de aceites epoxidados encuentran muchas aplicaciones en el campo de la plastificación y estabilización de formulaciones de termoplásticos [214, 215].

Algunos aceites vegetales, como el aceite de vernonia, presentan en su estructura algún grupo epóxido, lo cual lo convierte en una resina epoxi natural (**Figura I.4.2**). No obstante, son pocos los grupos epoxi que aparecen en la molécula de triglicérido de tal manera que su eficiencia como plastificante es muy baja. Con aproximadamente 3 grupos epoxi por triglicérido, el aceite de vernonia se puede entrecruzar mediante polimerización catiónica con ácido fluorosulfónico a temperaturas relativamente bajas. Los materiales así obtenidos pueden emplearse como espesantes en formulaciones de lubricantes [216].

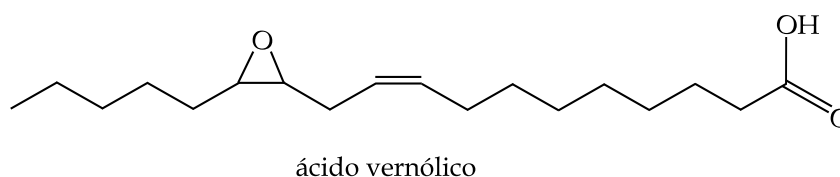


Figura I.4.2. Representación esquemática de la estructura del aceite de vernonia con ácido vernólico que presenta grupos epóxido de forma natural sin modificación química.

Industrialmente, el proceso de epoxidación de triglicéridos es bien conocido y en la actualidad se pueden encontrar numerosos proveedores de diferentes aceites

epoxidados, fundamentalmente aceite de soja – ESBO, de linaza – ELO, de ricino – ECO, fundamentalmente. Los aceites de linaza y de soja epoxidados son los que mayores posibilidades ofrecen en la preparación de resinas epoxi derivadas de triglicéridos ya que el número de insaturaciones presentes en las estructuras es elevado y ello permite obtener elevados grados de epoxidación. Aunque se han descrito diversos procesos de epoxidación [217-220], el proceso más empleado a escala industrial emplea peroxiácidos generados *in situ* (**Figura I.4.3**).

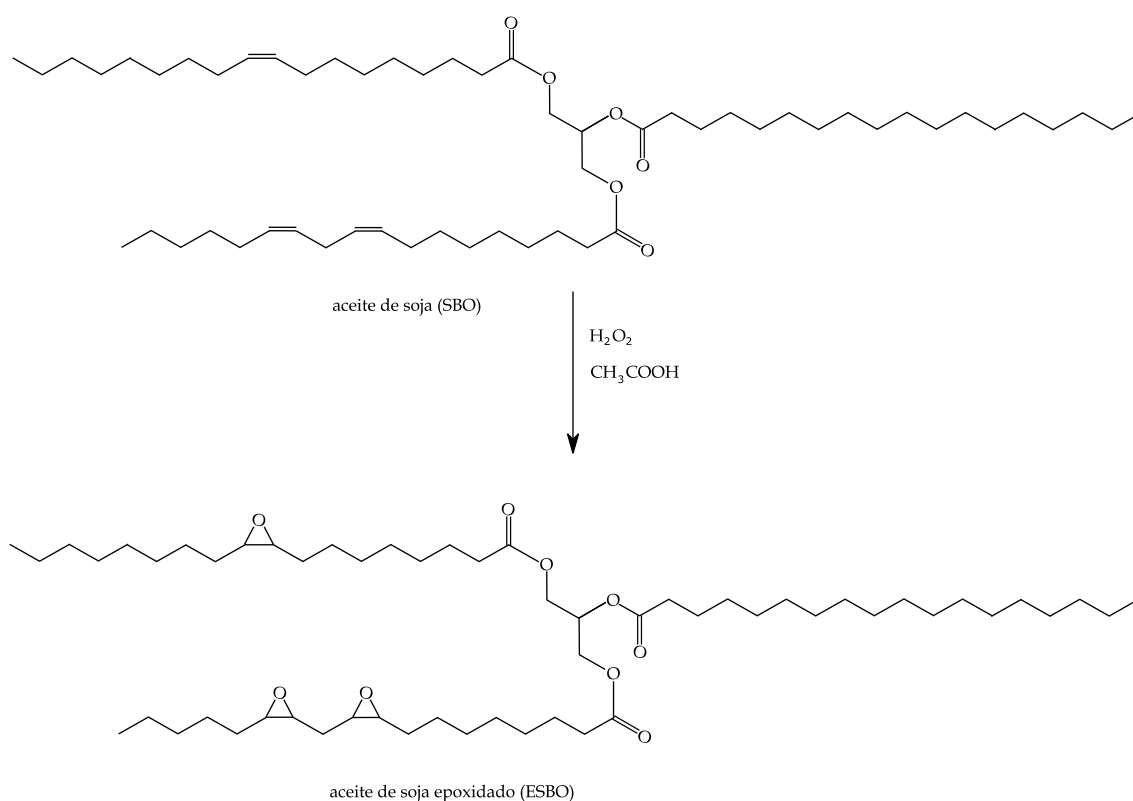


Figura I.4.3. Representación esquemática del proceso de epoxidación de un aceite vegetal mediante el empleo de peroxiácidos generados *in situ*.

I.4.2. Aceites vegetales maleinizados (MVOs).

Otra manera de mejorar la reactividad de los aceites vegetales para incrementar sus posibilidades en la síntesis de polímeros o aditivos para la industria del plástico es mediante la incorporación de anhídrido maleico en la estructura de los aceites vegetales, concretamente mediante reacciones de adición “*eno*” y reacciones de condensación Diels-Alder en aceites vegetales que contienen ácidos grasos insaturados (oleico) y poli(insaturados) como el linoleico y el linolénico [221].

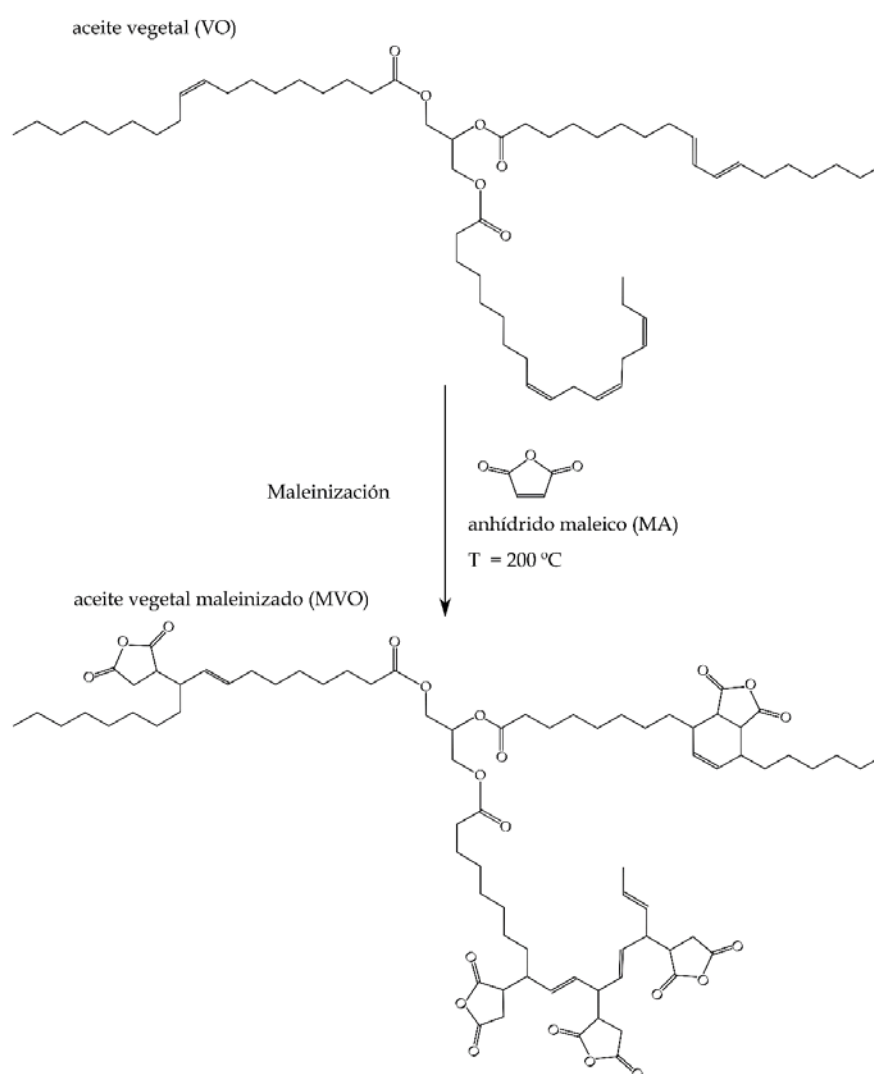


Figura I.4.4. Representación esquemática del proceso de maleinización de un aceite vegetal mediante reacción con anhídrido maleico a alta temperatura.

Esta reacción se lleva a cabo en presencia de anhídrido maleico y, dependiendo de la temperatura, y la propia estructura de los ácidos grasos, es posible que se produzcan reacciones de condensación (ciclación) entre dobles enlaces o bien, más frecuentemente, una reacción de adición mediante mecanismo de adición “*eno*”, tal y como se muestra en la **Figura I.4.4**.

Los aceites vegetales maleinizados (MVOs) encuentran interesantes aplicaciones en la preparación de resinas termoestables y recubrimientos, fundamentalmente como agentes de entrecruzamiento tipo anhídrido que aportan flexibilidad a los materiales entrecruzados [222]. Dada la elevada polaridad de los grupos anhídrido maleico, también se ha trabajado en las posibilidades de estos aceites vegetales modificados en el campo de la lubricación industrial y plastificación de polímeros [223].

I.4.3. Aceites vegetales acrilados (AEVOs).

Otra opción de gran interés en relación al potencial de los aceites vegetales en la obtención compuestos altamente funcionalizados para su empleo como plastificantes, compatibilizantes e incluso, como resinas termoestables es la modificación química mediante procesos de acrilación. La acrilación de aceites vegetales se lleva a cabo sobre los correspondientes aceites epoxidados dando lugar a resinas de tipo acrílico con un comportamiento similar a las resinas de vinil éster (VE), con alta reactividad. La acrilación se lleva a cabo mediante el empleo de diversos monómeros acrílicos como el ácido acrílico (AA), el metil metacrilato (MMA), entre otros, tal y como se resume en la **Figura I.4.5**. Estas resinas se han empleado en la fabricación de materiales termoestables mediante procesos de entrecruzamiento y como plastificantes debido a la alta polaridad de los grupos acrílicos anclados en la estructura del triglicérido.

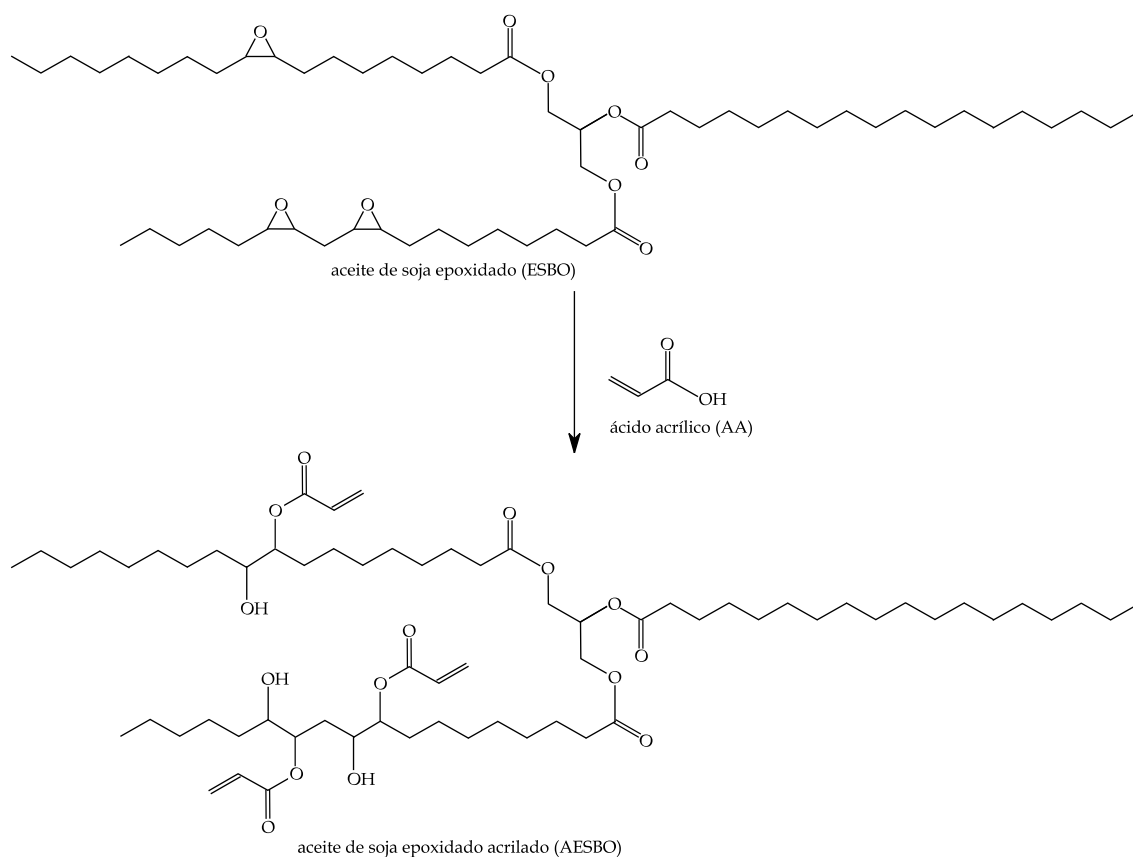


Figura I.4.5. Representación esquemática del proceso de modificación química mediante acrilación de un aceite vegetal epoxidado (EVO).

A partir del aceite vegetal original, se pueden convertir todos o una determinada parte de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos en grupos epóxido de elevada reactividad. Una vez obtenido el derivado epoxidado, mediante la reacción con ácido acrílico u otro monómero acrílico es posible obtener una estructura de aceite acrilado que se caracteriza por la presencia de dobles enlaces en posiciones muy reactivas (similar a los dobles enlaces en las resinas de poliéster insaturado). De esta manera, es posible llevar a cabo el entrecruzamiento con monómeros vinílicos como el estireno (St) o divinil benceno (DVB), e incluso derivados de recursos naturales como la resina de colofonia [224, 225]. Se puede incrementar todavía más la reactividad de la estructura, mediante un tratamiento con anhídrido maleico dando lugar a un derivado acrilado maleado del aceite original (MAEVO). Esta última modificación tiene gran interés cuando se pretende dar dos funcionalidades diferentes a los aceites vegetales [202].

I.5. REFERENCIAS.

- [1] A. Youssef, S.J. Hollister, P.D. Dalton, "*Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds*", *Biofabrication* (2017) **9**, 012002.
- [2] J. Yin, S. Luan, "*Opportunities and challenges for the development of polymer-based biomaterials and medical devices*", *Regenerative Biomaterials* (2016) **3**, 129-135.
- [3] K. Mueller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J.M. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Boelz, G. Perez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castello, M. Schmid, "*Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields*", *Nanomaterials* (2017) **7**, 74.
- [4] N.P. Tipnis, D.J. Burgess, "*Sterilization of implantable polymer-based medical devices: A review*", *International Journal of Pharmaceutics* (2018) **544**, 455-460.
- [5] C.A. Smith, "*Thermochemical and physical properties of printed circuit board laminates and other polymers used in the electronics industry*", *Polymer Testing* (2016) **52**, 234-245.
- [6] T. Zhou, F. Liu, K. Sugauma, S. Nagao, "*Use of graphene oxide in achieving high overall thermal properties of polymer for printed electronics*", *Rsc Advances* (2016) **6**, 20621-20628.
- [7] A.C. Arias, "*Vertically segregated polymer blends: Their use in organic electronics*", *Polymer Reviews* (2006) **46**, 103-125.
- [8] C. Gomez Hoyos, A. Vazquez, "*Flexural properties loss of unidirectional epoxy/fique composites immersed in water and alkaline medium for construction application*", *Composites Part B-Engineering* (2012) **43**, 3120-3130.
- [9] C. Han, W. Wang, H. Tan, Y. Gao, "*Mechanical Properties of a Sandwich Construction Material with Paper Honeycomb core*", in *Biotechnology, Chemical and Materials Engineering*, Pts 1-3, R. Chen and W.P. Sung, Editors. (2012). p. 170-174.
- [10] D.W. Thompson, E.N. Hansen, C. Knowles, L. Muszynski, "*Opportunities for wood plastic composite products in the U.S. highway construction sector*", *Bioresources* (2010) **5**, 1336-1352.

- [11] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, "*3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective*", *Composites Part B-Engineering* (2017) **110**, 442-458.
- [12] J.Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R.C. Advincula, "*3D Printing of polymer nanocomposites via stereolithography*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2017) **302**, 1600553.
- [13] A.A. Konta, M. Garcia-Pina, D.R. Serrano, "*Personalised 3D printed medicines: which techniques and polymers are more successful?*", *Bioengineering* (Basel, Switzerland) (2017) **4**, 79.
- [14] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Muelhaupt, "*Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*", *Chemical Reviews* (2017) **117**, 10212-10290.
- [15] V. Umamaheswaran, "*Automotive trends drive broader, more diverse plastics use*", *Advanced Materials & Processes* (2011) **169**, 17-20.
- [16] S.M. Sapuan, N. Suddin, M.A. Maleque, "*A critical review of polymer-based composite automotive bumper systems*", *Polymers & Polymer Composites* (2002) **10**, 627-636.
- [17] J. Morton, G. Bailey, Vdi, "*The use of plastics in automotive gears Investigation into the use of polymers in load bearing gears*", in *Drivetrain for Vehicles 2012: Light - Compact - Efficient / Getriebe in Fahrzeugen 2012: Leicht - Kompakt - Effizient*. (2012). p. 333-355.
- [18] A.R. Campos, P. Lima, R. Ledo, V. Ventosinos, F. Pedras, G. Pineiro, "*Using forest resources to develop high performance plastic compounds for the automotive industry*", *International Polymer Processing* (2016) **31**, 423-432.
- [19] A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, "*Aerospace application of polymer nanocomposite with carbon nanotube, graphite, graphene oxide, and nanoclay*", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2017) **56**, 1438-1456.
- [20] V.T. Rathod, J.S. Kumar, A. Jain, "*Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications*", *Applied Nanoscience* (2017) **7**, 519-548.
- [21] E. Siochi, "*Polymers in aerospace applications*", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (2017) **254**.
- [22] M.A. Meador, "*Recent developments in polymer aerogels for aerospace applications*", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (2016) **252**.

- [23] U. Arena, M.L. Mastellone, F. Perugini, "*Life cycle assessment of a plastic packaging recycling system*", *International Journal of Life Cycle Assessment* (2003) **8**, 92-98.
- [24] S. Grima, V. Bellon-Maurel, P. Feuilloley, F. Silvestre, "*Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: A review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations*", *Journal of Polymers and the Environment* (2000) **8**, 183-195.
- [25] E.T.H. Vink, K.R. Rabago, D.A. Glassner, P.R. Gruber, "*Applications of life cycle assessment to NatureWorks (TM) polylactide (PLA) production*", *Polymer Degradation and Stability* (2003) **80**, 403-419.
- [26] M.R. Yates, C.Y. Barlow, "*Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers-A critical review*", *Resources Conservation and Recycling* (2013) **78**, 54-66.
- [27] M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, M. Smiechowska, H. Janik, "*The influence of different processing additives on biodegradation of poly(epsilon-caprolactone)*", *Iranian Polymer Journal* (2000) **9**, 221-227.
- [28] P.K. Shin, E.J. Jung, "*Effects of various parameters on biodegradation of degradable polymers in soil*", *Journal of Microbiology and Biotechnology* (1999) **9**, 784-788.
- [29] E. Castro-Aguirre, R. Auras, S. Selke, M. Rubino, T. Marsh, "*Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions*", *Polymer Degradation and Stability* (2017) **137**, 251-271.
- [30] S. Kumar, P. Maiti, "*Controlled biodegradation of polymers using nanoparticles and its application*", *Rsc Advances* (2016) **6**, 67449-67480.
- [31] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.-E. Nava-Saucedo, "*Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques*", *Chemosphere* (2008) **73**, 429-442.
- [32] M. Deng, J. Wu, C.A. Reinhart-King, C.-C. Chu, "*Biodegradable functional poly(ester amide)s with pendant hydroxyl functional groups: Synthesis, characterization, fabrication and in vitro cellular response*", *Acta Biomaterialia* (2011) **7**, 1504-1515.
- [33] C. Rivard, L. Moens, K. Roberts, J. Brigham, S. Kelley, "*Starch esters as biodegradable plastics - Effects of ester group chain-length and degree of substitution on anaerobic biodegradation*", *Enzyme and Microbial Technology* (1995) **17**, 848-852.

- [34] J.P. Santerre, R.S. Labow, D.G. Duguay, D. Erfle, G.A. Adams, "*Biodegradation evaluation of polyether and polyester-urethanes with oxidative and hydrolytic enzymes*", *Journal of Biomedical Materials Research* (1994) **28**, 1187-1199.
- [35] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, V. Sedlarik, "*Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA*", *Polymer Testing* (2016) **54**, 19-28.
- [36] A.I. Cano, M. Chafer, A. Chiralt, C. Gonzalez-Martinez, "*Biodegradation behavior of starch-PVA films as affected by the incorporation of different antimicrobials*", *Polymer Degradation and Stability* (2016) **132**, 11-20.
- [37] F. Patwary, N. Matsko, V. Mittal, "*Biodegradation properties of melt processed PBS/chitosan bio-nanocomposites with silica, silicate, and thermally reduced graphene*", *Polymer Composites* (2018) **39**, 386-397.
- [38] Y. Tokiwa, B.P. Calabia, "*Biodegradability and biodegradation of polyesters*", *Journal of Polymers and the Environment* (2007) **15**, 259-267.
- [39] T. Yoshioka, F. Kameda, N. Kawazoe, T. Tateishi, G. Chen, "*Structural changes and biodegradation of PLLA, PCL, and PLGA sponges during in vitro incubation*", *Polymer Engineering and Science* (2010) **50**, 1895-1903.
- [40] R. Cruz-Morfin, Y. Martínez-Tenorio, A. López-Malo Vigil, "*Biopolímeros y su integración con polímeros convencionales como alternativa de empaque de alimentos*", *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* (2013) **7**, 42-52.
- [41] "*Toray produces world's first biobased polyethylene terephthalate (PET) fibre*", *International Sugar Journal* (2011) **113**, 837-837.
- [42] "*Braskem partners FKUR for compounding biobased polyethylene*", *International Sugar Journal* (2011) **113**, 764-764.
- [43] "*Tetra-Pak to use biobased polyethylene from cane juice*", *International Sugar Journal* (2013) **115**, 540-540.
- [44] L. Jasinska, M. Villani, J. Wu, D. van Es, E. Klop, S. Rastogi, C.E. Koning, "*Novel, fully biobased semicrystalline polyamides*", *Macromolecules* (2011) **44**, 3458-3466.
- [45] Y. Jiang, K. Loos, "*Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides*", *Polymers* (2016) **8**, 243.
- [46] M. Winnacker, B. Rieger, "*Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research*", *Macromolecular Rapid Communications* (2016) **37**, 1391-1413.

- [47] "*Biobased polycarbonate from sugar and carbon dioxide*", International Sugar Journal (2017) **119**, 521-521.
- [48] D. Wardius, G. Behnken, F. Buckel, B.V. Sanchez, N. Rahmen, N. Meine, J.P. Schulte, "*Progress towards sustainable polyurethanes and polycarbonates built from biobased chemicals*", Abstracts of Papers of the American Chemical Society (2016) **251**.
- [49] "*PepsiCo develops biobased PET bottle*", International Sugar Journal (2011) **113**, 247-247.
- [50] G.W. Chen, S.L. Li, F.J. Jiao, Q. Yuan, "*Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/gamma-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors*", Catalysis Today (2007) **125**, 111-119.
- [51] D. Fan, D.J. Dai, H.S. Wu, "*Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations*", Materials (2013) **6**, 101-115.
- [52] S. Chatti, G. Schwarz, H.R. Kricheldorf, "*Cyclic and noncyclic polycarbonates of isosorbide (1,4 : 3,6-dianhydro-D-glucitol)*", Macromolecules (2006) **39**, 9064-9070.
- [53] Y.S. Eo, J.K. Cho, S. Kim, S. Shin, "*Synthesis and characterization of polycarbonate using isosorbide lactate as a diol*", Abstracts of Papers of the American Chemical Society (2013) **245**, 1.
- [54] L.L. Su, W.Q. Lai, J. Yan, G.Z. Wu, "*Small-molecule-induced miscibility of isosorbide-based polycarbonate with bisphenol A polycarbonate*", Journal of Applied Polymer Science (2017) **134**, 44537.
- [55] A. Shirke, B. Dholakiya, K. Kuperkar, "*Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review*", Polymer Science Series B (2015) **57**, 292-297.
- [56] Y. Jiang, K. Loos, "*Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides*", Polymers (2016) **8**, 243.
- [57] A. Llevot, A. Hufendiek, "*Biobased polyesters and polyamides: Quo vadis*", European Polymer Journal (2016) **85**, 647-648.
- [58] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, A.R. Yuvaraj, "*Polyurethane types, synthesis and applications - a review*", Rsc Advances (2016) **6**, 114453-114482.
- [59] V. Sharma, P.P. Kundu, "*Condensation polymers from natural oils*", Progress in Polymer Science (2008) **33**, 1199-1215.

- [60] R. Sablong, R. Duchateau, C.E. Koning, G. de Wit, D. van Es, R. Koelewijn, J. van Haveren, "*Incorporation of isosorbide into poly(butylene terephthalate) via solid-state polymerization*", *Biomacromolecules* (2008) **9**, 3090-3097.
- [61] W.C. Shearouse, L.M. Lillie, T.M. Reineke, W.B. Tolman, "*Sustainable polyesters derived from glucose and castor oil: building block structure impacts properties*", *Acs Macro Letters* (2015) **4**, 284-288.
- [62] G. Castillo-Dali, R. Velazquez-Cayon, M.A. Serrera-Figallo, A. Rodriguez-Gonzalez-Elipe, J.L. Gutierrez-Perez, D. Torres-Lagares, "*Importance of poly(lactic-co-glycolic acid) in scaffolds for guided bone regeneration: a focused review*", *Journal of Oral Implantology* (2015) **41**, E152-E157.
- [63] A. Causa, G. Filippone, D. Acierno, C. Domingo, A. Salerno, "*Surface morphology, crystallinity, and hydrophilicity of poly(epsilon-caprolactone) films prepared via casting of ethyl lactate and ethyl acetate solutions*", *Macromolecular Chemistry and Physics* (2015) **216**, 49-58.
- [64] M.S. Shoichet, "*Polymer scaffolds for biomaterials applications*", *Macromolecules* (2010) **43**, 581-591.
- [65] M.J.R. Virlan, D. Miricescu, A. Totan, M. Greabu, C. Tanase, C.M. Sabliov, C. Caruntu, B. Calenic, "*Current uses of poly(lactic-co-glycolic acid) in the dental field: a comprehensive review*", *Journal of Chemistry* (2015), 525832.
- [66] A. Martinez-Abad, G. Sanchez, V. Fuster, J.M. Lagaron, M.J. Ocio, "*Antibacterial performance of solvent cast polycaprolactone (PCL) films containing essential oils*", *Food Control* (2013) **34**, 214-220.
- [67] I.V. Panayotov, P.Y. Collart-Dutilleul, H. Salehi, M. Martin, A. Vegh, J. Yachouh, B. Vladimirov, P. Sipos, B. Szalontai, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, "*Sprayed cells and polyelectrolyte films for biomaterial functionalization: the influence of physical PLL-PGA film treatments on dental pulp cell behavior*", *Macromolecular Bioscience* (2014) **14**, 1771-1782.
- [68] Y. You, J.H. Youk, S.W. Lee, B.M. Min, S.J. Lee, W.H. Park, "*Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers*", *Materials Letters* (2006) **60**, 757-760.

- [69] T. Takayama, Y. Daigaku, H. Ito, H. Takamori, "*Mechanical properties of bio-absorbable PLA/PGA fiber-reinforced composites*", *Journal of Mechanical Science and Technology* (2014) **28**, 4151-4154.
- [70] H. Zernetsch, A. Kern, P. Jaschke, B. Glasmacher, "*Laser processing of electrospun PCL fiber mats for tissue engineering*", *International Journal of Artificial Organs* (2015) **38**, 607-614.
- [71] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, I. Pillin, S. Bruzaud, "*Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene succinate) blends*", *Polymer Testing* (2016) **53**, 19-28.
- [72] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jimenez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt, L. Torre, "*Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres*", *Industrial Crops and Products* (2016) **93**, 276-289.
- [73] L.H. Meng, C.C. Gao, L. Yu, G.P. Simon, H.S. Liu, L. Chen, "*Biodegradable composites of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) reinforced by poly(lactic acid) fibers*", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 43530.
- [74] S. Baidurah, S. Takada, K. Shimizu, K. Yasue, S. Arimoto, Y. Ishida, T. Yamane, H. Ohtani, "*Evaluation of biodegradability of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) on the basis of copolymer composition determined by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography*", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* (2012) **17**, 29-37.
- [75] F. Jbilou, C. Joly, S. Galland, L. Belard, V. Desjardin, R. Bayard, P. Dole, P. Degraeve, "*Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends*", *Polymer Testing* (2013) **32**, 1565-1575.
- [76] J.L. Audic, B. Chaufer, "*Properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) and sodium caseinate blends*", *Journal of Applied Polymer Science* (2012) **125**, E459-E467.
- [77] W. Yang, E. Fortunati, F. Dominici, G. Giovanale, A. Mazzaglia, G.M. Balestra, J.M. Kenny, D. Puglia, "*Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films*", *International Journal of Biological Macromolecules* (2016) **89**, 360-368.

- [78] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, "*Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers*", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2014) **107**, 323-331.
- [79] S.K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, A. Persson, "*A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers*", *Polymer Reviews* (2015) **55**, 107-162.
- [80] V.K. Thakur, M.K. Thakur, "*Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites*", *Carbohydrate Polymers* (2014) **109**, 102-117.
- [81] D.J. Gardner, G.S. Oporto, R. Mills, M. Samir, "*Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose*", *Journal of Adhesion Science and Technology* (2008) **22**, 545-567.
- [82] S. Eyley, W. Thielemans, "*Surface modification of cellulose nanocrystals*", *Nanoscale* (2014) **6**, 7764-7779.
- [83] A. Kaboorani, N. Auclair, B. Riedl, V. Landry, "*Mechanical properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite coating for wood furniture*", *Progress in Organic Coatings* (2017) **104**, 91-96.
- [84] S. Mondal, "*Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials*", *Carbohydrate Polymers* (2017) **163**, 301-316.
- [85] J.M. Dugan, J.E. Gough, S.J. Eichhorn, "*Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering*", *Nanomedicine* (2013) **8**, 287-298.
- [86] W.J. Jiang, M.L. Tsai, T.T. Liu, "*Chitin nanofiber as a promising candidate for improved salty taste*", *Lwt-Food Science and Technology* (2017) **75**, 65-71.
- [87] F.I. Khan, S. Rahman, A. Queen, S. Ahamad, S. Ali, J. Kim, M.I. Hassan, "*Implications of molecular diversity of chitin and its derivatives*", *Applied Microbiology and Biotechnology* (2017) **101**, 3513-3536.
- [88] P.I.C. Claro, A.R.S. Neto, A.C.C. Bibbo, L.H.C. Mattoso, M.S.R. Bastos, J.M. Marconcini, "*Biodegradable blends with potential use in packaging: a comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films*", *Journal of Polymers and the Environment* (2016) **24**, 363-371.
- [89] P.C. Srinivasa, R.N. Tharanathan, "*Chitin/chitosan - Safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses*", *Food Reviews International* (2007) **23**, 53-72.

- [90] Z.H. Li, R.D. Yang, F. Yang, M. Zhang, B. Wang, "*Structure and properties of chitin whisker reinforced papers for food packaging application*", *Bioresources* (2015) **10**, 2995-3004.
- [91] D.D. Rosa, M.A.G. Bardi, L.D.B. Machado, D.B. Dias, L. Silva, Y. Kodama, "*Influence of thermoplastic starch plasticized with biodiesel glycerol on thermal properties of PP blends*", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2009) **97**, 565-570.
- [92] A. Sankri, A. Arhaliass, I. Dez, A.C. Gaumont, Y. Grohens, D. Lourdin, I. Pillin, A. Rolland-Sabate, E. Leroy, "*Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid*", *Carbohydrate Polymers* (2010) **82**, 256-263.
- [93] K.M. Dang, R. Yoksan, "*Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan*", *Carbohydrate Polymers* (2015) **115**, 575-581.
- [94] O.V. Lopez, M.D. Ninago, M.M.S. Lencina, M.A. Garcia, N.A. Andreucetti, A.E. Ciolino, M.A. Villar, "*Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties*", *Carbohydrate Polymers* (2015) **126**, 83-90.
- [95] F.H.A. El-Kader, S.A. Gaafer, K.H. Mahmoud, S.I. Mohamed, M. El-Kader, "*Electrical conduction in (polyvinyl alcohol/glycogen) blend films*", *Polymer Composites* (2009) **30**, 214-220.
- [96] F.H.A. El-Kader, S.A. Gaafar, K.H. Mahmoud, S.I. Bannan, M. El-Kader, "*gamma-Irradiation effects on the thermal and optical properties of undoped and eosin doped 70/30 (wt/wt%) PVA/glycogen films*", *Current Applied Physics* (2008) **8**, 78-87.
- [97] W. Chinsirikul, J. Rojsatean, B. Hararak, N. Kerddonfag, A. Aontee, K. Jaieau, P. Kumsang, C. Sripethdee, "*Flexible and tough poly(lactic acid) films for packaging applications: property and processability improvement by effective reactive blending*", *Packaging Technology and Science* (2015) **28**, 741-759.
- [98] C.S.K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, V.C. Kalia, "*Polyhydroxyalkanoates: an overview*", *Bioresource Technology* (2003) **87**, 137-146.
- [99] R. Cretois, J.M. Chenal, N. Sheibat-Othman, A. Monnier, C. Martin, O. Astruz, R. Kurusu, N.R. Demarquette, "*Physical explanations about the improvement of polyhydroxybutyrate ductility: hidden effect of plasticizer on physical ageing*", *Polymer* (2016) **102**, 176-182.

- [100] R. Requena, A. Jimenez, M. Vargas, A. Chiralt, "*Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly (3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate) films*", *Polymer Testing* (2016) **56**, 45-53.
- [101] A. Anjum, M. Zuber, K.M. Zia, A. Noreen, M.N. Anjum, S. Tabasum, "*Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements*", *International Journal of Biological Macromolecules* (2016) **89**, 161-174.
- [102] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez, "*Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging*", *Express Polymer Letters* (2014) **8**, 791-808.
- [103] G. Kaur, I. Roy, "*Strategies for large-scale production of polyhydroxyalkanoates*", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* (2015) **29**, 157-172.
- [104] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez, "*Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging*", *Express Polymer Letters* (2014) **8**, 791-808.
- [105] M.V. Reddy, G.N. Nikhil, S.V. Mohan, Y.V. Swamy, P.N. Sarma, "*Pseudomonas otitidis as a potential biocatalyst for polyhydroxyalkanoates (PHA) synthesis using synthetic wastewater and acidogenic effluents*", *Bioresource Technology* (2012) **123**, 471-479.
- [106] N. Altaee, G.A. El-Hiti, A. Fahdil, K. Sudesh, E. Yousif, "*Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil*", *Springerplus* (2016) **5**, 762.
- [107] S. Ansari, T. Fatma, "*Cyanobacterial polyhydroxybutyrate (PHB): screening, optimization and characterization*", *Plos One* (2016) **11**, e0158168.
- [108] Y.P. Ding, W. Li, T. Muller, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Q.Q. Yao, J.A. Roether, "*Electrospun polyhydroxybutyrate/poly(epsilon-caprolactone)/58S sol-gel bioactive glass hybrid scaffolds with highly improved osteogenic potential for bone tissue engineering*", *Acs Applied Materials & Interfaces* (2016) **8**, 17098-17108.
- [109] Z. Vanovcanova, P. Alexy, J. Feranc, R. Plavec, J. Bockaj, L. Kalinakova, K. Tomanova, D. Perd'ochova, D. Sarisky, I. Galisova, "*Effect of PHB on the properties of biodegradable PLA blends*", *Chemical Papers* (2016) **70**, 1408-1415.
- [110] S.J. Modi, K. Cornish, K. Koelling, Y. Vodovotz, "*Fabrication and improved performance of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) for packaging by addition of high molecular weight natural rubber*", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 43937.

- [111] M. Oner, B. Ilhan, "*Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing*", *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* (2016) **65**, 19-26.
- [112] H. Lei, A. Pizzi, P. Navarrete, S. Rigolet, A. Redl, A. Wagner, "*Gluten protein adhesives for wood panels*", *Journal of Adhesion Science and Technology* (2010) **24**, 1583-1596.
- [113] P. Nordqvist, M. Lawther, E. Malmstrom, F. Khabbaz, "*Adhesive properties of wheat gluten after enzymatic hydrolysis or heat treatment - A comparative study*", *Industrial Crops and Products* (2012) **38**, 139-145.
- [114] L. Lorenz, M. Birkeland, C. Daurio, C.R. Frihart, "*Soy flour adhesive strength compared with that of purified soy proteins*", *Forest Products Journal* (2015) **65**, 26-30.
- [115] M.Z. Chen, Y. Chen, X.Y. Zhou, B.T. Lu, M.P. He, S. Sun, X. Ling, "*Improving water resistance of soy-protein wood adhesive by using hydrophilic additives*", *Bioresources* (2015) **10**, 41-54.
- [116] R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, I.K. Varma, B. Mattiason, "*Adhesives and plastics based on soy protein products*", *Industrial Crops and Products* (2002) **16**, 155-172.
- [117] M.R. Guo, G.R. Wang, "*Whey protein polymerisation and its applications in environmentally safe adhesives*", *International Journal of Dairy Technology* (2016) **69**, 481-488.
- [118] M.R. Guo, G.R. Wang, "*Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives*", *Polymers* (2016) **8**, 324.
- [119] V. Singh, A. Misra, R. Parthasarathy, Q. Ye, P. Spencer, "*Viscoelastic properties of collagen-adhesive composites under water-saturated and dry conditions*", *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2015) **103**, 646-657.
- [120] J.R. Barone, W.F. Schmidt, C.F.E. Liebner, "*Thermally processed keratin films*", *Journal of Applied Polymer Science* (2005) **97**, 1644-1651.
- [121] W. Shi, M.J. Dumont, "*Review: bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks*", *Journal of Materials Science* (2014) **49**, 1915-1930.
- [122] M. Kashiri, J.P. Cerisuelo, I. Dominguez, G. Lopez-Carballo, P. Hernandez-Munoz, R. Gavara, "*Novel antimicrobial zein film for controlled release of lauroyl arginate (LAE)*", *Food Hydrocolloids* (2016) **61**, 547-554.

- [123] L.F. Ardila, H.A. Estupiñán, C. Vásquez, D.Y. Peña, "*Estudio de la biodegradación hidrolítica de recubrimientos de biopolímeros/cerámico mediante EQCM*", *Revista de Ingeniería* (2011) **35**, 41-47.
- [124] O. Martin, L. Averous, "*Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*", *Polymer* (2001) **42**, 6209-6219.
- [125] J. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, R. Balart, "*The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends*", *Carbohydrate polymers* (2016) **147**, 60-68.
- [126] A.J. Lasprilla, G.A. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, "*Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review*", *Biotechnology advances* (2012) **30**, 321-328.
- [127] H.A. Estupiñán Duran, D. Laverde Cataño, D.Y. Peña, C. Vásquez, "*Comportamiento electroquímico de un recubrimiento: ácido poli l-lactico-biovidrio, en suero ringer*", *Scientia Et Technica* (2007) **36**, 261-265.
- [128] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, "*An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*", *Bioresource technology* (2010) **101**, 8493-8501.
- [129] D. Garlotta, "*A literature review of poly (lactic acid)*", *Journal of Polymers and the Environment* (2001) **9**, 63-84.
- [130] R.A. Auras, L.-T. Lim, S.E. Selke, H. Tsuji, "*Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*". Vol. 10. (2011): John Wiley & Sons.
- [131] D.E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, "*Poly(lactic acid) technology*", *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites* (2005) **16**, 527-577.
- [132] J. Ahmed, J.-X. Zhang, Z. Song, S. Varshney, "*Thermal properties of polylactides*", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2009) **95**, 957-964.
- [133] K.S. Anderson, K.M. Schreck, M.A. Hillmyer, "*Toughening polylactide*", *Polymer Reviews* (2008) **48**, 85-108.
- [134] A.K. Bledzki, A. Jaszkiwicz, D. Scherzer, "*Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres*", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2009) **40**, 404-412.

- [135] T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, Y. Abe, "*Preparation and mechanical properties of polylactic acid composites containing hydroxyapatite fibers*", *Biomaterials* (2000) **22**, 19-23.
- [136] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, "*Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials*", *Composites Science and Technology* (2007) **67**, 2535-2544.
- [137] A. Celli, M. Scandola, "*Thermal properties and physical ageing of poly (L-lactic acid)*", *Polymer* (1992) **33**, 2699-2703.
- [138] M.H. Hutchinson, J.R. Dorgan, D.M. Knauss, S.B. Hait, "*Optical properties of polylactides*", *Journal of Polymers and the Environment* (2006) **14**, 119-124.
- [139] R.A. Auras, B. Harte, S. Selke, "*An overview of polylactide as packaging material*", *Macromolecular Bioscience* (2002) **4**, 835-864.
- [140] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, "*Biological degradation of plastics: a comprehensive review*", *Biotechnology advances* (2008) **26**, 246-265.
- [141] M.P. Arrieta, "*Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación*". Tesis doctoral (2014).
- [142] T.-M. Wu, C.-Y. Wu, "*Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization*", *Polymer Degradation and Stability* (2006) **91**, 2198-2204.
- [143] I. Armentano, E. Fortunati, N. Burgos, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, A. Jiménez, K. Yoon, J. Ahn, S. Kang, "*Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems*", *Express Polymer Letters* (2015) **9**, 583-596.
- [144] N. Wang, J. Yu, X. Ma, "*Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion*", *Polymer International* (2007) **56**, 1440-1447.
- [145] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, "*Structure and morphology of solid lactide-glycolide copolymers from ¹³C nmr, infra-red and Raman spectroscopy*", *Polymer* (1998) **39**, 3335-3340.
- [146] N. Burgos, "*Desarrollo de bionanocompuestos en base a poli (ácido láctico) y plastificantes de alta compatibilidad para el envasado de alimentos*", Tesis doctoral (2013).

- [147] R.A. Auras, "Solubility of gases and vapors in polylactide polymers", in Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues. (2007), Elsevier. p. 343-368.
- [148] I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Mattioli, N. Rescignano, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado, J. Kenny, "Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering", Progress in Polymer Science (2013) **38**, 1720-1747.
- [149] M. Cocca, M.L. Di Lorenzo, M. Malinconico, V. Frezza, "Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly (l-lactic acid)", European Polymer Journal (2011) **47**, 1073-1080.
- [150] R. Auras, B. Harte, S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials", Macromolecular bioscience (2004) **4**, 835-864.
- [151] R. Auras, B. Harte, S. Selke. "Polylactides. A new era of biodegradable polymers for packaging application", in Ann Tech Conf–ANTEC Conf Proc. 2005.
- [152] V. Martino, A. Jiménez, R. Ruseckaite, "Processing and characterization of poly (lactic acid) films plasticized with commercial adipates", Journal of Applied Polymer Science (2009) **112**, 2010-2018.
- [153] K. Park, M. Xanthos, "A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids", Polymer Degradation and Stability (2009) **94**, 834-844.
- [154] C. Migliaresi, L. Fambri, D. Cohn, "A study on the in vitro degradation of poly (lactic acid)", Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition (1994) **5**, 591-606.
- [155] J. Ren, "Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications". (2011): Springer Science & Business Media.
- [156] I. McNeill, H. Leiper, "Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—1. Polylactide: general features of the degradation under programmed heating conditions", Polymer Degradation and Stability (1985) **11**, 267-285.
- [157] I. McNeill, H. Leiper, "Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer", Polymer degradation and stability (1985) **11**, 309-326.
- [158] E. Ozdemir, J. Hacıoğlu, "Thermal degradation of polylactide and its electrospun fiber", Fibers and Polymers (2016) **17**, 66-73.
- [159] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino, "Processing technologies for poly (lactic acid)", Progress in polymer science (2008) **33**, 820-852.

- [160] K.-L.G. Ho, A.L. Pometto, P.N. Hinz, "*Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation*", *Journal of environmental polymer degradation* (1999) **7**, 83-92.
- [161] S. Belbachir, F. Zaïri, G. Ayoub, U. Maschke, M. Naït-Abdelaziz, J.-M. Gloaguen, M. Benguediab, J.-M. Lefebvre, "*Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films*", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2010) **58**, 241-255.
- [162] M. Herryman, G. Carracedo, "*Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias*", *ICIDCA* (2005) **1**, 49-59.
- [163] C. Ingrao, C. Tricase, A. Cholewa-Wójcik, A. Kawecka, R. Rana, V. Siracusa, "*Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment*", *Science of the Total Environment* (2015) **537**, 385-398.
- [164] L. Serna, F. Albán, "*Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones*", *Ingeniería y competitividad* (2011) **5**, 16-26.
- [165] K. Petersen, P.V. Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M.B. Olsen, N.H. Nilsson, G. Mortensen, "*Potential of biobased materials for food packaging*", *Trends in food science & technology* (1999) **10**, 52-68.
- [166] C. Ingrao, A.L. Giudice, J. Bacenetti, A.M. Khaneghah, A.S. Sant'Ana, R. Rana, V. Siracusa, "*Foamy polystyrene trays for fresh-meat packaging: Life-cycle inventory data collection and environmental impact assessment*", *Food Research International* (2015) **76**, 418-426.
- [167] B. Hermann, L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok, M.K. Patel, "*To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment*", *Polymer Degradation and Stability* (2011) **96**, 1159-1171.
- [168] M. Guo, D. Stuckey, R. Murphy, "*End-of-life of starch-polyvinyl alcohol biopolymers*", *Bioresource technology* (2013) **127**, 256-266.
- [169] J.J. Marler, J. Upton, R. Langer, J.P. Vacanti, "*Transplantation of cells in matrices for tissue regeneration*", *Advanced drug delivery reviews* (1998) **33**, 165-182.
- [170] E.C. Weisberger, B.L. Eppley, "*Resorbable fixation plates in head and neck surgery*", *The Laryngoscope* (1997) **107**, 716-719.

- [171] S.K. Saha, H. Tsuji, "*Enhanced crystallization of poly(L-lactide-co-epsilon-caprolactone) in the presence of water*", *Journal of Applied Polymer Science* (2009) **112**, 715-720.
- [172] D. Bigg, "*Poly lactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties*", *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute* (2005) **24**, 69-82.
- [173] T. Yu, J. Ren, S. Gu, M. Yang, "*Synthesis and characterization of poly (lactic acid) and aliphatic polycarbonate copolymers*", *Polymer International* (2009) **58**, 1058-1064.
- [174] D. Cohn, A. Hotohely-Salomon, "*Biodegradable multiblock PEO/PLA thermoplastic elastomers: molecular design and properties*", *Polymer* (2005) **46**, 2068-2075.
- [175] Recommendations of IUPAC July 2018 - Available from: <https://iupac.org/what-we-do/recommendations/>.
- [176] M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Dubois, "*Poly lactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances*", *Polymers for Advanced Technologies* (2008) **19**, 636-646.
- [177] H. Liu, J. Zhang, "*Research progress in toughening modification of poly (lactic acid)*", *Journal of polymer science part B: Polymer Physics* (2011) **49**, 1051-1083.
- [178] L. Labrecque, R. Kumar, V. Dave, R. Gross, S. McCarthy, "*Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)*", *Journal of Applied Polymer Science* (1997) **66**, 1507-1513.
- [179] N. Ljungberg, T. Andersson, B. Wesslén, "*Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate*", *Journal of Applied Polymer Science* (2003) **88**, 3239-3247.
- [180] M. Kowalczyk, M. Pluta, E. Piorkowska, N. Krasnikova, "*Plasticization of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*", *Journal of Applied Polymer Science* (2012) **125**, 4292-4301.
- [181] N. Burgos, V.P. Martino, A. Jiménez, "*Characterization and ageing study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid*", *Polymer degradation and stability* (2013) **98**, 651-658.
- [182] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, "*Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?*", *Polymer* (2006) **47**, 4676-4682.

- [183] R. Balart, J. López, L. Sanchez, A. Nadal, "*Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros*", Alfagràfic SA: Alcoy (2001).
- [184] A. Södergård, M. Stolt, "*Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*", *Progress in polymer science* (2002) **27**, 1123-1163.
- [185] A. Bhatia, R. Gupta, S. Bhattacharya, H. Choi, "*Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application*", *Korea-Australia Rheology Journal* (2007) **19**, 125-131.
- [186] M.P. Arrieta, J. López, A. Hernández, E. Rayón, "*Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications*", *European Polymer Journal* (2014) **50**, 255-270.
- [187] M.P. Arrieta, M.d.M. Castro-Lopez, E. Rayón, L.F. Barral-Losada, J.M. López-Vilariño, J. López, M.V. González-Rodríguez, "*Plasticized poly (lactic acid)–poly (hydroxybutyrate)(PLA–PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications*", *Journal of agricultural and food chemistry* (2014) **62**, 10170-10180.
- [188] S.M. Davachi, B.S. Heidari, I. Hejazi, J. Seyfi, E. Oliaei, A. Farzaneh, H. Rashedi, "*Interface modified polylactic acid/starch/poly ϵ -caprolactone antibacterial nanocomposite blends for medical applications*", *Carbohydrate polymers* (2017) **155**, 336-344.
- [189] T. Gerard, T. Budtova, "*Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends*", *European polymer journal* (2012) **48**, 1110-1117.
- [190] L. Yu, K. Dean, L. Li, "*Polymer blends and composites from renewable resources*", *Progress in polymer science* (2006) **31**, 576-602.
- [191] J.-I. Gug, B. Tan, J. Soule, M. Downie, J. Barrington, M. Sobkowicz, "*Analysis of models predicting morphology transitions in reactive twin-screw extrusion of bio-based polyester/polyamide blends*", *International Polymer Processing* (2017) **32**, 363-377.
- [192] G. Stoclet, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, "*Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: polylactide/polyamide11*", *Polymer* (2011) **52**, 1417-1425.
- [193] R. Al-Itty, K. Lamnawar, A. Maazouz, "*Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy*", *Polymer Degradation and Stability* (2012) **97**, 1898-1914.

- [194] N. Wu, H. Zhang, "*Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends*", *Materials Letters* (2017) **192**, 17-20.
- [195] P. Sarazin, G. Li, W.J. Orts, B.D. Favis, "*Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch*", *Polymer* (2008) **49**, 599-609.
- [196] O. Valerio, M. Misra, A.K. Mohanty, "*Statistical design of sustainable thermoplastic blends of poly (glycerol succinate-co-maleate)(PGSMA), poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS)*", *Polymer Testing* (2017) **65**, 420-428.
- [197] A. Ostafinska, I. Fortelný, J. Hodan, S. Krejčíková, M. Nevoralová, J. Kredatusová, Z. Kruliš, J. Kotek, M. Šlouf, "*Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity*", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* (2017) **69**, 229-241.
- [198] D. Wu, D. Lin, J. Zhang, W. Zhou, M. Zhang, Y. Zhang, D. Wang, B. Lin, "*Selective localization of nanofillers: effect on morphology and crystallization of PLA/PCL blends*", *Macromolecular Chemistry and Physics* (2011) **212**, 613-626.
- [199] H. Liu, W. Song, F. Chen, L. Guo, J. Zhang, "*Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends*", *Macromolecules* (2011) **44**, 1513-1522.
- [200] J. Ren, H. Fu, T. Ren, W. Yuan, "*Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)*", *Carbohydrate polymers* (2009) **77**, 576-582.
- [201] A.M. Zolali, B.D. Favis, "*Partial to complete wetting transitions in immiscible ternary blends with PLA: the influence of interfacial confinement*", *Soft Matter* (2017) **13**, 2844-2856.
- [202] A. Campanella, J.J. La Scala, R.P. Wool, "*Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers*", *Journal of Applied Polymer Science* (2011) **119**, 1000-1010.
- [203] A. Campanella, M.J. Zhan, P. Watt, A.T. Grous, C.C. Shen, R.P. Wool, "*Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications*", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2015) **72**, 192-199.
- [204] M. Galia, L.M. de Espinosa, J.C. Ronda, G. Lligadas, V. Cadiz, "*Vegetable oil-based thermosetting polymers*", *European Journal of Lipid Science and Technology* (2010) **112**, 87-96.

- [205] J. La Scala, R.P. Wool, "*Fundamental thermo-mechanical property modeling of triglyceride-based thermosetting resins*", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **127**, 1812-1826.
- [206] J.C. Ronda, G. Lligadas, M. Galia, V. Cadiz, "*A renewable approach to thermosetting resins*", *Reactive & Functional Polymers* (2013) **73**, 381-395.
- [207] M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari, "*Development of vegetable-oil-based polymers*", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 40787.
- [208] Y.S. Lu, R.C. Larock, "*Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications*", *Chemsuschem* (2009) **2**, 136-147.
- [209] S. Rengasamy, V. Mannari, "*Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties*", *Progress in Organic Coatings* (2013) **76**, 78-85.
- [210] V. Sharma, P.P. Kundu, "*Addition polymers from natural oils - A review*", *Progress in Polymer Science* (2006) **31**, 983-1008.
- [211] Y. Xia, R.C. Larock, "*Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*", *Green Chemistry* (2010) **12**, 1893-1909.
- [212] J. McNutt, Q. He, "*Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification*", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2016) **36**, 1-12.
- [213] Z.S. Petrovic, "*Polyurethanes from vegetable oils*", *Polymer Reviews* (2008) **48**, 109-155.
- [214] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Y.Y. Then, Y.Y. Loo, "*Epoxidized jatropha oil as a sustainable plasticizer to poly(lactic acid)*", *Polymers* (2017) **9**, 204.
- [215] H. Hosney, B. Nadiem, I. Ashour, I. Mustafa, A. El-Shibiny, "*Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer*", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 46270.
- [216] A. Biswas, H.N. Cheng, K.T. Klasson, Z.S. Liu, J. Berfield, F.O. Ayorinde, "*Direct polymerization of vernonia oil through cationic means*", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2014) **91**, 2111-2116.
- [217] K. Malarczyk, E. Milchert, "*Methods for epoxidation of vegetable oils on heterogenous catalysts*", *Przemysl Chemiczny* (2015) **94**, 412-415.

- [218] S.D. Miao, P. Wang, Z.G. Su, S.P. Zhang, "*Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials*", *Acta Biomaterialia* (2014) **10**, 1692-1704.
- [219] E. Milchert, K. Malarczyk, M. Klos, "*Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: a review*", *Molecules* (2015) **20**, 21481-21493.
- [220] S.G. Tan, W.S. Chow, "*Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review*", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2010) **49**, 1581-1590.
- [221] C. Liu, Z. Liu, B.H. Tisserat, R. Wang, T.P. Schuman, Y. Zhou, L. Hu, "*Microwave-assisted maleation of tung oil for bio-based products with versatile applications*", *Industrial Crops and Products* (2015) **71**, 185-196.
- [222] D. Rosu, F. Mustata, N. Tudorachi, C.-D. Varganici, L. Rosu, V.E. Musteata, "*A study on coating properties of an epoxy system hardened with maleinized castor oil*", *Progress in Organic Coatings* (2016) **99**, 480-489.
- [223] L. Quiles-Carrillo, M.M. Blanes-Martinez, N. Montanes, O. Fenollar, S. Torres-Giner, R. Balart, "*Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil*", *European Polymer Journal* (2018) **98**, 402-410.
- [224] Y. Yang, M. Shen, X. Huang, H. Zhang, S. Shang, J. Song, "*Synthesis and performance of a thermosetting resin: Acrylated epoxidized soybean oil curing with a rosin-based acrylamide*", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 44545.
- [225] Y. Zhang, V.K. Thakur, Y. Li, T.F. Garrison, Z. Gao, J. Gu, M.R. Kessler, "*Soybean-oil-based thermosetting resins with methacrylated vanillyl alcohol as bio-based, low-viscosity comonomer*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2018) **303**, 1700278.



OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II.1. HIPÓTESIS.

En los últimos años se ha incrementado, de forma notable, la sensibilidad social por temas medioambientales. El concepto de “desarrollo sostenible” está calando de forma muy patente en nuestra sociedad. Aspectos como reciclaje, eco-eficiencia, revalorización, etc. están ganando relevancia en el ámbito industrial. Este incremento de sensibilidad, unido a la limitación de los recursos fósiles y la reducción de la huella de carbono, están actuando como fuerzas impulsoras para el desarrollo de nuevos materiales.

Esta situación es particularmente aguda en el sector de los materiales plásticos y compuestos por su alta dependencia del petróleo. Es por ello que, en la última década, se ha realizado un esfuerzo importante por parte de la comunidad científica en el desarrollo de polímeros y materiales poliméricos eco-eficientes. De entre todos los polímeros ecológicos, destaca, tanto por su volumen de consumo como por sus propiedades y un precio cada día más competitivo, el ácido poli(láctico) o PLA. Si bien este polímero se puede obtener a partir del petróleo, lo cierto es que también puede obtenerse a partir de productos derivados de la fermentación de los almidones. De hecho, gran parte del PLA disponible a nivel industrial procede de recursos renovables. Además, es un polímero completamente biodegradable, o más correctamente, desintegrable con condiciones de compost controlado. Además de estas propiedades, es un material que ofrece buena transparencia y procesos de fabricación similares a los plásticos de uso común.

No obstante, el PLA es un polímero que presenta elevada cristalinidad y ello repercute de forma crítica en sus propiedades a impacto. Se trata de un polímero de muy baja tenacidad y, en consecuencia, elevada fragilidad.

Si bien el PLA representa el “buque insignia” de los denominados biopolímeros o polímeros de alto rendimiento medioambiental, lo cierto es que se han producido importantes avances en el sector de los biopoliésteres ofreciendo un amplio rango de materiales susceptibles de ser empleados en diversos sectores industriales. Entre estos, destacan los poli(hidroxicanoatos) (PHAs) y, más concretamente el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), sintetizado industrialmente en procesos de fermentación bacteriana a partir de residuos de biomasa. Por otro lado, destacan algunos poliésteres que, si bien se obtienen a partir del petróleo, ofrecen la posibilidad de biodegradación

(desintegración en compost). Destacan fundamentalmente los poliésteres alifáticos, con propiedades flexibles excelentes, tales como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), el poli(butilén succinato) (PBS), así como algunos copolímeros entre los que merece la pena destacar el poli(butilén succinato-*co*-adipato) (PBSA).

Se ha trabajado mucho en la mejora de las propiedades a impacto del PLA y diversos han sido los planteamientos: plastificación, copolimerización y mezclado. La plastificación confiere buenas propiedades a impacto, pero, algunas propiedades mecánicas resistentes se ven notablemente reducidas. En relación a la copolimerización, ésta representa una solución técnica viable, pero con un coste económico muy elevado. En cuanto a las mezclas, se ha trabajado intensamente en el desarrollo de mezclas binarias de PLA con un amplio rango de polímeros con resultados más o menos interesantes. En el ámbito de las mezclas uno de los aspectos más desarrollados en el panorama científico ha sido la compatibilización total o parcial del PLA con otros polímeros para obtener propiedades optimizadas.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la hipótesis de trabajo que se plantea para esta investigación se fundamenta en el hecho de mejorar las propiedades a impacto de PLA mediante la formulación de mezclas ternarias. Por un lado, se plantea la incorporación de algún poliéster flexible (PCL, PBS o PBSA) para la mejora de la tenacidad de las formulaciones. No obstante, con la sola incorporación de estos poliésteres flexibles, las propiedades mecánicas resistentes, probablemente se vean reducidas. Es por ello que se plantea la hipótesis de incorporar un tercer componente en las mezclas ternarias (PHB) que contribuya a mantener las propiedades mecánicas resistentes de las formulaciones derivadas de PLA en valores razonablemente altos. De esta manera, las formulaciones basadas en mezclas ternarias podrán ampliar su campo de aplicación.

Por otro lado, dada la previsible inmiscibilidad (o miscibilidad muy limitada) entre los diferentes componentes, se pretende incorporar una serie de agentes compatibilizantes de alto rendimiento medioambiental. Por la versatilidad que ofrecen los aceites vegetales en relación a su coste y posibilidades de modificación química, se plantea la hipótesis de mejorar la compatibilidad entre los diferentes poliésteres de las mezclas ternarias mediante el empleo de aceites vegetales modificados, concretamente aceite de soja epoxidado, maleinizado y acrilado (ESO, MSO y AESO respectivamente)

ya que los grupos epoxi, anhídrido maleico y ácido acrílico potencialmente pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de los biopoliésteres, contribuyendo, de esta manera, a la compatibilización.

II.1.1. Objetivo general.

El objetivo general de esta tesis doctoral es la mejora de las propiedades frente al impacto de ácido poli(láctico) (PLA) mediante la estrategia de mezclado físico, sin que las propiedades mecánicas resistentes se vean mermadas en exceso. En concreto se pretende conseguir un efecto sinérgico mediante el empleo de diversos poliésteres biodegradables. Esta sinergia se abordará con el empleo de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) que permitirá mantener las propiedades mecánicas de las mezclas en valores elevados y, por otro lado, con el empleo de poliésteres flexibles como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(butilén succinato) (PBS) o poli(butilén succinato-*co*-adipato) (PBSA), que permitirán mejorar la tenacidad y capacidad de absorción de energía en los procesos de impacto. Todo ello con la finalidad de ofrecer una serie de formulaciones derivadas del PLA, con un buen balance de propiedades mecánicas y frente al impacto, que amplíen los campos de uso del PLA sin comprometer su biodegradabilidad.

II.1.1. Objetivos particulares.

Para alcanzar el objetivo central de esta tesis doctoral, se plantean los siguientes objetivos parciales.

1. **Optimización** del **procesado** mezclas de **PLA/PHB/PCL** mediante extrusión e inyección.
2. **Caracterización** de mezclas ternarias **PLA/PHB/PCL** y estudio de los fenómenos de entrecara para selección de la formulación óptima.
3. Desarrollo de **agentes compatibilizantes** a partir de aceite de soja sometido a diversos procesos de modificación química: epoxidación (ESO), maleinización (MSO) y acrilación (AESO).

4. **Optimización del procesado de formulaciones PLA/PHB/PCL** mejoradas con diversos **agentes compatibilizantes** mediante extrusión e inyección.

5. **Caracterización** de mezclas PLA/PHB/PCL compatibilizadas con agentes derivados de aceite de soja.

6. **Ampliación del rango de temperaturas** de uso de las mezclas ternarias de PLA por sustitución de PCL por **PBS** y **PBSA**. Optimización de **procesado**.

7. **Caracterización** de mezclas ternarias **PLA/PHB/PBS** y **PLA/PHB/PBSA** compatibilizadas con agentes derivados del aceite de soja.

II.2. PLANIFICACIÓN.

Para alcanzar los objetivos planteados previamente se plantea el siguiente programa de trabajo estructurado en fases, tareas y actividades (**Figura II.2.1**).

■ FASE 1. Desarrollo y caracterización de mezclas ternarias PLA/PHB/PCL.

Tarea 1.1. Fabricación de mezclas ternarias PLA/PHB/PCL.

Actividad 1.1.1. Extrusión+compounding de mezclas PLA/PHB/PCL con diversos contenidos en cada uno de los componentes.

Actividad 1.1.2. Inyección de mezclas de PLA/PHB/PCL para la obtención de probetas normalizadas.

Tarea 1.2. Caracterización mecánica de mezclas PLA/PHB/PCL.

- Actividad 1.2.1. Obtención propiedades mecánicas mediante ensayo de tracción: alargamiento a la rotura (ϵ_b %), módulo de tracción (E_t) y tensión de rotura (σ_t).
- Actividad 1.2.2. Obtención de las propiedades frente al impacto mediante el empleo del ensayo de impacto con péndulo Charpy.
- Actividad 1.2.3. Obtención de las propiedades de dureza mediante el empleo del ensayo de dureza Shore D.

Tarea 1.3. Caracterización de la morfología de fractura y miscibilidad de mezclas PLA/PHB/PCL.

- Actividad 1.3.1. Estudio de la morfología de fractura mediante el empleo de técnicas de microscopía electrónica con emisión de campo (FESEM). Estudio de la distribución de fases.
- Actividad 1.3.2. Estudio cualitativo de la miscibilidad de mezclas PLA/PHB/PCL mediante ataque selectivo preferente de alguna fase y posterior observación mediante FESEM.

Tarea 1.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de mezclas PLA/PHB/PCL.

- Actividad 1.4.1. Determinación de las transiciones térmicas de las mezclas PLA/PHB/PCL mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Efecto de la composición en las transiciones térmicas del PLA: temperatura de transición vítrea (T_g), proceso de cristalización en frío (T_{cc}) y proceso de fusión (T_m).

- Actividad 1.4.2. Estudio de la estabilidad térmica frente a degradación de mezclas PLA/PHB/PCL mediante análisis termogravimétrico (TGA). Estudio de las etapas de degradación y determinación de las temperaturas características del proceso de degradación: T_5 y T_{max} , correspondientes a la pérdida de 5% de peso y a la máxima velocidad de pérdida de peso, respectivamente.
- Actividad 1.4.3. Estudio de las propiedades mecánico-dinámicas mediante el empleo de análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Evolución del módulo de almacenamiento (G') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la composición. Estimación de la T_g e influencia de la composición en las curvas DMTA.

Tarea 1.5. Análisis y síntesis de resultados.

- Actividad 1.5.1. Análisis estadístico de los resultados obtenidos y síntesis de resultados en documento para su difusión/divulgación.

FASE 2. Optimización de mezclas ternarias PLA/PHB/PCL mediante agentes de acoplamiento derivados del aceite de soja.

Tarea 2.1. Fabricación de mezclas PLA/PHB/PCL compatibilizadas con derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO).

- Actividad 2.1.1. Selección de la formulación PLA/PHB/PCL con propiedades más equilibradas, tanto a nivel de propiedades mecánicas resistentes como de resistencia al impacto.

Actividad 2.1.2. Extrusión+compounding de la mezcla PLA/PHB/PCL optimizada con diferentes derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO). Modificación de parámetros de extrusión.

Actividad 2.1.3. Inyección de la mezcla PLA/PHB/PCL optimizada con diferentes derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO) en molde con probetas normalizadas para su caracterización.

Tarea 2.2. Caracterización mecánica de la mezcla PLA/PHB/PCL compatibilizada con diversos derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO).

Actividad 2.2.1. Obtención propiedades mecánicas mediante ensayo de tracción: $\varepsilon_b\%$, E_t y σ_t .

Actividad 2.2.2. Ensayo impacto Charpy.

Actividad 2.2.3. Ensayo de dureza Shore D.

Tarea 2.3. Caracterización de la morfología de fractura y miscibilidad de la mezcla PLA/PHB/PCL compatibilizada.

Actividad 2.3.1. Estudio morfología impacto mezcla PLA/PHB/PCL optimizada con agentes compatibilizantes derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO), mediante técnicas FESEM.

Actividad 2.3.2. Efecto agentes compatibilizantes derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO) en la miscibilidad mediante técnicas FESEM con y sin ataque selectivo.

Tarea 2.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de la mezcla PLA/PHB/PCL compatibilizada.

- Actividad 2.4.1. Determinación de las transiciones térmicas de las mezclas compatibilizadas de PLA/PHB/PCL mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Efecto de la composición en las transiciones térmicas del PLA: temperatura de transición vítrea (T_g), proceso de cristalización en frío (T_{cc}) y proceso de fusión (T_m).
- Actividad 2.4.2. Estudio de la estabilidad dimensional de la mezcla PLA/PHB/PCL optimizada con diferentes aditivos derivados del aceite de soja. Determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL).
- Actividad 2.4.3. Estudio de las propiedades mecánico-dinámicas mediante el empleo de análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Evolución del módulo de almacenamiento (G') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la composición. Estimación de la T_g e influencia de la composición en las curvas DMTA.
- Actividad 2.4.4. Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas de la mezcla PLA/PHB/PCL optimizada compatibilizada con derivados de aceite de soja (ESO, MSO y AESO), mediante ensayos de temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) y de flexión térmica (HDT).

Tarea 2.5. Análisis y síntesis de resultados.

- Actividad 2.5.1. Análisis estadístico de los resultados obtenidos y síntesis de resultados en documento para su difusión/divulgación.

FASE 3. Ampliación rango temperaturas mezcla optimizada PLA/PHB/PCL con polímeros derivados del ácido succínico (PBS y PBSA).

Tarea 3.1. Fabricación de mezcla PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA compatibilizadas con derivados de aceite de soja.

- Actividad 3.1.1. Sobre la composición optimizada en la Fase 2, se substituirá PCL (bajo punto de fusión) por PBS y PBSA (punto de fusión superior) y se seleccionarán los agentes compatibilizantes derivados del aceite de soja óptimos.
- Actividad 3.1.2. Extrusión+compounding de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA con agentes compatibilizantes óptimos. Modificación de parámetros de extrusión.
- Actividad 3.1.3. Inyección de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA con agentes compatibilizantes óptimos en molde con probetas normalizadas para su caracterización.

Tarea 3.2. Caracterización mecánica de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA con agentes compatibilizantes derivados del aceite de soja óptimos.

- Actividad 3.2.1. Obtención propiedades mecánicas mediante ensayo de tracción: $\epsilon_b\%$, E_t y σ_t .
- Actividad 3.2.2. Ensayo impacto Charpy.
- Actividad 3.2.3. Ensayo de dureza Shore D.

Tarea 3.3. Caracterización de la morfología de fractura y miscibilidad de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA compatibilizados con derivados de aceite de soja óptimos.

Actividad 3.3.1. Estudio morfología impacto mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA optimizadas con agentes compatibilizantes derivados del aceite de soja óptimos, mediante técnicas FESEM.

Actividad 3.3.2. Efecto agentes compatibilizantes derivados del aceite de soja en la miscibilidad de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante técnicas FESEM.

Tarea 3.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA compatibilizados con derivados de aceite de soja óptimos.

Actividad 3.4.1. Estudio transiciones térmicas de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante DSC.

Actividad 3.4.2. Estudio degradación térmica de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante TGA.

Actividad 3.4.3. Estudio dinámico-mecánico de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante DMTA.

Actividad 3.4.4. Estudio estabilidad termo-mecánica y dilatación de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante TMA.

Actividad 3.4.5. Estudio termomecánico de mezclas PLA/PHB/PBS y PLA/PHB/PBSA mediante ensayos VST y HDT.

Tarea 3.5. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 3.5.1. Análisis estadístico de los resultados obtenidos y síntesis de resultados en documento para su difusión/divulgación.

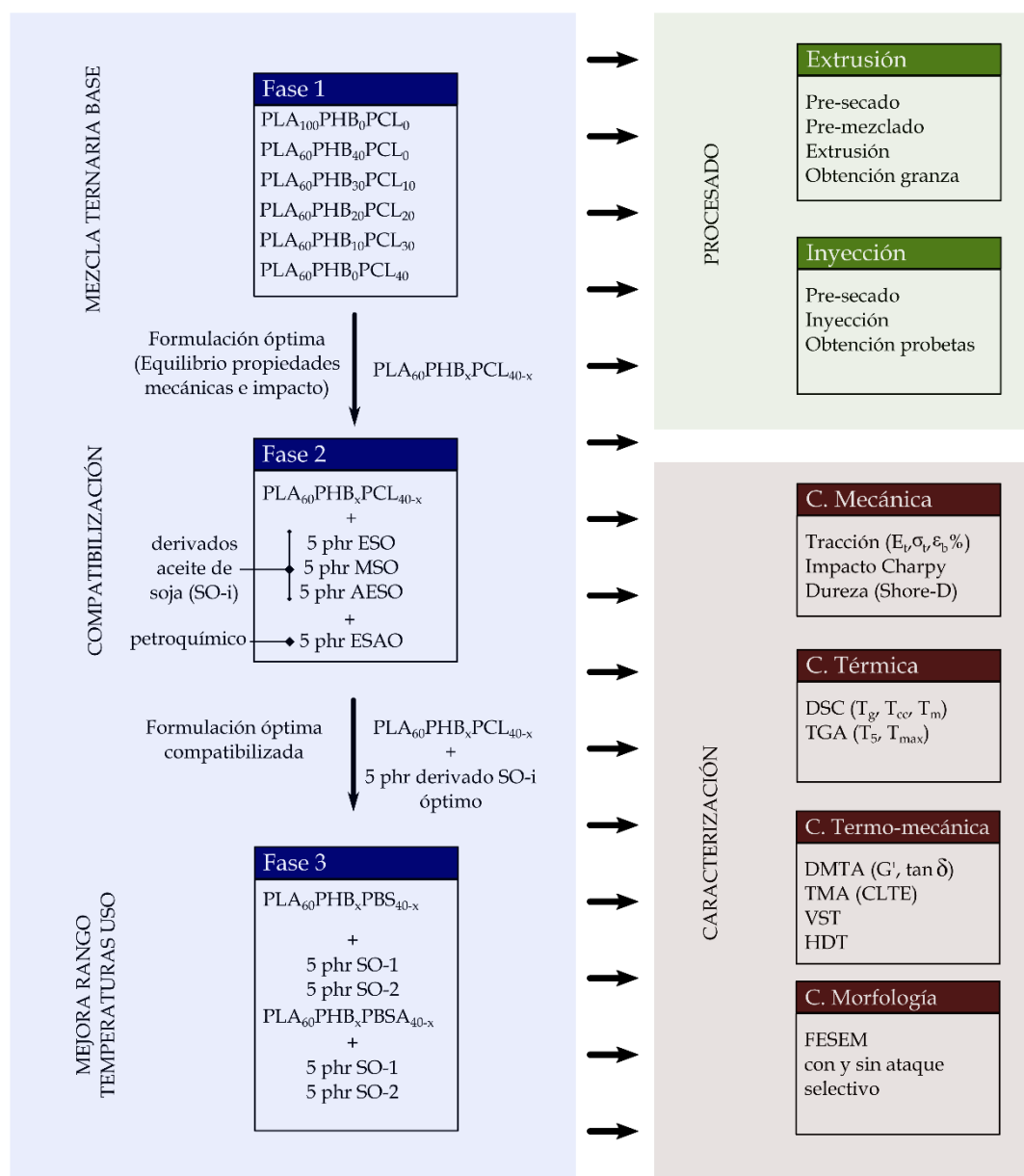


Figura II.2.1. Esquema de planificación de la investigación a nivel de procesado y caracterización de los materiales desarrollados.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESUMEN

Este capítulo muestra los resultados más relevantes obtenidos en el marco de esta investigación. Se ha estructurado en tres grandes bloques correspondientes a las diferentes fases expuestas en el apartado de “Planificación”.

Capítulo III.1. *“Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA) Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters”*

El primer bloque se centra en el estudio de la mejora en las propiedades frente al impacto a través de mezclado. En particular, se describen las características de las mezclas ternarias constituidas por ácido poli(láctico) – PLA y otros dos poliésteres con propiedades muy distintas. Por un lado, el poli(3-hidroxibutirato) – (PHB), con propiedades barrera muy interesantes y buenas propiedades mecánicas resistentes y, por otro lado, la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poliéster de naturaleza muy flexible que, además, puede aportar buenas propiedades de estabilidad térmica a elevadas temperaturas. El capítulo muestra los aspectos más relevantes relacionados con el procesamiento de estas mezclas sin agentes compatibilizantes, así como el conjunto de propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas de las mezclas con diferentes contenidos en cada uno de estos poliésteres.

Capítulo III.2. *“Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of poly(lactic acid)-PLA, poly(ϵ -caprolactone)-PCL and poly(3-hydroxybutyrate)-PHB”*

Este segundo bloque de resultados aborda la mejora en las propiedades globales de las mezclas desarrolladas en el apartado anterior, concretamente una de las mezclas con el mayor equilibrio de propiedades (PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀), mediante el empleo de agentes compatibilizantes de alto rendimiento medioambiental. Esta parte de la investigación plantea la utilización de derivados del aceite de soja sometido a diferentes

modificaciones químicas. En particular, se trabaja con aceite de soja epoxidado (ESO), maleinizado (MSO) y acrilado (AESO). El bloque expone la relevancia de estos agentes compatibilizantes en la mejora de las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias PLA/PHB/PCL a través de mecanismos de plastificación y reacción. En el apartado de resultados se aborda el procesado de estos materiales mediante extrusión con doble husillo y posterior pelletización, seguida de proceso de inyección. Se contempla el efecto de los diferentes agentes compatibilizantes en las propiedades mecánicas a tracción, dureza e impacto, así como sobre otras propiedades térmicas como las temperaturas de transición vítrea (T_g), de fusión (T_m) y de cristalización en frío (T_{cc}) del PLA, temperaturas características de la degradación, módulo de almacenamiento- G' , factor de pérdidas-tan δ , entre otras. El estudio se completa con un análisis detallado de la morfología de las mezclas y el papel que desempeñan los agentes compatibilizantes.

Capítulo III.3.

“High toughness poly(lactic acid) (PLA) formulations obtained by ternary blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and flexible polyesters from succinic acid”

El tercer bloque de resultados que se expone en esta tesis doctoral se centra en la sustitución de la PCL en las mezclas ternarias por otros poliésteres con igual o similar flexibilidad pero con puntos de fusión más elevados, con el fin de ampliar el rango de temperaturas de uso de las formulaciones industriales desarrolladas. En particular, se trabaja con dos polímeros derivados del ácido succínico (SA): poli(butilén succinato) (PBS) y poli(butilén succinato-*co*-adipato) (PBSA). En relación a la mejora de las propiedades de las mezclas ternarias, se exploran las diferencias entre dos derivados epoxidados procedentes de aceites vegetales, concretamente, el aceite de soja epoxidado (ESO) y el aceite de linaza epoxidado (ELO). Esta parte de la investigación plantea las particularidades del procesado de estos materiales, así como la caracterización de las propiedades mecánicas (tracción, dureza e impacto) y térmicas (caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido-DSC, análisis termogravimétrico-TGA, análisis termomecánico-TMA, análisis térmico mecánico-dinámico-DMTA, además de la determinación de las temperaturas de reblandecimiento Vicat-VST y de flexión térmica-HDT). El capítulo se completa con un estudio de la morfología de las mezclas mediante microscopía electrónica (FESEM).

III.1

III.1. Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA) Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters

María Jesús García-Campo¹, Teodomiro Boronat², Luis Quiles-Carrillo¹, Rafael Balart^{1,*} and Nestor Montanes¹

¹ Materials Science Division, Technological Institute of Materials (ITM)
Universitat Politècnica de València,
03801 Alcoy, Alicante, Spain

² Manufacturing Engineering Division, Technological Institute of Materials (ITM)
Universitat Politècnica de València
03801 Alcoy, Alicante, Spain

Polymers **2018**, 10(1), 3

DOI: 10.3390/polym10010003

“Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA) Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters”

Abstract

Ternary blends with a constant poly(lactic acid) (PLA) content (60 wt %) and varying amounts of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) were manufactured by one step melt blending process followed by injection moulding, with the main aim of improving the low intrinsic toughness of PLA. Mechanical properties were obtained from tensile and Charpy impact tests. The miscibility and morphology of the system was studied by thermal analysis and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The obtained results showed a clear phase separation, thus indicating poor miscibility between these three biopolyesters, *i.e.*, PLA, the continuous component with dispersed PHB and PCL domains in the form of different sphere size. Nevertheless, the high fragility of PLA was remarkably reduced, as detected by the Charpy impact test. In accordance with the decrease in brittleness, a remarkable increase in elongation at break is achieved, with increasing PCL load due to its flexibility; in addition, increasing PCL load provides thermal stability at high temperatures. Thus, tailored materials can be manufactured by melt blending PLA, PHB, and PCL in different percentages to offer a wide range of biodegradable polymer blends

Keywords

Blending; poly(lactic acid) (PLA); biopolyesters; mechanical properties; thermal properties.

III.1.1. Introduction.

In the last decades, increasing environmental concerns and the evident problematics related to petroleum depletion have given rise to attracting recycling and/or upgrading initiatives supported by new legislation. In the field of polymer science, this phenomenon has been particularly important, as the vast majority of commercial and industrial plastics are petroleum-based materials. This situation has led to the development of new polymers with a marked environmental focus. Biodegradable polymers (or what is more accurate, disintegrable in controlled compost soil) can positively contribute to reducing the total amount of plastics left in landfills, which is a high magnitude environmental problem, particularly in the packaging and food industry, due to the large volume to density ratio of plastic parts and components in these sectors (containers, bottles, trays, cups, etc.).

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most promising biopolymers that can be obtained from renewable feedstocks, such as corn starch, sugar beet, tapioca roots, sugarcane, and so on [1]. It has similar properties to some commodity plastics, and its price is continuously becoming cheaper. These properties lead PLA to a very close-to-market position in comparison to other petroleum-based and biodegradable polymers, such as poly(butylene succinate) (PBS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL), and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) [2–4], as well as other biobased and biodegradable polymers such as thermoplastic starch, poly(hydroxyalkanoates) (PHAs), protein-based polymers, and so on [5–8]. Nevertheless, PLA is a highly brittle polymer with very low toughness. On the other hand, its barrier properties are also poorer than other widely used packaging polymers. For these reasons, researchers are trying to find new formulations for industrial applications. Three different approaches are being investigated to overcome these restrictions, *i.e.*, plasticization, copolymerization, and blending [9].

A wide variety of plasticizers have been proposed for PLA formulations with more or less success. They generally provide a decrease in the glass transition temperature, which gives increased chain mobility; consequently, ductile properties are remarkably improved. Nevertheless, other mechanical properties are compromised, *i.e.*, modulus and tensile strength, among others, and the overall effect of plasticizers on toughness is not high. Typical plasticizers for PLA, *i.e.*, oligomeric lactic acid (OLA) [10], citrate esters

[11–14], glycols, and polyglycols [15–18], among others, are widely used in plasticized PLA formulations. Vegetable oil-derived plasticizers (maleinized-, acrylated-, hydroxylated-, epoxidized-, among other chemically modified vegetable oils) have been successfully used as PLA plasticizers [19]. Nevertheless, their efficiency in terms of plasticization is lower than that provided by conventional plasticizers, as the glass transition temperature is not remarkably reduced but, in contrast, the overall toughness is considerably increased, as reported by Carbonell-Verdu *et al.* using epoxidized cottonseed oil to toughen PLA [20]. Ferri *et al.* showed a remarkable improvement on both mechanical ductile properties, *i.e.*, elongation at break and mechanical resistant properties (modulus and tensile strength), by using epoxidized fatty acid esters and maleinized linseed oil. These balanced properties gave a remarkable increase in the impact-absorbed energy [21,22].

Another approach to improve toughness is copolymerization, but this is not a cost-effective solution [23]. The synthesis of different copolymers at laboratory scale has been reported, but their transfer to industry is still complex. Supthanyakul *et al.* reported the synthesis of a triblock poly(L-lactide-*b*-butylene succinate-*b*-L-lactide) to provide improved toughness to PLA/PBS blends [24]. Wu *et al.* reported the potential of a synthesized terpolymer from PHB-PLA-PCL, with a flexible behaviour, good biocompatibility, and interesting potential uses for *in vivo* medical applications [25]. Carrasco *et al.* reported a remarkable increase in the toughness and thermal stability of PLA by reactive extrusion with a styrene-acrylic multifunctional oligomer due to a branching effect [26].

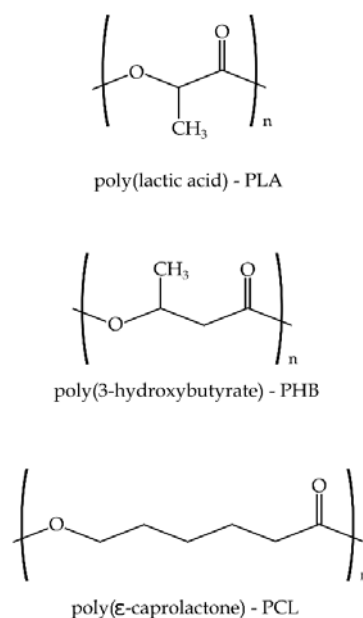
A third way to increase toughness is by blending. This is a very cost effective way to reduce the intrinsic brittleness of PLA without compromising other mechanical properties to a great extent. A wide variety of binary blends based on PLA have been proposed in recent years with a high number of polymers such as poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [27], poly(butylene succinate) (PBS) [28], poly(butylene adipate (PBAd) [29], poly(amide) (PA) [30,31], thermoplastic starch (TPS) [32], poly(propylene) (PP) [33], soy protein [34], poly(vinyl chloride) (PVC) [35], poly(propylene carbonate) (PPC) [36], poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) [37], poly(butylene succinate-*co*-butylene adipate) (PBSA) [38,39], and so on. As the lack of miscibility of PLA with most polymers is one of the main issues to overcome, several approaches have been proposed. On an industrial scale, reactive extrusion has been proven as a cost effective way to

partially compatibilize PLA blends with improved toughness [40,41]. Al-Itry *et al.* reported the excellent compatibilization effect that a multifunctional epoxy styrene-acrylic oligomer (Joncryn® ADR-4368 by BASF) can have on PLA/PBAT blends [37]. Abdelwahab *et al.* reported the excellent compatibilization effect that an epoxy styrene-acrylic multifunctional oligomer could have on PLA/PBAT blends with lignin [42]. Rasal *et al.* worked on improving the toughness of PLA by reactive blending with poly(acrylic acid) (PAA) with interesting applications in consumer products and biomedical devices [43]. In general, biopolyesters are characterized by hydroxyl terminal groups which can readily react with several functionalities. Also, ternary blends represent an interesting technical solution as the use of different polymers can be used to tailor the desired properties. Luckachan *et al.* developed binary and ternary blends of PLA with PCL and TPS with remarkable improvements on mechanical and thermal performance [32,44]. In a recent work, several soybean oil-based compatibilizers, *i.e.*, epoxidized soybean oil (ESO), epoxidized-acrylated soybean oil (AESO), and maleinized soybean oil (MSO), have demonstrated the interesting compatibilizing effect of these chemically-modified vegetable oils as environmentally friendly compatibilizers in ternary PLA (60 wt %)/PHB (10 wt %)/PCL (30 wt %) blends [31]. This work aims to develop ternary blends based on PLA as the main component and vary the loading of two additional biopolyesters, namely poly(3-hydroxybutyrate)-PHB and poly(ϵ -caprolactone)-PCL, to improve toughness of neat PLA without any other compatibilization component to obtain an in depth knowledge of the nature of this ternary blend, and to evaluate the effects of these two biopolyesters on the mechanical performance and thermal stability of the developed materials.

III.1.2. Materials and Methods.

Materials.

The PLA used in this work was a commercial grade Ingeo™ Biopolymer 6201D (MFI = 15–30 g/10 min at 210 °C) supplied by NatureWorks (Minnetonka, Minnesota, USA). Its main properties are a density of 1.24 g cm⁻³, a glass transition temperature in the 55–60 °C range, and a melt temperature range comprised between 155–170 °C. Regarding PCL, a commercial grade Capa TM6800 (MFI = 2.01–4.03 g/10 min at 160 °C) was supplied by Perstorp UK Ltd. (Warrington, UK) in pellet form with a density of 1.146 g cm⁻³. PCL main thermal transitions are a glass transition temperature, T_g of –50 to –60 °C, and a melt peak temperature (T_m) in the 58–60 °C range. PHB was a poly(3-hydroxybutyrate) polymer commercial grade P226 (MFI = 10 g/10 min at 180 °C) supplied by Biomer (Krailling, Germany) with a density of 1.25 g cm⁻³. Its main thermal transitions are a T_g of about –5 °C and a melt peak temperature close to 170 °C. The chemical structure of all three biopolyesters is shown in **Scheme III.1.1**.



Scheme III.1.1. Schematic representation of the chemical structure of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly(ε-caprolactone) (PCL).

Manufacturing of Ternary PLA/PHB/PCL Blends.

Manufacturing of blends was carried out in two different stages. Prior to further processing, all materials were dried to avoid moisture, which could affect hydrolysis during manufacturing. PLA and PHB were dried at 60 °C for 24 h, while PCL was dried at 45 °C for 24 h. The amount of PLA in all ternary blends was maintained constant at 60 wt %, as indicated in **Table III.1.1**, and the results were compared to neat PLA, as the main objective is to obtain toughened PLA formulations. The appropriate amounts of each component were weighed and mechanically pre-mixed in a zipper bag until homogenization. Then, the first manufacturing stage was conducted by extrusion in a twin-screw extruder from Dupra S.L. (Alicante, Spain). The screws had a diameter of 25 mm and a length to diameter (L/D) ratio of 24. A rotating speed of 40 rpm was used with a temperature profile of 175 °C (extrusion die), 170 °C, 165 °C, and 160 °C (feeding hopper). These conditions ensure good processing in terms of viscosity and avoid thermal degradation, as previous studies in the group have revealed. After this mixing stage, the obtained materials were pelletized and further processed by injection moulding in a Mateu & Solé Meteor 75 (Barcelona, Spain) at a temperature profile of 160 °C (hopper), 165 °C, 170 °C, and 175 °C (injection nozzle), using a mirror-finished mold with standard shapes for different tests.

Table III.1.1. Composition and labelling of PLA/PHB/PCL ternary blends.

Code	PLA (wt %)	PHB (wt %)	PCL (wt %)
100/0/0	100	0	0
60/40/0	60	40	0
60/30/10	60	30	10
60/20/20	60	20	20
60/10/30	60	10	30
60/0/40	60	0	40

Mechanical Characterization.

Mechanical characterization of ternary blends was carried out by standardized tensile and flexural tests in a universal test machine ELIB 50 from Ibertest S.A.E. (Madrid, Spain) equipped with a load cell of 5 kN, following ISO 527-1:2012 and ISO 178:2011, respectively. The crosshead speed rate was adjusted to 5 mm min⁻¹, as recommended in the corresponding standards. Surface hardness was measured using the Shore D method in a durometer 676-D from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), following the recommendations of ISO 868:2003. The toughness was estimated by the Charpy impact test with a 1 J pendulum from Metrotec (San Sebastián, Spain), as indicated in ISO 179-1:2010. Impact tests were conducted on notched samples with a “V” type notch and a radius of 0.25 mm. At least 5 different samples were tested for each mechanical test, and the obtained values were averaged. All mechanical tests were carried out at room temperature.

Morphology Characterization.

The morphology of the ternary blends was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEIS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK) working at an acceleration voltage of 2 kV. Before placing the samples inside the vacuum chamber for SEM observation, all materials were covered with a thin metallic layer (aurum-palladium) in a sputter coater EMITECH model SC7620, provided by Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK). Three different characterizations were made. The first one was on fractured samples coming from impact tests without further preparation. In addition, rectangular samples were subjected to a cryofracture process to observe the morphology without any deformation. Finally, cryofractured surfaces were subjected to a selective extraction process with glacial acetic acid for 1 h, which preferentially attacks PCL and, to a lesser extent, PHB, while PLA remains almost unaltered.

Thermal and Thermomechanical Characterization.

The main thermal transitions of the ternary blends were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) using a calorimeter from Mettler-Toledo mod. 821 (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with an average weight in the 5–7 mg range were placed into standard sealed aluminium crucibles. Two small holes were done on the lids to allow gas escape during the tests. A dynamic program was applied in three different stages: 1st heating stage: from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; cooling: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ down to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2nd heating: from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The heating rate was set to $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for all three stages, and the dynamic program was conducted in nitrogen atmosphere (66 mL min^{-1}). Thermal degradation was studied by thermogravimetric analysis in a Mettler-Toledo TGA SDTA 851 thermobalance (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with a weight in the 5–7 mg range were placed in standard alumina crucibles with a total capacity of $70\text{ }\mu\text{L}$. A dynamic program was scheduled from $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in air atmosphere.

Dynamic-mechanical thermal characterization (DMTA) was conducted in an oscillatory rheometer AR-G2 from TA Instruments (New Castle, DE, USA), which was equipped with a special clamp system for solid samples working in a combined shear-torsion mode. The samples, with dimensions of $4 \times 10 \times 40\text{ mm}^3$, were subjected to a temperature sweep from $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under a maximum deformation ($\% \gamma$) of 0.1%. The frequency was set to 1 Hz and both the evolution of the storage modulus (G') and the dynamic damping factor ($\tan \delta$) were collected.

III.1.3. Results and Discussion.

Mechanical Properties and Morphology of PLA/PHB/PCL Ternary Blends.

Figure III.1.1 shows the evolution of mechanical tensile properties as a function of the ternary blend composition. Neat PLA is a quite brittle material with a very low elongation at break of 7.87%. This fact, together with a high modulus of about 3.6 GPa and a high tensile strength (58.2 MPa), are responsible for a high intrinsic fragility. Both PHB and PCL have a positive effect on elongation at break, but this effect is more accentuated in the case of PCL, due to its high flexibility compared to PHB. The PLA/PHB/PCL blend (60/40/0) shows a remarkable increase in elongation at break up to 61%, while the modulus is very close to that of neat PLA (around 3.4 GPa), but the tensile strength is noticeably reduced down to 39.8 MPa. Similar trend was observed by Arrieta *et al.* in PLA/PHB films. In fact, the elongation at break improved by 40% in the PLA/PHB blend containing 25 wt % PHB [45]. Nevertheless, they reported the need for additional plasticization by limonene.

With regard to the ternary blend (60/0/40) with 40 wt %, PCL shows a clear effect on ductility with an increase in elongation at break up to 168.5%. These results are in accordance with those reported by Navarro-Baena *et al.*, which achieved an elongation at break of 200% in PLA/PCL blends containing 30 wt % PCL [46]. Chen *et al.* reported similar findings in PLA/PCL blends, with an increase in elongation at break up to 152.1% for blends containing 40 wt % PCL. The tensile strength is not remarkably reduced and is maintained close to 40 MPa, but the modulus is noticeably reduced down to 2.5 GPa. Intermediate compositions show an intermediate behavior between the binary PLA/PHB and PLA/PCL blends. As one can see, the elongation at break increases with the PCL content, whilst the modulus decreases.

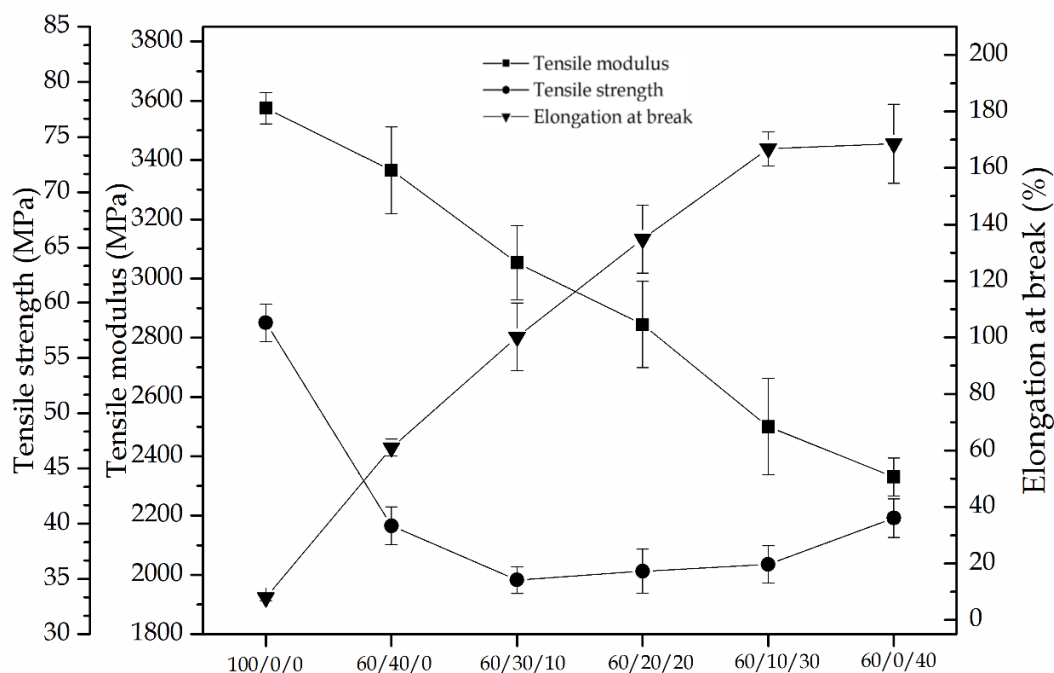


Figure III.1.1. Plot evolution of mechanical tensile properties of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).

With regard to flexural behavior, **Figure III.1.2** shows the evolution of both the flexural modulus and strength. As it can be observed, both flexural properties follow the same tendency, as previously seen in tensile properties. Neat PLA shows a relatively high flexural modulus of about 3.5 GPa, with a flexural strength of 110.7 MPa. The blend that contains only 40 wt % PHB shows similar flexural modulus and an important decrease in flexural strength of about 30% down to values of 78.2 MPa. The blend containing 40 wt % PCL offers the lowest flexural modulus (2.1 GPa), but the flexural strength is slightly higher than intermediate compositions. This could be related to the crystallization process, as both PHB and PCL can potentially affect the overall crystallinity. In fact, PLA crystallization can be highly increased by presence of PCL, as Rizzuto *et al.* reported, even from PLA in a glassy state [47,48]. The nucleating effect that PCL can provide to formation of PLA crystals has also been proposed, which has a positive effect on increasing mechanical properties [49].

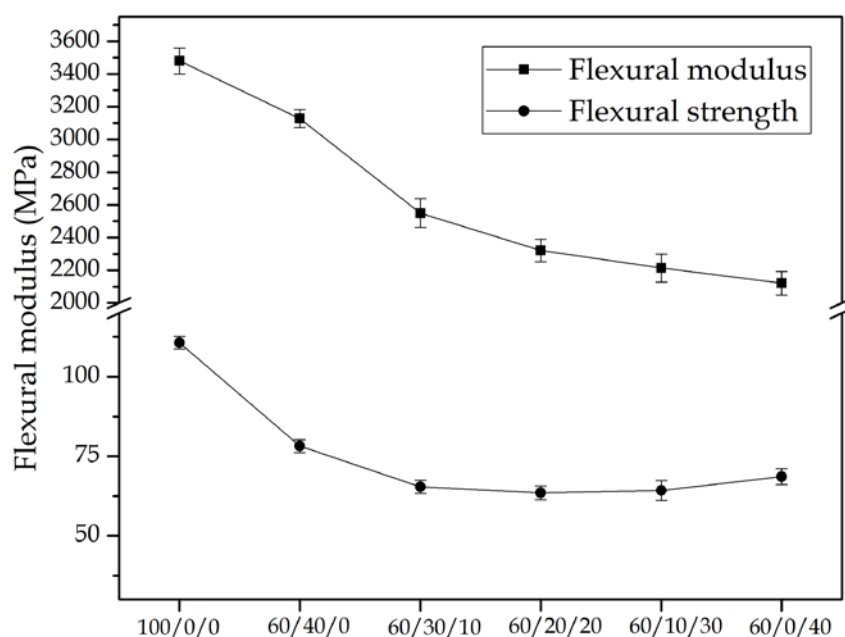


Figure III.1.2. Plot evolution of mechanical flexural properties of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).

As indicated previously, one of the main drawbacks of PLA is its intrinsic brittleness, which leads to low toughness. In this work, the toughness has been estimated by the Charpy impact test, as summarized in **Table III.1.2**. The extremely low impact-absorbed values are related to the fact that all samples were previously notched to compare results with the toughened formulations. Neat PLA absorbs very little energy during a sudden impact (1.63 kJ m^{-2}). Its ternary blend with 40 wt % PHB (60/40/0) shows a slight increase in toughness, but this can be neglected as it changes up to 1.79 kJ m^{-2} . Nevertheless, the ternary blend with 40 wt % PCL (60/0/40) shows a remarkable increase up to values of 6.13 kJ m^{-2} , which represents a percentage increase of 276% with regard to neat PLA. Regarding the sole effect of PHB, Zhang *et al.* reported that the structure of neat PHB is highly affected by the presence of PLA, and this leads to a slight increase in fracture toughness [50]. With regard to the blend with PCL, Chen *et al.* have reported a remarkable improvement on toughness in PLLA/PDLLA by the addition of PCL in binary blends. They also report an even higher improvement by using a surfactant derived from a copolymer of ethylene and propylene oxide [51].

Table III.1.2. Mechanical properties (Charpy impact test on notched samples and Shore D hardness) of PLA/PHB/PCL ternary blends as a function of their composition (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL).

PLA/PHB/PCL (wt %)	Impact-Absorbed Energy (kJ m⁻²)	Shore D Hardness
100/0/0	1.63 ± 0.14	69.0 ± 1.2
60/40/0	1.79 ± 0.10	69.6 ± 0.9
60/30/10	2.40 ± 0.38	69.3 ± 0.7
60/20/20	2.45 ± 0.62	67.0 ± 0.9
60/10/30	5.06 ± 0.94	65.0 ± 1.0
60/0/40	6.13 ± 0.21	65.2 ± 0.3

The morphology of the blends shows a clear phase separation with both PHB and PCL, as can be observed in **Figure III.1.3**. Neat PLA has a brittle fracture with a typical smooth surface with several crack fronts. With regard to the binary PLA/PHB blend (ternary blend 60/40/0), (**Figure III.1.3c-d**), FESEM image reveals phase separation with a particular morphology. As can be seen, the typical droplet structure is not clearly detected. In contrast, formation of curved shapes attributable to the dispersed PHB domains is observed. This leads to a rougher surface that is remarkably different from that of the neat PLA. This phase separation has been observed in other binary PLA/PHB blends [52,53]. Regarding the blend with PCL (ternary blend 60/0/40), **Figure III.1.3k-l** show the typical droplet phase separation structure, with a PCL rich phase dispersed in the PLA matrix. PCL-rich droplets show the typical spherical shape, with average diameters ranging from 1 to 5 μm . This droplet structure gives evidence of their immiscibility, as reported by Ferri *et al.* [27] and Cardona *et al.* [46], who reported a PCL dispersed phase with a size ranging from 1 to 10 μm in a similar way, as obtained in the herein developed materials. All intermediate compositions show a rough fracture surface with a droplet-like structure in which PCL- and PHB-rich domains are finely dispersed into the PLA matrix. Although phase separation is detectable, the finely dispersed PHB (more fragile) and, particularly, PCL phase (more rubbery) have a positive effect on improved toughness, as indicated previously, as PCL exerts similar effects to a rubber phase in a conventional high impact poly(styrene) [54]. PCL-rich domains seem to be

smaller when PHB is present in the ternary blends. Recently, García-Campo *et al.* have revealed the remarkable improvement in mechanical performance of PLA/PHB/PCL (60 wt %/10 wt %/30 wt %) by using soybean oil-derived compatibilizer agents, thus widening the potential of these ternary blends [31].

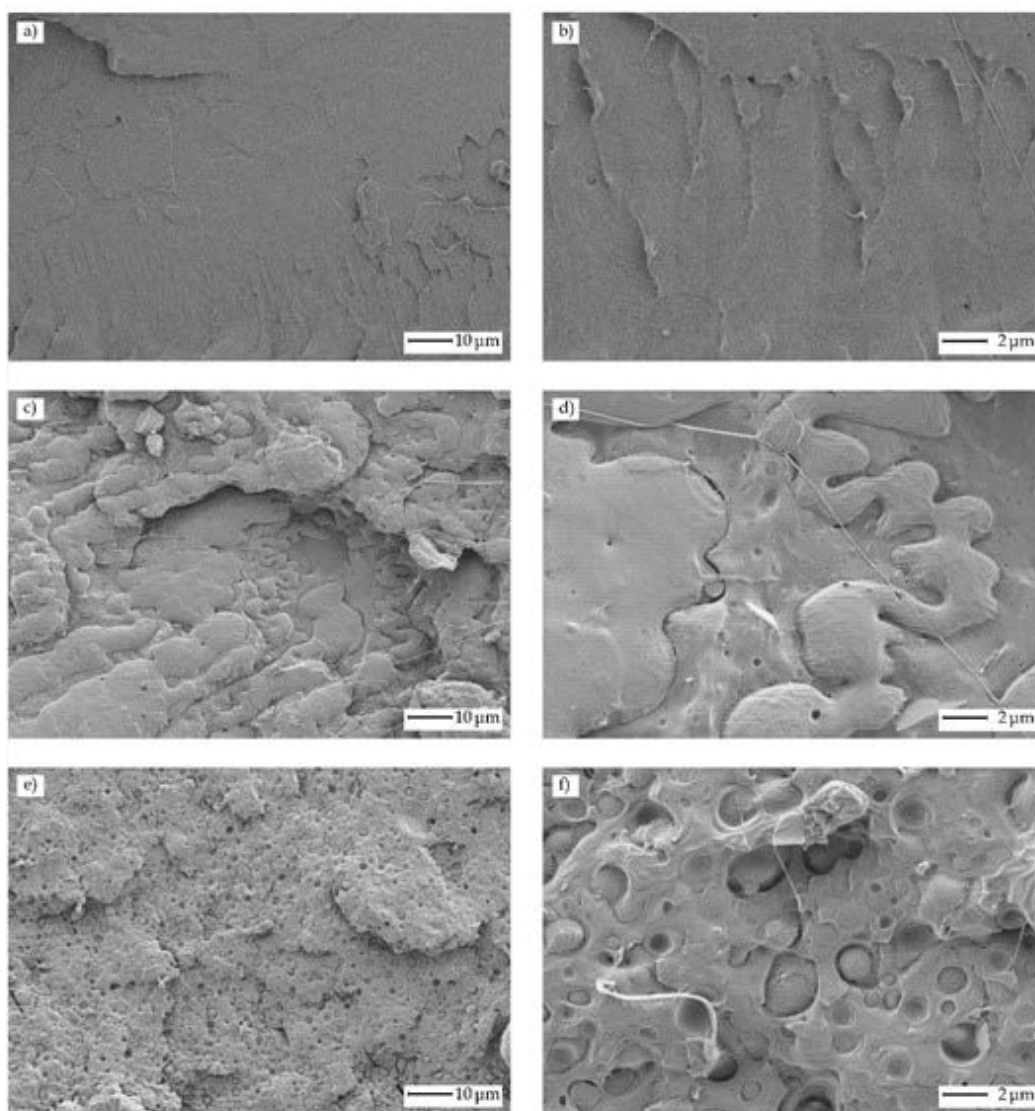


Figure III.1.3. (1/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of fractured samples from impact test at 1000 \times (left column) and 5000 \times (right column) corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (a,b) (100/0/0); (c,d) (60/40/0); (e,f) (60/30/10). The scale bar for left images represents 10 μm while the scale bar for right images stands for 2 μm .

Cont.

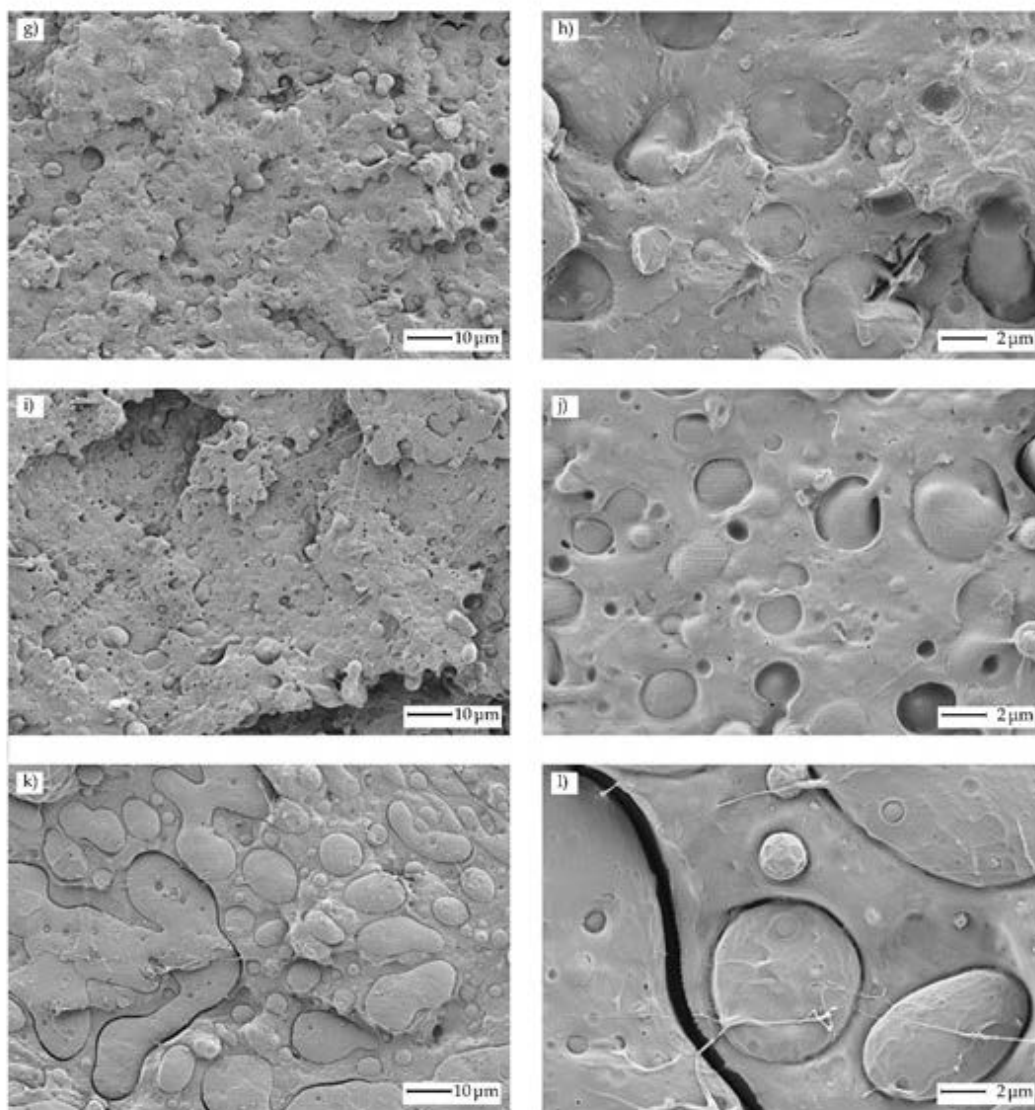


Figure III.1.3. (2/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of fractured samples from impact test at 1000 \times (left column) and 5000 \times (right column) corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (g,h) (60/20/20); (i,j) (60/10/30); and (k,l) (60/0/40). The scale bar for left images represents 10 μm while the scale bar for right images stands for 2 μm .

Although FESEM images in **Figure III.1.3** show a clear phase separation, additional microscopic characterization has been carried out. **Figure III.1.4** shows

cryofractured surfaces (left images) and cryofractured surfaces subjected to selective extraction with acetic acid, which preferentially dissolves PHB and PCL. The phase separation is detectable on cryofractured surfaces (**Figure III.1.4** (left)), but the absence of plastic deformation does not allow to observe the finely dispersed droplets. As can be seen in **Figure III.1.4** (right), acetic acid attacks, preferentially, the dispersed phase.

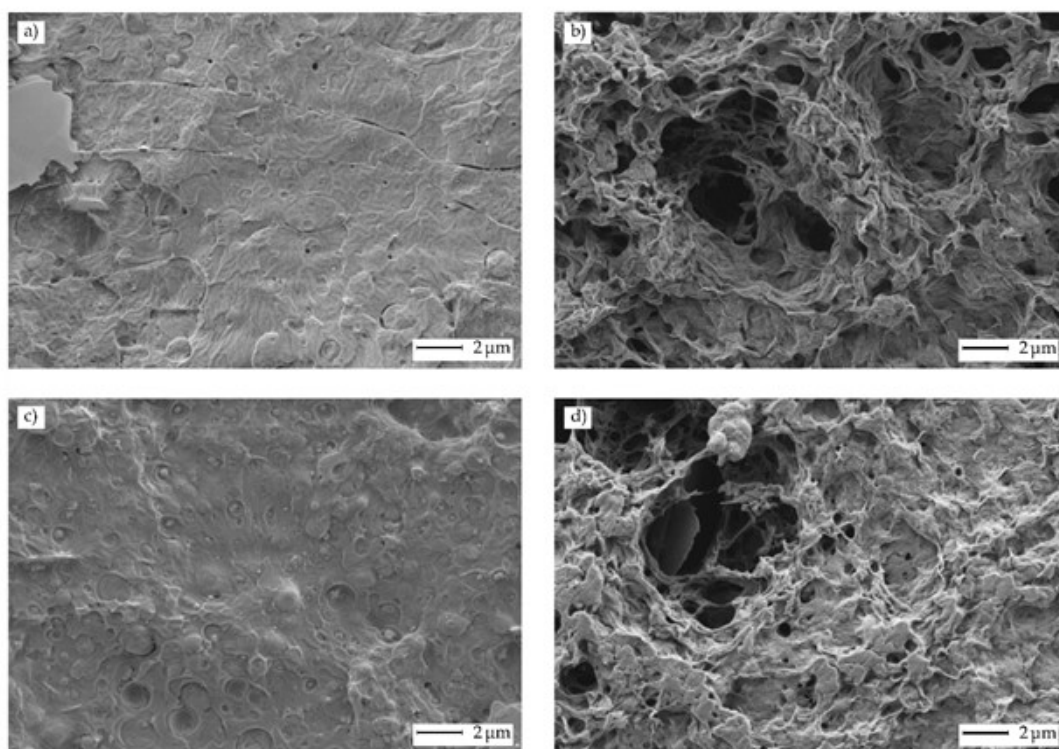


Figure III.1.4. (1/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of cryofractured samples without chemical attack (left column) and with chemical attack (right column) at 5000× corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (a,b) (60/40/0); (c,d) (60/30/10). The scale bar represents 2 μm.

Cont.

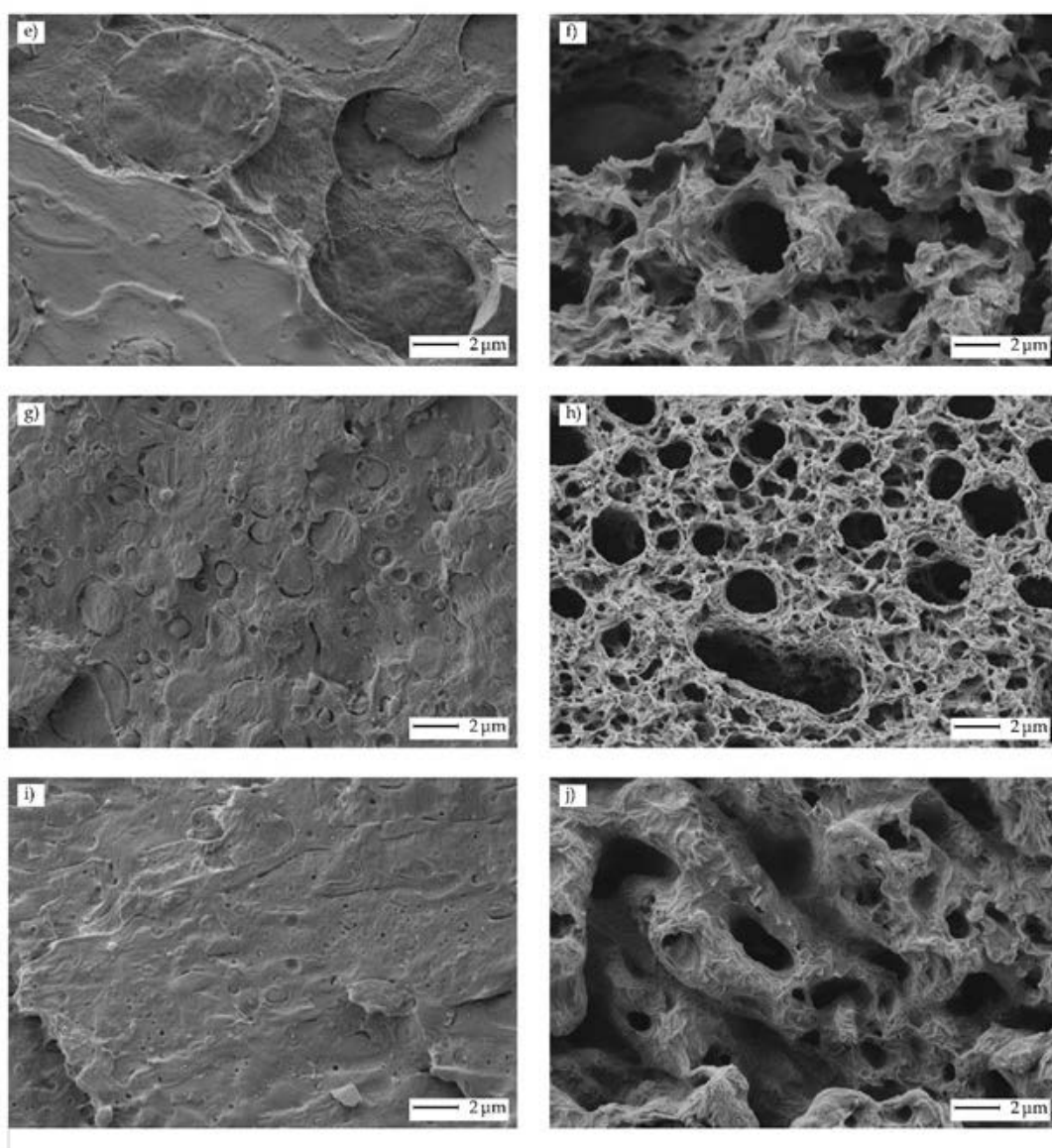


Figure III.1.4. (2/2) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of cryofractured samples without chemical attack (left column) and with chemical attack (right column) at 5000 \times corresponding to PLA/PHB/PCL ternary blends (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) (e,f) (60/20/20); (g,h) (60/10/30); and (i,j) (60/0/40). The scale bar represents 2 μm .

As all compositions contain 60 wt % PLA, both PHB and PCL are removed, thus leading to a rough surface that clearly reveals the phase separation. Nevertheless, this highly rough structure also suggests some miscibility between PLA and PHB. The blend

of PLA with 40 wt % PHB (60/40/0) shows an extremely high rough surface, which suggests some miscibility between these two polymers. If total immiscibility between PLA and PHB occurred, the remaining structure after the selective attack would be composed of holes with a smooth surface due to the lack of interactions between them. As can be seen in **Figure III.1.4b**, the holes are clearly detectable, but their surface is not smooth. In contrast, they offer a very rough surface, which could be related to selective extraction of PHB-rich domains in contact with the PLA main phase. D'Amico *et al.* reported very low miscibility between PLA and PHB, as slight changes in the T_g values were obtained. They also observed the important role of a conventional and biobased plasticizer, namely tributyrin in partial compatibilization [55]. This situation is different in the blends containing 40 wt % PCL (60/0/40). The cryofractured surface (**Figure III.1.4i**) reveals clear phase separation, but the chemically attacked surface shows a PLA matrix with less roughness than the blend with PHB (100/40/0) (**Figure 4j**). This could confirm that PLA and PCL are more immiscible.

Thermal Transitions and Thermo-Mechanical Behaviour of PLA/PHB/PCL Ternary Blends.

The main thermal transitions of all three polymers overlap and cannot be clearly identified by conventional (non-modulated) differential scanning calorimetry. **Figure III.1.S1** in Supplementary Materials shows a comparison of the DSC thermal profiles and the assignment of some thermal transitions.

Thermal degradation by thermogravimetric analysis (TGA) also gives interesting results that give support to some previous outcomes. **Figure III.1.5** gathers the TGA profiles (**Figure III.1.5a**) and their corresponding first derivative DTG (**Figure III.1.5b**) curves, corresponding to the developed PLA/PHB/PCL ternary blends. It is worthy to note the opposite effect that PCL and PHB provide to the ternary blends, in terms of their thermal stability at high temperatures. Neat PLA (100/0/0) degrades in a one-step stage with typical representative temperatures of 328.5 °C (T_5 , temperature at which a 5 wt % loss occurs) and 368.5 °C (T_{max} , which stands for the maximum degradation rate), as summarized in **Table III.1.3**. The first noticeable fact is that PCL leads to increased thermal stability at high temperatures. The blend containing 40 wt %

PCL (60/0/40) shows a two-step degradation process, the first one corresponding to PLA degradation and the second one, at higher temperatures, corresponding to PCL decomposition. As can be seen, the PLA degradation is delayed with the presence of PCL. In fact, the T_5 is moved to 336 °C. Patrício *et al.* reported the thermal stabilization that PCL provides to PLA. They reported an increase in the characteristic peak degradation temperature of PLA from 325 °C up to 334 °C for PCL/PLA blends, with compositions of 50/50 and 70/30 (wt/wt), respectively [56]. Mofokeng *et al.* reported slight changes in the degradation peak temperature of PLA in blends with 30 wt % PCL, but the onset degradation temperature moved towards higher temperatures. They suggested the lack of miscibility between PLA and PCL, as the weight loss in the blends occurred in a two-step process and the amount of mass loss in each stage was directly related to the corresponding polymer content [57]. As can be seen in **Table III.1.3**, similar results are obtained with regard to neat PLA (100/0/0) and the blend with 40 wt % PCL (60/0/40), as the T_{max} values for PLA remain almost constant, thus giving evidence of poor miscibility between PLA and PCL. With regard to the blend containing 40 wt % PHB (60/40/0), it is worthy to note that neat PHB is characterized by a remarkably lower thermal stability. As reported by Arrieta *et al.*, its onset degradation temperature (T_5) is close to 167 °C [58]. They also observed a decrease in the onset degradation temperatures for several blends of PHB with PLA. Similar results are obtained with the developed PLA/PHB/PCL ternary blends. As can be seen in **Table III.1.3**, the T_5 for neat PLA decreases from 328.5 °C down to 281.8 °C for the blend containing 40 wt % PHB (60/40/0), which represents a temperature decrease of almost 50 °C. As the PHB content decreases and the PCL content increases, the overall thermal stability increases. Ternary PLA/PHB/PCL blends degrade in a three-step process, each one corresponding to the individual polymer, and the weight loss for each step is directly related to the corresponding polymer in the blend.

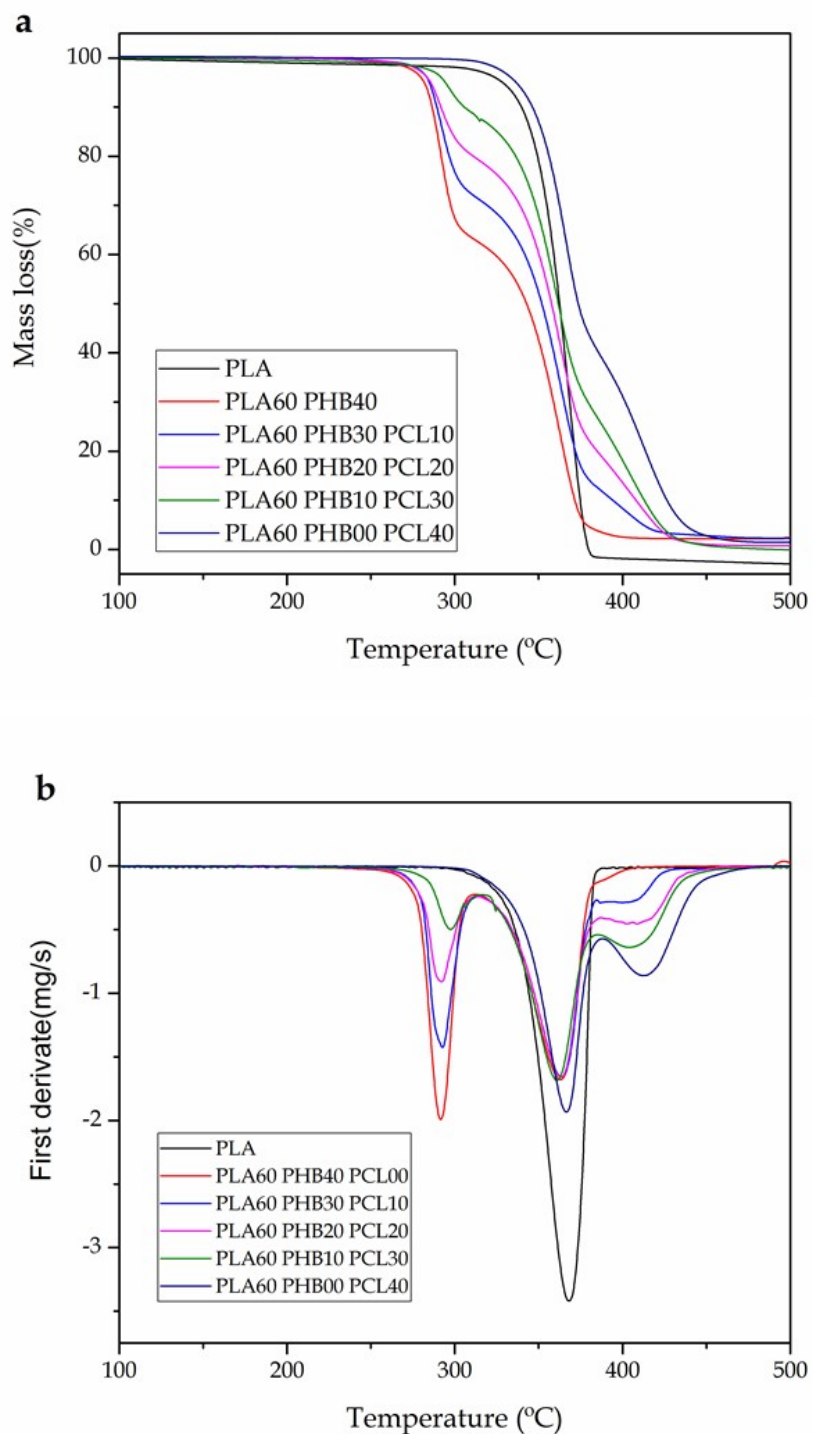


Figure III.15. Comparative plot of the thermal degradation of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL), (a) TGA (thermograms), and (b) DTG (first derivative curves).

Table III.1.3. Thermal degradation properties of PLA/PHB/PCL blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL) obtained by TGA characterization.

PLA/PHB/PCL (wt %)	T_5 (°C)	T_{max} (°C)			Residual Weight (%)
		PHB	PLA	PCL	
100/0/0	328.5 ± 2.6	-	368.5 ± 0.9	-	0.36 ± 0.12
60/40/0	281.8 ± 2.9	291.5 ± 1.2	363.2 ± 0.7	390.6 ± 1.2	4.49 ± 0.24
60/30/10	284.8 ± 3.3	292.5 ± 0.9	363.8 ± 0.8	403.2 ± 1.6	4.23 ± 0.23
60/20/20	285.5 ± 3.4	291.8 ± 1.1	363.6 ± 0.8	408.1 ± 1.3	2.73 ± 0.41
60/10/30	294.3 ± 3.1	297.4 ± 0.6	360.6 ± 1.1	407.4 ± 0.9	1.82 ± 0.54
60/0/40	336.0 ± 2.4	-	366.3 ± 0.6	413.3 ± 0.7	2.54 ± 0.35

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) is a more sensitive technique to evaluate the changes in the T_g temperature range which is, in turn, directly related to miscibility between components in a blend. It also allows estimating some dynamic mechanical properties as a function of temperature. Figure **III.1.6a** gathers the plots of the evolution of the storage modulus (G') in terms of temperature for neat PLA and the different ternary PLA/PHB/PCL blends. Three different phenomena can be clearly observed in these plots. The first one is the glass transition temperature of PLA, which is located between the 50–70 °C range. In this, a threefold decrease in the storage modulus occurs. The second important process related to PLA is its cold crystallization, which occurs (for neat PLA) between 80 °C–105 °C, and it is related to the packing process of PLA polymer chains to an ordered structure. The packed structure is more rigid, and thus the storage modulus increases again (by two orders of magnitude). The third process is related to the glass transition temperatures of PHB and PCL that can be observed as a slight decrease in the storage modulus curve at about –50 °C and –5 °C, respectively. Despite this, the glass transition temperatures for PCL- and PHB-rich phases are not clearly resolved by following the plot of the storage modulus. As can be seen in **Figure III.1.6a**, the presence of PHB or PCL affects, in a remarkable way, the cold crystallization process, as well as the glass transition temperature. Ternary PLA/PHB/PCL blends with PHB show decreased T_g values as the storage modulus curves are moved towards lower temperatures, as reported by Pachekoski *et al.*, which suggests some partial miscibility between PLA and PHB due to the decrease in T_g values through DMTA analysis [59]. With regard to the crystallization, as observed by DSC analysis, PHB

addition to PLA leads to crystallization inhibition, as previously reported by Lim *et al.* in PLA blends with different poly(hydroxyalkanoates) and copolymers [60].

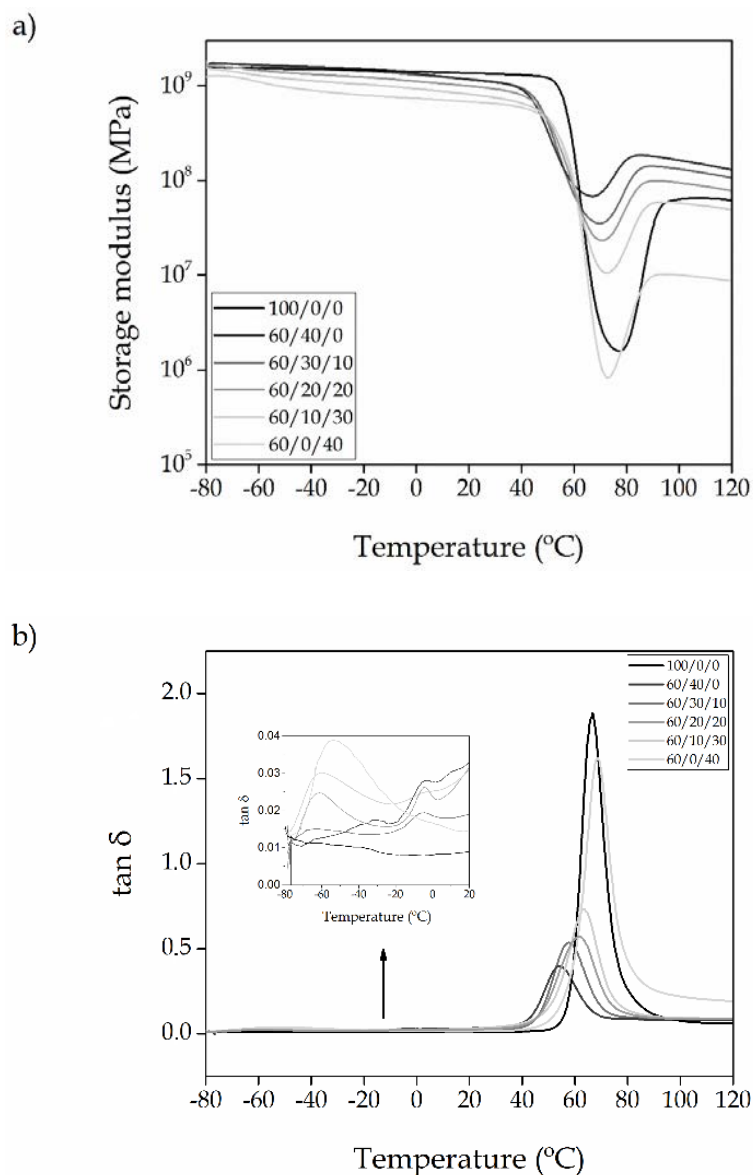


Figure III.1.6. Plot comparison of the dynamic mechanical thermal behavior of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt % PLA/wt % PHB/wt % PCL); (a) storage modulus, G' ; and (b) damping factor, $\tan \delta$.

This is in agreement with the results obtained by DMTA. Ternary blends with high PHB content are characterized by a slight crystallization process (an increase in G' of less than one order of magnitude). With regard to the T_g , **Figure III.1.6b** shows clear

evidence of the effect of each individual polymer (PHB or PCL) on PLA through the dynamic damping behavior. The partial miscibility of PHB with PLA is clearly assessed by a remarkable decrease in T_g from 66 °C for neat PLA (100/0/0) down to 54 °C for the ternary blend with 40 wt % PHB and no PCL (60/40/0). As the PCL content increases up to 10, 20, and 30 wt %, the T_g of PLA is moved towards higher values, as PCL is not as miscible with PLA as with PHB, leading to values of 58 °C (60/30/10), 62 °C (60/20/20), and 64 °C (60/10/30). The blend with 40 wt % PCL and no PHB (60/0/40) shows a slight increase in T_g (69 °C) due to chain mobility restriction. The damping factors in the temperature ranges corresponding to the glass transition of PCL and PHB can be observed in **Figure III.1.6b**—inlet zoom graph. As can be seen, the T_g range for PCL is located between -60 °C and -50 °C, and the T_g range for PHB is between -15 °C and 0 °C.

III.1.4. Conclusions.

PLA/PHB/PCL ternary blends represent a technical solution to improve the low intrinsic toughness of PLA. PHB and PCL can contribute to different phenomena with an overall positive effect on mechanical and thermal properties of ternary PLA blends. PHB shows partial miscibility with PLA, and this is evidenced by a decrease in the T_g value of PLA from 66 °C down to 54 °C for the ternary blend with 60 wt % PLA/40 wt % PHB/0 wt % PCL. PHB inhibits the cold crystallization process of PLA. On the other hand, PCL contributes positively to improve the thermal stability of the ternary blends. As observed by thermal analysis, some partial miscibility between PLA and PHB is evident, whilst very poor miscibility between PLA and PCL is detected. Nevertheless, the finely dispersed PCL-rich phase positively contributes to increased toughness up to values of 6.13 kJ m⁻² for the ternary blend with 60 wt % PLA/0 wt % PHB/40 wt % PCL, which is a remarkably superior value to that of neat PLA (1.63 kJ m⁻²). Although PCL provides the highest toughness values, other mechanical properties are remarkably reduced; for this reason, PHB can compensate for this decrease, thus leading to balanced mechanical and thermal properties. This work represents an environmentally friendly solution to overcoming the low intrinsic toughness of PLA. By combining the appropriate amounts of each biopolyester, it is possible to obtain tailored properties.

Acknowledgements.

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) grant number MAT2014-59242-C2-1-R. L. Quiles-Carrillo acknowledges Generalitat Valenciana (GV) for financial support through a FPI grant (ACIF/2016/182) and the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) for his FPU grant (FPU15/03812).

Supplementary Information.

A1: Characterization of thermal transitions by Differential Scanning Calorimetry.

Figure III.1.S1 gathers the DSC thermograms of neat PLA and its ternary blends with PHB and PCL. Neat PLA (100/0/0) shows all three main transitions. The glass transition temperature, T_g , is located at about 65.0 °C. The melt temperature peak (T_m) is close to 171.4 °C and the cold crystallization is evident as an exothermic broad peak comprised between 90 – 120 °C with a peak (T_{cc}) located at 108.8 °C. The blend with 40 wt % PHB (60/40/0), shows some interesting changes in the thermal transitions. In particular, it is worthy to note that the cold crystallization of PLA, disappears. This indicates that PHB chains restrict chain mobility and thus, PLA chains cannot rearrange in a packed-ordered way. Depending on the molecular weight, the effect on the cold crystallization of PLA is more or less pronounced.

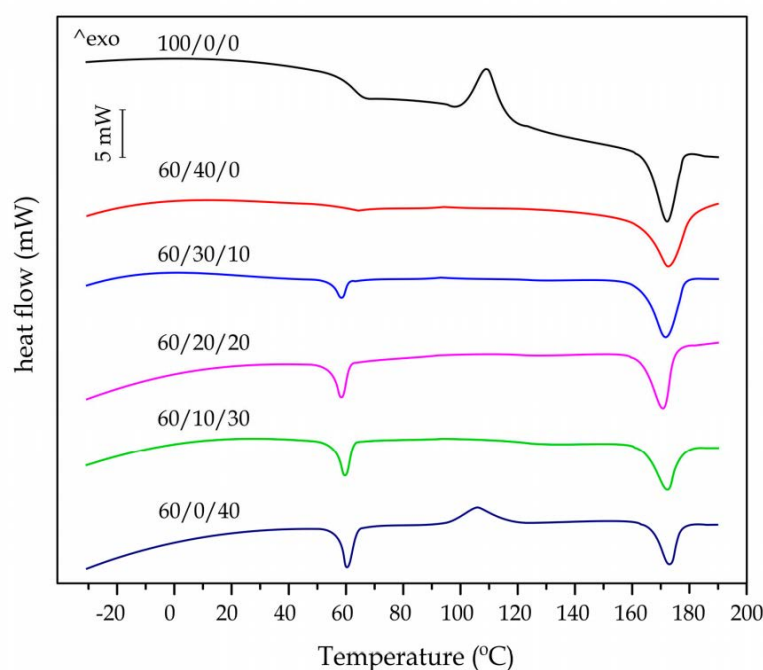


Figure III.1.S1. Comparative DSC thermograms of PLA/PHB/PCL ternary blends with different compositions (wt.% PLA/ wt.% PHB/ wt.% PCL).

The melt temperature is not highly affected but the melt peak in **Figure III.1.S1** for the blend (60/40/0), shows two overlapping melting processes, corresponding to PLA and PHB. With regard to the T_g of PLA, it decreases down to 55 °C but it is not clearly detectable by conventional DSC. The use of modulated DSC could be helpful to separate both the PCL melt peak (which involves a melt enthalpy) and the PLA glass transition temperature related to a change in its heat capacity. Conventional DSC is useful to evaluate the processing window as well as the upper service temperature. More detailed information about thermal transitions will be given by using dynamic mechanical-thermal analysis (DMTA). The T_g of PHB is located below 0 °C but it cannot be clearly detected by conventional DSC analysis. With regard to the blend with 40 wt % PCL (60/0/40), the DSC thermograms shows some differences. The melt peak of PCL can be observed at about 60 °C and overlaps with the T_g of PLA. Then, the cold crystallization process is detectable as a small broad peak (due to the dilution effect in the blend) at the same position as in neat PLA. This indicates that PCL does not affect the crystal structure of PLA which could suggest high immiscibility between them.

References.

- [1] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, "*Poly(lactic acid) technology*", *Advanced materials* (2000) **12**, 1841-1846.
- [2] M. Nurul Fazita, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, M. Mohamad Haafiz, C.K. Saurabh, M.H. Hussin, A.K. HPS, "*Green composites made of bamboo fabric and poly (lactic) acid for packaging applications—a review*", *Materials* (2016) **9**, 435.
- [3] E. Torres, V. Fombuena, A. Valles-Lluch, T. Ellingham, "*Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes*", *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* (2017) **75**, 418-424.
- [4] H.R.H. Al-Duhaidahwi, E.A.J. Al-Mulla, H.a.A. Ali, "*Enhancement of properties and biodegradability of polybutylene succinate by epoxidized palm oil*", *Epitoanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials* (2016) **68**, 2-5.
- [5] D.K. Schneiderman, C. Gilmer, M.T. Wentzel, M.T. Martello, T. Kubo, J.E. Wissinger, "*Sustainable Polymers in the Organic Chemistry Laboratory: Synthesis and Characterization of a Renewable Polymer from δ -Decalactone and L-Lactide*", *Journal of Chemical Education* (2013) **91**, 131-135.
- [6] A. Mohanty, M. Misra, L. Drzal, "*Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world*", *Journal of Polymers and the Environment* (2002) **10**, 19-26.
- [7] E.V. Torres-Tello, J.R. Robledo-Ortiz, Y. Gonzalez-Garcia, A.A. Perez-Fonseca, C.F. Jasso-Gastinel, E. Mendizabal, "*Effect of agave fiber content in the thermal and mechanical properties of green composites based on polyhydroxybutyrate or poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)*", *Industrial Crops and Products* (2017) **99**, 117-125.
- [8] G. Uzun, D. Aydemir, "*Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method*", *Bulletin of Materials Science* (2017) **40**, 383-393.
- [9] H.Z. Liu, J.W. Zhang, "*Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid)*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* (2011) **49**, 1051-1083.

- [10] N. Burgos, V.P. Martino, A. Jimenez, "Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid", *Polymer Degradation and Stability* (2013) **98**, 651-658.
- [11] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel, "Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)", *Journal of Applied Polymer Science* (2003) **90**, 1731-1738.
- [12] M.P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. Lopez, J.M. Kenny, "Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends", *Carbohydrate Polymers* (2015) **121**, 265-275.
- [13] M.P. Arrieta, M.D. Castro-Lopez, E. Rayon, L.F. Barral-Losada, J.M. Lopez-Vilarino, J. Lopez, M.V. Gonzalez-Rodriguez, "Plasticized Poly(lactic acid)-Poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) Blends Incorporated with Catechin Intended for Active Food-Packaging Applications", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2014) **62**, 10170-10180.
- [14] N. Herrera, A.A. Singh, A.M. Salaberria, J. Labidi, A.P. Mathew, K. Oksman, "Triethyl Citrate (TEC) as a Dispersing Aid in Polylactic Acid/Chitin Nanocomposites Prepared via Liquid-Assisted Extrusion", *Polymers* (2017) **9**, 406.
- [15] E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek, "Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)", *Polymer* (2006) **47**, 7178-7188.
- [16] K. Sungsanit, N. Kao, S.N. Bhattacharya, "Properties of linear poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends", *Polymer Engineering and Science* (2012) **52**, 108-116.
- [17] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, W.M.Z.W. Yunus, M.Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets", *Polymers* (2014) **6**, 93-104.
- [18] Z. Jing, X. Shi, G. Zhang, "Competitive Stereocomplexation and Homocrystallization Behaviors in the Poly(lactide) Blends of PLLA and PDLA-PEG-PDLA with Controlled Block Length", *Polymers* (2017) **9**, 107.
- [19] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Y.Y. Then, Y.Y. Loo, "Epoxidized Jatropha Oil as a Sustainable Plasticizer to Poly(lactic Acid)", *Polymers* (2017) **9**, 204.
- [20] A. Carbonell-Verdu, M.D. Samper, D. Garcia-Garcia, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, "Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid)", *Industrial Crops and Products* (2017) **104**, 278-286.

- [21] J.M. Ferri, M.D. Samper, D. Garcia-Sanoguera, M.J. Reig, O. Fenollar, R. Balart, "Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)", *Journal of Materials Science* (2016) **51**, 5356-5366.
- [22] J.M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations", *Polymer International* (2017) **66**, 882-891.
- [23] R. Bhardwaj, A.K. Mohanty, "Advances in the properties of polylactides based materials: A review", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* (2007) **1**, 191-209.
- [24] R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, S. Chirachanchai, "Poly(L-lactide-*b*-butylene succinate-*b*-L-lactide) triblock copolymer: A multi-functional additive for PLA/PBS blend with a key performance on film clarity", *Polymer Degradation and Stability* (2017) **142**, 160-168.
- [25] L.P. Wu, S.T. Chen, Z.B. Li, K.T. Xu, G.Q. Chen, "Synthesis, characterization and biocompatibility of novel biodegradable poly ((*R*)-3-hydroxybutyrate)-block-(*D,L*-lactide)-block-(epsilon-caprolactone) triblock copolymers", *Polymer International* (2008) **57**, 939-949.
- [26] F. Carrasco, J. Cailloux, P.E. Sanchez-Jimenez, M.L. Maspoch, "Improvement of the thermal stability of branched poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion", *Polymer Degradation and Stability* (2014) **104**, 40-49.
- [27] J.M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends", *Polymer International* (2016) **65**, 453-463.
- [28] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jimenez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt, L. Torre, "Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres", *Industrial Crops and Products* (2016) **93**, 276-289.
- [29] P.I. Sifaka, P. Barmbalexis, D.N. Bikiaris, "Novel electrospun nanofibrous matrices prepared from poly(lactic acid)/poly(butylene adipate) blends for controlled release formulations of an anti-rheumatoid agent", *European Journal of Pharmaceutical Sciences* (2016) **88**, 12-25.
- [30] A.M. Zolali, V. Heshmati, B.D. Favis, "Ultratough Co-Continuous PLA/PA11 by Interfacially Percolated Poly(ether-*b*-amide)", *Macromolecules* (2017) **50**, 264-274.

- [31] M.J. García-Campo, L. Quiles-Carrillo, J. Masia, M.J. Reig-Pérez, N. Montanes, R. Balart, "Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of Poly(lactic acid)-PLA, Poly(ϵ -caprolactone)-PCL and Poly(3-hydroxybutyrate)-PHB", *Materials* (2017) **10**, 1339.
- [32] V. Mittal, T. Akhtar, G. Luckachan, N. Matsko, "PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes", *Colloid and Polymer Science* (2015) **293**, 573-585.
- [33] Y.W. Xu, J. Loi, P. Delgado, V. Topolkarayev, R.J. McEneaney, C.W. Macosko, M.A. Hillmyer, "Reactive Compatibilization of Polylactide/Polypropylene Blends", *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2015) **54**, 6108-6114.
- [34] S.Z. Yang, S.A. Madbouly, J.A. Schrader, G. Srinivasan, D. Grewell, K.G. McCabe, M.R. Kessler, W.R. Graves, "Characterization and biodegradation behavior of bio-based poly(lactic acid) and soy protein blends for sustainable horticultural applications", *Green Chemistry* (2015) **17**, 380-393.
- [35] R. Hachemi, N. Belhaneche-Bensemra, V. Massardier, "Elaboration and Characterization of Bioblends Based on PVC/PLA", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 7.
- [36] M.L. Di Lorenzo, R. Oryn, M. Malinconico, P. Rubino, Y. Grohens, "Peculiar Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(propylene carbonate) Blends", *Polymer Engineering and Science* (2015) **55**, 2698-2705.
- [37] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, "Biopolymer Blends Based on Poly (lactic acid): Shear and Elongation Rheology/Structure/Blowing Process Relationships", *Polymers* (2015) **7**, 939-962.
- [38] P. Si, F. Luo, F. Luo, "Miscibility, Morphology and Crystallization Behavior of Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate)/Poly(Vinyl Phenol)/Poly(L-Lactic Acid) Blends", *Polymers* (2016) **8**, 421.
- [39] S.A. Pradeep, H. Kharbas, L.-S. Turng, A. Avalos, J.G. Lawrence, S. Pilla, "Investigation of Thermal and Thermomechanical Properties of Biodegradable PLA/PBSA Composites Processed via Supercritical Fluid-Assisted Foam Injection Molding", *Polymers* (2017) **9**, 22.



- [40] O. Valerio, M. Misra, A.K. Mohanty, "*Sustainable biobased blends of poly(lactic acid) (PLA) and poly(glycerol succinate-co-maleate) (PGSMA) with balanced performance prepared by dynamic vulcanization*", RSC Advances (2017) **7**, 38594-38603.
- [41] B. Zhang, B. Sun, X.C. Bian, G. Li, X.S. Chen, "*High Melt Strength and High Toughness PLLA/PBS Blends by Copolymerization and in Situ Reactive Compatibilization*", Industrial & Engineering Chemistry Research (2017) **56**, 52-62.
- [42] M.A. Abdelwahab, S. Taylor, M. Misra, A.K. Mohanty, "*Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin*", Macromolecular Materials and Engineering (2015) **300**, 299-311.
- [43] R.M. Rasal, D.E. Hirt, "*Poly(lactic acid) Toughening with a Better Balance of Properties*", Macromolecular Materials and Engineering (2010) **295**, 204-209.
- [44] G.E. Luckachan, V. Mittal, "*Evaluation of crystallinity variation and phase dispersion in polymer blends and nanocomposites by Raman mapping*", Journal of Polymer Research (2015) **22**, 12.
- [45] M.P. Arrieta, J. Lopez, A. Hernandez, E. Rayon, "*Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications*", European Polymer Journal (2014) **50**, 255-270.
- [46] I. Navarro-Baena, V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J.M. Kenny, L. Peponi, "*Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior*", Polymer Degradation and Stability (2016) **132**, 97-108.
- [47] M. Rizzuto, L. Marinetti, D. Caretti, A. Mugica, M. Zubitur, A.J. Mueller, "*Can poly(epsilon-caprolactone) crystals nucleate glassy polylactide?*", Crystengcomm (2017) **19**, 3178-3191.
- [48] I. Kelnar, J. Kratochvil, L. Kapralkova, "*Crystallization and thermal properties of melt-drawn PCL/PLA microfibrillar composites*", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2016) **124**, 799-805.
- [49] J.-T. Yeh, C.-J. Wu, C.-H. Tsou, W.-L. Chai, J.-D. Chow, C.-Y. Huang, K.-N. Chen, C.-S. Wu, "*Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic acid)/Poly(-caprolactone) Blends*", Polymer-Plastics Technology and Engineering (2009) **48**, 571-578.

- [50] L.L. Zhang, C.D. Xiong, X.M. Deng, "Miscibility, crystallization and morphology of poly(beta-hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends", *Polymer* (1996) **37**, 235-241.
- [51] C.C. Chen, J.Y. Chueh, H. Tseng, H.M. Huang, S.Y. Lee, "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends", *Biomaterials* (2003) **24**, 1167-1173.
- [52] Z. Bartczak, A. Galeski, M. Kowalczyk, M. Sobota, R. Malinowski, "Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly(R,S -3-hydroxy butyrate) - morphology and properties", *European Polymer Journal* (2013) **49**, 3630-3641.
- [53] T. Gerard, T. Budtova, A. Podshivalov, S. Bronnikov, "Polylactide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends: Morphology and mechanical properties", *Express Polymer Letters* (2014) **8**, 609-617.
- [54] R. Sharma, S. Socrate, "Micromechanics of uniaxial tensile deformation and failure in high impact polystyrene (HIPS)", *Polymer* (2009) **50**, 3386-3395.
- [55] D.A. D'Amico, M.L.I. Montes, L.B. Manfredi, V.P. Cyras, "Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy", *Polymer Testing* (2016) **49**, 22-28.
- [56] T. Patricio, P. Bartolo, *Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process*, in 3rd International Conference on Tissue Engineering, P. Bartolo and P. Fernandes, Editors. (2013), Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 292-297.
- [57] J.P. Mofokeng, A.S. Luyt, "Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(epsilon-caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler", *Polymer Testing* (2015) **45**, 93-100.
- [58] M.P. Arrieta, J. Lopez, D. Lopez, J.M. Kenny, L. Peponi, "Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties", *European Polymer Journal* (2015) **73**, 433-446.
- [59] W.M. Pachekoski, C. Dalmolin, J.A.M. Agnelli, "Miscibility study of PHB and PLA mixtures, using a PHB with high polydispersity", *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* (2015) **25**, 76-82.
- [60] J.S. Lim, K.I. Park, G.S. Chung, J.H. Kim, "Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites", *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* (2013) **33**, 2131-2137.



Article

Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA) Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters

María Jesús García-Campo ¹, Teodomiro Boronat ² , Luis Quiles-Carrillo ¹, Rafael Balart ^{1,*} 
and Nestor Montanes ¹

¹ Materials Science Division, Technological Institute of Materials, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Alicante, Spain; mjgcampo@gmail.com (M.J.G.-C.); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

² Manufacturing Engineering Division, Technological Institute of Materials, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Alicante, Spain; tboronat@dim.upv.es

* Correspondence: rbalart@mcm.upv.es; Tel.: +34-966-52-8400

Received: 28 November 2017; Accepted: 18 December 2017; Published: 21 December 2017

Abstract: Ternary blends with a constant poly(lactic acid) (PLA) content (60 wt %) and varying amounts of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) were manufactured by one step melt blending process followed by injection moulding, with the main aim of improving the low intrinsic toughness of PLA. Mechanical properties were obtained from tensile and Charpy impact tests. The miscibility and morphology of the system was studied by thermal analysis and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The obtained results showed a clear phase separation, thus indicating poor miscibility between these three biopolyesters, i.e., PLA, the continuous component with dispersed PHB and PCL domains in the form of different sphere size. Nevertheless, the high fragility of PLA was remarkably reduced, as detected by the Charpy impact test. In accordance with the decrease in brittleness, a remarkable increase in elongation at break is achieved, with increasing PCL load due to its flexibility; in addition, increasing PCL load provides thermal stability at high temperatures. Thus, tailored materials can be manufactured by melt blending PLA, PHB, and PCL in different percentages to offer a wide range of biodegradable polymer blends.

Keywords: blending; poly(lactic acid) (PLA); biopolyesters; mechanical properties; thermal properties

1. Introduction

In the last decades, increasing environmental concerns and the evident problematics related to petroleum depletion have given rise to attracting recycling and/or upgrading initiatives supported by new legislation. In the field of polymer science, this phenomenon has been particularly important, as the vast majority of commercial and industrial plastics are petroleum-based materials. This situation has led to the development of new polymers with a marked environmental focus. Biodegradable polymers (or what is more accurate, disintegrable in controlled compost soil) can positively contribute to reducing the total amount of plastics left in landfills, which is a high magnitude environmental problem, particularly in the packaging and food industry, due to the large volume to density ratio of plastic parts and components in these sectors (containers, bottles, trays, cups, etc.).

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most promising biopolymers that can be obtained from renewable feedstocks, such as corn starch, sugar beet, tapioca roots, sugarcane, and so on [1]. It has similar properties to some commodity plastics, and its price is continuously becoming cheaper. These properties lead PLA to a very close-to-market position in comparison to other petroleum-based

III.2

III.2. Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of poly(lactic acid)-PLA, poly(ϵ -caprolactone)-PCL and poly(3-hydroxybutyrate)-PHB

María Jesús Garcia-Campo¹, Luis Quiles-Carrillo¹, Jaime Masia², Miguel Jorge Reig-Pérez¹, Nestor Montanes¹, Rafael Balart^{1,*}

¹ **Institute of Materials Technology (ITM)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain

² **Institute of Design and Manufacturing (IDF)**

Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain

Materials 2017, 10, 1339

DOI: 10.3390/ma10111339

“Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of poly(lactic acid)-PLA, poly(ϵ -caprolactone)-PCL and poly(3-hydroxybutyrate)-PHB”

Abstract

Ternary blends of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with a constant weight percentage of 60%, 10% and 30% respectively were compatibilized with soybean oil derivatives epoxidized soybean oil (ESO), maleinized soybean oil (MSO) and acrylated epoxidized soybean oil (AESO). The potential compatibilization effects of the soybean oil-derivatives was characterized in terms of mechanical, thermal and thermomechanical properties. The effects on morphology were studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM). All three soybean oil-based compatibilizers led to a noticeable increase in toughness with a remarkable improvement in elongation at break. On the other hand, both the tensile modulus and strength decreased, but in a lower extent to a typical plasticization effect. Although phase separation occurred, all three soybean oil derivatives led somewhat to compatibilization through reaction between terminal hydroxyl groups in all three biopolyesters (PLA, PHB and PCL) and the readily reactive groups in the soybean oil derivatives, that is, epoxy, maleic anhydride and acrylic/epoxy functionalities. In particular, the addition of 5 parts per hundred parts of the blend (phr) of ESO gave the maximum elongation at break while the same amount of MSO and AESO gave the maximum toughness, measured through Charpy's impact tests. In general, the herein-developed materials widen the potential of ternary PLA formulations by a cost effective blending method with PHB and PCL and compatibilization with vegetable oil-based additives.

Keywords

PLA; toughness; ternary blend; compatibilization; vegetable oils; environmentally friendly.

III.2.1. Introduction.

In the last decade poly(lactic acid) (PLA) has become one of the most promising biopolymers due to its balanced properties (mechanical, thermal, barrier, etc.) together with a cost competitive price and easy processing by conventional techniques. For these reasons, PLA finds increasing uses in a wide range of industrial sectors such as automotive [1–4], medical devices [5,6], construction and building, 3D printing [7,8], packaging [9–12], wood plastic composites (WPCs) [13,14], and so on. Nevertheless, PLA is a very fragile polymer with very low toughness. With the aim of increasing its toughness, important research has been carried out in the last decade. These research works have focused on different approaches to overcome this important drawback for most industrial uses.

One approach is the use of plasticizers such as poly(ethylene glycol) (PEG) [15], acetyl tributyl citrate (ATBC) [16,17], triethyl citrate (TEC) [18], lactic acid oligomers [19–21], and so on. This solution is interesting as an important elongation at break is achieved, but other mechanical resistant properties (modulus, strength) are remarkably reduced. Another approach is copolymerization, for example, poly(lactide)-*g*-poly(butylene succinate-*co*-adipate) [22], but it is not a cost-effective solution. The third approach is blending PLA with other polymers to obtain toughened formulations. There are many works focused on binary blends of PLA with poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [23,24], poly(hydroxyalkanoates) (PHAs) [9,10,25], thermoplastic starch (TPS) [26,27], poly(butylene succinate) (PBS) [28,29], poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) [30], poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) [31], cellulose [32], and so on. Due to the low miscibility of PLA with most polymers, the use of compatibilizers and/or reactive extrusion have been proposed as technical solutions to improve compatibility in binary PLA-based blends [30,33]. Moreover, ternary blends with PLA have also given good results in terms of improved toughness as tailored properties can be obtained by selecting the appropriate components and/or compatibilizers [24,34–39].

This search for high environmentally friendly tough PLA formulations also includes the use of low environmental impact additives, for example, plasticizers, compatibilizers, chain extenders, and so on. Vegetable oils (VOs) represent an interesting alternative to petroleum-derived polymers and additives [40–42]. VOs are composed of a triglyceride structure in which, three fatty acids are linked to a glycerol-base structure

through ester bonds. Some fatty acids are very interesting from a chemical point of view due to presence of one or several unsaturations. These unsaturations allow different chemical modifications that can be used to tailor the desired properties [43].

Among all fatty acids, oleic, linoleic and linolenic acids, which contain one, two and three carbon-carbon double bonds respectively, play a key role in VO functionalization. There is a wide variety of VOs but industrially, linseed oil (LO) and soybean oil (SO) represent a high volume market. Today, it is possible to find epoxidized, maleinized and acrylated-epoxidized vegetable oils at industrial scale with different purposes. Epoxidized soybean oil (ESO) and epoxidized linseed oil (ELO) find interesting uses in the poly(vinyl chloride) (PVC) plasticization industry, as well as in the thermosetting industry as base resins for green composites. Torres-Giner *et al.* reported new PVC wood flour composites with epoxidized linseed oil (ELO) which played a dual role in plasticization and polymer-particle compatibilization [44]. The plasticization effect of epoxidized vegetable oils has also been studied in different biopolyesters, such as PLA and P3HB, leading to a slight decrease in the glass transition temperature but important improvements on toughness [45–47].

Due to the high reactivity of the oxirane ring towards hydroxyl groups, epoxidized vegetable oils have also been used as compatibilizers in composite materials [48]. Samper *et al.* reported the potential of ELO-based composites with basalt fibers as substitutes of glass fiber composites, using different crosslinking agents [49,50]. Acrylated epoxidized soybean oil (AESO) finds increasing uses in partially biobased thermosetting acrylic and unsaturated polyester resins. Different research works have focused on the development of thermosetting resins with AESO directly [51] or with different copolymers, such as methacrylated eugenol [52], N-vinyl-2-pyrrolidone [53], isosorbide methacrylate [54], rosin-based acrylamide [55] and so on, with potential uses in composites. AESO has also been reported as additive in toughened PLA formulations [37]. Maleinized linseed oil has been proposed for a wide variety of industrial applications which include base for soluble resins, biolubricant formulations, wood treatments, base for vegetable polyols, among others. Carbonell-Verdu *et al.* reported a dual effect of maleinized cottonseed oil (MCSO) on PLA films: on one hand, some plasticization occurred and on the other hand, a chain extension/branching phenomenon was observed [56]. This chain extension effect was also reported by Ernzen *et al.* with polyamide 6 [57]. Ferri *et al.* also reported a compatibilization effect of

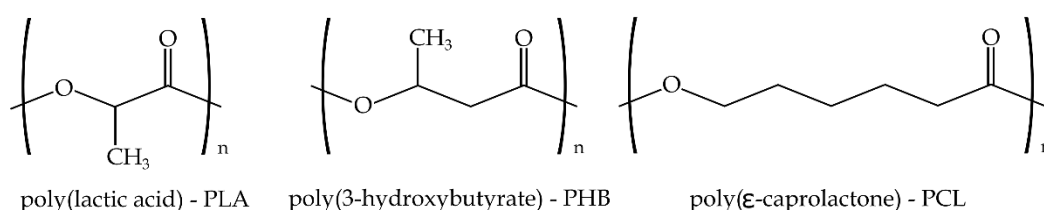
maleinized linseed oil (MLO) on PLA blends with thermoplastic starch [58], and a clear improvement on toughness of neat PLA [59]. This positive effect of a maleinized vegetable oil on toughness was also found for poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) as suggested by Garcia-Garcia *et al.* [60] In addition to its potential in the polymer industry, aqueous solutions of maleinized soybean oil (MSO) have been successfully used as formaldehyde-free coatings in textiles as reported by Ford *et al.* [61].

This work explores the potential of soybean oil derivatives, namely epoxidized soybean oil (ESO), epoxidized-acrylated soybean oil (AESO) and maleinized soybean oil (MSO) as an environmentally friendly solution to increase the compatibility of toughened poly(lactic acid) (PLA) formulations via melt blending with two other polyesters, namely poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL). The functionalities present in ESO, AESO and MSO (epoxy, acrylic acid and maleic anhydride respectively) could react with the hydroxyl terminal groups in all three polyesters thus leading to a compatibilization effect. The results are compared with a petroleum-based epoxy styrene-acrylic oligomer (ESAO) to assess the potential of the soybean oil derivatives for industrial formulations. This oligomer is widely used with individual polyesters as chain extender to overcome the effects of hydrolysis during processing at high temperatures and, in addition, it is also used as compatibilizer in polyester blends as its functional groups (acrylic, epoxy) can react with hydroxyl groups in biopolyesters. For these reasons, ESAO has been selected as control material to compare the effectiveness of the soybean oil-based compatibilizers.

III.2.2. Materials and Methods.

Materials.

The blends were manufactured with PLA, PHB and PCL, whose main properties are summarized in **Table III.2.1**. **Scheme III.2.1** shows their corresponding chemical structures.



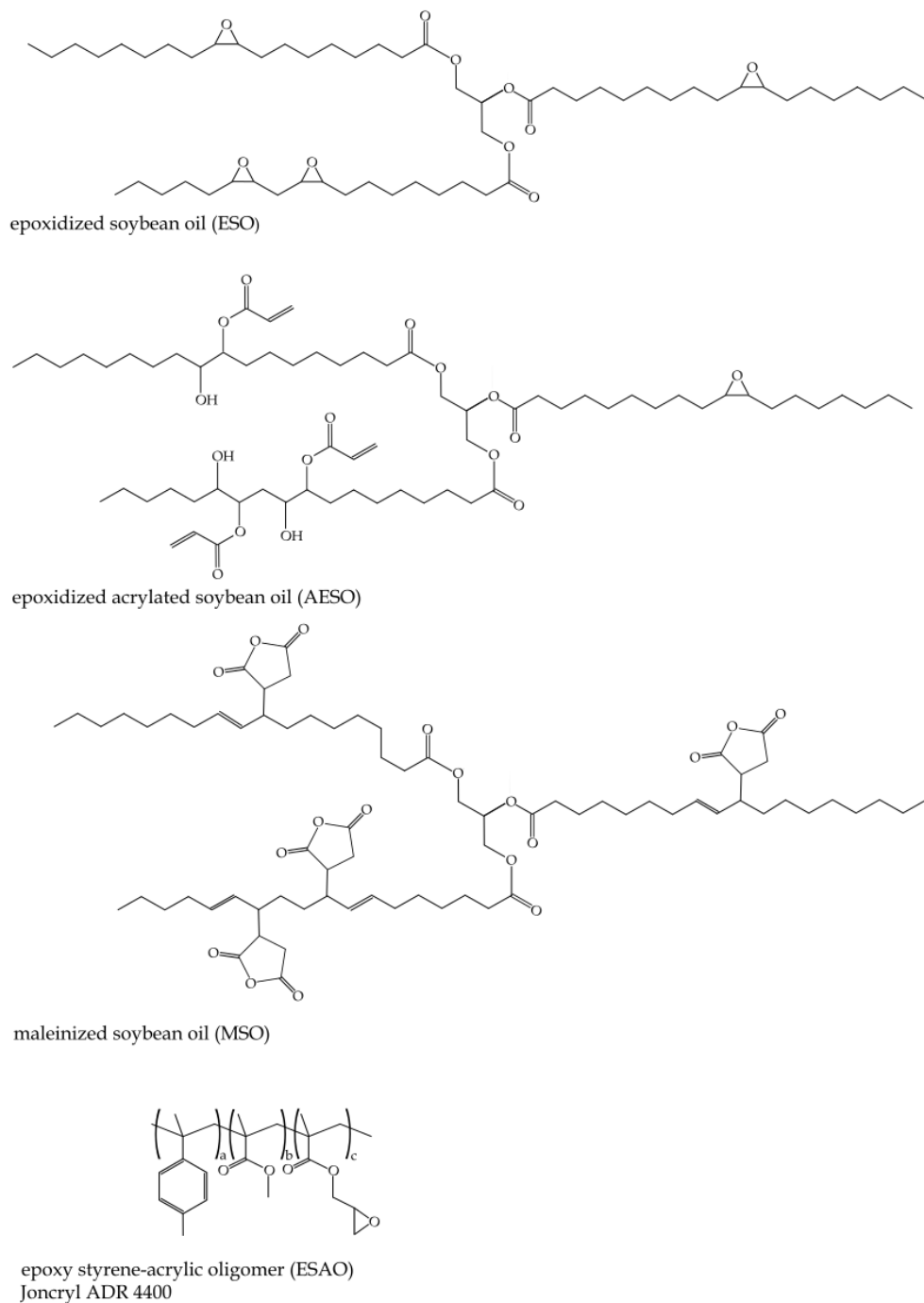
Scheme III.2.1. Schematic representation of the chemical structure of the base polyesters for the blend.

Table III.2.1. Summary of the commercial grade polymers used for blends manufacturing and some of their relevant properties.

Polymer	Grade	Supplier	Density (g cm ⁻³)	T _g (°C)	T _m (°C)	MFI (g/10 min)
Poly(lactic acid)–PLA	Ingeo™	NatureWorks	1.240	55– 60	155– 170	15–30 @ 210 °C
	Biopolymer 6201D					
Poly(3- hydroxybutyrate)– P3HB	P226	Biomer	1.250	–5	170	10 @ 180 °C
Poly(ϵ -caprolactone)– PCL	Capa TM6800	Perstorp UK Ltd	1.146	–50/ –60	58-60	2.01–4.03 @ 160 °C

Three different soybean oil (SO) derivatives were used as compatibilizers for the blends: epoxidized soybean oil (ESO), maleinized soybean oil (MSO) and acrylated epoxidized soybean oil (AESO). Both ESO and AESO were supplied by Sigma Aldrich S.A (Madrid, Spain) and were used without any other purification. On the other hand, MSO was synthesized as indicated elsewhere [56], from soybean oil supplied by Gran Velada (Zaragoza, Spain) and maleic anhydride

supplied by Sigma Aldrich S.A. (Madrid, Spain). For comparison purposes, a multifunctional epoxy-based styrene-acrylic oligomer (ESAO), Joncryl ADR 4400 from BASF S.A. (Barcelona, Spain), was used. Scheme 3 shows the chemical structure of all four compatibilizers.



Scheme III.2.2. Schematic representation of the chemical structure of compatibilizers used for ternary PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blends.

Manufacturing of Ternary PLA/PHB/PCL Blends.

All three biopolyesters were dehumidified in a MDEO dehumidifier from Industrial Marsé (Barcelona, Spain). PHB and PLA were dried at 60 °C for 24 h while PCL was dried at 45 °C for 24 h. All three vegetable oil derived compatibilizers, ESO, AESO and MSO (in liquid form) were heated to 40 °C to reduce their viscosity and enhance mixing. A constant blend composition was used. Our previous works suggested that a PLA/PHB/PCL blend with a wt% composition of 60/10/30 respectively offers quite balanced properties with improved impact toughness. To evaluate the effects of the three soybean-based compatibilizers, 5 phr (parts of compatibilizer per hundred parts of base blend) of ESO, AESO and MSO were added individually to the base blend. For comparison purposes, an additional formulation containing 1 phr of the petroleum-based compatibilizer, namely ESAO, was used.

The compatibilized blends were manufactured in a twin-screw co-rotating extrusion machine from Construcciones Mecánicas Dupra S.L. (Alicante, Spain). This extruder is characterized by a screw diameter of 25 mm and a length to diameter, L/D ratio of 24. The temperature profile was set to 160 °C, 165 °C, 170 °C and 175 °C, from the hopper to the extrusion die. The retention time was about 50 s. It is important to remark that biopolyesters, in general, and PHB in particular are highly sensitive to hydrolysis at high temperatures so that, the retention time must not exceed 1 min to avoid further degradation. After cooling, the developed materials were pelletized and further processed by injection moulding in a Sprinter 11 from Erinca S.L (Barcelona, Spain) equipped with a 18 mm screw diameter. The temperature profile was set to 165 °C (hopper), 170 °C and 175 °C (injection nozzle).

Mechanical Characterization.

Tensile properties were obtained in a universal test machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) as recommended by ISO 527-1:2012. A 5 kN load cell was used and the crosshead speed was set to 5 mm min⁻¹. Shore D hardness values were obtained in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) as indicated in ISO

868:2003. The impact strength was obtained using a Charpy's pendulum (6 J) on notched samples ("V" type notch with a radius of 0.25 mm) as indicated in ISO 179-1:2010. At least, five different measurements were carried out for each formulation and average values of the different properties were calculated. All tests were conducted at room temperature.

Morphology Characterization.

The morphology of the fractured samples from impact tests was resolved by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a FESEM microscope ZEISS ULTRA 55 from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom) working at an accelerating voltage of 2 kV. Samples were subjected to a sputtering process with a gold-palladium alloy in a EMITECH SC7620 sputter-coater from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, United Kingdom). To evaluate the extent of the phase separation, a selective extraction of PCL and PHB was applied with glacial acetic acid supplied by Sigma Aldrich (Madrid, Spain). Fractured samples were immersed in glacial acetic acid solution for 1 h and then, dried and prepared for FESEM observation.

Thermal Characterization.

The main thermal properties of the compatibilized blends were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland) calorimeter. Small pieces with an average weight comprised between 5 and 7 mg were subjected to a temperature program in three steps: initially, a heating stage from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ was applied; then, a cooling process down to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ was scheduled and, finally, a second heating ramp from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ was programmed. The heating/cooling rate was set to $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for all three steps. Additionally, all stages were run under nitrogen atmosphere (66 mL min^{-1}) using standard aluminum crucibles with a capacity of $40\text{ }\mu\text{L}$.

Thermo-Mechanical Characterization.

Dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out in a DMA1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland) working in single cantilever flexural conditions. Samples with dimensions of $10 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$, were subjected to a temperature sweep from $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $80 \text{ }^\circ\text{C}$ at a constant heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The selected frequency was 1 Hz and the maximum flexural deformation was set to $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Complementary, the Vicat softening temperature (VST) and the heat deflection temperature (HDT) of the uncompatibilized and compatibilized PLA60/PHB10/PCL30 blends were obtained in a Vicat/HDT dual station model VHDT 20 from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain). VST values were obtained using the B50 method with a load of 50 N and a heating rate of $50 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ as recommended in ISO 306. With regard to the HDT measurements, samples with dimensions of $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ were placed between supports at a separation of 60 mm. The applied load was calculated as indicated in ISO 75-1 and was 320 g. The heating rate was set to $120 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$.

Finally, the dimensional-thermal stability of the developed materials was estimated by thermomechanical analysis (TMA) in a Q400 thermoanalyzer from TA Instruments (Newcastle, DE, USA) with rectangular samples ($10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$). A dynamic temperature ramp was programmed from $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $80 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and a constant load of 0.02 N. All thermal tests were run in triplicate.

III.2.3. Results and Discussion.

Effect of Soybean-derived Compatibilizers on Mechanical Properties and Morphology of Ternary PLA/PHB/PCL Blends.

Table III.2.2 summarizes the mechanical properties of the ternary PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different additives. Neat PLA is a quite brittle polymer with an elongation at break of 7.87%. Its tensile modulus and strength are 3.6 GPa and 58.2 MPa respectively. The PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend, shows a noticeable increase in elongation at break up to values of 15.3%. Due to the flexible nature of the PCL component, the tensile strength and modulus decrease down to values of 48.4 MPa and 2.0 GPa respectively. It is well known that PCL is highly immiscible with PLA, while PHB (especially low molecular grades) shows some (although restricted) miscibility [62–64]. This lack of full miscibility does not allow a continuous phase and subsequently, load transfer between phases is not optimum. To overcome or minimize this phenomenon, compatibilizers are added to blends.

As can be seen in **Table III.2.2**, all three soybean oil-based compatibilizers improve the ductile properties thus giving evidence of some plasticization and/or compatibilization. Similar results were reported by Li *et al.* in PLA toughened formulations with poly(butadiene) core-shell particles and a multi-functionalized glycidyl/acrylic shell to react with the PLA matrix and partially compatibilize the system [65]. For the PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend, the elongation at break increases up to values of 44% with 1 phr conventional petroleum-based multifunctional compatibilizer, ESAO. It is worthy to note that AESO gives similar elongation at break values of 45%, as well as similar tensile strength and modulus, with values of 43–44 MPa and 1.8–1.9 GPa respectively. It has been suggested that the multifunctional oligomer ESAO, as well as the acrylated oil, could lead to compatibilization through reaction with hydroxyl terminal groups in all three biopolyesters in the blend, but also some branching and/or crosslinking could potentially occur. That is why mechanical resistant properties are not remarkably reduced, compared to the uncompatibilized blend [37,66]. It is worth highlighting the high elongation at break that ESO gives to the blend, reaching values of about 130%.

In contrast, tensile strength is lower than that provided by ESAO and AESO. This could suggest that the main acting mechanism of ESO is plasticization and slight interphase compatibilization through reaction of oxirane rings with hydroxyl groups in PLA, PHB and PCL. A similar synergistic plasticization plus compatibilization behavior has been observed by Balart *et al.* on green composites of PLA and hazelnut shell flour with epoxidized linseed oil (ELO). They report a slight plasticization phenomenon with a low decrease in T_g and on the other hand, the wetting of the lignocellulosic particles increases in a great extent due to the reaction of ELO with hydroxyl groups present in both PLA and lignocellulosic particles [13]. Finally, addition of 5 phr MSO also leads to a remarkable increase in elongation at break, up to 65.8% with a noticeable decrease in both tensile strength and modulus down to similar values of the blend compatibilized with ESO. Ferri *et al.* revealed the synergistic effect that maleinized linseed oil (MLO) can provide to binary PLA/TPS blends with 30 wt% TPS. They reported a remarkable increase in elongation at break up to 160% and a clear compatibilization, detectable by SEM observation as well as a decrease in T_g by 10 °C with the only addition of 6 phr MLO [58].

Table III.2.2. Mechanical properties, tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_t), elongation at break (ϵ_b) hardness and impact strength, of ternary PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different additives.

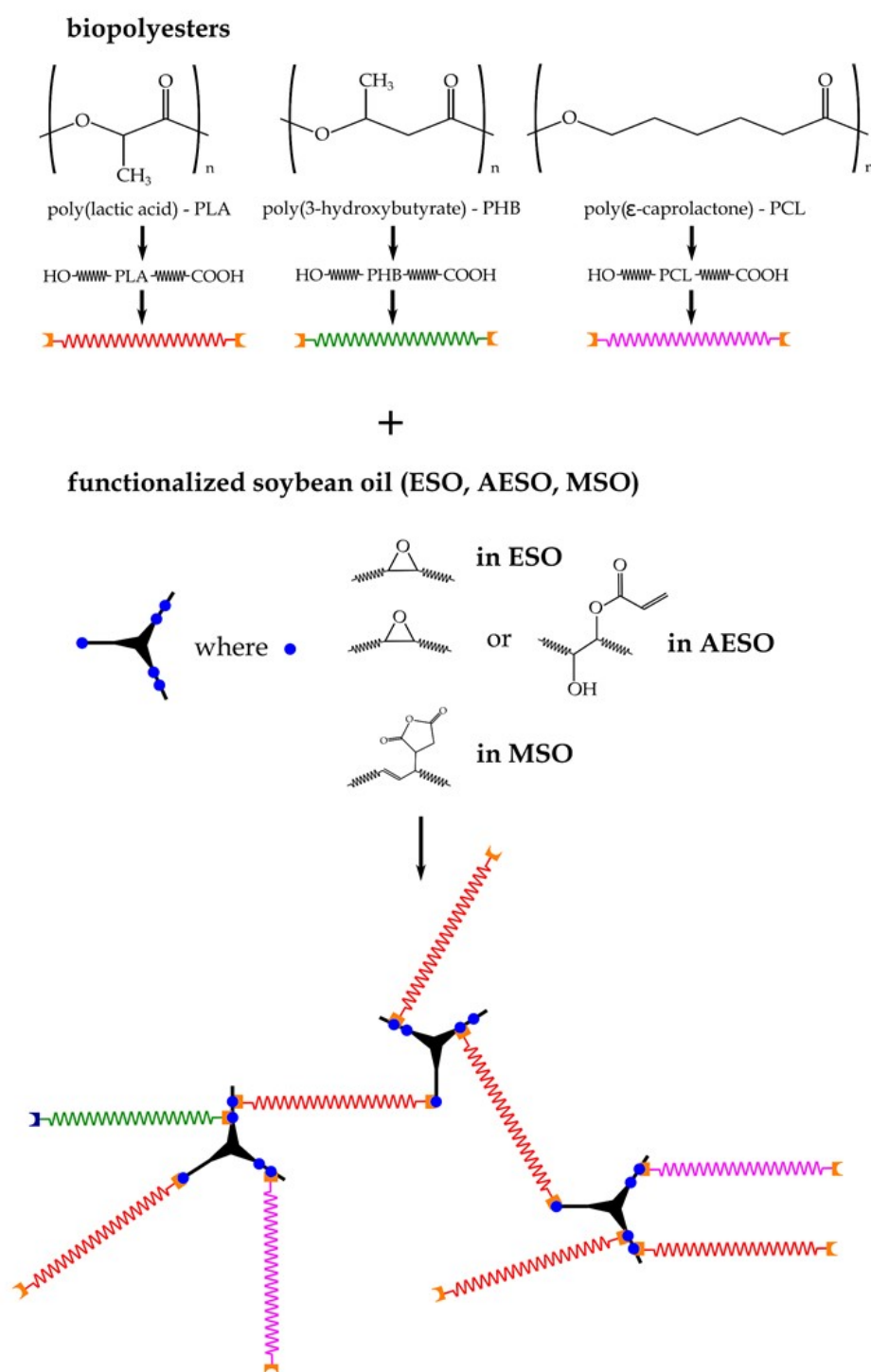
Samples	E_t (MPa)	σ_t (MPa)	ϵ_b (%)	Shore D Hardness	Impact Strength (kJ m⁻²)
Uncompatibilized	2008.8 ± 59.1	48.4 ± 1.32	15.3 ± 1.28	71.8 ± 2.7	5.06 ± 0.94
ESO	1718.3 ± 75.7	34.3 ± 0.89	130.0 ± 3.71	75.2 ± 0.4	9.91 ± 0.56
AESO	1920.3 ± 63.3	43.2 ± 0.64	45.6 ± 2.35	77.8 ± 0.4	10.87 ± 0.66
MSO	1521.2 ± 68.3	35.4 ± 1.01	65.8 ± 3.27	74.2 ± 1.7	10.85 ± 0.61
ESAO	1849.9 ± 78.6	44.5 ± 1.36	44.1 ± 2.15	71.0 ± 1.8	9.61 ± 0.48

With regard to the hardness of the materials developed in this study, the uncompatibilized blend offers a Shore D hardness close to 72. It is worth noting the high Shore D values that AESO-compatibilized blend provides, with values of about 88. This is in agreement with the above-mentioned mechanical properties and it is directly related to the branching/crosslinking phenomenon of AESO. Regarding the impact-absorbed energy obtained by Charpy's impact tests, the following assessments can be made. Neat

PLA (notched sample) shows a very low impact strength of 1.63 kJ m^{-2} . The uncompatibilized blend shows a remarkable increase in toughness with an impact strength of 5.06 kJ m^{-2} , which is almost five times the value of the neat PLA. This indicates that the physical blending of PLA with PHB and PCL gives a toughen PLA formulation. Nevertheless, the poor compatibility between the three polyesters (mainly between PLA and PCL) does not allow optimum load transfer. As it can be seen in Table 1, all three soybean oil-based compatibilizers provide a remarkable increase in impact strength up to values of almost 11 kJ m^{-2} for the AESO- and MSO-compatible blend. These results indicate the positive effect of these additives in compatibilizing the blend.

This good mechanical performance is due to two main phenomena. On one hand, the chemically modified soybean oils (with more polar groups) offer a similar solubility parameter to that of biopolyesters, thus allowing interactions between them. This phenomenon mainly leads to a plasticization effect. On the other hand, the functionalities of the soybean oil-based compatibilizers (epoxy in ESO, epoxy and acrylate in AESO, and maleic anhydride in MSO) can readily react with the hydroxyl terminal groups in all three biopolyesters thus leading to several processes such as chain extension, branching and/or crosslinking [67].

These two phenomena (plasticization and chemical reaction) overlaps and the overall effects are positive on mechanical performance as seen in **Table III.2.2**. Plasticization provides increased elongation at break and reaction (chain extension, branching and/or crosslinking) leads to increased toughness as these reactions are responsible for a low decrease in mechanical resistant properties while the elongation at break (due to the plasticization effect) is remarkably increased. The combination of relatively high mechanical resistant properties, together with a high increase in elongation at break, leads to a noticeable increase in impact strength. The possible reactions of the biopolyesters with the functionalized soybean oil compatibilizers are summarized in **Scheme III.2.3**.



Scheme III.2.3. Schematic representation of the possible reactions between the chemically modified soybean oil additives (epoxidized soybean oil (ESO), acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and maleinized soybean oil (MSO)) and biopolyesters in ternary blend.

The mechanical behavior of uncompatibilized and compatibilized PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ is directly related to its morphology. Previous results have demonstrated the immiscibility (or very poor) between PLA and PCL [68], as well as the binary system composed of PHB and PCL [69]. In both cases, the simple addition of PCL which appears as randomly dispersed spherical, positively contributes to improve toughness. This increase in toughness is much higher in the PLA/PCL blend than in the PHB/PCL blend as reported by these previous studies. **Figure III.2.1** shows the morphology of the fractured samples from impact tests. The uncompatibilized blend shows a clear droplet-like surface morphology with a PLA matrix in which submicron PHB and PCL droplets are finely dispersed. At high magnification, the droplet structure (**Figure III.2.1b**) is clearly revealed. It is worthy to note the presence of a high number of spherical voids, which are mainly related to removed PCL droplets due to its low compatibility with PLA.

The morphology of the blend compatibilized with all three soybean oil-based additives is completely different as it can be observed at both low (left) and high (right) magnification in **Figure III.2.1**. The morphology of the blend compatibilized with ESO offers quite good phase continuity as well as important signs of plastic deformation during the impact test. Some voids can be detected and full continuity is not achieved but the plasticization effect of the functionalized vegetable oil gives with interactions with all three biopolyesters leads to a different fracture surface (**Figure III.2.1c-d**). AESO-compatibilized blend shows the typical droplet-like morphology but presence of voids is less intense. This is due to the partial compatibilization effect of AESO with hydroxyl groups that allows more intense interactions between PCL and the surrounding PLA matrix (**Figure III.2.1e-f**). In fact, it can be clearly seen at high magnification (**Figure III.2.1d**) that some of the spherical areas, mainly attributable to PCL (as its content is higher than PHB), show a fully wetted surface and this is an important change with regard to uncompatibilized blend. Similar behavior has been observed in ternary blends of PLA, TPS and PCL as indicated by Mittal *et al.* [23].

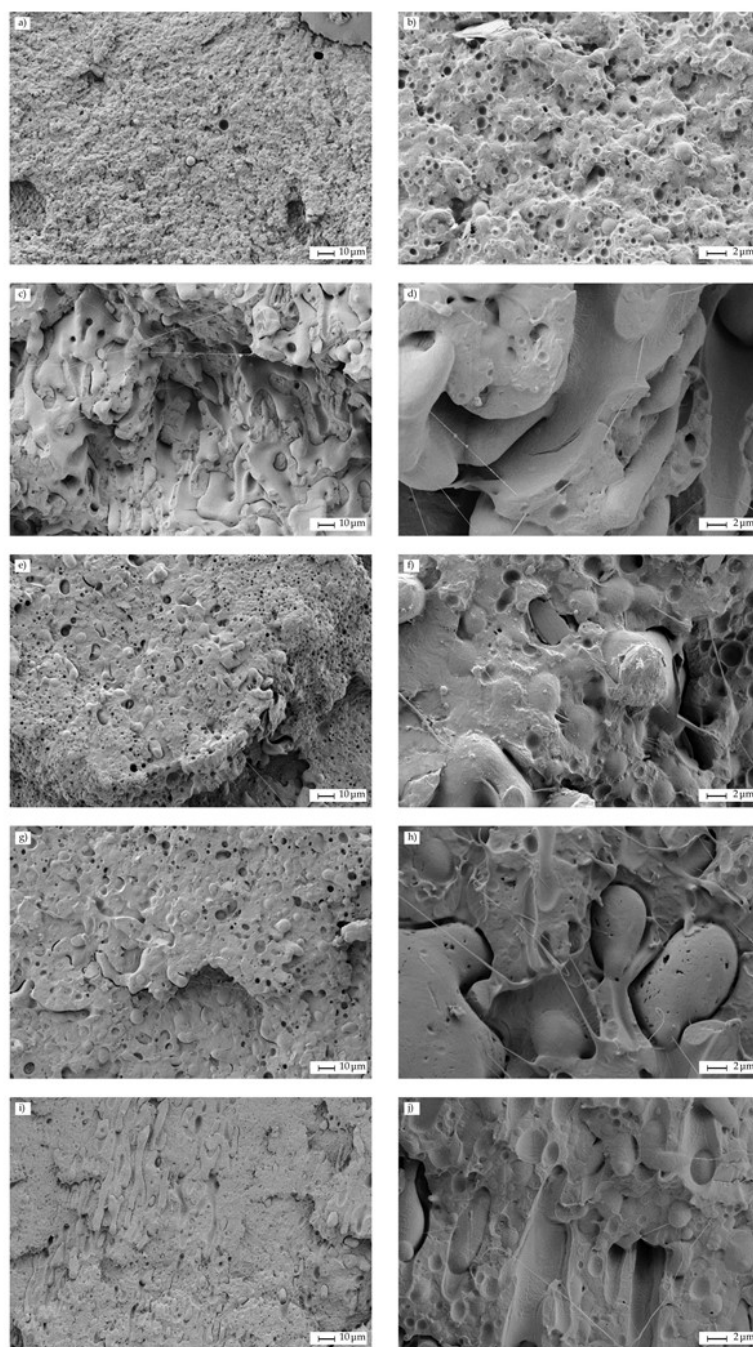


Figure III.2.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the fractured samples from impact tests corresponding to the PLA60/PHB10/PCL30 blend with different compatibilizers at 500x (left) and 3000x (right). (a,b) uncompatibilized, (c,d) compatibilized with 5 phr ESO, (e,f) compatibilized with 5 phr AESO, (g,h) compatibilized with 5 phr MSO, (i,j) compatibilized with 1 phr epoxy styrene-acrylic oligomer (ESAO).

MSO-compatible blend also shows a change in its morphology, compared to uncompatibilized blend. Although phase separation occurs (**Figure III.2.1g**) and is evident at low magnification (500x), it is not clearly distinguishable the matrix and the dispersed droplet-like structure at higher magnification (**Figure III.2.1h**). Similar findings were reported by Ferri *et al.* in PLA/TPS blends compatibilized with different amounts of maleinized linseed oil (MLO). They also suggested dual effect of MLO: on one hand, a plasticization effect and, on the other hand, compatibilization through reaction with hydroxyl groups in starch and biopolyester [58]. Similar results are provided by a conventional epoxy styrene-acrylic oligomer, ESAO. Although phase separation is still detectable (**Figure III.2.1i-j**), the typical spherical shapes, change to elongated shapes due to plastic deformation due to the reactivity of epoxy groups towards hydroxyl groups in all three biopolyesters as reported by Torres-Giner *et al.* with poly(hydroxyalkanoates) and sepiolite composites, compatibilized with this multi-functional epoxy styrene-acrylic oligomer [70].

The selective extraction with acetic acid mainly affects to PCL and PHB, while the PLA matrix remains almost unaltered as can be seen in **Figure III.2.2**. Uncompatibilized blend (**Figure III.2.2a-b**) shows a homogeneous rough surface in which, PCL and PHB have been selectively removed. ESO compatibilizer seems to give the highest homogeneity (**Figure III.2.2c-d**) while both AESO and MSO seem to give less homogeneity, probably due to heterogeneous mixing with the blend during the extrusion, leading to some highly compatibilized areas that coexist with poorly compatibilized areas. With regard to petroleum-based ESAO, it is worthy to note that seems to offer reduced domain shapes and evidences of plastic deformation are clearly distinguishable after selective extraction (**Figure III.2.2i-j**).

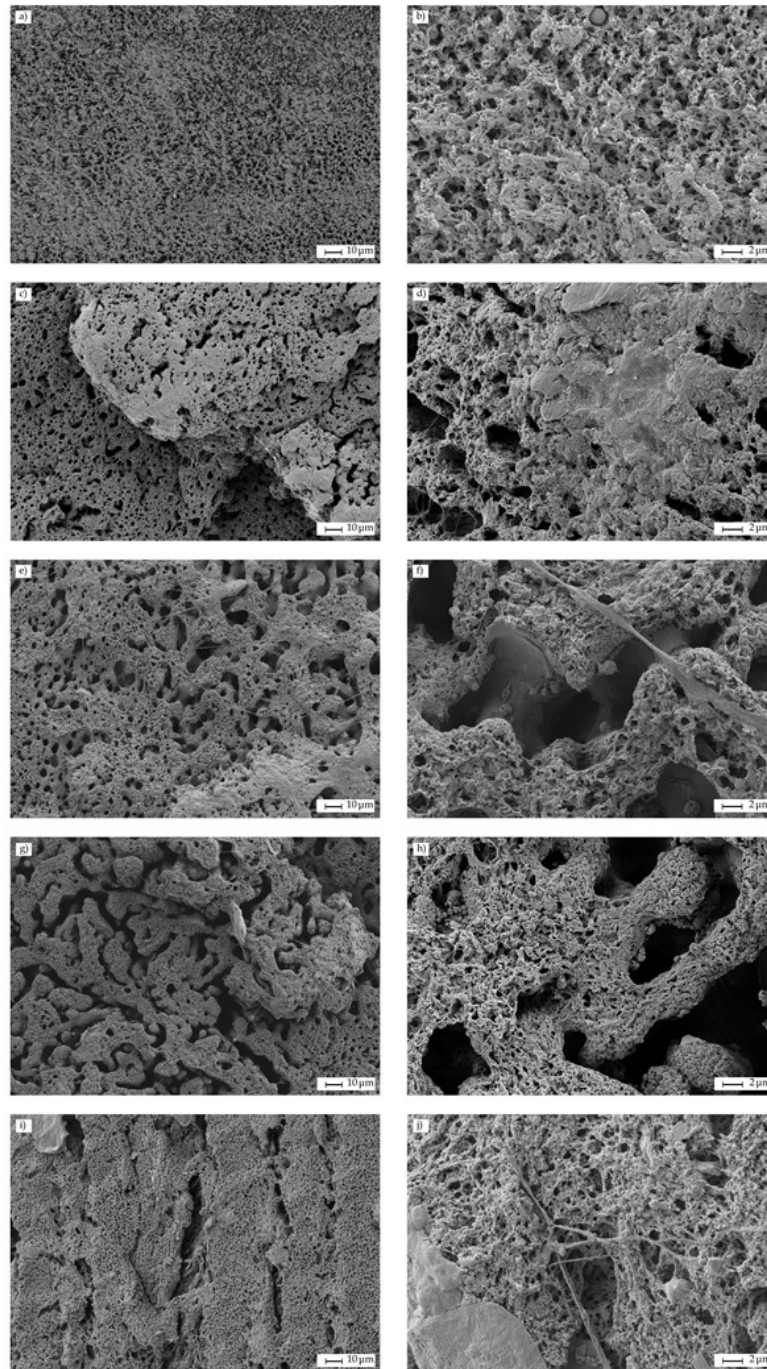


Figure III.2.2. FESEM images of the fractured samples from impact tests corresponding to the PLA60/PHB10/PCL30 blend with different compatibilizers at 500x (left) and 3000x (right), subjected to selective extraction with glacial acetic acid. (a,b) uncompatibilized, (c,d) compatibilized with 5 phr ESO, (e,f) compatibilized with 5 phr AESO, (g,h) compatibilized with 5 phr MSO, (i,j) compatibilized with 1 phr ESAO.

Effect of Soybean-Derived Compatibilizers on Thermal Properties of Ternary PLA/PHB/PCL Blends.

Figure III.2.3 shows a comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermal profiles of the uncompatibilized and the different compatibilized PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend. Due to some overlapping processes it is not possible to distinguish in a clear way the particular thermal transitions of each polymer in the blend and the effects of the soybean oil-based compatibilizers. These overlapping processes are the following: on one hand, the typical glass transition of PLA is located at about 55–60 °C and overlaps with the melt peak of PCL (58–60 °C). On the other hand, the melt temperature range for PLA (155–170 °C) overlaps with the typical melt peak temperature of PHB at about 170 °C.

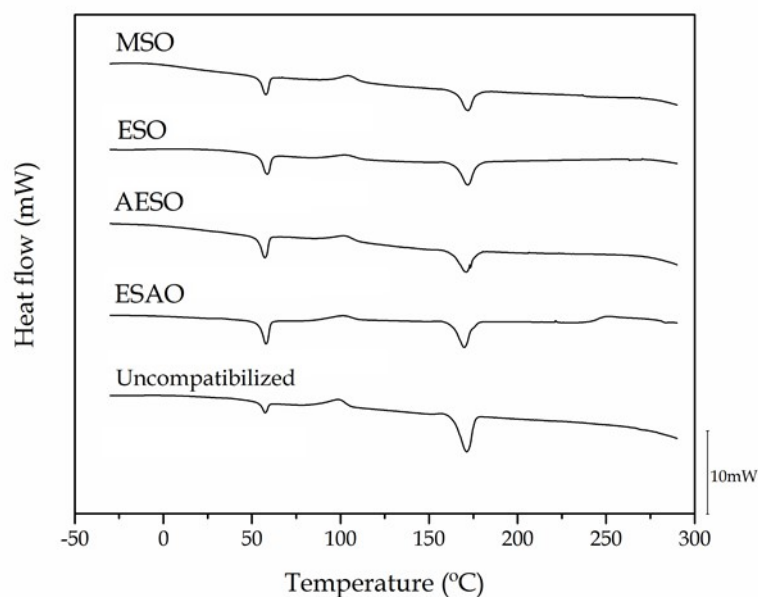


Figure III.2.3. Comparative differential scanning calorimetry (DSC) thermograms (2nd heating) of PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different compatibilizers.

It has also been reported that PHB also affects the cold crystallization process in PLA by restricting chain packing in ordered form [71]. Even with the presence of some compatibilizers, conventional DSC is not sensitive enough to measure the slight changes that all compatibilizers provide to the thermal transitions of biopolyesters. Nevertheless, modulated DSC could be used to clearly separate the main thermal transitions even if they appear overlapped. Conventional DSC without modulated signal is useful to identify the melt peaks of the two main components, PLA and PCL, and know different temperature ranges such as the upper service temperature (below 50 °C) and the processing window for these blends (between 175 °C and 230 °C to avoid degradation). With regard to the thermal transitions, the use of dynamic mechanical thermal analysis is also useful to identify them in a clear way as it will be discussed later.

With regard to the thermal stability, **Figure III.2.4** gathers the thermogravimetric analysis (TGA) and first derivative (DTG) curves for uncompatibilized and compatibilized PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend. As can be assessed from the TGA profiles, ELO is the only compatibilizer that provides decreased thermal stability to the blend but, in contrast, it is the compatibilizer which enhances the highest elongation at break values as above mentioned.

The onset degradation temperature, measured at a constant weight loss of 5% (T_5) changes from 308.2 °C (uncompatibilized blend) down to 289.1 °C for the ESO-compatibilized blend (**Table III.2.3**). This tendency is also observed for the maximum degradation rate temperature (T_{max}) which corresponds to the peak value of the DTG curves. In particular, the T_{max} for the uncompatibilized blend is 364.6 °C and decreases by 20 °C for the ESO-compatibilized blend. All other soybean oil-based compatibilizers, including petroleum-based ESAO, do not lead to a remarkable change in the T_{max} values, located at about 364–365 °C. It is worthy to note the stabilizing effect of AESO in the initial stages of the degradation process, which could be related to the branching/crosslinking effect that AESO can provide [37].

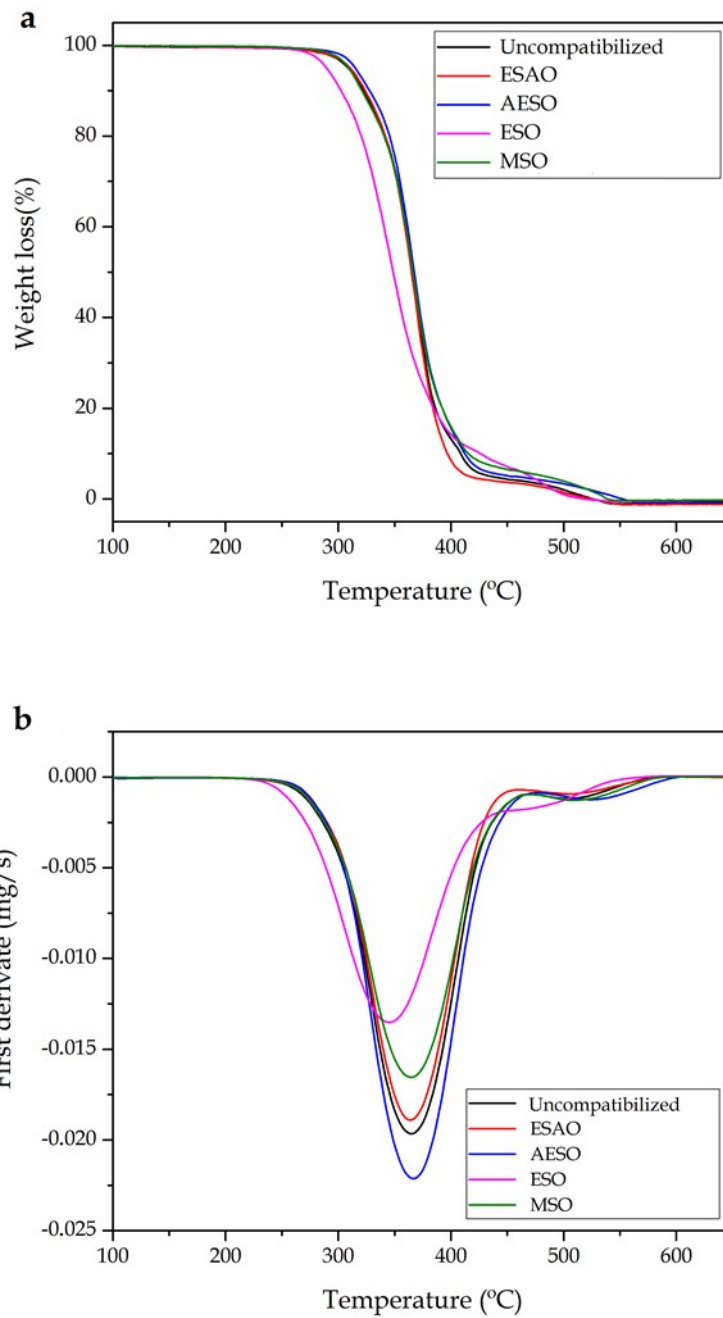


Figure III.2.4. Comparative thermogravimetric (TGA) thermograms of PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different compatibilizers, (a) weight loss and (b) DTG first derivative.

Table III.2.3. Main parameters of the thermal degradation of ternary PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different compatibilizers, obtained by thermogravimetric analysis.

Samples	T₅ (°C)¹	T_{max} (°C)²	Residual weight (%)
Uncompatibilized	308.2 ± 1.13	364.6 ± 1.48	0.48 ± 0.10
ESO	289.1 ± 1.32	345.0 ± 1.62	0.98 ± 0.23
AESO	315.6 ± 1.08	366.5 ± 1.25	0.87 ± 0.12
MSO	309.1 ± 1.41	364.4 ± 1.47	0.83 ± 0.15
ESAO	311.2 ± 0.96	364.3 ± 1.73	0.54 ± 0.09

¹ T₅ corresponds to the temperature at which, a weight loss of 5% occurs.

² T_{max} corresponds to the maximum weight loss rate.

As has been stated previously, conventional (not modulated) DSC is not sensitive enough to separate some overlapping thermal transitions that occur in the individual components of the blend, and, in consequence, the effects of the different compatibilizers cannot be clearly assessed. For this reason, dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) has been used, as an alternative to measure the characteristic glass transition temperatures of the uncompatibilized and compatibilized blends. The T_g for neat PLA is between 55–60 °C while the T_g of PHB and PCL is located at –5 and –60 °C, respectively.

Figure III.2.5 shows a comparative plot of both the storage modulus (E') and the damping factor (tan δ) for all uncompatibilized and compatibilized PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blends. It is possible to observe the T_g values of all three PLA, PHB and PCL in the uncompatibilized blend by a step change in the storage modulus curve. Although it is possible to assess the T_g value as the onset in the E' step, it is preferable to define the T_g as the peak maximum in the corresponding damping factor curve. Thus, the characteristic T_g values are –58, –5 and 65 °C for PCL, PHB and PLA respectively (notice that as PHB represents only a 10 wt% of the total blend, its T_g value is remarkably diluted).

Addition of 5 phr ESO gives interesting behavior. At low temperatures (from –90 °C to 20 °C) it gives increased rigidity, but at moderate temperatures (20–80 °C) it seems to be the least stiff material in accordance with previous mechanical characterization. It has a clear effect on the T_g values of all three biopolyesters but the main changes are detected for the T_g of PCL which changes down to values of –60 °C and the decrease in the T_g of PLA down to values of 61.5 °C. This is a clear evidence of the partial plasticization ESO provides to the blend.

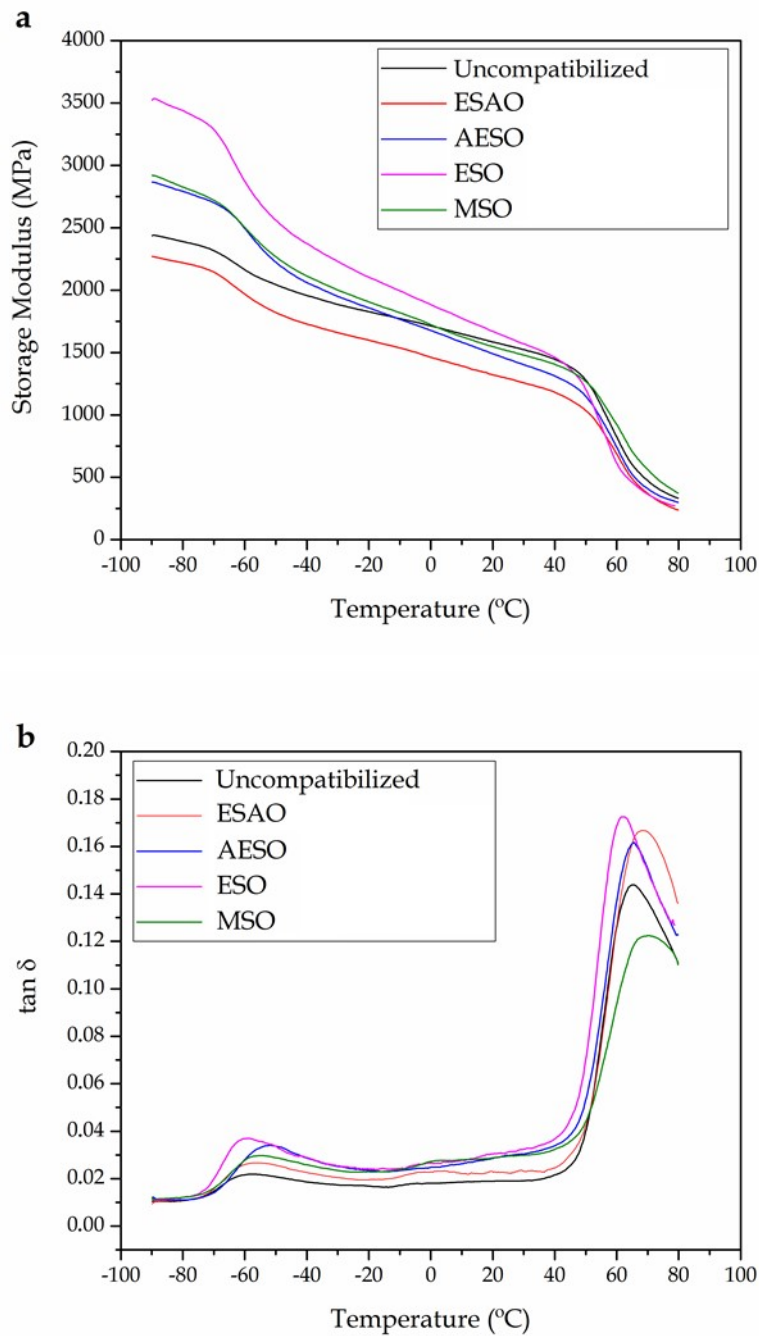


Figure III.2.5. Comparative dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) curves of PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different compatibilizers, (a) storage modulus, E' and (b) damping factor ($\tan \delta$).

The other two soybean oil-based compatibilizers, AESO and MSO give similar results in terms of storage modulus and damping factor with temperature. They also show high stiff behavior compared to uncompatibilized blend at low temperatures and more flexible over 0 °C. The changes in T_g values that AESO and MSO provide are quite interesting. With regard to AESO, the T_g of PCL changes to -50 °C and, similarly, the T_g of PLA increases up to 66 °C. This is giving evidences of the branching/crosslinking ability of acrylic compounds in polyester-type polymers as reported by Mauck *et al.* [37]. With regard to MSO, it gives a T_g of PCL at -55 °C and an increased T_g of PLA up to 68.5 °C thus indicating its ability to form branch or even crosslinked structures by reaction with the polyester-type polymers in a similar way to acrylic groups. The petroleum-based ESAO compound gives a more flexible behavior compared to uncompatibilized blend for all the temperature range. Due to its crosslinking potential, ESAO gives the highest T_g values for PLA-rich phase at about 69.5 °C.

In addition to dynamic mechanical thermal analysis, other thermomechanical properties have been measured to assess the effect of the different compatibilizers. **Table III.2.4** summarizes the Vicat softening temperature (VST), heat deflection temperature (HDT) and the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of the blend below the T_g of PLA since over this, PCL melts and the obtained results are highly influenced by this process, leading to erroneous values.

Regarding VST values, no remarkable changes are detectable, although the blends with AESO and ESAO show slightly higher values than those offered by ESO and MSO, but in any case, the differences are negligible. Regarding HDT values, all compatibilized blends show slightly lower values as flexural conditions are more sensitive to temperature than Vicat test. The highest decrease corresponds to ESO-compatible blend. These results are in agreement with previous mechanical results which indicated maximum elongation at break was achieved with 5 phr ESO. Accordingly, the CLTE of the ESO-compatible blend reaches the highest values changing from 99.0 $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (uncompatibilized blend) up to 143.6 $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. The lowest CLTE was obtained for ESAO, accordingly to previous results as this multi-functional oligomer can lead to crosslinking in combination with chain extension and/or polyester compatibilization.

Table III.2.4. Thermomechanical properties of ternary PLA₆₀/PHB₁₀/PCL₃₀ blend with different compatibilizers: Vicat softening temperature (VST), heat deflection temperature (HDT) and the coefficient of thermal linear expansion (CLTE) obtained by thermomechanical analysis (TMA).

Samples	VST (°C)	HDT (°C)	CLTE ¹ ($\mu\text{m m}^{-1} \text{°C}^{-1}$)
Uncompatibilized	54.2 ± 0.6	42.3 ± 0.5	99.0 ± 0.42
ESO	53.1 ± 0.3	35.8 ± 0.4	143.6 ± 0.67
AESO	54.2 ± 0.5	37.2 ± 0.6	136.1 ± 0.89
MSO	53.7 ± 0.5	40.6 ± 0.4	127.9 ± 0.62
ESAO	54.3 ± 0.4	36.2 ± 0.3	102.3 ± 0.85

¹ The CLTE was measured in the temperature range comprised between 10 °C and 50 °C.

III.2.4. Conclusions.

Although the blend from poly(lactic acid) (PLA) (60 wt%), poly(3-hydroxybutyrate (P3HB) (10 wt%) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) (30 wt%) offers improved toughness with regard to neat PLA, the lack (or very poor) miscibility between these three polyesters does not allow optimum results. The use of compatibilizers stands for a technical and cost effective solution to overcome this lack of miscibility. Nevertheless, most of the commercial compatibilizers are petroleum-based additives. This work assesses the potential use of new environmentally friendly additives derived from soybean oil, namely epoxidized soybean oil (ESO), acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and maleinized soybean oil (MSO).

All three soybean-based compatibilizers have a positive effect on mechanical properties of the blend. In particular, the elongation at break is remarkably improved from 15.3% (uncompatibilized blend) up to values of 130% for the blend with 5 phr ESO. The impact strength is also improved from 5.09 kJ m⁻² (uncompatibilized blend) up to values of about 11 kJ m⁻² for blends with MSO and AESO. These soybean oil-based compatibilizers show similar effects to those provided by a commercial multi-functional epoxy styrene-acrylic oligomer, ESAO (Joncryl®), widely used as chain extender in polyesters. The use of these vegetable oil-based compatibilizers could represent an environmentally friendly solution to increase compatibility/miscibility in immiscible or partially miscible polyester blends.

Acknowledgements.

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) grant number MAT2014-59242-C2-1-R. L. Quiles-Carrillo acknowledges Generalitat Valenciana (GV) for financial support through a FPI grant (ACIF/2016/182) and the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) for his FPU grant (FPU15/03812).

References.

- [1] D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.M. Raquez, B. Bennani, P. Dubois, "*Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties*", Polymer Testing (2014) **36**, 1-9.
- [2] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misratt, "*Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance*", Acs Sustainable Chemistry & Engineering (2016) **4**, 2899-2916.
- [3] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, "*Polylactide (PLA)-based nanocomposites*", Progress in Polymer Science (2013) **38**, 1504-1542.
- [4] A. Bouzouita, C. Samuel, D. Notta-Cuvier, J. Odent, F. Lauro, P. Dubois, J.M. Raquez, "*Design of highly tough poly(l-lactide)-based ternary blends for automotive applications*", Journal of Applied Polymer Science (2016) **133**, 9.
- [5] J.S. Bergstrom, D. Hayman, "*An Overview of Mechanical Properties and Material Modeling of Polylactide (PLA) for Medical Applications*", Annals of Biomedical Engineering (2016) **44**, 330-340.
- [6] A. Leroy, S. Ribeiro, C. Grossiord, A. Alves, R.H. Vestberg, V. Salles, C. Brunon, K. Gritsch, B. Grosogeat, Y. Bayon, "*FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices*", Journal of Materials Science-Materials in Medicine (2017) **28**, 13.
- [7] R.T.L. Ferreira, I.C. Amatte, T.A. Dutra, D. Burger, "*Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers*", Composites Part B-Engineering (2017) **124**, 88-100.
- [8] Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K.Y. Lee, V.L. Tagarielli, "*Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA*", Materials & Design (2017) **123**, 154-164.
- [9] M.P. Arrieta, M.D. Samper, M. Aldas, J. Lopez, "*On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications*", Materials (2017) **10**, 26.
- [10] N. Burgos, I. Armentano, E. Fortunati, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, F. Cristofaro, L. Visai, A. Jimenez, J.M. Kenny, "*Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic*

- Acid)_Poly(Hydroxybutyrate) (PLA_PHB) Films for Active Food Packaging"*, Food and Bioprocess Technology (2017) **10**, 770-780.
- [11] F. Masmoudi, A. Bessadok, M. Dammak, M. Jaziri, E. Ammar, "*Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose*", Environmental Science and Pollution Research (2016) **23**, 20904-20914.
- [12] H. Moustafa, N. El Kissi, A.I. Abou-Kandil, M.S. Abdel-Aziz, A. Dufresne, "*PLA/PBAT Bionanocomposites with Antimicrobial Natural Rosin for Green Packaging*", Acs Applied Materials & Interfaces (2017) **9**, 20132-20141.
- [13] J.F. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, L. Sanchez-Nacher, "*Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO)*", Composites Part B-Engineering (2016) **86**, 168-177.
- [14] T. Qiang, D.M. Yu, H.H. Gao, "*Impact Strength and Fractal Characteristic of PLA-based Wood Plastic Composites*", in Advanced Building Materials and Sustainable Architecture, Pts 1-4, Y. Shao, *et al.*, Editors. (2012), Trans Tech Publications Ltd: Durnten-Zurich. p. 683-+.
- [15] M. Pluta, E. Piorkowska, "*Tough crystalline blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*", Polymer Testing (2015) **46**, 79-87.
- [16] M.P. Arrieta, J. Lopez, D. Lopez, J.M. Kenny, L. Peponi, "*Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties*", European Polymer Journal (2015) **73**, 433-446.
- [17] E. Fortunati, D. Puglia, A. Iannoni, A. Terenzi, J.M. Kenny, L. Torre, "*Processing Conditions, Thermal and Mechanical Responses of Stretchable Poly (Lactic Acid)Poly (Butylene Succinate) Films*", Materials (2017) **10**, 16.
- [18] M. Maiza, M.T. Benaniba, G. Quintard, V. Massardier-Nageotte, "*Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)*", Polimeros-Ciencia E Tecnologia (2015) **25**, 581-590.
- [19] N. Burgos, V.P. Martino, A. Jimenez, "*Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid*", Polymer Degradation and Stability (2013) **98**, 651-658.

- [20] N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, A. Jimenez, "*Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers*", *Journal of Polymers and the Environment* (2014) **22**, 227-235.
- [21] R.N. Darie-Nita, C. Vasile, A. Irimia, R. Lipsa, M. Rapa, "*Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing*", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 11.
- [22] X. Yang, H. Xu, K. Odelius, M. Hakkarainen, "*Poly(lactide)-g-poly(butylene succinate-co-adipate) with High Crystallization Capacity and Migration Resistance*", *Materials* (2016) **9**, 15.
- [23] V. Mittal, T. Akhtar, N. Matsko, "*Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2015) **300**, 423-435.
- [24] V. Mittal, T. Akhtar, G. Luckachan, N. Matsko, "*PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes*", *Colloid and Polymer Science* (2015) **293**, 573-585.
- [25] Z. Bartczak, A. Galeski, M. Kowalczyk, M. Sobota, R. Malinowski, "*Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly(R,S -3-hydroxy butyrate) - morphology and properties*", *European Polymer Journal* (2013) **49**, 3630-3641.
- [26] S. Karagoz, G. Ozkoc, "*Effects of a Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Blends*", *Polymer Engineering and Science* (2013) **53**, 2183-2193.
- [27] J. Muller, C. Gonzalez-Martinez, A. Chiralt, "*Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging*", *Materials* (2017) **10**, 22.
- [28] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jimenez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt, L. Torre, "*Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres*", *Industrial Crops and Products* (2016) **93**, 276-289.
- [29] R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, S. Chirachanchai, "*Poly(L-lactide-b-butylene succinate-b-L-lactide) triblock copolymer: A multi-functional additive for PLA/PBS blend with a key performance on film clarity*", *Polymer Degradation and Stability* (2017) **142**, 160-168.

- [30] V. Ojijo, S.S. Ray, "*Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization*", *Polymer* (2015) **80**, 1-17.
- [31] Q. Dou, J. Cai, "*Investigation on Polylactide (PLA)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Bark Flour of Plane Tree (PF) Eco-Composites*", *Materials* (2016) **9**, 14.
- [32] H.H. Gao, T. Qiang, "*Fracture Surface Morphology and Impact Strength of Cellulose/PLA Composites*", *Materials* (2017) **10**, 11.
- [33] N.J. Wu, H. Zhang, "*Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends*", *Materials Letters* (2017) **192**, 17-20.
- [34] A.M. Zolali, B.D. Favis, "*Partial to complete wetting transitions in immiscible ternary blends with PLA: the influence of interfacial confinement*", *Soft Matter* (2017) **13**, 2844-2856.
- [35] V.H. Sangeetha, R.B. Valapa, S.K. Nayak, T.O. Varghese, "*Super toughened renewable poly(lactic acid) based ternary blends system: effect of degree of hydrolysis of ethylene vinyl acetate on impact and thermal properties*", *Rsc Advances* (2016) **6**, 72681-72691.
- [36] S. Ross, S. Mahasaranon, G.M. Ross, "*Ternary polymer blends based on poly(lactic acid): Effect of stereo-regularity and molecular weight*", *Journal of Applied Polymer Science* (2015) **132**, 8.
- [37] S.C. Mauck, S. Wang, W.Y. Ding, B.J. Rohde, C.K. Fortune, G.Z. Yang, S.K. Ahn, M.L. Robertson, "*Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer*", *Macromolecules* (2016) **49**, 1605-1615.
- [38] V.B. Carmona, A.C. Correa, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, "*Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(epsilon-Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA)*", *Journal of Polymers and the Environment* (2015) **23**, 83-89.
- [39] R. Chen, M.A. Abdelwahab, M. Misra, A.K. Mohanty, "*Biobased Ternary Blends of Lignin, Poly(Lactic Acid), and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate): The Effect of Lignin Heterogeneity on Blend Morphology and Compatibility*", *Journal of Polymers and the Environment* (2014) **22**, 439-448.

- [40] M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari, "*Development of Vegetable-Oil-Based Polymers*", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 13.
- [41] M.A. Mosiewicki, M.I. Aranguren, "*Recent developments in plant oil based functional materials*", *Polymer International* (2016) **65**, 28-38.
- [42] Y. Xia, R.C. Larock, "*Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*", *Green Chemistry* (2010) **12**, 1893-1909.
- [43] U. Biermann, U. Bornscheuer, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, H.J. Schafer, "*Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry*", *Angewandte Chemie-International Edition* (2011) **50**, 3854-3871.
- [44] S. Torres-Giner, N. Montanes, O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "*Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation*", *Materials & Design* (2016) **108**, 648-658.
- [45] J.M. Ferri, M.D. Samper, D. Garcia-Sanoguera, M.J. Reig, O. Fenollar, R. Balart, "*Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)*", *Journal of Materials Science* (2016) **51**, 5356-5366.
- [46] D. Garcia-Garcia, J.M. Ferri, N. Montanes, J. Lopez-Martinez, R. Balart, "*Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)*", *Polymer International* (2016) **65**, 1157-1164.
- [47] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Y.Y. Then, Y.Y. Loo, "*Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties*", *Molecules* (2014) **19**, 16024-16038.
- [48] D.O. de Castro, E. Frollini, A. Ruvolo, A. Dufresne, "*Green polyethylene and curaua cellulose nanocrystal based nanocomposites: Effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* (2015) **53**, 1010-1019.
- [49] M.D. Samper, V. Fombuena, T. Boronat, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "*Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides*", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2012) **89**, 1521-1528.
- [50] M.D. Samper, R. Petrucci, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, J.M. Kenny, "*Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils*", *Materials & Design* (2015) **72**, 9-15.


- [51] J. Obradovic, M. Voutilainen, P. Virtanen, L. Lassila, P. Fardim, "*Cellulose Fibre-Reinforced Biofoam for Structural Applications*", *Materials* (2017) **10**, 10.
- [52] K.W. Liu, S.A. Madbouly, M.R. Kessler, "*Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol*", *European Polymer Journal* (2015) **69**, 16-28.
- [53] W.D. Liu, T.S. Xie, R.H. Qiu, "*Improvement of properties for biobased composites from modified soybean oil and hemp fibers: Dual role of diisocyanate*", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2016) **90**, 278-285.
- [54] W.D. Liu, T.S. Xie, R.H. Qiu, "*Biobased Thermosets Prepared from Rigid Isosorbide and Flexible Soybean Oil Derivatives*", *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* (2017) **5**, 774-783.
- [55] Y.P. Yang, M.G. Shen, X. Huang, H.B. Zhang, S.B. Shang, J. Song, "*Synthesis and performance of a thermosetting resin: Acrylated epoxidized soybean oil curing with a rosin-based acrylamide*", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 7.
- [56] A. Carbonell-Verdu, D. Garcia-Garcia, F. Dominici, L. Torre, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, "*PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil*", *European Polymer Journal* (2017) **91**, 248-259.
- [57] J.R. Ernzen, F. Bondan, C. Luvison, C.H. Wanke, J.D. Martins, R. Fiorio, O. Bianchi, "*Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/maleinized soybean oil*", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 10.
- [58] J.M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sanchez-Nacher, O. Fenollar, R. Balart, "*The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends*", *Carbohydrate Polymers* (2016) **147**, 60-68.
- [59] J.M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, R. Balart, "*The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations*", *Polymer International* (2017) **66**, 882-891.
- [60] E.N.J. Ford, J.W. Rawlins, S.K. Mendon, S.F. Thames, "*Effect of acid value on the esterification mechanism of maleinized soybean oil with cotton*", *Journal of Coatings Technology and Research* (2012) **9**, 637-641.
- [61] W.M. Pachekoski, C. Dalmolin, J.A.M. Agnelli, "*Miscibility study of PHB and PLA mixtures, using a PHB with high polydispersity*", *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* (2015) **25**, 76-82.

- [62] T. Takayama, M. Todo, H. Tsuji, K. Arakawa, "Improvement of fracture properties of PLA/PCL polymer blends by control of phase structures", *Kobunshi Ronbunshu* (2006) **63**, 626-632.
- [63] X.F. Wang, Y.H. Gao, X.Y. Li, Y.Y. Xu, J. Jiang, J.H. Hou, Q. Li, L.S. Turng, "Selective localization of graphene oxide in electrospun polylactic acid/poly(epsilon-caprolactone) blended nanofibers", *Polymer Testing* (2017) **59**, 396-403.
- [64] Z.K. Li, S.X. Song, X.C. Zhao, X. Lv, S.L. Sun, "Grafting Modification of the Reactive Core-Shell Particles to Enhance the Toughening Ability of Poly(lactide)", *Materials* (2017) **10**, 12.
- [65] K.M. Choi, S.W. Lim, M.C. Choi, Y.M. Kim, D.H. Han, C.S. Ha, "Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) modified by poly(ethylene glycol) acrylate through reactive blending", *Polymer Bulletin* (2014) **71**, 3305-3321.
- [66] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, C. Sammon, R. Balart, S. Torres-Giner, "Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil", *Industrial Crops and Products* (2017) **111**, 878-888.
- [67] J.M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. García-Sanoguera, R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends", *Polymer International* (2016) **65**, 453-463.
- [68] D. Garcia-Garcia, J.M. Ferri, T. Boronat, J. Lopez, R. Balart, "Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) blends with improved impact properties", *Polymer Bulletin* (2016) **73**, 3333-3350.
- [69] S. Torres-Giner, N. Montanes, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, "Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer", *European Polymer Journal* (2016) **84**, 693-707.
- [70] C.Y. Ni, R.C. Luo, K.T. Xu, G.Q. Chen, "Thermal and Crystallinity Property Studies of Poly (L-Lactic Acid) Blended with Oligomers of 3-Hydroxybutyrate or Dendrimers of Hydroxyalkanoic Acids", *Journal of Applied Polymer Science* (2009) **111**, 1720-1727.



Article

Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of Poly(lactic acid)-PLA, Poly(ϵ -caprolactone)-PCL and Poly(3-hydroxybutyrate)-PHB

María Jesús García-Campo¹, Luis Quiles-Carrillo¹, Jaime Masia², Miguel Jorge Reig-Pérez¹, Nestor Montanes¹ and Rafael Balart^{1,*} 

- ¹ Institute of Materials Technology (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain; mjgcampo@gmail.com (M.J.G.-C.); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C.); mjreig@mcm.upv.es (M.J.R.-P.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)
- ² Institute of Design and Manufacturing (IDF), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain; jmasia@mcm.upv.es
- * Correspondence: rbalart@mcm.upv.es; Tel.: +34-966-528-400

Received: 2 November 2017; Accepted: 20 November 2017; Published: 22 November 2017

Abstract: Ternary blends of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with a constant weight percentage of 60%, 10% and 30% respectively were compatibilized with soybean oil derivatives epoxidized soybean oil (ESO), maleinized soybean oil (MSO) and acrylated epoxidized soybean oil (AESO). The potential compatibilization effects of the soybean oil-derivatives was characterized in terms of mechanical, thermal and thermomechanical properties. The effects on morphology were studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM). All three soybean oil-based compatibilizers led to a noticeable increase in toughness with a remarkable improvement in elongation at break. On the other hand, both the tensile modulus and strength decreased, but in a lower extent to a typical plasticization effect. Although phase separation occurred, all three soybean oil derivatives led somewhat to compatibilization through reaction between terminal hydroxyl groups in all three biopolyesters (PLA, PHB and PCL) and the readily reactive groups in the soybean oil derivatives, that is, epoxy, maleic anhydride and acrylic/epoxy functionalities. In particular, the addition of 5 parts per hundred parts of the blend (phr) of ESO gave the maximum elongation at break while the same amount of MSO and AESO gave the maximum toughness, measured through Charpy's impact tests. In general, the herein-developed materials widen the potential of ternary PLA formulations by a cost effective blending method with PHB and PCL and compatibilization with vegetable oil-based additives.

Keywords: PLA; toughness; ternary blend; compatibilization; vegetable oils; environmentally friendly

1. Introduction

In the last decade poly(lactic acid) (PLA) has become one of the most promising biopolymers due to its balanced properties (mechanical, thermal, barrier, etc.) together with a cost competitive price and easy processing by conventional techniques. For these reasons, PLA finds increasing uses in a wide range of industrial sectors such as automotive [1–4], medical devices [5,6], construction and building, 3D printing [7,8], packaging [9–12], wood plastic composites (WPCs) [13,14], and so on. Nevertheless, PLA is a very fragile polymer with very low toughness. With the aim of increasing its toughness, important research has been carried out in the last decade. These research works have focused on different approaches to overcome this important drawback for most industrial uses. One approach is the use of plasticizers such as poly(ethylene glycol) (PEG) [15], acetyl tributyl citrate

III.3

III.3. High toughness poly (lactic acid) (PLA) formulations obtained by ternary blends with poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and flexible polyesters from succinic acid

M.J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, L. Sánchez-Nacher, R. Balart, N. Montanes

Institute of Materials Technology (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain

Polymer Bulletin – En revisión

“High toughness poly (lactic acid) (PLA) formulations obtained by ternary blends with poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and flexible polyesters from succinic acid”

Abstract

This work reports the development of poly(lactic acid) (PLA) formulations with improved toughness by ternary blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and two different flexible polyesters derived from succinic acid, namely poly(butylene succinate) (PBS) and a copolymer, poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA). The main aim of this work is to increase the low intrinsic toughness of PLA without compromising the thermal properties by manufacturing ternary blends using epoxidized vegetable oils (EVOs) as compatibilizer agents. The ternary blends were manufactured by reactive extrusion in a co-rotating extruder and were subjected to mechanical, thermal, thermo-mechanical and morphology characterization. The obtained results confirm that these two succinic acid-derived polymers, *i.e.* PBS and PBSA positively contribute to increase ductile properties in ternary blends with PLA and PHB with a subsequent improvement on impact toughness. In addition, both epoxidized vegetable oils, ELO and ESBO are responsible for somewhat compatibilization between all three polyesters in blends which gives improved ductile properties with regard to uncompatibilized ternary blends. In addition, the temperature range in which these materials can be used is broader than ternary blends with other flexible polyester such as poly(ϵ -caprolactone), as both PBS and PBSA melt at about 100 °C. These PLA-based materials with improved impact properties offer interesting applications in the packaging industry.

Keywords

poly(lactic acid) – PLA; impact toughness; ternary blends; mechanical properties; morphology.

III.3.1. Introduction.

Poly(lactic acid) (PLA) owns a privileged position in the field of biopolyesters due to an excellent combination of mechanical, thermal and barrier properties together with a cost-competitive price. For these reasons, PLA is widely used in several sectors such as packaging [1-3], medical devices [4, 5], 3D printing [6, 7], disposable cutlery and tableware [8], automotive [9-11], construction and building [12, 13], wood plastic composites [14, 15], and so on.

Despite this, industrial formulations of PLA have important challenges since PLA is a brittle polymer with low impact toughness and this must be improved [16]. This is a key factor in some applications. The scientific community has faced this challenge from different standpoints. One approach consists on copolymerization. It has been reported a wide variety of PLA-based copolymers with improved properties [17, 18]. Nevertheless, this is an expensive process and despite it is technically viable at laboratory scale, it is not the best solution at industrial scale due to costs. A second approach is the use of plasticizers to reduce the glass transition temperature (T_g). In the last decade, a wide range of plasticizers have been proposed, which includes citrate and adipate esters: acetyl tributyl citrate (ATBC) [19, 20], triethyl citrate (TEC) [21], bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), diisodecyl adipate (DIA) [22], etc. polyglycols: poly(ethylene glycol) (PEG) [23, 24] and poly(propylene glycol) (PPG) [25, 26], among others, lactic acid oligomers (OLAs) [27, 28].

Recently, it has been reported the interesting plasticization properties that modified vegetable oils (epoxidized and maleinized vegetable oils) can provide to PLA with a remarkable increase in toughness [29]. The use of plasticizers is a cost-effective solution to overcome the intrinsic brittleness of PLA, contributing to a noticeable increase in elongation but in general, mechanical resistant properties are highly reduced. The third approach consists of physical blends with flexible (or even, rubber like) polymers which can contribute to improve PLA performance at a cost-competitive way. A wide variety of PLA-based binary blends have been proposed in the last decade with more or less success in increasing toughness. A wide variety of polymers have been blended with PLA such as poly(ϵ -caprolactone) – PCL [30-33], poly(hydroxybutyrate) – PHB [1, 34], poly(hydroxybutyrate-*co*-valerate) – PHBV [35-37], thermoplastic starches – TPSs [38, 39], poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) – PBAT[40], poly(butylene

succinate) – PBS [41-43] – PBSA, poly(butylene succinate-*co*-adipate) [44] and so on. The most relevant problem related to these binary blends is the poor (or lack of) miscibility between PLA and most of these polymers which leads to poor mechanical properties [45]. This makes it necessary the use of compatibilizers that interact with both polymers in the binary blend with a subsequent positive effect on overall properties.

A wide variety of compatibilizers have been proposed [46, 47]. Epoxy-styrene acrylic oligomers (ESAO) and ethylene/acrylate copolymers give interesting compatibilizing effects together with a chain extension effect due to the high reactive epoxy groups, which is a key issue in polyesters [48]. Recently, epoxidized and maleinized vegetable oils have been successfully used as compatibilizers in flexible polymer blends due to the high reactivity of both epoxy and maleic anhydride groups towards hydroxyl terminal groups in polyester chains [49, 50]. This high reactivity in some chemical compounds allows using reactive extrusion with PLA to overcome and/or minimized the low intrinsic toughness [16, 51]. Physical blending does not only include binary blends but also ternary to obtain tailored properties. Among others, it has been reported the interesting properties of ternary blends based on PLA/PHBV/PBS [52], PLA/PCL/TPS [53], PLA/PCL/ cellulose acetate butyrate (CAB) [54], and so on. One of the main challenges of these ternary blends is to improve toughness for industrial applications.

In previous works, it was assessed the suitability of poly(ϵ -caprolactone) in ternary blends of PLA and PHB, modified with modified vegetable oils as flexible compatibilizers [55]. PCL has an important effect on increasing ductile properties of ternary blends and, subsequently, improving impact toughness. Nevertheless, PCL is a low melt temperature polyester (around 60 °C) and, although it contributes to improved toughness, the service temperature range is highly reduced due to the softening (or melting) of PCL at moderate temperatures. For this reason, the main aim of this work is the use of high melt temperature flexible polyesters to widen the thermal range in PLA/PHB blends. In particular, two bio-sourced polyesters are used, namely poly(butylene succinate) – PBS and poly(butylene succinate-*co*-adipate) – PBSA, with a melt temperature around 100 °C. Additionally, the effect of two epoxidized vegetable oils, namely epoxidized linseed oil – ELO and epoxidized soybean oil – ESBO is studied.

III.3.2. Materials and Methods.

Materials.

The base polymer for ternary blends was a commercial poly(lactic acid) (PLA) Ingeo™ Biopolymer 6201D supplied by NatureWorks (Minnetonka, USA). Regarding poly(3 hydroxybutyrate) (PHB), a commercial grade P226 supplied by Biomer (Krailing, Germany). Two succinic acid-derived polymers, poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-*co*-adipate)(PBSA) were supplied by Showa Denko Europe GmbH (Munich, Germany). The chemical structure of all four polyesters is shown in **Figure III.3.1**. **Table III.3.1** shows a summary of the main properties of the above-mentioned polymers.

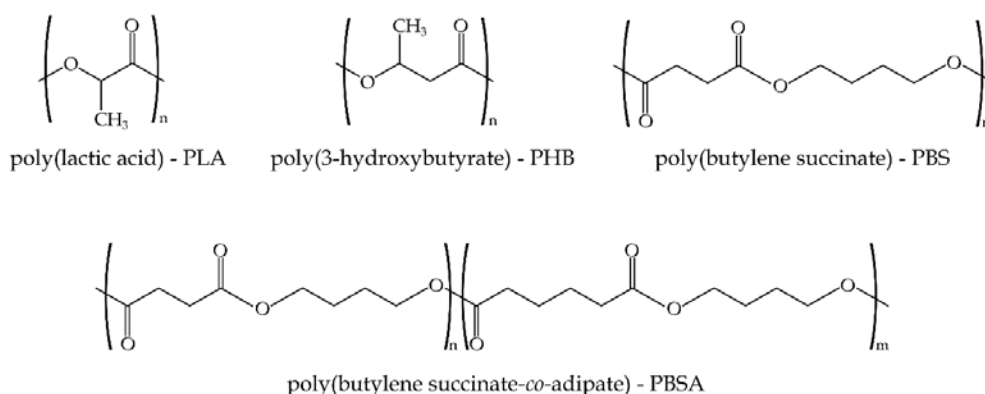


Figure III.3.1. Schematic representation of the chemical structure of the polyesters used for ternary blends.

Two different compatibilizers were used, both derived from vegetable oils (see **Figure III.3.2**): epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO), supplied by Traquisa S.A. (Barcelona, Spain).

Table III.3.1. Summary of the main properties of poly(lactic acid) (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA), used for ternary blends.

Polymer	Density, (g cm ⁻³)	Melt flow index, MFI (g/10 min)	Glass transition temperature, T _g (°C)	Melt temperature, T _m (°C)
Poly(lactic acid) (PLA)	1.24	15-30 @210 °C	55-60	155-170
Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)	1.25	10 @180 °C	-5	170
Poly(butylene succinate) (PBS)	1.26	20-34 @190 °C	-32	114
Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA)	1.23	20-34 @190 °C	-45	94

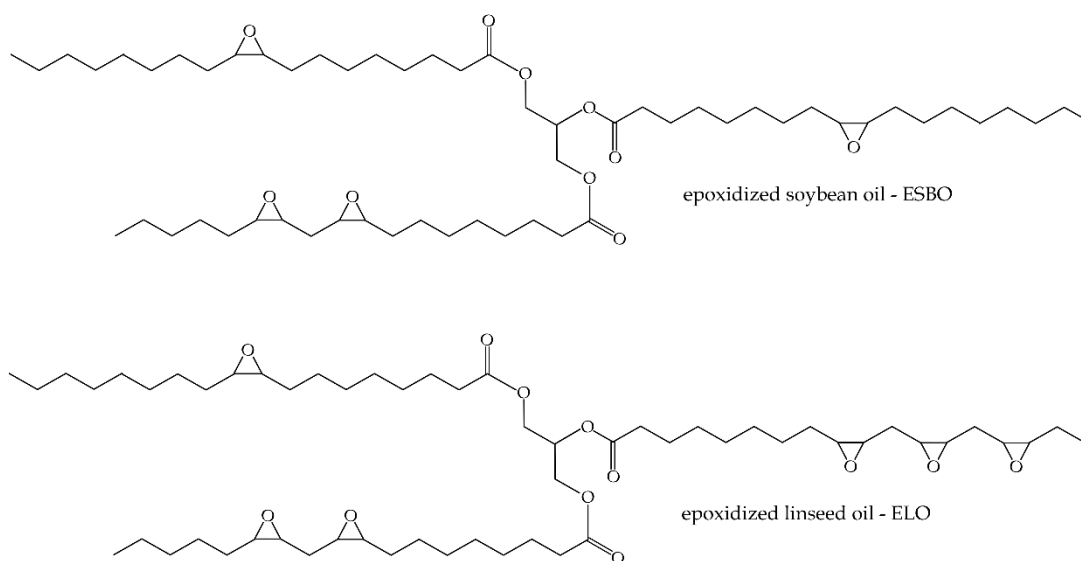


Figure III.3.2. Schematic representation of the chemical structure of the epoxidized vegetable oils used as compatibilizers in ternary blends.

Manufacturing of ternary blends.

All materials were previously dried in a MDEO dehumidifier from Industrial Marsé (Barcelona, Spain). The selected drying cycles were 60 °C/24 h for PHB, PBS, PBSA and PLA while ELO and ESBO were dried at 40 °C for 30 min to reduce their viscosity and enhance mixing with polyesters.

Ternary blends with and without compatibilizers (see **Table III.3.2**) were extruded in a twin-screw co-rotating extruder from Construcciones Mecánicas DUPRA S.L. (Alicante, Spain). This extruder is equipped with standard screws with a diameter of 25 mm and a length to diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion rate was set to 24 rpm and the thermal profile was defined as follow: 165 °C (hoper), 170 °C, 175 °C and 180 °C (extrusion die). After extrusion, the obtained blends were pelletized for further processing by injection molding in a Sprinter 11 from Erinca S.L. (Barcelona, Spain). The temperature profile for the injection molding process was set to 165 °C (hoper), 170 °C, 175 °C and 180 °C (injection nozzle).

Table III.3.2. Composition and coding of poly(lactic acid) (PLA) ternary blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and succinic acid-derived polyesters, poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA).

Code	Blend composition (wt%)				Compatibilizer content (phr)	
	PLA	PHB	PBS	PBSA	ELO	ESBO
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀	60	10	30	-	-	-
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ELO ₅	60	10	30	-	5	-
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ESBO ₅	60	10	30	-	-	5
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀	60	10	-	30	-	-
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ELO ₅	60	10	-	30	5	-
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ESBO ₅	60	10	-	30	-	5

Morphological Characterization.

The morphology of the fractured samples from impact tests were studied by field emission scanning electron microscopy (FESM) in a ZEISS ULTRA microscope from Oxford Instruments (Oxfordshire, United Kingdom). To avoid charging during observation, all samples were covered with a thin metallic alloy (Au-Pd) in a high vacuum sputtering process with a Emitech SC7620 sputter coater from Quorum Technologies Ltd. (East Sussex, United Kingdom). The acceleration voltage was 2 kV.

Thermal Characterization.

Thermal characterization was carried by differential scanning calorimetry (DSC) in a 821 calorimeter from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). An average sample weight of about 5-6 mg was subjected to the following thermal program: first heating from -50 °C to 200 °C; cooling from 200 °C to -50 °C and a second heating program from -50 °C up to 300 °C. The heating rate was 10 °C min⁻¹ for all three stages and the atmosphere was nitrogen (66 mL min⁻¹). Standard sealed aluminum crucibles with a volume of 40 mL were used. The thermal stability of the developed ternary blends was evaluated by means of thermogravimetric analysis (TGA) in a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with a weight ranging from 5 to 6 mg were placed in standard alumina crucibles (70 μL) and were subjected to a dynamic heating program from 30 °C to 700 °C. The selected atmosphere was air and the heating rate was 20 °C min⁻¹.

Mechanical Characterization.

Mechanical properties, *i.e.* tensile modulus (E_t), elongation at break ($\% \epsilon_b$) and tensile strength (σ_t) were obtained in a universal test machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) following the guidelines of ISO 527-1:2012. All the tests were carried out using a 5 kN load cell and the crosshead speed was set to 5 mm min⁻¹. On the

other hand, Shore D hardness values were obtained in a mod. 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) as recommended by ISO 868:2003. The impact strength was obtained by the Charpy method in a 1 J pendulum from Metrotec on notched samples ("V" type notch and a radius of 0.25 mm) as indicated in ISO 179:2010. At least five samples were tested and the average values and standard deviation of the corresponding parameters were calculated. All mechanical tests were carried out at room temperature.

Thermomechanical Characterization.

Mechanical-dynamical thermal analysis (DMTA) was carried out in DMA1 from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with a size of 10x7x1 mm³ were subjected to a temperature sweep from -90 °C up to 80 °C working in single cantilever mode with a maximum deformation of 10 μm. The selected frequency was 1 Hz and the heating rate was set to 2 °C min⁻¹.

In addition, the Vicat softening temperature (VS) and the heat deflection temperature (HDT) were obtained in a VHDT 20 dual (VST/HDT) station from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain). VST tests were carried out following ISO 306. The applied method was the B50 method by using a load of 50 N and a heating rate of 50 °C h⁻¹. With regard to the HDT, the heating rate was set to 120 °C h⁻¹ as specified in ISO 75-1. Samples with dimensions 80x10x4 mm³ were subjected to three point conditions with a distance between support of 60 mm and a load of 320 g.

Finally, the dimensional stability was studied by thermomechanical analysis (TMA) in a Q400 thermoanalyzer from TA Instruments (Delaware, USA). Samples with dimensions of 10x10x4 mm³ were subjected to a heating program from -90 °C up to 80 °C with a constant heating rate of 2 °C min⁻¹. The supported load was 20 mN. The coefficient of linear thermal expansion (CLTE) was calculated from the dimensional change as a function of temperature (slope of TMA curves).

III.3.3. Results and Discussion.

Mechanical properties of PLA/PHB blends with PBS or PBSA and different vegetable oil-based compatibilizers.

The main results regarding tensile tests are gathered in **Table III.3.3**. As expected, both PBS and PBSA lead to a remarkable improvement on ductile properties with regard to neat PLA. Neat PLA (as described in previous works) has a very low elongation at break of 7.87% while its tensile modulus is relatively high (around 3.6 GPa). Its tensile strength is located at 58.2 MPa.

Table III.3.3. Summary of mechanical properties obtained by tensile tests on ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) with different epoxidized vegetable oils (EVOs).

Code	E_t (MPa)	σ_t (MPa)	ϵ_b (%)
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀	1902 ± 87	53.4 ± 1.5	49.3 ± 17.8
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ELO ₅	1792 ± 34	43.3 ± 1.1	115.2 ± 35.8
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ESBO ₅	1816 ± 46	42.5 ± 2.2	160.4 ± 36.4
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀	1715 ± 53	42.7 ± 2.5	62.9 ± 5.7
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ELO ₅	1660 ± 99	35.6 ± 2.1	132.1 ± 39.8
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ESBO ₅	1701 ± 115	35.1 ± 1.7	168.8 ± 8.2

As reported previously, the ternary blend with PHB and PCL (PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀) gives a remarkable increase in elongation at break up to values of 15.3%. With regard to the tensile modulus, it goes down to 2.0 GPa and the tensile strength also drops down to 48.4 MPa [55]. This previous work also reported the excellent compatibilizing effect that epoxidized soybean oil (ESBO) can give to this ternary blend. The most important effect of ESBO is an increase in elongation at break up to values of 130.0%. This plasticization effect of ESO has been previously reported for PLA with a subsequent improvement on

toughness [56]. Nevertheless, the service temperature range in which these ternary blends can find applications is relatively narrow due to the low melt temperature of PCL.

As it can be seen in **Table III.3.3**, both PBS and PBSA have a positive effect on elongation at break of ternary PLA/PHB/PBS blends up to values of 49.3% and 62.9%, respectively. These values are remarkably higher than typical values of neat PLA and, even more, they are higher than those offered by the PLA ternary blend with PHB and PCL. These findings are interesting since from a mechanical point of view, ternary blends containing PBS and PBSA are comparable to similar blends with PCL but with the advantage of the melt temperature of both PBS and PBSA which is close to 100 °C. Another important finding is the clear compatibilizing effect that both epoxidized vegetable oils can provide. For example, the ternary blend PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀ shows an elongation at break of 49.3% and this is noticeably increased up to values of 115.2% and 160.4% by the addition of 5 phr ELO or ESBO respectively.

The same tendency can be observed for the ternary blend with PBSA. Nevertheless, as expected, PBSA is more flexible than PBS and this contributes to higher elongation at break values. Another important conclusion is the better compatibilizing effect of ESBO compared to ELO. This could be related to the number of reactive points present in ELO and ESBO. ELO possesses an average number of epoxide rings per triglyceride of 6 while ESBO is characterized by a lower number of oxirane groups per molecule (about 4). This could be a key issue to explain the better performance of ESBO-compatible blends. ELO, with more reactive points can establish more interactions with all three polyesters thus leading to a combined effect of chain extension, plasticization and compatibilization, all these, having a positive effect on increased elongation at break and other ductile properties. With regard to ESBO, it shows less reactive points so that, its interactions with all three polyesters are similar to ELO but lower in number. Therefore, ESBO-compatible blends show more flexibility.

Regarding mechanical resistant properties, as expected, both PBS and PBSA are responsible for a decrease in both tensile strength and tensile modulus. This decrease is more pronounced in ELO- and ESBO-compatible blends. Nevertheless, these mechanical properties are still similar or even higher to most commodity plastics. Therefore, these ternary blends can clearly compete with commodity plastics in terms of mechanical performance.

The study of the morphology of the developed ternary blends with PBS and PBSA can be useful to support the previous results. **Figure III.3.3** gathers the FESEM images corresponding to the uncompatibilized and compatibilized ternary blend PLA/PHB/PBS.

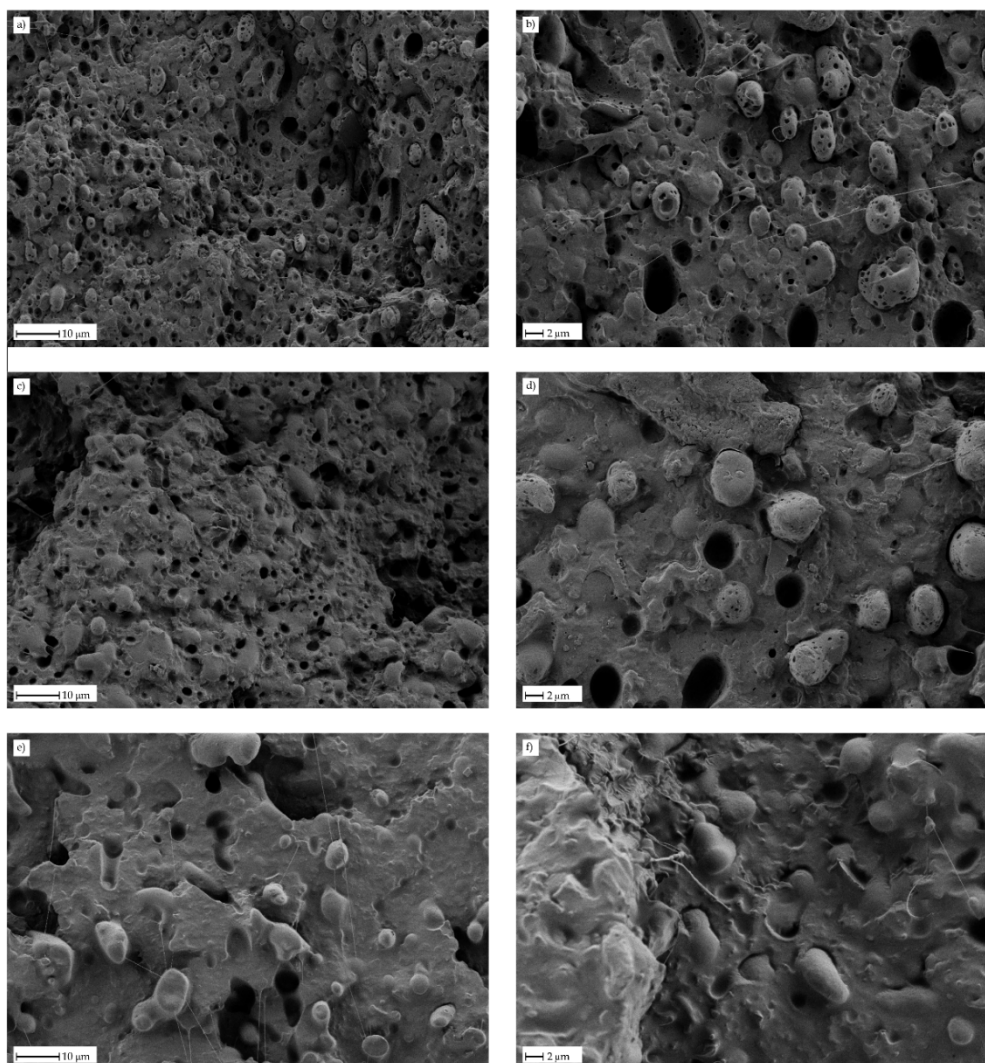


Figure III.3.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (left column – 1000x; right column – 2000x) corresponding to poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) with different expodized vegetable oils (EVOs), a) & b) PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀, c & d) PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀/ELO₅, e & f) PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀/ESBO₅.

Although it has been reported some miscibility between PLA and PHB (especially with low molecular weight PHB), **Figure III.3.3a** and **Figure III.3.3b** show a clear phase separation thus indicating poor miscibility. As PLA and PBS are the main components (they represent 90 wt%), it can be inferred that the matrix is a PLA-rich phase in which PBS-rich spherical domains are finely dispersed. It has been reported the poor miscibility between PLA and PBS with clear phase separation which is improved by addition of compatibilizers [42, 57].

PHB could also appear as a dispersed phase but it seems that its partial miscibility towards PLA and, possible towards PBS leads to the observed spherical shapes with a high number of small holes. It can be detected an important gap between the PLA-rich phase and the dispersed spherical domains which is representative for poor miscibility. Addition of 5 phr ELO (PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀/ELO₅) leads to significant changes in morphology as it can be seen in **Figure III.3.3b** and **Figure III.3.3c**. The dispersed spherical domains seem to be wetted by the surrounding matrix although phase discontinuity is still detectable. This increase in the wetting behavior could be due by the reaction of epoxy groups in ELO with hydroxyl terminal groups in all three polyesters thus leading to compatibilization through several mechanisms such as chain extension, branching, crosslinking, among others [58, 59].

All these phenomena have been reported by reactive extrusion with dicumyl peroxide in a binary PLA/PBAT blend [60]. Despite the effects of ELO are interesting as evidenced by a remarkable increase in elongation at break, ESBO provides better compatibilization to the ternary blend as it can be observed in Figure 3e and Figure 3f. Although full continuity is not detected, the morphology of the fractured surface shows that dispersed phase is embedded into the PLA-rich matrix which indicates more intense interactions between all three polyesters. Despite full miscibility is not detected, ESBO increases the wettability of the dispersed phase and this has a positive effect on load transfer and subsequently, the cohesive properties are improved.

The PLA ternary blend with PHB and PBSA shows important differences in morphology. As it has been reported, PLA and PBSA are immiscible [61], but the spherical domains are lower in size than those observed in the ternary PLA/PHB/PBS blend (**Figure III.3.3**) as it can be seen in **Figure III.3.4a** and **Figure III.3.4b**, which correspond to the uncompatibilized PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀ blend. This particular

morphology could be directly related to the higher ductile properties achieved with PBSA in comparison to PBS as above-mentioned.

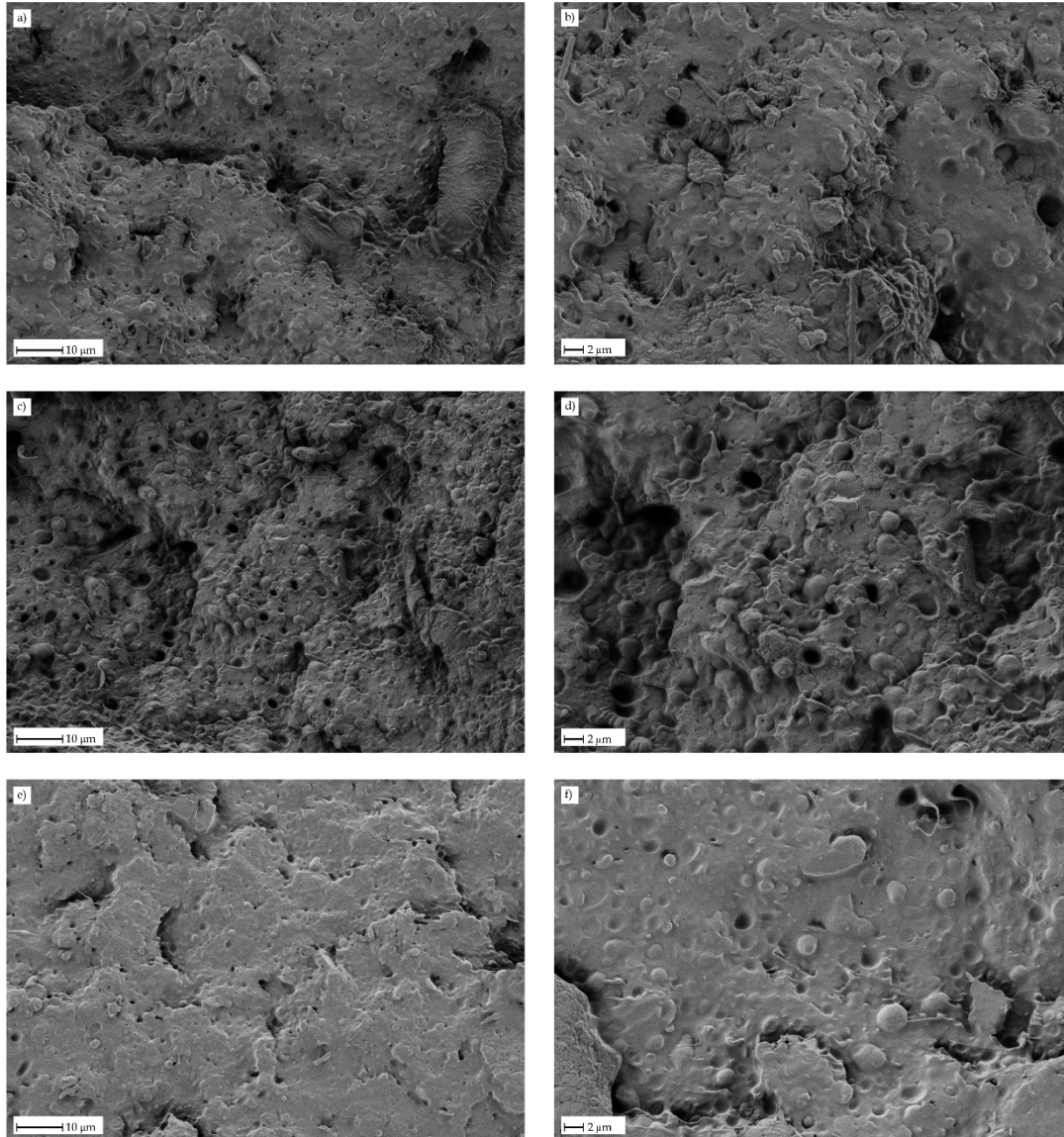


Figure III.3.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at different magnifications (left column – 1000x; right column – 2000x) corresponding to poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs), a) & b) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀, c) & d) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀/ELO₅, e) & f) PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀/ESBO₅.

The effects of ELO are not as evident as in ternary blends (**Figure III.3.4c** and **Figure III.3.4d**) with PBS but in a similar way, ELO reacts with all three polyesters to form a compatibilized structure with improved elongation at break. The best mechanical response of ternary blends with PBSA were obtained with ESBO as compatibilizer agent. As it can be seen in **Figure III.3.4e** and **Figure III.3.4f**, the morphology of the fractured surface shows high continuity. In fact, the drop-like structure almost disappears thus leading to improved cohesion, which in turn, is responsible for the high elongation at break values observed.

The impact toughness is directly related to the energy absorption during the deformation/fracture process. This property is highly sensitive to the cohesion of the material and, in turn, it depends on both ductile and resistant properties. Neat PLA is characterized by an extremely low impact strength value (Charpy test on notched samples) of about 1.63 kJ m^{-2} . In previous works, a remarkable increase in impact strength was observed on PLA ternary blends with PBH and PCL. In fact, the blend with a composition $\text{PLA}_{60}\text{PHB}_{10}\text{PCL}_{30}$ showed an impact strength of 5.06 kJ m^{-2} . This value was increased up to twice by using a compatibilizer agent [55]. Substitution of PCL by PBS leads to similar impact strength values of about 5.94 kJ m^{-2} (see **Table III.3.4**). The presence of the compatibilizer increases the impact strength up to values of 8.63 kJ m^{-2} and 9.41 kJ m^{-2} for ELO- and ESBO-compatible blends respectively. With regard to ternary blends with PBSA, the uncompatibilized blend ($\text{PLA}_{60}\text{PHB}_{10}\text{PBSA}_{30}$) gives a noticeably high impact strength of 8.40 kJ m^{-2} which is in accordance with the morphology observed by FESEM as ternary blends with PBSA seem to offer more cohesion than blends with PBS. Addition of compatibilizers improves the impact strength to values of 12.58 kJ m^{-2} and 10.40 kJ m^{-2} for the ELO- and ESBO-compatible ternary blends respectively. Despite the use of ESBO as compatibilizer gives the highest elongation at break, the higher number of interactions that ELO can provide contributes to a slightly higher tensile strength. As the impact strength combines both mechanical ductile and resistant properties, it seems that the ELO-compatible ternary blend gives the best results in terms of impact energy absorption. With regard to Shore D hardness, the slight changes are almost negligible but it can be observed the same tendency, *i.e.* PBSA gives more flexible materials and ESBO-compatible blends offer the lowest values in the corresponding blend.

Table III.3.4. Summary of mechanical properties obtained by Charpy impact test and Shore D hardness of poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs).

Code	Impact strength (kJ m ⁻²)	Shore D hardness
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀	5.94 ± 0.44	75.5 ± 1.4
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ELO ₅	8.63 ± 0.65	75.1 ± 1.2
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ESBO ₅	9.41 ± 0.59	74.3 ± 1.9
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀	8.40 ± 0.68	73.9 ± 1.9
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ELO ₅	12.58 ± 0.57	74.6 ± 0.7
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ESBO ₅	10.40 ± 0.44	72.9 ± 1.8

Thermal and thermomechanical properties of PLA/PHB blends with PBS or PBSA and different vegetable oil-based compatibilizers

Figure III.3.5 gathers the DSC thermograms. Conventional DSC is helpful to see the main thermal properties. Nevertheless, as it does not use a modulated signal, it cannot separate some overlapped processes. Two clear melting peaks can be identified in each DSC curve. The melt peak located at about 170 °C corresponds to the melting process of the crystalline PLA and remains at this temperature in all the ternary blends thus indicating that the different co-blending materials do not affect its melt peak temperature. It is important to remark that this melt peak overlaps with the melt process of PHB. Nevertheless, as PHB represents only a 10 wt%, its contribution is highly diluted and does not affect the overall melting process of PLA. A second melt peak can be identified in all the ternary blends at lower temperatures. This peak is located at about 95 °C and 116 °C and corresponds to the melt of the crystalline regions in PBSA and PBS, respectively. The peak corresponding to the melting process of PBSA is remarkably smaller than that of the PBS. This is directly related to their chemical structure. PBS can reach a maximum crystallinity of 45% while PBSA shows a degree of crystallinity comprised between 20 and 35%. It is important to note that the melt peak of both PBS and PBS overlaps with the cold crystallization process of PLA. In fact, the cold crystallization of PLA is restricted by the presence of PHB [62].

With regard to the glass transition temperatures (T_g), it can be identified that corresponding to PLA at about 55 °C but it cannot be clearly seen in all ternary blends. Regarding the T_g of PBS and PBSA, located at -35 °C and -45 °C respectively, as indicated in the technical datasheet, although some evidences of their presence is detectable, these T_g s cannot be resolved appropriately by DSC. The most relevant information that DSC thermograms provide is the temperature range in which these ternary blends could be used. In fact, although a softening occurs at 55-60 °C (T_g of PLA), these materials can be used up to 85-90 °C without any melting.

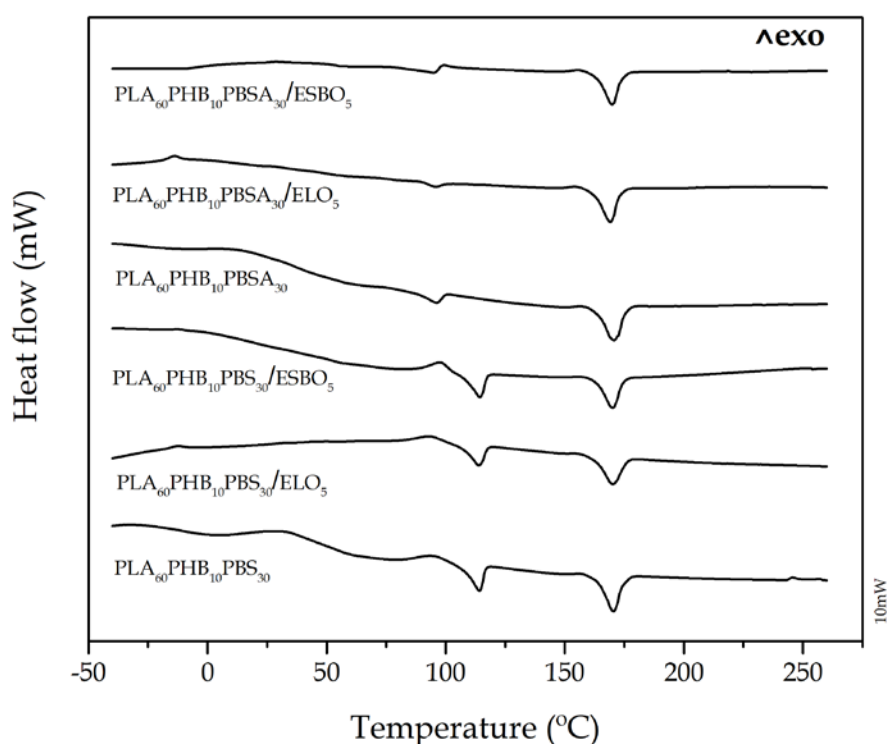


Figure III.3.5. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs).

With regard to the thermal stability at high temperatures (decomposition conditions), TGA shows interesting findings. **Figure III.3.6** gathers the TGA curves (**Figure III.3.6a**) and the first derivative (DTG) curves (**Figure III.3.6b**). The first

important finding is that PBS provides more thermal stability than PBSA to ternary blends.

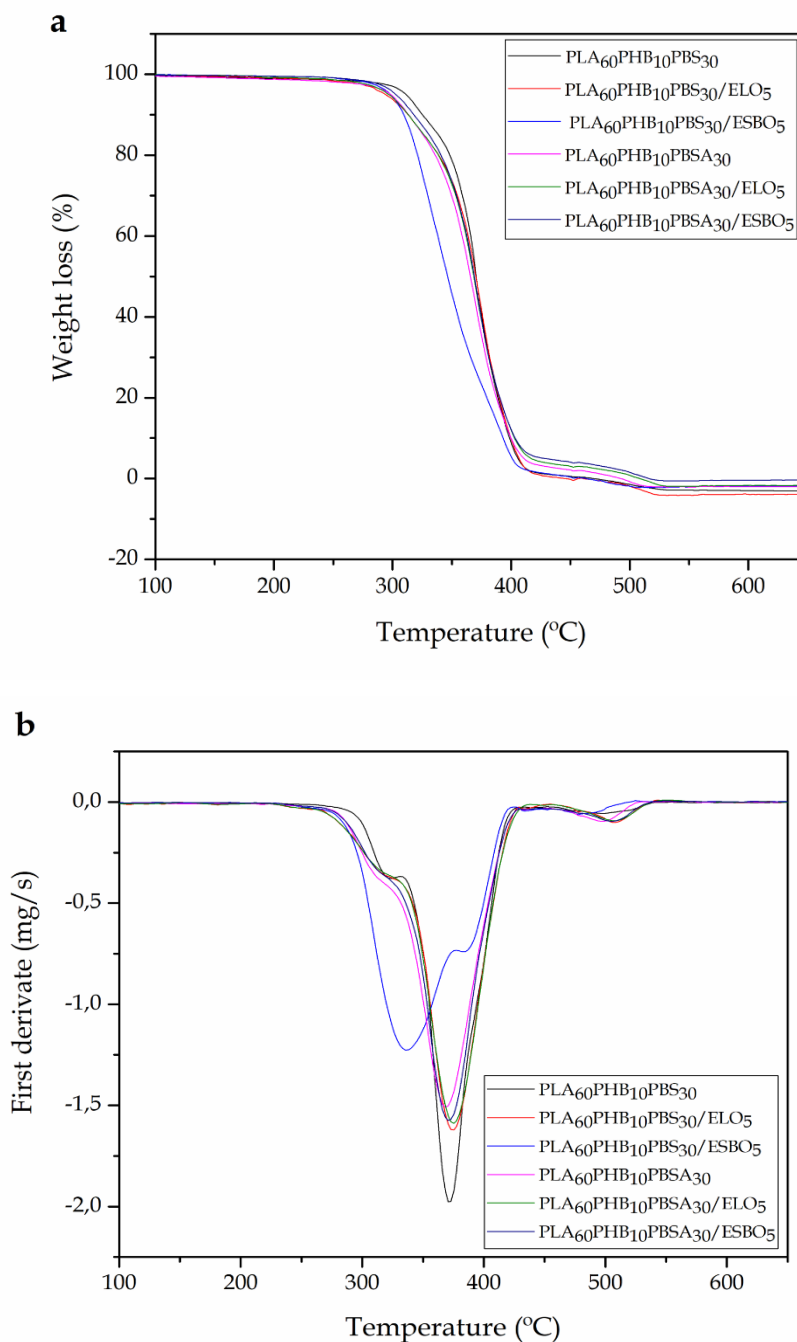


Figure III.3.6. a) Thermogravimetric (TGA) curves and b) first derivative (DTG) of ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs).

The onset degradation temperature, measured at a weight loss percentage of 5% is 312 °C for the uncompatibilized PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀ blend while the onset for the uncompatibilized PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀ blend is lower, around 298 °C. The effect of the compatibilizers, ELO and ESBO shows different tendency depending on the presence of PBS or PBSA on ternary blends. On ternary blends with PBS, addition of both ELO and ESBO leads to slightly lower onset degradation temperatures of 296 °C and 298 °C respectively. On the other hand, the effect of ELO and ESBO on ternary blends with PBSA is different with onset degradation values of 298 °C and 303 °C for ELO and ESBO respectively. This is related to the lower thermal stability of PBSA compared to that of PBS. Anyway, these ternary blends show similar thermal stability than ternary blends of PLA, PHB and PCL as PCL is characterized by a similar degradation onset to PBS [55].

Dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) gives simultaneous information about the mechanical performance as a function of temperature in dynamic conditions. In particular, the evolution of the storage modulus (E') and the damping factor ($\tan \delta$) are useful to identify the effects of PBS and PBSA on ternary blends as well as the effects of the vegetable oil-based compatibilizers. **Figure III.3.7a** gathers the DMTA curves for all ternary blends containing PBS or PBSA. The uncompatibilized blend with PBS (PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀) shows the highest storage modulus, E' which is in total accordance with the previous results on mechanical properties. The effect of both ELO and ESBO is a flexibilization that can be observed by a shift of the characteristic curve towards lower E' values. These results agree with those obtained by tensile tests which showed the maximum elongation with ESBO addition. For this reason, the ternary blend with PBS compatibilized with ESBO shows the lowest E' values, compared to ELO-compatibilized and uncompatibilized ternary blend. Similar tendency can be found for the PBSA-based ternary blends. As indicated previously, PBSA is more flexible than PBS, therefore, the PBSA-based ternary blend shows its characteristic storage modulus below that of the PBS-based ternary blend. The effects of both ELO and ESBO are similar as those observed for the PBS-based ternary blend.

An observation of the damping factor (**Figure III.3.7b**) allows to clearly identify the characteristic glass transition temperatures of the main components, PLA and PBS or PLA and PBSA, since PHB only represents a 10 wt% and its contribution to the damping factor is very low.

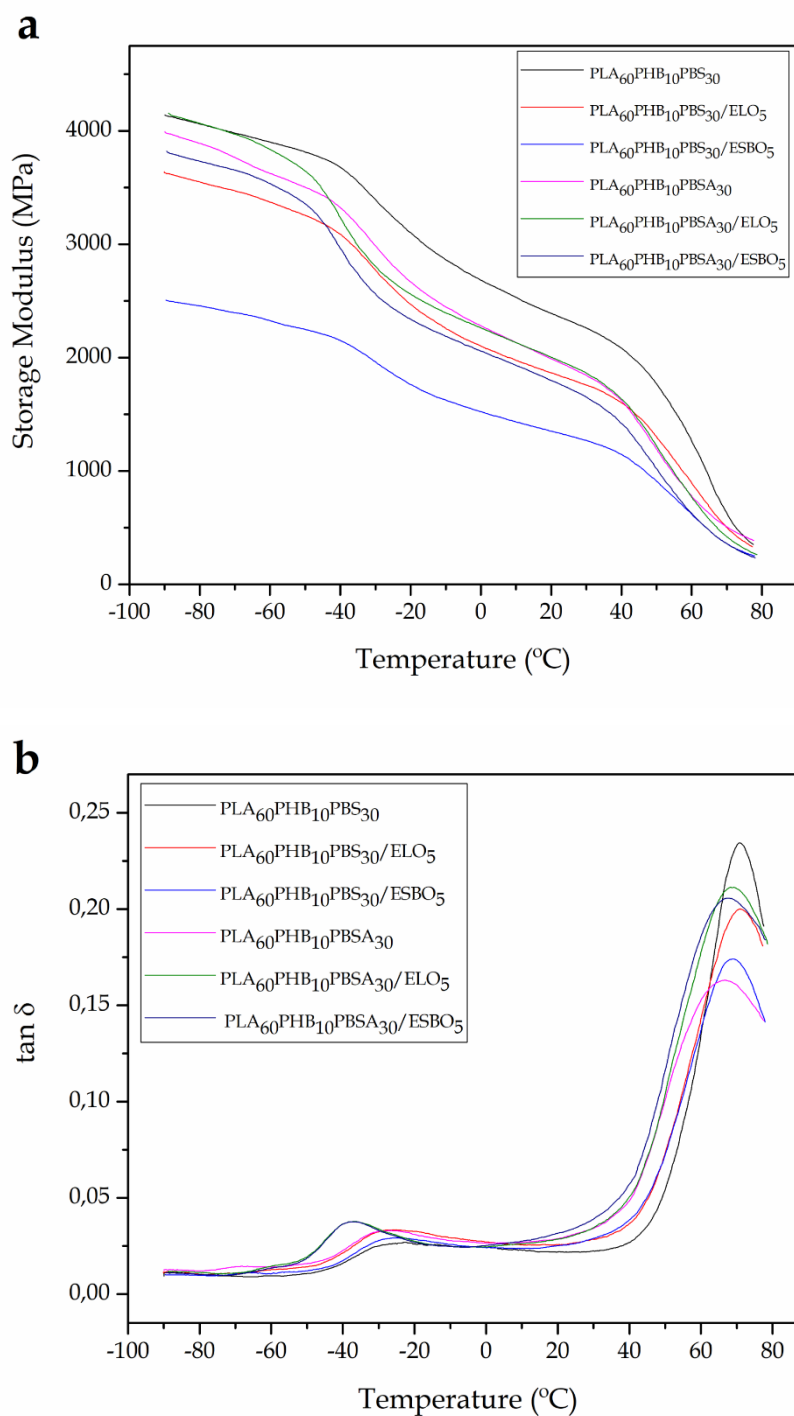


Figure III.3.7. Mechanical-dynamical thermal (DMTA) properties, a) storage modulus (E') and b) damping factor ($\tan \delta$) of ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different expodized vegetable oils (EVOs).

The T_g value of the PLA-rich phase in uncompatibilized ternary blend (PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀) with PBS is 71 °C and is slightly moved to 69 °C with the addition of 5 phr ESBO. Addition of ELO gives the same T_g for PLA-rich phase. This is representative for low miscibility between the three polyesters. With regard to the PBSA-based ternary blend (PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀), uncompatibilized blend shows a T_g of 67 °C, thus corroborating somewhat more miscibility as shown by FESEM characterization. This T_g value is slightly moved to 68 °C with presence of both ELO or ESBO. The effect of ELO and ESBO on the T_g values of PBS and PBSA is also negligible. In fact, the T_g of the PBS-rich phase is maintained at about -27 °C while the T_g for the PBSA-rich phase is close to -38 °C. These values are slightly higher to those observed in the technical datasheet thus indicating slight miscibility with PHB and/or PLA which moves T_g to upper values.

In addition to dynamic-mechanical properties, other thermomechanical properties have been tested. **Table III.3.5** gathers information about the Vicat softening temperature (VST), heat deflection temperature (HDT) and the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) at different temperature ranges comprised between several T_g s. With regard to VST, once again it is possible to see the same tendency as observed in mechanical tests.

Table III.3.5. Summary of thermomechanical properties obtained by thermomechanical analysis (TMA) on ternary poly(lactic acid) (PLA) blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate) (PBS) or poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with different epoxidized vegetable oils (EVOs).

Code	VST (°C)	HDT (°C)	CLTE ($\mu\text{m m}^{-1} \text{°C}^{-1}$) by TMA		
			Below T_{g1}	Above T_{g1}	Above T_{g2}
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀	60.5 ± 0.5	47.4 ± 0.5	93.5 ± 0.3	113.8 ± 0.4	242.4 ± 0.5
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ELO ₅	56.6 ± 0.6	45.9 ± 0.4	89.9 ± 0.8	131.0 ± 0.6	266.9 ± 0.9
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBS ₃₀ /ESBO ₅	58.8 ± 0.5	46.3 ± 0.5	87.8 ± 1.3	133.5 ± 0.9	253.4 ± 0.5
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀	57.4 ± 0.3	46.8 ± 0.4	95.4 ± 0.9	131.1 ± 0.7	329.0 ± 0.6
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ELO ₅	55.6 ± 0.5	45.6 ± 0.4	83.7 ± 1.2	140.8 ± 1.5	355.3 ± 0.9
PLA ₆₀ PHB ₁₀ PBSA ₃₀ /ESBO ₅	56.2 ± 0.4	46.5 ± 0.3	94.5 ± 0.9	129.0 ± 1.3	262.8 ± 1.6

Uncompatibilized blend with PBS (PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀) shows a VST value of 60.5 °C which is higher than the corresponding value for the uncompatibilized blend with PBSA (PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀), located at 57.4 °C. The effect of ELO and ESBO on both ternary systems is the same. A slight decrease in the corresponding VST values can be detected. This decrease is in the 2 – 3 °C range. The same tendency is observed for HDT values. With regard to the CLTE, the same tendency can be detected in all three temperature ranges considered for calculations. Obviously, the CLTE increases with increasing the temperature range. So that, the PBS-based ternary blend (PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀) shows a CLTE of 93.5 $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ below T_{g1} and increases to values of 113.8 $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ at the temperature range comprised between T_{g1} and T_{g2} . Finally, above T_{g2} , its CLTE is 242.4 $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. As PBSA is more flexible than PBS, the corresponding CLTE values for the uncompatibilized PBSA-based ternary blend (PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀) are 95.4; 131.1 and 329.0 for the temperature ranges below T_{g1} ; between T_{g1} and T_{g2} and above T_{g2} , respectively. The effects of both ELO and ESBO can be clearly seen by an increase in the corresponding CLTE values. This is specifically pronounced above T_{g1} since below this temperature, the material is completely glassy.

III.3.4. Conclusions.

Ternary blends with constant content of poly(lactic acid) (PLA) – 60 wt%, poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) – 10 wt% were manufactured with two different linear polyesters derived from succinic acid, *i.e.* poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-*co*-adipate) (PBSA) with a constant content of 30 wt%. Uncompatibilized ternary blends based on PBS and PBSA showed a remarkable increase in elongation at break with regard to neat PLA and other ternary blends, thus showing the potential of both PBS and PBSA to obtain highly toughened PLA-based formulations. These ternary blends show a clear phase separation as revealed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) with PLA-rich phase in which, the other main component (PBS or PBSA) is fine dispersed with the typical drop-like structure. FESEM also revealed more compatibility in ternary blends with PBSA. Although these uncompatibilized blends offer interesting properties, the poor interaction hinder the reach of even more improved mechanical properties. For this reason, two commercially

available epoxidized vegetable oils, *i.e.* epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO) were used. In general, both modified vegetable oils contribute to a remarkable increase in elongation at break and impact toughness and do not compromise in a great extent other mechanical properties. In addition, PBS and PBSA represent an alternative to poly(ϵ -caprolactone) (PCL) which is another flexible polyester, widely used to improve PLA toughness. PBS and PBSA offer an interesting advantage versus PCL as their melt peak temperature are higher (around 100 °C) to that of PCL which is close to 60 °C.

Acknowledgements.

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) grant numbers MAT2014-59242-C2-1-R and MAT2017-84909-C2-2-R. L. Quiles-Carrillo acknowledges Generalitat Valenciana (GV) for financial support through a FPI grant (ACIF/2016/182) and the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) for his FPU grant (FPU15/03812).

References.

- [1] M.P. Arrieta, M.D. Samper, M. Aldas, J. Lopez, "On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications", *Materials* (2017) **10**, 26.
- [2] N. Burgos, I. Armentano, E. Fortunati, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, F. Cristofaro, L. Visai, A. Jimenez, J.M. Kenny, "Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid)_Poly(Hydroxybutyrate) (PLA_PHB) Films for Active Food Packaging", *Food and Bioprocess Technology* (2017) **10**, 770-780.
- [3] H. Moustafa, N. El Kissi, A.I. Abou-Kandil, M.S. Abdel-Aziz, A. Dufresne, "PLA/PBAT Bionanocomposites with Antimicrobial Natural Rosin for Green Packaging", *Acs Applied Materials & Interfaces* (2017) **9**, 20132-20141.
- [4] J.S. Bergstrom, D. Hayman, "An Overview of Mechanical Properties and Material Modeling of Polylactide (PLA) for Medical Applications", *Annals of Biomedical Engineering* (2016) **44**, 330-340.
- [5] A. Leroy, S. Ribeiro, C. Grossiord, A. Alves, R.H. Vestberg, V. Salles, C. Brunon, K. Gritsch, B. Grosogeat, Y. Bayon, "FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* (2017) **28**, 13.
- [6] R.T.L. Ferreira, I.C. Amatte, T.A. Dutra, D. Burger, "Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers", *Composites Part B-Engineering* (2017) **124**, 88-100.
- [7] Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K.Y. Lee, V.L. Tagarielli, "Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA", *Materials & Design* (2017) **123**, 154-164.
- [8] P.J. Jandas, S. Mohanty, S.K. Nayak, "Surface treated banana fiber reinforced poly(lactic acid) nanocomposites for disposable applications", *Journal of Cleaner Production* (2013) **52**, 392-401.
- [9] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misratt, "Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance", *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* (2016) **4**, 2899-2916.

- [10] D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.M. Raquez, B. Bennani, P. Dubois, "*Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties*", *Polymer Testing* (2014) **36**, 1-9.
- [11] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, "*Poly lactide (PLA)-based nanocomposites*", *Progress in Polymer Science* (2013) **38**, 1504-1542.
- [12] A. Pozo Morales, A. Guemes, A. Fernandez-Lopez, V. Carcelen Valero, S. De La Rosa Llano, "*Bamboo-Polylactic Acid (PLA) Composite Material for Structural Applications*", *Materials* (2017) **10**, 1286.
- [13] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, "*A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives*", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2015) **77**, 1-25.
- [14] J.F. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, L. Sanchez-Nacher, "*Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO)*", *Composites Part B-Engineering* (2016) **86**, 168-177.
- [15] T. Qiang, D.M. Yu, H.H. Gao, "*Impact Strength and Fractal Characteristic of PLA-based Wood Plastic Composites*", in *Advanced Building Materials and Sustainable Architecture*, Pts 1-4, Y. Shao, *et al.*, Editors. (2012), Trans Tech Publications Ltd: Durnten-Zurich. p. 683-+.
- [16] G. Kfoury, F. Hassouna, J.M. Raquez, V. Toniazzo, D. Ruch, P. Dubois, "*Tunable and Durable Toughening of Polylactide Materials Via Reactive Extrusion*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2014) **299**, 583-595.
- [17] Z. Li, B.H. Tan, T. Lin, C. He, "*Recent advances in stereocomplexation of enantiomeric PLA-based copolymers and applications*", *Progress in Polymer Science* (2016) **62**, 22-72.
- [18] W. Qian, T. Song, M. Ye, P. Xu, G. Lu, X. Huang, "*PAA-g-PLA amphiphilic graft copolymer: synthesis, self-assembly, and drug loading ability*", *Polymer Chemistry* (2017) **8**, 4098-4107.
- [19] M.P. Arrieta, J. Lopez, D. Lopez, J.M. Kenny, L. Peponi, "*Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties*", *European Polymer Journal* (2015) **73**, 433-446.

- [20] E. Fortunati, D. Puglia, A. Iannoni, A. Terenzi, J.M. Kenny, L. Torre, "*Processing Conditions, Thermal and Mechanical Responses of Stretchable Poly (Lactic Acid)Poly (Butylene Succinate) Films*", *Materials* (2017) **10**, 16.
- [21] M. Maiza, M.T. Benaniba, G. Quintard, V. Massardier-Nageotte, "*Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)*", *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* (2015) **25**, 581-590.
- [22] M.A. Shirai, C.M. Olivera Mueller, M.V. Eiras Grossmann, F. Yamashita, "*Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets*", *Journal of Polymers and the Environment* (2015) **23**, 54-61.
- [23] F. Hassouna, J.-M. Raquez, F. Addiego, P. Dubois, V. Toniazzo, D. Ruch, "*New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly (ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion*", *European Polymer Journal* (2011) **47**, 2134-2144.
- [24] N.H.M. Zubir, S.T. Sam, N.N. Zulkepli, M.F. Omar, "*The effect of rice straw particulate loading and polyethylene glycol as plasticizer on the properties of polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate blends*", *Polymer Bulletin* (2018) **75**, 61-76.
- [25] M. Pluta, E. Piorkowska, "*Tough crystalline blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*", *Polymer Testing* (2015) **46**, 79-87.
- [26] T. Nazari, H. Garmabi, "*The effects of processing parameters on the morphology of PLA/PEG melt electrospun fibers*", *Polymer International* (2018) **67**, 178-188.
- [27] N. Burgos, V.P. Martino, A. Jimenez, "*Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid*", *Polymer Degradation and Stability* (2013) **98**, 651-658.
- [28] N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, A. Jimenez, "*Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers*", *Journal of Polymers and the Environment* (2014) **22**, 227-235.
- [29] F. Ali, Y.-W. Chang, S.C. Kang, J.Y. Yoon, "*Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends*", *Polymer Bulletin* (2009) **62**, 91-98.
- [30] J.M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "*Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends*", *Polymer International* (2016) **65**, 453-463.

- [31] A. Ostafinska, I. Fortelny, J. Hodan, S. Krejčíková, M. Nevoralova, J. Kredatusova, Z. Krulis, J. Kotek, M. Slouf, "Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PIA matrix viscosity", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (2017) **69**, 229-241.
- [32] Z. Ning, J. Liu, N. Jiang, Z. Gan, "Enhanced crystallization rate and mechanical properties of poly (l-lactic acid) by stereocomplexation with four-armed poly (ϵ -caprolactone)-block-poly (d-lactic acid) diblock copolymer", *Polymer International* (2017) **66**, 968-976.
- [33] I. Fortelný, A. Ostafińska, D. Michálková, J. Jůza, J. Mikešová, M. Šlouf, "Phase structure evolution during mixing and processing of poly (lactic acid)/polycaprolactone (PLA/PCL) blends", *Polymer Bulletin* (2015) **72**, 2931-2947.
- [34] S.-M. Lai, Y.-H. Liu, C.-T. Huang, T.-M. Don, "Miscibility and toughness improvement of poly(lactic acid)/poly(3-Hydroxybutyrate) blends using a melt-induced degradation approach", *Journal of Polymer Research* (2017) **24**, 102.
- [35] A. Amor, N. Okhay, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, M. Gervais, "Combined compatibilization and plasticization effect of low molecular weight poly(lactic acid) in poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends", *Express Polymer Letters* (2018) **12**, 114-125.
- [36] J. Gonzalez-Ausejo, E. Sanchez-Safont, J. Maria Lagaron, R.T. Olsson, J. Gamez-Perez, L. Cabedo, "Assessing the thermoformability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(acid lactic) blends compatibilized with diisocyanates", *Polymer Testing* (2017) **62**, 235-245.
- [37] X.X. Huang, X.M. Tao, Z.H. Zhang, P. Chen, "Properties and performances of fabrics made from bio-based and degradable polylactide acid/poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) filament yarns", *Textile Research Journal* (2017) **87**, 2464-2474.
- [38] M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi, M. Seyedabadi, "A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends", *Carbohydrate Polymers* (2016) **144**, 254-262.
- [39] N. Ibrahim, M.K. Ab Wahab, D.N. Uylan, H. Ismail, "Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends - Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures", *Bioresources* (2017) **12**, 3076-3087.

- [40] T.M.D. Fernandes, M.C.A.M. Leite, A.M.F. de Sousa, C.R.G. Furtado, V.A. Escócio, A.L.N. da Silva, "*Improvement in toughness of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend by adding nitrile rubber*", Polymer Bulletin (2017) **74**, 1713-1726.
- [41] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jimenez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt, L. Torre, "*Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres*", Industrial Crops and Products (2016) **93**, 276-289.
- [42] R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, S. Chirachanchai, "*Poly(L-lactide-b-butylene succinate-b-L-lactide) triblock copolymer: A multi-functional additive for PLA/PBS blend with a key performance on film clarity*", Polymer Degradation and Stability (2017) **142**, 160-168.
- [43] X. Hu, T. Su, P. Li, Z. Wang, "*Blending modification of PBS/PLA and its enzymatic degradation*", Polymer Bulletin (2018) **75**, 533-546.
- [44] V. Ojijo, S.S. Ray, "*Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization*", Polymer (2015) **80**, 1-17.
- [45] N. Wang, J. Yu, X. Ma, "*Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion*", Polymer International (2007) **56**, 1440-1447.
- [46] J. Gonzalez-Ausejo, E. Sanchez-Safont, J. Maria Lagaron, R. Balart, L. Cabedo, J. Gamez-Perez, "*Compatibilization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-poly(lactic acid) blends with diisocyanates*", Journal of Applied Polymer Science (2017) **134**.
- [47] V.P. Sajna, S. Mohanty, S.K. Nayak, "*Effect of poly (lactic acid)-graft-glycidyl methacrylate as a compatibilizer on properties of poly (lactic acid)/banana fiber biocomposites*", Polymers for Advanced Technologies (2016) **27**, 515-524.
- [48] S. Torres-Giner, N. Montanes, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, "*Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer*", European Polymer Journal (2016) **84**, 693-707.
- [49] R.N. Darie-Nita, C. Vasile, A. Irimia, R. Lipsa, M. Rapa, "*Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing*", Journal of Applied Polymer Science (2016) **133**, 11.

- [50] X. Meng, V. Bocharova, H. Tekinalp, S. Cheng, A. Kisliuk, A.P. Sokolov, V. Kunc, W.H. Peter, S. Ozcan, "*Toughening of nanocellulose/PLA composites via bio-epoxy interaction: Mechanistic study*", *Materials & Design* (2018) **139**, 188-197.
- [51] Y. Yuryev, A.K. Mohanty, M. Misra, "*A New Approach to Supertough Poly(lactic acid): A High Temperature Reactive Blending*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2016) **301**, 1443-1453.
- [52] K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra, "*Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties*", *Acs Applied Materials & Interfaces* (2012) **4**, 3091-3101.
- [53] V.B. Carmona, A.C. Correa, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, "*Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(epsilon-Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA)*", *Journal of Polymers and the Environment* (2015) **23**, 83-89.
- [54] S. Ross, S. Mahasaranon, G.M. Ross, "*Ternary polymer blends based on poly(lactic acid): Effect of stereo-regularity and molecular weight*", *Journal of Applied Polymer Science* (2015) **132**, 8.
- [55] M.J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, J. Masia, M.J. Reig-Perez, N. Montanes, R. Balart, "*Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of Poly(lactic acid)-PLA, Poly(epsilon-caprolactone)-PCL and Poly(3-hydroxybutyrate)-PHB*", *Materials* (Basel, Switzerland) (2017) **10**, 1339.
- [56] S. Vijayarajan, S.E.M. Selke, L.M. Matuana, "*Continuous Blending Approach in the Manufacture of Epoxidized Soybean Plasticized Poly(lactic acid) Sheets and Films*", *Macromolecular Materials and Engineering* (2014) **299**, 622-630.
- [57] R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, S. Chirachanchai, "*Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends*", *Polymer* (2016) **105**, 1-9.
- [58] L. Quiles-Carrillo, S. Duart, N. Montanes, S. Torres-Giner, R. Balart, "*Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil*", *Materials & Design* (2018) **140**, 54-63.

- [59] L. Quiles-Carrillo, M.M. Blanes-Martínez, N. Montanes, O. Fenollar, S. Torres-Giner, R. Balart, "Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil", *European Polymer Journal* (2018) **98**, 402-410.
- [60] F. Signori, A. Boggioni, M.C. Righetti, C. Escrig Rondan, S. Bronco, F. Ciardelli, "Evidences of Transesterification, Chain Branching and Cross-Linking in a Biopolyester Commercial Blend upon Reaction with Dicumyl Peroxide in the Melt", *Macromolecular Materials and Engineering* (2015) **300**, 153-160.
- [61] V. Ojijo, S.S. Ray, R. Sadiku, "Role of Specific Interfacial Area in Controlling Properties of Immiscible Blends of Biodegradable Polylactide and Poly (butylene succinate)-co-adipate", *Acs Applied Materials & Interfaces* (2012) **4**, 6689-6700.
- [62] C.Y. Ni, R.C. Luo, K.T. Xu, G.Q. Chen, "Thermal and Crystallinity Property Studies of Poly (L-Lactic Acid) Blended with Oligomers of 3-Hydroxybutyrate or Dendrimers of Hydroxyalkanoic Acids", *Journal of Applied Polymer Science* (2009) **111**, 1720-1727.

C ONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

IV.1. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB/PCL NO COMPATIBILIZADAS.

En relación a las mezclas ternarias de ácido poli(láctico) (PLA) con poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) y poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es posible realizar las siguientes consideraciones finales:

1. Las mezclas ternarias de PLA/PHB/PCL son viables desde el punto de vista del procesado mediante extrusión con doble husillo y posterior inyección, siendo necesario un presecado de todos los componentes debido a la alta sensibilidad de los poliésteres hacia la degradación por hidrólisis.
2. El componente PCL en las mezclas ternarias realiza una función de flexibilización, incrementando las propiedades dúctiles. De hecho, la mezcla ternaria PLA₆₀PHB₀PCL₄₀, ofrece un alargamiento a la rotura en torno a 170%, valor muy superior al que ofrece el PLA sin mezclar, en torno a 7,9%.
3. El componente PHB contribuye a mantener el módulo de tracción y otras propiedades resistentes en valores razonablemente altos. La mezcla ternaria PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀ es la que ofrece un mejor balance en relación a las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles, con una energía de impacto de 5,06 kJ m⁻², que es notablemente superior a la que ofrece el PLA sin mezclar (1,63 kJ m⁻²).
4. El análisis de la morfología de fractura mediante microscopía FESEM, pone de manifiesto la baja miscibilidad entre los diferentes poliésteres empleados para mejorar las propiedades a impacto del PLA. Se aprecia una clara separación de fases, con holguras representativas de falta de cohesión en las mezclas.
5. El análisis de la morfología de fractura con un ataque selectivo de la PCL con ácido acético glacial, revela una clara inmiscibilidad entre el PLA

y la PCL mientras que cierta miscibilidad entre el PLA y el PHB puede apreciarse.

6. La falta de miscibilidad queda evidenciada a través del análisis termogravimétrico, donde cada uno de los polímeros experimenta la degradación en una etapa claramente diferenciada, siendo el PHB el componente que se degrada a más baja temperatura (con una temperatura de pico localizada en 291 °C), mientras que la PCL muestra su temperatura de máxima velocidad de degradación alrededor de 400 °C. Por su parte, el PLA muestra una estabilidad térmica intermedia con una temperatura de pico de degradación en torno a 363 °C.

7. La falta de miscibilidad entre los diferentes componentes queda de manifiesto también tanto en el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), como en el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), que muestran una ligera reducción de la T_g del PLA desde 66 °C hasta valores de 54 °C para la mezcla con mayor contenido de PHB (PLA₆₀PHB₄₀PCL₀), demostrando la miscibilidad parcial entre ambos.

8. La PCL aporta una mejora en la estabilidad térmica de las mezclas ternarias, pero, debido a su bajo punto de fusión, en torno a 60 °C, el límite máximo de utilización de estas mezclas queda comprometido a temperaturas inferiores a 50 °C.

IV.2. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB/PCL COMPATIBILIZADAS CON DERIVADOS DE ACEITE DE SOJA.

En relación a la mezcla ternaria PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀, que ofrece el mejor equilibrio entre procesabilidad, propiedades mecánicas dúctiles y resistentes y estabilidad térmica, optimizada con diversos agentes compatibilizantes derivados del aceite de soja, es posible realizar las siguientes consideraciones finales:

1. Los tres derivados del aceite de soja, aceite de soja epoxidado (ESO), maleinizado (MSO) y acrilado (AESO), ofrecen una mejora notable en la tenacidad del material, con valores de resistencia al impacto en torno a 10 kJ m⁻² para las mezclas ternarias PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀ con 5 partes de agente por cada 100 de mezcla. Estos valores de resistencia al impacto, prácticamente duplican el valor correspondiente a la mezcla sin compatibilizar, con una resistencia al impacto de 5,06 kJ m⁻².
2. De los diversos agentes compatibilizantes, el aceite de soja epoxidado (ESO) es el que contribuye a mejorar de forma más significativa el alargamiento a la rotura de la mezcla ternaria PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀, hasta alcanzar valores de más de 130%.
3. Los resultados obtenidos sugieren que el principal mecanismo de actuación del ESO es la plastificación y la extensión de cadena en los poliésteres, junto con alguna ramificación. Es por ello que el ESO es el agente que aporta el mayor alargamiento a la rotura.
- 4.- Según los resultados, el aceite de soja maleinizado (MSO) ofrece muy buena resistencia al impacto, manteniendo las propiedades mecánicas resistentes en valores razonablemente altos. Ello se debe a que el grupo anhídrido maleico presente en el MSO reacciona rápidamente con los grupos hidroxilo presentes en los finales de cadena de los diferentes poliésteres dando lugar a diversos mecanismos que se solapan:

plastificación, extensión de cadena, ramificación e incluso, entrecruzamiento.

5. El análisis de la morfología de la fractura de la mezcla PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀, compatibilizada con diversos agentes derivados del aceite de soja, demuestra una clara mejora de la compatibilidad entre los diferentes poliésteres. Se reduce el tamaño de los dominios de cada fase y, además, los huecos u holguras quedan notablemente reducidos. Todo ello contribuye a mejorar la continuidad en la matriz, repercutiendo de forma positiva en la tenacidad de los materiales.

6. Los resultados que ofrecen las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, fundamentalmente, el análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA), demuestran que el aceite de soja epoxidado es el que ofrece mayor plastificación a la mezcla ternaria, con mayor reducción de la T_g del PLA. Por su parte, la mayor reactividad del aceite de soja maleinizado (MSO) queda contrastada con un ligero aumento de la T_g del PLA, representativo de una restricción de la movilidad de las cadenas debido a la ramificación y/o entrecruzamiento.

7. De entre los diferentes agentes compatibilizadores derivados del aceite de soja, es posible concluir que el aceite de soja epoxidado (ESO) es el que mayor ductilidad ofrece, con una plastificación más intensa. Por otro lado, el aceite de soja maleinizado (MSO) permite mantener las propiedades resistentes en valores moderados debido a las posibles reacciones de ramificación y/o entrecruzamiento entre los diferentes poliésteres que conforman la mezcla ternaria PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀.

IV.3. RESPECTO A LAS MEZCLAS TERNARIAS PLA/PHB CON POLÍMEROS DERIVADOS DEL ÁCIDO SUCCÍNICO.

En relación a las mezclas ternarias derivadas de PLA/PHB en las que el componente flexible, la PCL, se ha substituido por un poliéster derivado del ácido succínico, bien poli(butilén succinato) (PBS) o poli(butilén succinato-*co*-adipato) (PBSA), los resultados obtenidos conducen a las siguientes conclusiones:

1. Tanto el PBS como el PBSA mejoran de forma significativa las propiedades dúctiles de en las mezclas ternarias PLA₆₀PHB₁₀PBS₃₀ y PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀. En particular, destaca el alargamiento a la rotura en estas mezclas ternarias, que alcanza valores en torno a 49% y 63% para las mezclas con PBS y PBSA respectivamente. Estos valores son notablemente superiores al PLA sin mezclar (7,9%) e incluso a los de la mezcla ternaria en la cual, el componente flexibilizante es la PCL (PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀, con 15,3%).
2. La incorporación de 5 phr aceite de linaza epoxidado (ELO) o aceite de soja epoxidado (ESO) mejora, todavía más las propiedades dúctiles, con valores de alargamiento a la rotura de 115% y 160% para ELO y ESO respectivamente.
3. Los resultados demuestran que el mayor contenido en grupos oxirano en el ELO (en torno a 6) con respecto al ESO (alrededor de 4), es responsable de otras reacciones de ramificación y/o potencial entrecruzamiento que conducen a un menor rendimiento plastificante en el ELO en relación al ESO.
4. La morfología de fractura indica separación de fases, con una matriz rica en PLA y una fase dispersa, predominante de PBS o de PBSA, según

la mezcla ternaria. La presencia de pequeñas holguras entre las diferentes fases, corrobora la miscibilidad restringida entre los diferentes componentes.

5. Tanto el aceite de linaza epoxidado (ELO) como el aceite de soja epoxidado (ESO) ofrecen una mejora en la compatibilidad de los diferentes poliésteres, por reacción entre los grupos oxirano de los aceites vegetales modificados y los grupos hidroxilo en posición terminal en las cadenas de los poliésteres. Aunque no se consigue una total continuidad, se mejora notablemente la humectabilidad de las fases dispersas en la matriz de PLA, dando lugar a una mejora notable de la continuidad.

6. En relación a las propiedades de absorción de impacto, el PBSA ofrece un rendimiento superior al PBS. En concreto, la mezcla ternaria PLA₆₀PHB₁₀PBSA₃₀ sin compatibilizar, ya muestra un valor de resistencia al impacto elevado de 8,40 kJ m⁻², muy superior al PLA sin mezclar (1,63 kJ m⁻²), e incluso a la mezcla ternaria correspondiente con PLC (PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀ – en torno a 6 kJ m⁻²). Con la compatibilización, la resistencia al impacto sube a valores elevados de 12,6 kJ m⁻².

7. El efecto plastificante de ambos derivados de aceites (ELO y ESO) es limitado, en tanto en cuanto la reducción de la T_g del PLA no es de gran magnitud. No obstante, su reactividad con los poliésteres, permite un efecto de extensión de cadena y compatibilización que repercute de forma positiva en las propiedades de absorción de energía de las mezclas ternarias desarrolladas.

IV.4. CONCLUSIONES GENERALES.

De manera global, los resultados obtenidos en las diferentes etapas desarrolladas en esta investigación han permitido validar la hipótesis de trabajo inicial. En este sentido, es posible afirmar:

1. Las mezclas ternarias PLA/PHB/PCL representan una alternativa interesante para la mejora de las propiedades frente al impacto en formulaciones con base PLA. El PHB contribuye a mantener las propiedades resistentes en valores razonablemente elevados mientras que la PCL, actúa como componente flexibilizador, ofreciendo una mejora de las propiedades dúctiles.
2. La mezcla PLA₆₀PHB₁₀PCL₃₀ es la que ofrece un mejor equilibrio entre el conjunto de propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas. Las principales limitaciones de esta mezcla ternaria se focalizan en la inmiscibilidad de los diferentes poliésteres, aspecto que puede minimizarse mediante la incorporación de pequeñas cantidades de agentes compatibilizantes ecológicos derivados del aceite de soja: aceite de soja epoxidado (ESO), maleinizado (MSO) y acrilado (AESO). Además, esta mezcla, si bien ofrece buenas propiedades mecánicas frente a impacto, presenta baja estabilidad térmica debido a la baja temperatura de fusión de la PCL (en torno a 60 °C).
3. La sustitución de PCL por otros poliésteres con mayor punto de fusión derivados del ácido succínico: PBS y PBSA, conducen a materiales con propiedades interesantes desde un punto de vista industrial (tanto resistentes como dúctiles y de tenacidad), y, al mismo tiempo, como dichos poliésteres presentan temperaturas de fusión superiores a 100 °C, se amplía el campo térmico de uso de las mezclas con base PLA con propiedades frente al impacto notablemente mejoradas.
4. Globalmente, esta investigación ha puesto de manifiesto la viabilidad técnica de las mezclas ternarias de PLA con diversos poliésteres para la minimización del problema ligado a la fragilidad intrínseca del PLA. Estas mezclas, representan una solución económica y de bajo impacto

medioambiental para su uso en aplicaciones donde se requiere una tenacidad moderada que el PLA sin mezclar, no puede aportar.

5. Si bien las mezclas ternarias ofrecen propiedades muy interesantes, la falta de miscibilidad de los diferentes poliésteres limita la cohesión global del material. En este trabajo de investigación se ha validado la utilidad de diversos agentes compatibilizantes derivados de aceites vegetales, fundamentalmente derivados de aceite de soja (aceite de soja epoxidado-ESO, maleinizado-MSO y acrilado-AESO) y de linaza (aceite de linaza epoxidado-ELO).

6. Las formulaciones de las diferentes mezclas ternarias compatibilizadas con los derivados de aceites vegetales abren un nuevo campo en la formulación de mezclas con base PLA para aplicaciones industriales.

