

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

Autor

Patricia Limiñana Gregori

Dirigida por

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dr. Néstor Montañés Muñoz

Diciembre 2018

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

Patricia Limiñana Gregori

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, quiero mostrar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. Rafael Balart y el Dr. Néstor Montañés. Muchas gracias por su dedicación y ayuda, ya que sin ella el camino habría sido más largo y difícil. Gracias también por saber guiarme con sus consejos y por su paciencia, y mostrarles mi sincera admiración por su profesionalidad.

Al Dr. Octavio Fenollar por toda su ayuda en el comienzo de esta investigación. Agradecer también al Dr. Teodomiro Boronat por su colaboración en el desarrollo de este trabajo. Quisiera darle especialmente las gracias a Luis Quiles por su paciencia, dedicación y eficiencia.

Agradecer además a los compañeros doctorandos, que me han echado una mano siempre que lo he necesitado.

A mis compañeros del Departamento de Mecánica y Materiales y, en general, a todas las personas vinculadas al Instituto de Tecnología de Materiales que han contribuido para que esta investigación se haya llevado a cabo.

A la Universidad de Alicante, por su ayuda en la caracterización térmica de los materiales, y al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València, por su asesoramiento a la hora de utilizar sus instalaciones.

A toda mi familia, en especial a Nando por ser mi apoyo y mi guía. A mi padre, por ser un gran ejemplo para mí. Gracias a todos por ayudarme siempre que lo he necesitado. Gracias a mis hijas, Carmen y Lidia, y a mi madre M^a Carmen por enseñarme a seguir siempre hacia adelante.

RESUMEN.

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

En la última década se ha producido un cambio relevante en nuestra sociedad, centrado en la mayor sensibilidad por el medio ambiente. Aspectos como el reciclado, revalorización, biodegradación, etc. están adquiriendo gran relevancia. Esta situación es más acentuada en el ámbito de los polímeros y de los materiales compuestos en tanto en cuanto la mayoría presentan un origen petroquímico y no ofrecen, por lo general, biodegradación, dando lugar al problema de acumulación de residuos plásticos con los problemas medioambientales que ello conlleva. Por ello, en los últimos años se están desarrollando numerosas investigaciones que abordan el impacto medioambiental de los materiales poliméricos y/o compuestos desde diferentes puntos de vista. Uno de los puntos de vista es el origen; así pues, cada vez son más los polímeros procedentes de recursos renovables que contribuyen a reducir la huella de carbono y ralentizar el agotamiento del petróleo. Entre estos materiales destaca el empleo creciente de ácido poli(láctico) – PLA, polímeros obtenidos por fermentación bacteriana como los poli(hidroxialcanoatos) – PHAs, polímeros de polisacáridos (almidón, celulosa, quitina, etc.), y polímeros derivados de estructuras proteicas (gluten, proteína de soja, caseína, colágeno, etc.). Otro planteamiento es el que considera la eficiencia medioambiental al final del ciclo de vida a través del desarrollo de plásticos y compuestos biodegradables (desintegrables en condiciones de compost). Entre ellos, destacan los poli(ésteres) que si bien se obtienen como derivados del petróleo, presentan total biodegradabilidad, evitando, en gran medida, la acumulación de residuos plásticos. Entre estos poli(ésteres) destacan la poli(ϵ -caprolactona) - PCL, poli(butilén succinato) – PBS, poli(butilén adipato-co-tereftalato) – PBAT, entre otros.

Considerando este marco, esta tesis pretende desarrollar nuevos materiales compuestos derivados de un poli(éster) alifático, el poli(butilén succinato) – PBS que, si bien actualmente se obtiene como derivado petroquímico, es posible que en un tiempo razonable pase a sintetizarse a partir de ácido succínico de origen renovable. Se trata de un plástico flexible con un coste elevado. Es por ello que se plantea el empleo de rellenos

de refuerzo derivados de la cáscara de almendra con el fin de reducir los costes globales del uso de este material y, al mismo tiempo, mejorar las propiedades. Dada la naturaleza altamente hidrofílica de la cáscara de almendra en forma de polvo y, por otro lado, la fuerte hidrofobicidad del PBS, se realiza un primer planteamiento considerando diferentes familias de agentes compatibilizantes que abarcan los monómeros acrílicos, los derivados maleinizados (anhídridos alquenal succínicos de origen petroquímico y aceites vegetales modificados) y los derivados epoxidados, fundamentalmente obtenidos a partir de aceites vegetales. En este primer bloque se trabaja con una cantidad constante de harina de cáscara de almendra (ASF) y se evalúa la efectividad de cada familia de compatibilizantes en general y de cada compuesto, en particular.

Una vez seleccionado el/los compatibilizantes más adecuados para mejorar la interacción en la entrecara polímero-carga lignocelulósica, se procede a profundizar en el estudio de la cantidad óptima de agente compatibilizante en la mejora de las propiedades de los compuestos PBS-ASF a través del seguimiento de las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, termomecánicas, entre otras. Con ello, es posible definir la ratio carga celulósica:compatibilizante que conduce a un mayor equilibrio de propiedades en los compuestos PBS-ASF desarrollados. Finalmente, con el objetivo de disponer de una amplia gama de materiales con propiedades adaptables a las necesidades en el ámbito de la ingeniería, se lleva a cabo un estudio del efecto del contenido en carga lignocelulósica en las propiedades finales de los compuestos.

Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad técnica de los compuestos PBS-ASF con contenidos en ASF de hasta el 50% en peso, con propiedades notablemente mejoradas con el empleo de compatibilizantes derivados de aceites vegetales. Estos materiales se pueden conformar mediante procesos convencionales de extrusión-inyección y se pueden transferir fácilmente al sector industrial. Por otro lado, se trata de materiales con un acabado muy similar a la madera que pueden encontrar aplicaciones en diversos sectores industriales (muebles, construcción, jardinería, recipientes, etc.), abriendo las posibilidades de uso de PBS en otros sectores industriales diferentes al film de plástico para embalaje.

RESUM.

“Desenvolupament, optimització i modelització de compostos d’alt rendiment mediambiental derivats de poli (butil·lé succinat) – PBS i residus de corfa de ametlla”

En l’última dècada s’ha produït un canvi rellevant en la nostra societat, centrat en la major sensibilitat pel medi ambient. Aspectes com ara el reciclatge, la revalorització, la biodegradació, etc. Van adquirint progressivament major rellevància. Aquesta situació és més accentuada en l’àmbit dels polímers i materials compostos ja que la majoria presenten un origen petroquímic i no ofereixen, de forma general, biodegradació, donant lloc al problema de l’acumulació de residus plàstics amb tota la problemàtica mediambiental que açò comporta. Per això, en els últims anys estan desenvolupant-se nombroses investigacions que aborden l’impacte mediambiental dels materials polimèrics i/o compostos des de diferents punts de vista. Un d’aquests punts de vista és l’origen; això doncs, cada vegada són més els polímers procedents de recursos renovables que contribueixen a reduir la empremta de carboni i desacceleren l’esgotament del petroli. D’entre aquests materials, destaca l’ús creixent de l’àcid poli(làctic) – PLA, polímers obtinguts per fermentació bacteriana com els poli(hidroxicanoats) – PHAs, polímers de polisacàrids (midó, cel·lulosa, quitina, etc.) i polímers derivats d’estructures proteiques (gluten, proteïna de soja, caseïna, col·lagen, etc.). Un altre plantejament és el que considera l’eficiència mediambiental al final del cicle de vida a través del desenvolupament de plàstics i compostos biodegradables (desintegrables en condicions de compost). D’entre aquests, destaquen els poli(èsters) que si bé s’obtenen com a derivats del petroli, presenten total biodegradabilitat, i això contribueix a evitar, en gran mesura, l’acumulació de residus plàstics. Entre aquests poli(èsters) destaca la poli(ϵ -caprolactona) – PCL, el poli(butil·lé succinat) – PBS, el poli(butil·lé adipat-co-tereftalat) – PBAT, entre d’altres.

Considerant aquest marc, aquesta tesi pretén desenvolupar nous materials compostos derivats d’un poli(èster) alifàtic, el poli(butil·lé succinat) – PBS que, si bé actualment s’obté com a derivat petroquímic, és possible que en un temps raonable passe a obtenir-se a partir de l’àcid succínic d’origen renovable. Es tracta d’un plàstic flexible amb un cost elevat. Per això es planteja la utilització de reforços derivats de la corfa de

ametlla amb la finalitat de reduir els costos globals d'ús d'aquest material i, al mateix temps, millorar les propietats. Donada la naturalesa altament hidrofòbica de la corfa de ametlla en forma de pols i, per altre costat, de la forta hidrofobicitat del PBS, es realitza un primer plantejament considerant diferents famílies d'agents compatibilitzants com ara els monòmers acrílics, els derivats maleïtzats (anhídrids alquenil-succínics d'origen petroquímic i olis vegetals modificats) així com els derivats epoxidats, fonamentalment obtinguts a partir d'olis vegetals modificats. En aquest primer bloc es treballa amb una quantitat constant de farina de corfa de ametlla (ASF) i s'avalua l'efectivitat de cada família de compatibilitzants en general i de cada compost, en particular.

Una vegada seleccionat el/els compatibilitzants més adequats per a millorar la interacció en l'entrecara polímer-càrrega lignocel·lulòsica, es procedeix a aprofundir en l'estudi de la quantitat òptima d'agent compatibilitzant en la millora de les propietats dels compostos PBS-ASF a través del seguiment de les propietats mecàniques, tèrmiques, morfològiques, termomecàniques, entre d'altres. Amb això, és possible definir la ràtio càrrega cel·lulòsica:compatibilitzant que condueix a un major equilibri de propietats en els compostos PBS-ASF desenvolupats. Finalment, amb la intenció de disposar d'una àmplia gama de materials amb propietats adaptables a les necessitats en l'àmbit de l'enginyeria, es duu a terme un estudi de l'efecte del contingut de càrrega lignocel·lulòsica en les propietats finals dels compostos.

Els resultats obtinguts demostren la viabilitat tècnica dels compostos PBS-ASF amb continguts de ASF fins el 50% en pes, amb propietats notablement millorades com a conseqüència de la utilització de compatibilitzants derivats d'olis vegetals. Aquests materials es poden conformar mitjançant processos convencionals d'extrusió-injecció i es poden transferir fàcilment al sector industrial. Per altra banda, es tracta de materials amb un acabat molt similar al de la fusta, que poden trobar aplicacions en diversos sectors industrials (mobles, construcció, jardineria, recipients, etc.), obrint, així, les possibilitats d'ús del PBS en altres sectors industrials diferents al film de plàstic per a embalatge.

SUMMARY

“Development, optimization and modelization of high environmental efficiency composites derived from poly(butylene succinate) – PBS and wastes from almond shell”

In the last decade, a remarkable change in our society, focused on increased environmental sensitiveness, has been detected. Topics such as recycling, upgrading, biodegradation, and so on are acquiring great relevance. This situation is much more pronounced in the field of polymers and composite materials since most of them are petroleum-derived materials and do not provide, in general, biodegradation, thus leading to waste accumulation with the subsequent environmental problems. For these reasons, research is being developed to overcome or minimize the environmental impact of conventional polymers and composite materials. This research is being conducted from several points of view. One of these points of view is the origin; thus, today it is possible to find a wide variety of polymers and composites from renewable resources which positively contribute to reduce the carbon footprint as well to delay the petroleum depletion process. Among these materials, it is worthy to note the increasing use of poly(lactic acid) – PLA, bacterial polymers such as poly(hydroxyalkanoates) – PHAs, polymers from polysaccharides (starch, cellulose, chitin, and so on), and protein-derived polymers (gluten, soy protein, casein, collagen, and so on). Another standpoint is that which considers the environmental efficiency at the end-of-life by developing biodegradable polymers and composite materials (disintegrable in controlled compost). Among others, it is important to highlight the increasing use of some poly(esters) that, although they are petroleum-derived polymers, they offer full biodegradation, thus contributing to avoid waste accumulation. These poly(esters) include poly(ϵ -caprolactone) – PCL, poly(butylene succinate) – PBS, poly(butylene adipate-co-terephthalate) – PBAT, among others.

Within this context, this doctoral thesis intends to develop new composite materials derived from an aliphatic poly(ester), namely poly(butylene succinate) – PBS that currently is being obtained from petroleum resources but it is possible to synthesize it following a renewable resource by using bio-derived succinic acid. PBS is an expensive and flexible polymer. For these reasons, the aim of this research work is to reinforce PBS

by using a worldwide available waste, namely almond shell which can contribute to reduce the overall cost and, in addition, to improve some mechanical properties. Given the highly hydrophilic nature of the almond shell flour and the extremely high hydrophobic nature of PBS, the first approach considers to potential effectiveness of several compatibilizers families which include acyclic monomers, maleinized derivatives (alkenyl succinic anhydrides and modified vegetable oils) and epoxidized derivatives, mainly obtained from vegetable oils. In this section, the amount of almond shell flour (ASF) remains constant and the effectiveness of each family, in general, and each compatibilizers, in particular, is studied.

Once the optimum compatibilizers/s to improve interactions among polymer-lignocellulose filler interface are selected, an in depth study of the optimum loading of compatibilizer agent is carried out to obtain good-balanced properties on PBS-ASF composites by following the evolution of mechanical, thermal, morphological, thermomechanical properties, among others. This way, it is possible to define the optimum cellulosic filler to compatibilizer ratio that could give the best balanced properties on PBS-ASF composites. Finally, with the aim of obtaining a wide range of materials with tailored properties that could fit in several engineering applications, the effect of the lignocellulosic filler content is studied on PBS-ASF composites.

The obtained results corroborate the technical viability of the PBS-ASF composites with ASF contents up to 50 wt%, with improved properties by using vegetable oil-derived compatibilizers. These materials can be easily processed by conventional extrusion-injection moulding thus leading to an easy transfer to industry. On the other hand, the developed materials show a wood like surface finish that could find interesting uses in several industrial sectors (furniture, building, gardening, containers, and so on), thus broadening the potential use of PBS in other sectors than plastic film for packaging.

Tabla de contenidos

ÍNDICE DE FIGURAS.	23
ÍNDICE DE TABLAS.	27
I. INTRODUCCIÓN.....	29
I.1. ANTECEDENTES.	31
I.2. BIOPOLÍMEROS EN INGENIERÍA.	33
I.2.1. Descripción y clasificación.	33
I.2.2. Biodegradabilidad en polímeros.	37
I.2.3. Polímeros biodegradables según su origen.	40
I.3. TECNOLOGÍA DE POLI(BUTILÉN SUCCINATO) – PBS.	51
I.3.1. Estructura y síntesis de PBS.	52
I.3.2. Propiedades generales del PBS.	54
I.3.3. Mezclas físicas de PBS – “blending”.	67
I.3.4. Plastificación de PBS.....	68
I.4. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA Y REFUERZOS LIGNOCELULÓSICOS.	70
I.4.1. Materiales compuestos en ingeniería.	70
I.4.2. Plásticos reforzados con fibras naturales.	73
I.4.3. Fibras de refuerzo de origen renovable.	75
I.4.4. Matrices de alto rendimiento medioambiental.....	79
I.4.5. Fibras lignocelulósicas derivadas de cáscara de almendra.	84
I.4.6. Compuestos con matriz PBS.	88
I.5. FENÓMENOS DE ENTRECARA FIBRA-MATRIZ.	91
I.5.1. Copolímeros.	93
I.5.2. Agentes de acoplamiento.....	96
I.5.3. Agentes compatibilizantes.....	99
I.6. REFERENCIAS.....	107
II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN	125
II.1. HIPÓTESIS.	127

II.1.1. Objetivo general.	128
II.1.2. Objetivos particulares.	129
II.2. PLANIFICACIÓN.	131
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	141
RESUMEN	143
III.1. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers.	147
A bstract	149
K eywords.....	149
III.1.1. Introduction.	150
III.1.2. Materials and Methods.	153
III.1.3. Results and Discussion.	159
III.1.4. Conclusions.	173
A cknowledgements	173
R eferences.....	174
III.2. Manufacturing and characterization of poly(butylene succinate) composites with almond shell flour compatibilized with different loading of maleinized linseed oil	181
A bstract	183
K eywords.....	183
III.2.1. Introduction.	184
III.2.2. Materials and Methods	186
III.2.3. Results and Discussion	190
III.2.4. Conclusions	200
A cknowledgements	201
R eferences.....	202
III.3. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate) – (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil – MLO.	209
A bstract	211
K eywords.....	211
III.3.1. Introduction.	212

III.3.2. Materials and Methods.....	215
III.3.3. Results and Discussion.....	219
III.3.4. Conclusions.....	231
III.3.5. Supplementary Information.....	232
Acknowledgements.....	234
References.....	235
IV. CONCLUSIONES	243
IV.1. RESPECTO A LA EFECTIVIDAD DE COMPATIBILIZACIÓN DE DIVERSAS FAMILIAS CON DISTINTA FUNCIONALIDAD EN COMPUESTOS PBS-ASF.....	245
IV.2. RESPECTO A LA RATIO ÓPTIMA CARGA:COMPATIBILIZANTE EN COMPUESTOS PBS-ASF.....	248
IV.3. RESPECTO A LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ASF EN COMPUESTOS PBS-ASF CON RATIO ASF:MLO OPTIMIZADA.....	250
IV.4. CONCLUSIONES GENERALES.	252



ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.

3HB	ácido 3-hidroxibutírico
3HHx	ácido 3-hidroxihexanoico
3HO	ácido 3-hidroxi octanoico
3HP	ácido 3-hidroxipropiónico
3HV	ácido 3-hidroxivalérico
4HB	ácido 4-hidroxibutírico
4HV	ácido 4-hidroxivalérico
a*	coordenada de color (<o – verde; >o-rojo)
AA	ácido acrílico
AAm	acrilamida
ABS	copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
AESO	aceite de soja epoxidado acrilado
AEVO	aceite vegetal epoxidado acrilado
AF	fibra de aramida
AKD	dímero de alquil ceteno
ASA	anhídrido alquenil succínico
ASF	harina de cáscara de almendra “ <i>almond shell flour</i> ”
b*	coordenada de color (<o-azul; >o-amarillo)
BDO	1,4-butanodiol
BF	fibra de boro
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
BioPP	poli(propileno) de origen renovable total o parcial
BioPUR	poli(uretano) de origen renovable total o parcial
BTPE	elastómero termoplástico biodegradable
CA	acetato de celulosa

Tesis Doctoral

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

CAB	acetato butirato de celulosa
CER	fibra cerámica
CF	fibra de carbono
CLTE	coeficiente de expansión térmica lineal ($\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
CN	nitrato de celulosa
CNCs	nanocristales de celulosa
CO	aceite de ricino
CPH	cáscara de vaina de cacao
CTA	triacetato de celulosa
ΔH_m	entalpía de fusión (J g^{-1})
ΔH_m°	entalpía de fusión teórica polímero 100% cristalino (J g^{-1})
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DDSA	anhídrido dodecenil succínico
DMTA	análisis térmico mecánico dinámico
DTG	derivada de curva termogravimétrica
EAA	ácido etilén acrílico
ε	elongación (%)
ε_b	alargamiento a la rotura (%)
ECO	aceite de ricino epoxidado
EG	etilén glicol
EJO	aceite de jatrofa epoxidado
ELO	aceite de linaza epoxidado
ENR	caucho natural epoxidado
ESAO	oligómero epoxidado de estireno-acrílico
ESBO	aceite de soja epoxidado
EP	resina epoxi
EPO	aceite de palma epoxidado
ETO	aceite de tung epoxidado
EVO	aceite vegetal epoxidado
E_t	módulo de tracción (GPa)

Tesis Doctoral

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

FESEM	microscopía electrónica de barrido con emisión de campo
γ	deformación máxima a cizalla/cortadura (%)
G', E'	módulo de almacenamiento (GPa)
G'', E''	módulo de pérdidas (GPa)
GF	fibra de vidrio
HDI	hexametilén diisocianato
HDPE	poli(etileno) de alta densidad
HDPE- <i>g</i> -MA	copolímero de injerto de poli(etileno) de alta densidad y anhídrido maleico
HNTs	nanotubos de halloysita
HSF	harina de cáscara de avellana
L*	luminancia
LCA	análisis de ciclo de vida
LCB	cadena larga ramificada
LCF	fibra lignocelulósica
L/D	relación longitud de husillo frente a diámetro (mm/mm)
LDPE	poli(etileno) de baja densidad
LDPE- <i>g</i> -MA	copolímero de injerto de poli(etileno) de baja densidad y anhídrido maleico
LO	aceite de linaza
MA	anhídrido maleico
MCSO	aceite de semilla de algodón maleinizado
MFR/MFI	índice de fluidez (g/10 min)
MHSO	aceite de cáñamo epoxidado
MLO	aceite de linaza maleinizado
MMA	metil metacrilato
MSBO	aceite de soja maleinizado
MVO	aceite vegetal maleinizado
NFC	compuestos con fibras naturales
NFRP	plástico reforzado con fibras naturales
NPC	materiales compuestos naturales

Tesis Doctoral

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

OMMT	montmorillonita modificada orgánicamente
PA	poli(amida)
PAI	poli(amida imida)
PBAT	poli(butilén adipato-co-tereftalato)
PBS	poli(butilén succinato)
PBSA	poli(butilén succinato-co-adipato)
PBS-g-MA	copolímero de injerto butilén succinato con anhídrido maleico
PBST	poli(butilén succinato-co-tereftalato)
PBT	poli(butilén tereftalato)
PC	poli(carbonato)
PCL	poli(ϵ -caprolactona)
PDO	pol(dioxanona)
PE	poli(etileno)
PE-co-AA	copolímero de etileno y ácido acrílico
PE-co-MMA	copolímero de etileno y metil metacrilato
PEG	poli(etilén glicol)
PEST	poli(etilén succinato-co-tereftalato)
PEK	poli(éter cetona)
PEEK	poli(éter éter cetona)
PEI	poli(éter imida)
PES	poli(éter sulfona)
PET	poli(etilén tereftalato)
PGA	ácido poli(glicólico)
PHA	poli(hidroxicanoato)
PHB	poli(3-hidroxi butirato)
PHBV	poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)
PLA	ácido poli(láctico)
PMMA	poli(metil metacrilato)
POM	poli(óxido de metileno)
PP	poli(propileno)

Tesis Doctoral

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

PP- <i>g</i> -MA	copolímero de injerto de propileno con anhídrido maleico
PS	poli(estireno)
PSP	cáscara de cacahuete
PVA	poli(alcohol vinílico)
PVC	poli(cloruro de vinilo)
RPP	poli(propileno) reciclado
SAN	copolímero de estireno-acrilonitrilo
SBO	aceite de soja
SBR	caucho de estireno butadieno
SEBS- <i>g</i> -MA	copolímero de stireno-etilén/butileno-estireno y anhídrido maleico
SEM	microscopía electrónica de barrido
SF	fibra de sisal
σ	tensión (MPa)
σ_b	tensión de rotura a tracción (MPa)
T ₅	temperatura de inicio de degradación (pérdida de peso de 5%) (°C)
tan δ	factor de pérdidas
TBT	butóxido de titanio (IV)
T _g	temperatura de transición vítrea (°C)
TGA	análisis termogravimétrico
T _m	temperatura de fusión (°C)
TMA	análisis termomecánico
T _{max}	temperatura de máxima velocidad de degradación (°C)
TPS	almidón termoplástico
TTI	tiempo de ignición (min)
UP	resina de poliéster insaturado
UV	ultravioleta
VE	resina de vinil éster
VO	aceite vegetal
WPC	<i>“Wood Plastic Composite”</i> , compuesto plástico de madera
χ_c	grado de cristalinidad (%)

LISTADO DE FIGURAS.

Figura I.2.1. Clasificación de los materiales poliméricos según su origen (petroquímico/renovable) y su disposición final (biodegradable/no biodegradable).	34
Figura I.2.2. Capacidad global de producción de bioplásticos para el período 2017 – 2022 según European Bioplastics (2017) * Los valores de 2017 corresponden a producción real y los demás son estimaciones. Adaptado de ^[5]	35
Figura I.2.3. Distribución porcentual de los sectores industriales que utilizan bioplásticos. Elaboración propia a partir de ^[5]	36
Figura I.2.4. Sellos de certificación para producto compostable según norma ASTM D6400 y EN 13432.	38
Figura I.2.5. Clasificación y tipos de biopolímeros según su origen. Adaptado de ^[9]	39
Figura I.2.6. Representación esquemática de la estructura de un enlace glicosídico.	41
Figura I.2.7. Representación esquemática de la estructura química de la celulosa (izquierda) y estructura microscópica empaquetada (derecha).	42
Figura I.2.8. Representación esquemática de la estructura química de la quitina y su principal derivado, obtenido por desacetilación, el quitosano.	42
Figura I.2.9. Representación esquemática de la estructura química del almidón (izquierda) y microestructuración de las unidades de amilosa y amilopectina (derecha).	43
Figura I.2.10. Representación esquemática de la estructura ramificada del glucógeno.	43
Figura I.2.11. Representación esquemática del enlace peptídico, constituyente de las estructuras de proteínas.	44
Figura I.2.12. Representación esquemática de la estructura cuaternaria de una proteína.	45
Figura I.2.13. Representación genérica de la estructura de los polímeros derivados de ácidos hidroxialcanoicos, obtenidos por fermentación bacteriana.	46
Figura I.2.14. Representación esquemática de la estructura química de los poli(hidroxialcanoatos) – PHAs de mayor uso a nivel industrial.	47
Figura I.2.15. Representación esquemática de la estructura monomérica de algunos poli(ésteres) y copoli(ésteres) alifáticos de origen petroquímico desintegrables en condiciones de compost controlado.	48
Figura I.2.16. Representación esquemática de la estructura monomérica de un copoli(éster) alifático-aromático de origen petroquímico desintegrables en condiciones de compost controlado.	49

Figura I.3.1. Representación esquemática de la estructura química de diversos componentes empleados en la síntesis de poli(ésteres) alifáticos.	52
Figura I.3.2. Representación esquemática del proceso de obtención de poli(butilén succinato) – PBS. Adaptado de [40].	53
Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de PBS lineal y ramificado (LCB), para aumentar su peso molecular mediante agentes de ramificación y/o extensores de cadena.	55
Figura I.3.4. Designación de las formulaciones industriales de la familia Bionolle correspondientes a poli(ésteres) alifáticos de PBS y de PBSA.	56
Figura I.3.5. Esquema del proceso de biodegradación de poli(ésteres) alifáticos a través de procesos de hidrólisis y/o rotura enzimática y metabolización por parte de microorganismos.	60
Figura I.4.1. Representación esquemática de la estructura química de diversas resinas termoestables empleadas en la fabricación de materiales compuestos.	71
Figura I.4.2. Representación esquemática de la estructura química de diversos termoplásticos técnicos y de altas prestaciones.	72
Figura I.4.3. Clasificación de las fibras de origen natural procedentes de animales, minerales y de vegetales.	76
Figura I.5.1. Representación esquemática de los fenómenos de concentración de tensiones o transmisión de esfuerzos en la entrecar fibra-matriz.	93
Figura I.5.2. Representación esquemática de la estructura química de diversos copolímeros empleados para mejorar la interacción polímero-partícula lignocelulósica.	94
Figura I.5.3. Representación esquemática del proceso de compatibilización de un copolímero (PP-g-MA) en un WPC con matriz de PP y refuerzo de celulosa.	95
Figura I.5.4. Representación esquemática de la estructura de los silanos empleados como agentes de acoplamiento (de izquierda a derecha, trialcoxi, dialcoxi y monoalcoxi silano).	97
Figura I.5.5. Esquema de la reacción de acoplamiento de un agente silano sobre la superficie de celulosa.	98
Figura I.5.6. Representación esquemática de la estructura química de algunos compuestos acrílicos empleados en la compatibilización de sistemas multifásicos.	100
Figura I.5.7. Representación esquemática de la estructura química genérica de los anhídridos alquenil succínicos (ASA) y, en particular del anhídrido dodecenil succínico – DDSA.	102
Figura I.5.8. Representación esquemática de la estructura química un aceite vegetal maleinizado: aceite de semilla de soja maleinizado - MSBO.	103

Figura I.5.9. Representación esquemática de la estructura química de un oligómero epoxidado de estireno y acílico – ESAO. Joncryl® ADR 4400.	104
Figura I.5.10. Representación esquemática de la estructura química de un aceite vegetal epoxidado - EVO.....	105
Figura II.2.1. Esquema de planificación secuencial de la investigación para el desarrollo de compuestos PBS-ASF con aplicaciones industriales.	139
Figure III.1.1. Schematic representation of polycondensation of succinic acid and 1,4-butanediol to give poly(butylene succinate) (PBS).	151
Figure III.1.2. Schematic representation of the chemical structure of the base polymer and compatibilizers.	154
Figure III.1.3. Typical stress-strain curves of PBS and uncompatibilized and compatibilized PBS/ASF composite.	159
Figure III.1.4. Schematic representation of the reactions of epoxy and maleic anhydride groups in PBS/ASF composites.	163
Figure III.1.5. Scanning electron microscopy (SEM) images corresponding to cryo-fractured surfaces of PBS/ASF composites with different compatibilizers, taken at 1000x a) PBS, b) uncompatibilized, c) ELO-compatible, d) ESBO-compatible, e) MLO-compatible, f) DDSA-compatible, g) MMA-compatible and h) AA-compatible.....	164
Figure III.1.6. Comparative plot of the DSC curves of PBS and PBS/ASF composites with different compatibilizers.	166
Figure III.1.7. a) Thermogravimetric (TGA) thermograms corresponding to PBS/ASF composites with different compatibilizers and b) first derivative (DTG) curves.	168
Figure III.1.8. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves of PBS/ASF composites with different compatibilizers, a) storage modulus (G') and b) damping factor ($\tan \delta$).	171
Figure III.2.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the surface fracture of PBS/ASF composites, uncompatibilized and MLO-compatible taken at 1000x: a) PBS+ASF; b) PBS+ASF+2.5MLO; c) PBS+ASF+4.5MLO; d) PBS+ASF+7.5MLO and e) PBS+ASF+10MLO. Scale markers of 10 μm	193
Figure III.2.2. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of neat PBS, uncompatibilized PBS/ASF composite and PBS/ASF composites compatible with different MLO loading.	194
Figure III.2.3. a) Thermogravimetric (TGA) thermograms corresponding to raw ASF, neat PBS and PBS/ASF composites compatible with different MLO loading and b) first derivative (DTG) curves.	196

Figure III.2.4. Plot evolution of the dynamic damping factor ($\tan \delta$) of neat PBS and PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer content.	199
Figure III.3.1. a) Powdered almond shell flour (ASF) and b) injection moulded PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content in wt%.	219
Figure III.3.2. a) Variation of the luminance (L^*) and b) colour coordinates (a^*b^*) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.	220
Figure III.3.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images (500x) corresponding to almond shell flour (ASF) particles.	223
Figure III.3.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images (2000x) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, a) neat PBS, b) 10 wt% ASF; 1.5 wt% MLO, c) 20 wt% ASF; 3.0 wt%, d) 30 wt% ASF; 4.5 wt%, e) 40 wt% ASF; 6.0 wt% and f) 50 wt% ASF; 7.5 wt%.	225
Figure III.3.5. a) thermogravimetric (TGA) degradation curves and b) first derivative (DTG) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.	228
Figure III.3.6. Plot evolution of a) storage modulus (E'), b) loss modulus (E'') and c) damping factor ($\tan \phi$) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.	229
Figure III.3.S1. Comparative plot of the stress (σ) –strain (ϵ) curves of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.	232
Figure III.3.S2. Comparative plot of the DSC thermograms of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.	233

LISTADO DE TABLAS.

Tabla I.3.1. Comparación de propiedades mecánicas de poli(ésteres) alifáticos (PBS y PBSA) con diversos plásticos de uso común o “commodities”	57
Tabla I.3.2. Comparación de propiedades térmicas de poli(ésteres) alifáticos (PBS y PBSA) con diversos plásticos de uso común o “commodities”	58
Tabla I.4.1. Composición aproximada de diferentes fibras de origen vegetal en términos de contenido en celulosa, lignina, hemicelulosa, pectina y ceras.	77
Tabla I.4.2. Propiedades físicas y mecánicas de diversas fibras naturales y sintéticas.	78
Tabla I.4.3. Composición de los residuos de cáscara de almendra.	85
Table III.1.1. Code and composition of poly(butylene succinate) (PBS)/almond shell flour (ASF) composites with different compatibilizers.	155
Table III.1.2. Summary of the mechanical properties of PBS/ASF composites with different functionalities, obtained by tensile, Shore D and Charpy impact tests.	160
Table III.1.3. Main thermal properties of PBS and PBS/ASF composites with different compatibilizers obtained by differential scanning calorimetry (DSC).	166
Table III.1.4. Summary of the main thermal parameters of the degradation process of PBS/ASF composites with different compatibilizers.	169
Table III.1.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) above the glass transition temperature (T_g) of PBS/ASF composites with different compatibilizers.	172
Table III.2.1. Composition and labelling of poly(butylene succinate) – PBS composites with almond shell flour (ASF) and different maleinized linseed oil (MLO) compatibilizing load.	187
Table III.2.2. Summary of mechanical properties of PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer loading: tensile properties (tensile modulus – E_t , tensile strength – σ_t and elongation at break – ϵ_b), Shore D hardness and impact strength from Charpy test.	190
Table III.2.3. Main thermal parameters of neat PBS and PBS/ASF composites with different percentage of MLO obtained by differential scanning calorimetry (DSC).	195
Table III.2.4. Summary of the main thermal parameters of the degradation process of PBS/ASF with different percentage of MLO.	197
Table III.2.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of neat PBS and PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer content.	200
Table III.3.1. Formulations and sample coding of PBS/ASF/MLO composites.	216

Tesis Doctoral

“Desarrollo, optimización y modelización de compuestos de alto rendimiento medioambiental derivados de poli (butilén succinato) - PBS y residuos de cáscara de almendra”

Table III.3.2. Summary of the main mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites obtained by tensile, hardness and impact tests.....	222
Table III.3.3. Main thermal properties of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, obtained by differential scanning calorimetry (DSC) analysis.	226
Table III.3.4. Main thermal degradation parameters of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, obtained by thermogravimetric analysis (TGA).....	228
Table III.3.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) below and above the glass transition temperature (T_g) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.....	230



INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES.

La industria química y, en particular, la industria transformadora del plástico, se enfrenta a un nuevo horizonte marcado por algunos países de la Unión Europea por motivo del gran problema medioambiental que suponen los residuos plásticos y, en particular, los productos plásticos de un solo uso. Este problema, junto con la gran presión social que cada vez es más evidente, hace que las industrias tengan la necesidad y obligación de adaptarse a las circunstancias tan excepcionales que estamos viviendo en estos últimos años.

Imágenes como los “mares de plástico” o los llamados “*garbage patches*” (islas de basura) que en la actualidad hacen remover conciencias, y una utilización excesiva en el sector alimentario de plásticos no biodegradables, y por tanto altamente contaminantes, ha hecho tomar medidas a diferentes gobiernos, tanto nacionales como municipales, del estado europeo. Tal es el caso de las denominadas “*garbage patches*”, formadas por cinco islas repartidas entre el Océano Atlántico, Índico y Pacífico, donde se acumula gran cantidad de basura formada, en su mayoría, por residuos plásticos no degradables. Se estima una superficie de 1.400.000 Km², es decir, aproximadamente tres veces mayor que la superficie de España.

Los plásticos acumulados en estas islas acaban siendo un gran contaminante del ecosistema marino. Por un lado, los peces pequeños se alimentan de microplásticos y acaban muriendo por asfixia, o bien estos trozos pequeños de plástico pueden llegar a transferirse a la cadena alimentaria si estos peces son ingeridos por otros depredadores más grandes, comunes en nuestra dieta. Por otro lado, estos residuos afectan al proceso de fotosíntesis de plantas marinas, como el zooplancton o las algas, necesarias para la producción de oxígeno y el equilibrio del estado del ecosistema.

En las costas españolas y, en especial, en el mar Mediterráneo, ya se está advirtiendo sobre la alta contaminación que existe. De hecho, se confirma que los desechos plásticos ya tienen la misma densidad que los que se acumulan en las anteriormente mencionadas “*garbage patches*”. La organización ecologista Greenpeace presentó un informe en 2017 con título “Un Mediterráneo lleno de plásticos”, donde se advertía que entre un 21% y 54% de las partículas de microplásticos en el mundo se encuentran en el mar Mediterráneo ^[1].

Por estos motivos, tanto la industria química como la industria transformadora de plástico, deben adaptarse y empezar a desarrollar y utilizar plásticos respetuosos con el medio ambiente. Otra de las medidas puede ser intentar reducir al máximo el material utilizado en sus productos, o emplear residuos naturales para el desarrollo de nuevos materiales con el fin de incrementar el contenido biodegradable.

La solución no pasa sólo por reducir, reciclar y reutilizar, sino por buscar alternativas a los plásticos no degradables y a los envases plásticos de un solo uso. En este sentido, el estudio y desarrollo de bioplásticos (o también llamados biopolímeros), supone una de las líneas para abarcar este gran problema. Tal es así, que la Comisión Europea apoya esta iniciativa para conseguir un desarrollo económico sostenible e innovador. Precisamente uno de los objetivos planteados en la estrategia “Horizonte 2020” es que los biopolímeros y, en particular los productos de origen biológico, pueden producir grandes beneficios entre los que destacan la menor dependencia de recursos fósiles limitados y uso de recursos naturales, reducción de gases de efecto invernadero o la potencial biodegradabilidad y compostabilidad de los materiales, entre otros.

I.2. BIOPOLÍMEROS EN INGENIERÍA.

I.2.1. Descripción y clasificación.

Resulta difícil imaginar nuestra vida cotidiana sin la utilización del plástico, en los últimos años ha crecido de manera exponencial el empleo del plástico para todo tipo de productos, y en algunos casos sustituyendo a otros materiales, empleados comúnmente para ciertos productos. Sectores como la medicina, el sector aeronáutico, automoción, y en mayor medida el sector del envase y embalaje, son consumidores de productos de plástico.

Los materiales poliméricos aportan la gran ventaja de su versatilidad para lograr infinidad de diseños, propiedades como la ligereza, alta procesabilidad a gran escala, y en muchos casos a bajo precio, los hace indispensables hoy en día. A pesar de estas ventajas tienen otros inconvenientes, como su limitada resistencia mecánica frente a otros materiales como el acero y su baja resistencia a altas temperaturas. Sin embargo, el mayor problema que tiene en la actualidad el uso masivo del plástico es relativo a su alto impacto medioambiental. Por un lado, debido a la limitación de los recursos fósiles de los que derivan la mayoría de los plásticos que se consumen, y por otro lado, la huella que dejan los desechos plásticos en el medio ambiente debido principalmente a su lenta degradación, ya que pueden tardar hasta mil años en descomponerse. Una de las soluciones es el reciclado, pero en algunos casos resulta complicado y costoso el proceso de separación de estos desechos porque suelen venir mezclados o contaminados.

Los llamados biopolímeros son los materiales desarrollados para sustituir a los plásticos convencionales que tienen un alto impacto ambiental, ya que el análisis de su ciclo de vida ha demostrado que reducen las emisiones de CO₂ frente a los plásticos de uso común [2, 3].

Según su estructura interna, los polímeros se pueden clasificar en termoplásticos, elastómeros y termoestables, siendo los primeros los utilizados en mayor medida. Los termoplásticos pueden clasificarse en función de su origen; los hay que provienen de fuentes no renovables (principalmente del petróleo), o de fuentes renovables, de origen biológico. A su vez, también pueden dividirse atendiendo a su tratamiento al final del ciclo de vida, es decir la biodegradación, tal y como se puede observar en la **Figura I.2.1**.

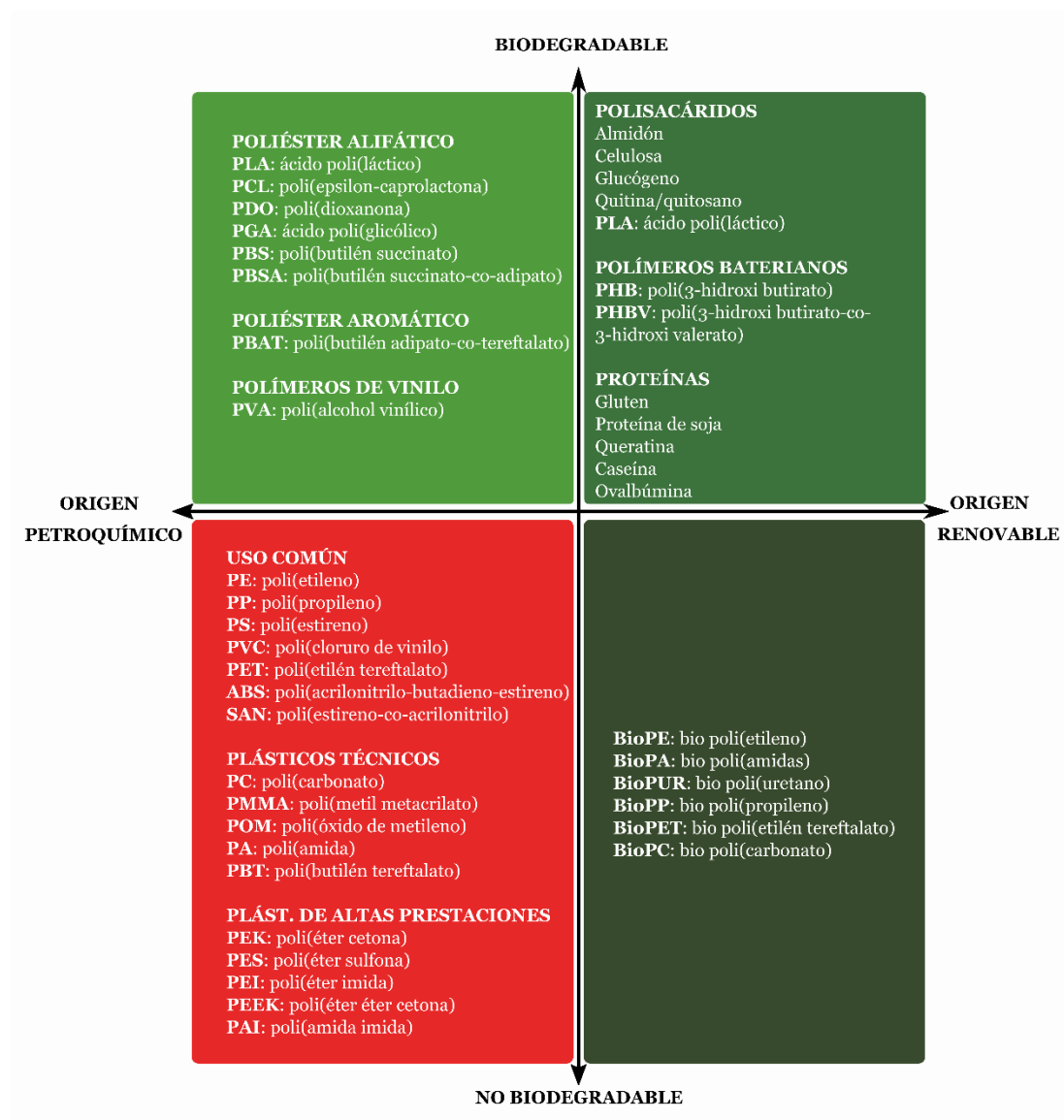


Figura I.2.1. Clasificación de los materiales poliméricos según su origen (petroquímico/renovable) y su disposición final (biodegradable/no biodegradable).

Los plásticos convencionales más utilizados en la industria, llamados “*commodities*”, como las poliolefinas (PE, PP), el PC y ABS, estarían dentro del grupo de los no biodegradables y de origen petroquímico, y a medida que la tecnología ha ido avanzando se han podido desarrollar termoplásticos totalmente ecológicos de origen natural y biodegradables. Los biopolímeros suponen tres de los cuatro grandes grupos de los termoplásticos. Se pueden clasificar entre los que son de origen renovable, biodegradables o no, y los que, a pesar de obtenerse a partir del petróleo, tienen la ventaja

de ser biodegradables, como es el caso de los poli(ésteres) [4]. En la **Figura I.2.1** también se puede comprobar que hay otro tipo de bioplásticos que pueden obtenerse de una fuente renovable y, sin embargo, no tienen la propiedad de biodegradación, como las réplicas de plásticos convencionales obtenidas a partir de biomasa (BioPE, BioPP, etc.).

Teniendo en consideración estos aspectos medioambientales, los biopolímeros se pueden clasificar, por tanto, en tres grandes grupos:

- **Tipo A:** Biopolímeros de origen renovable y biodegradables.
- **Tipo B:** Biopolímeros de origen renovable y no biodegradables.
- **Tipo C:** Biopolímeros de origen petroquímico y biodegradables.

Los biopolímeros se han podido desarrollar a nivel industrial a gran escala, como se puede comprobar en la **Figura I.2.2**.

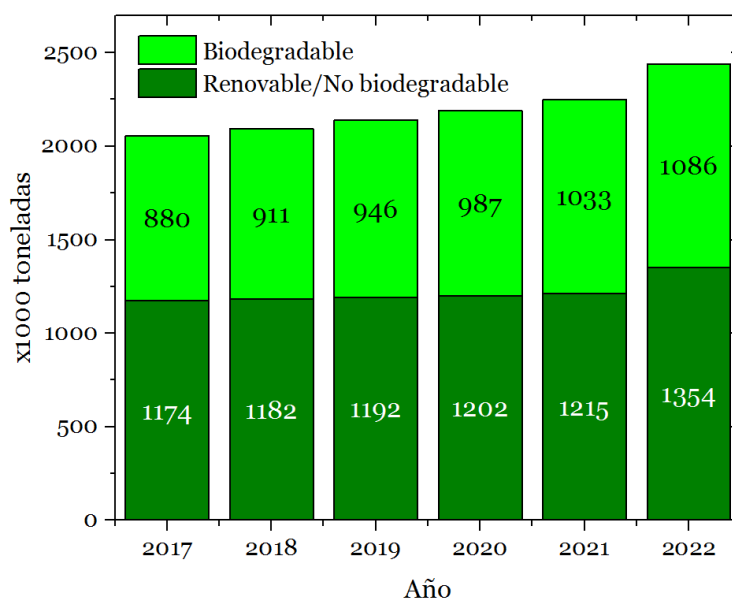


Figura I.2.2. Capacidad global de producción de bioplásticos para el período 2017 – 2022 según European Bioplastics (2017) * Los valores de 2017 corresponden a producción real y los demás son estimaciones. Adaptado de [5].

Según la *European Bioplastics - Institute of Bioplastics and Biocomposites*, la producción de bioplásticos representa, actualmente, aproximadamente un 1% del total de los plásticos producidos a nivel mundial, en torno a 320 millones de toneladas. Sin embargo, el mercado está creciendo de una forma notable en los últimos años. De hecho, la producción de bioplásticos en 2017 ha sido de 2,054 millones de toneladas y, se espera que este valor incremente hasta los 2,44 millones de toneladas en 2020 tal y como muestra la previsión de la **Figura I.2.2**.

Este informe también muestra los principales mercados que emplean bioplásticos, tal y como se muestra en la **Figura I.2.3**. Como se observa, el sector envase-embalaje es el que mayor consumo de bioplásticos realiza, representando aproximadamente un 38% del total. De este 38%, la mayor parte la representa el consumo de BioPET y, en menor medida otros bioplásticos como el PLA, PBS, PBSA, etc.

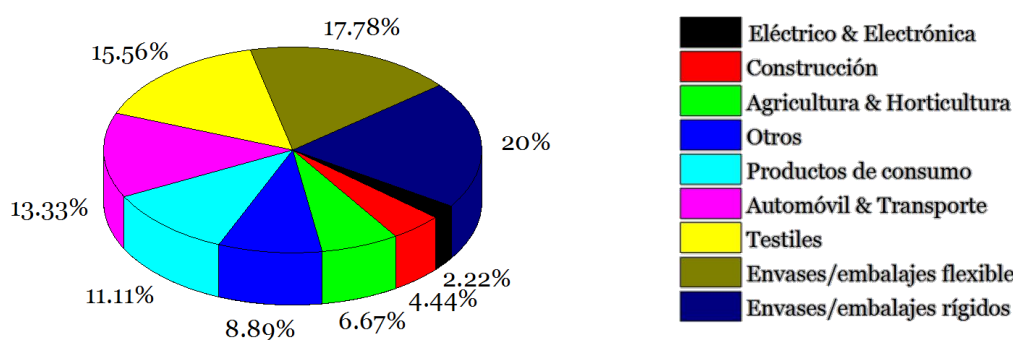


Figura I.2.3. Distribución porcentual de los sectores industriales que utilizan bioplásticos. Elaboración propia a partir de [5].

Sin embargo, cabe destacar que el desarrollo e investigación de los biopolímeros está respaldado por la Unión Europea bajo el marco del programa de I+D+i europeo “Horizonte 2020”. Además, las grandes marcas como Coca-Cola, Danone, Puma, Samsung, IKEA, Tetra Pak, Heinz, o Toyota ya han introducido sus primeros productos con biopolímeros a gran escala en Europa. Otros como Lego, han anunciado planes en un futuro próximo. Los principales productores de biopolímeros son NatureWorks LLC, Novamont, Rodenburg Biopolymers y BASF, los cuales poseen una capacidad de producción significativa.

A pesar de su bajo impacto medioambiental, los biopolímeros presentan una serie de inconvenientes que se deberían tener en cuenta:

- En primer lugar, muchos de estos plásticos son los llamados biobasados, que se producen a partir de productos alimenticios, como el maíz o la fécula de patata. Puede resultar un problema más importante reducir los recursos para alimentar a la población mundial que para producir productos de plástico.
- Otro problema fundamental para los que son biodegradables, es que se necesitan un sistema integrado de compostaje y biodegradabilidad de residuos plásticos. Esto significa que no basta sólo con producir productos con polímeros biodegradables, sino que se debe procurar que todos ellos sean tratados adecuadamente al final de su vida útil. Para eso se debe fomentar, por un lado, la concienciación social de separación de residuos en el hogar, y por otro lado la dotación de suficientes plantas de compostaje en las ciudades.
- Otra de las desventajas es que, en algunos casos, las propiedades mecánicas, químicas, térmicas, etc. que se consiguen no alcanzan a las de los plásticos técnicos de origen petroquímico.
- Por último y, actualmente el más importante, su elevado precio en comparación con los plásticos convencionales, debido principalmente a su aún todavía baja producción.

I.2.2. Biodegradabilidad en polímeros.

Para que un material se pueda considerar biodegradable debe ser capaz de descomponerse en sustratos complejos por acción de microorganismos que metabolicen y generen agua y minerales, dióxido de carbono, metano y biomasa. Todo esto después de que se hayan fragmentado previamente las macromoléculas por otros mecanismos de degradación. La velocidad de la biodegradación dependerá de la temperatura (50-70 °C), la humedad, el número y el tipo de microorganismos.

Además de ser biodegradable, un polímero también puede ser compostable, lo que supone un valor añadido frente al que sólo es biodegradable, ya que no sólo se elimina el residuo, sino que éste puede ser empleado como un compost para la agricultura. Para ser compostable debe cumplir una serie de requisitos referidos a su

composición (cantidad de metales pesados, etc.), su biodegradabilidad, su desintegración y, por último, la calidad del compost que se haya obtenido. En relación a su desintegración física y química, deben cumplir las condiciones de la norma EN 13432, que describe unas condiciones determinadas que consisten en la descomposición de como mínimo un 90% de la materia en fragmentos menores a 2 mm en un período máximo de 12 semanas. Aquellos productos que cumplan con estas normas, se les podrá etiquetar como industrialmente compostables bajo los certificados correspondientes EN 13432 para Europa y la ASTM D6400 para Estados Unidos, y por tanto podrán ser tratados en una planta de compostaje industrial (**Figura I.2.4**).



Figura I.2.4. Sellos de certificación para producto compostable según norma ASTM D6400 y EN 13432.

Conviene destacar que los llamados comúnmente polímeros biodegradables, pueden ser en realidad, “oxo-biodegradables”, “hidro-biodegradables” o “foto-biodegradables”. Estas tres clases de degradación conforman los denominados “polímeros degradables en condiciones ambientales”. Los oxo-biodegradables suelen ser plásticos convencionales, que tienen la posibilidad de desfragmentarse en pequeñas partículas mediante la incorporación de aditivos, pero que permanecen en el medio ambiente. Por otro lado, los llamados polímeros hidro-biodegradables son los que tienen una reacción de hidrólisis previa a la degradación por microorganismos. Este grupo incluye a la mayoría de los poliésteres alifáticos. Por último, los foto-biodegradables son los que sufren la degradación por efecto de la radiación UV [6]. Sin embargo, no todos los plásticos que pueden degradarse cumplen con la norma europea UNE EN 13432 sobre compostabilidad antes mencionada.

La propiedad de la biodegradabilidad no depende del origen del polímero, es decir, no necesariamente debe obtenerse a partir de fuentes renovables como ocurre con el ácido poli(láctico) – PLA, los poli(hidroxicanoatos) – PHAs, o almidones termoplásticos (TPS), sino que depende de su estructura química. Por tanto, existen plásticos biodegradables obtenidos a partir del petróleo, como por ejemplo el poli(butilén adipato-*co*-tereftalato) – PBAT, la poli(caprolactona) – PCL, y el poli(butilén succinato)– PBS [7, 8].

En la **Figura I.2.5**, se puede observar una clasificación esquemática de los polímeros biodegradables divididos según su origen y que, además, los que proceden de recursos renovables, pueden clasificarse a su vez dependiendo del proceso de síntesis [9]. Entre los polímeros de origen natural, existen los que se obtienen a partir de biomasa, como por ejemplo el almidón y la celulosa; los producidos a partir de fermentación bacteriana, los poli(hidroxicanoatos) – (PHAs); y los polímeros sintetizados químicamente utilizando monómeros obtenidos de recursos renovables, como por ejemplo el ácido poli(láctico) (PLA) [9].

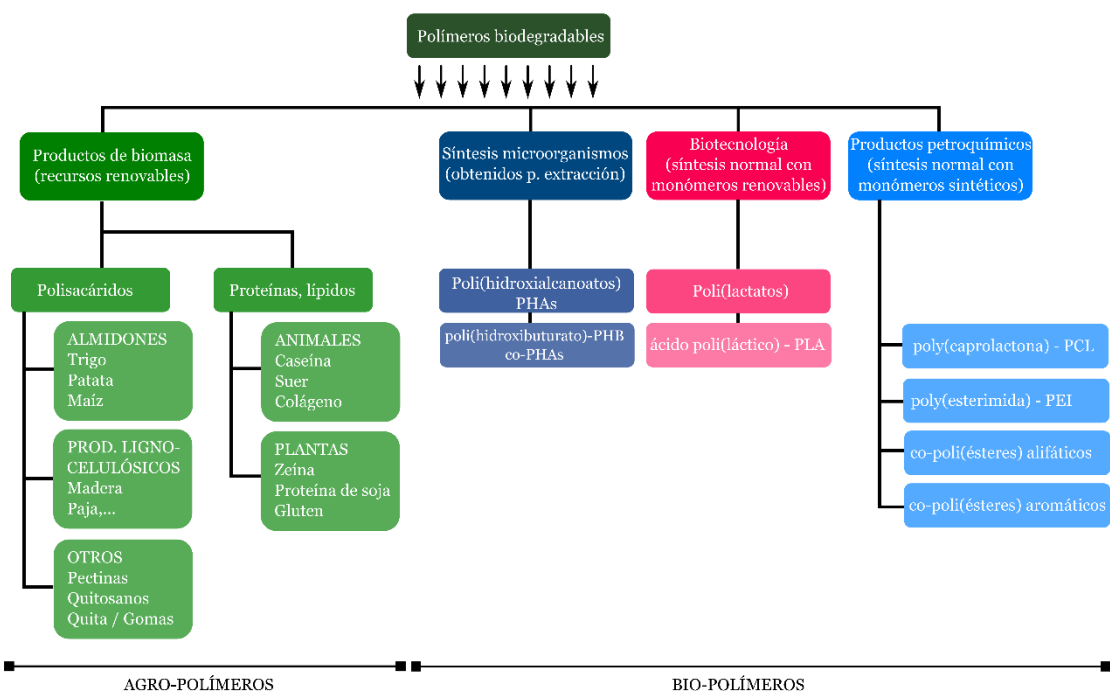


Figura I.2.5. Clasificación y tipos de biopolímeros según su origen. Adaptado de [9].

Una vez realizada esta esta clasificación, conviene realizar una descripción general de cada grupo por su origen, y dentro de ellos destacar los tipos de materiales más importantes a nivel comercial y de investigación.

I.2.3. Polímeros biodegradables según su origen.

Polímeros Biodegradables de Origen Renovable.

Los biopolímeros pertenecientes a este grupo son los plásticos más respetuosos con el medio ambiente, ya que mantienen todo su ciclo de vida con baja huella de carbono puesto que se producen de fuentes renovables, y al final de su vida útil pueden ser transformados en compostaje bajo unas condiciones ambientales controladas. Estos polímeros tienen la ventaja de que, al ser derivados de productos naturales, tienen una toxicidad baja o nula, y por tanto se han destinado principalmente a la producción de envases ^[10, 11].

Sin embargo, el mayor inconveniente que tiene este tipo de polímeros es que sus prestaciones mecánicas y de transformación no llegan a alcanzar a las de los plásticos de uso común, y este hecho ha supuesto uno de los mayores retos en el desarrollo e investigación para la optimización y eficiencia de los biopolímeros. Uno de los ejemplos más claros es el caso de la fragilidad del ácido poli(láctico) – PLA, lo que le ha llevado a ser uno de los materiales más estudiados para su adecuación industrial, y en concreto para el sector del envase y embalaje ^[12, 13].

Los polímeros biodegradables de origen natural, se pueden clasificar entre los sintetizados químicamente a partir de un material biológico, principalmente de polisacáridos o proteínas, y los polímeros bacterianos producidos por fermentación bacteriana, como los poli(hidroxialcanoatos) – PHAs.

a. Polímeros derivados de polisacáridos.

Los polisacáridos están formados por carbohidratos y compuestos de cadenas largas de unidades de monosacáridos unidos entre sí por enlaces glicosídicos, en el que un átomo de oxígeno sirve de puente (**Figura I.2.6**). Poseen una gran diversidad estructural como resultado de la combinación entre estos enlaces glicosídicos y el grado de ramificación.

Actualmente los polisacáridos utilizados en la industria provienen principalmente de las plantas, siendo los más comunes la celulosa y el almidón, de algas o de crustáceos (*p.e.* la quitina). A menudo, los polisacáridos forman estructuras terciarias a través de enlaces no covalentes intra o intermoleculares, que confieren una mayor rigidez a la macromolécula y juegan un papel importante en la determinación de las propiedades del polímero ^[10].

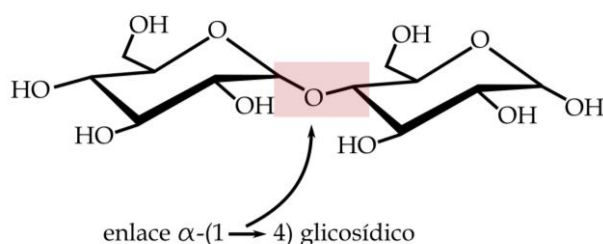


Figura I.2.6. Representación esquemática de la estructura de un enlace glicosídico.

Los polisacáridos tienen dos funciones principales. Por un lado, pueden servir como material estructural o bien, como material para almacenamiento de energía ^[14].

Entre polisacáridos destinados al desarrollo de polímeros estructurales destaca la celulosa y la quitina. Cabe destacar que la celulosa es uno de los componentes más importantes de las fibras lignocelulósicas, como el lino, sisal, cáñamo, etc. ^[15, 16]. La celulosa está formada por cadenas altamente cristalinas con enlaces β (1 \rightarrow 4) glicosídicos, tal y como se muestra en la **Figura I.2.7**. Si bien la celulosa se emplea ampliamente a nivel industrial, algunos derivados como el acetato de celulosa (CA), el acetato butirato de celulosa (CAB) o el nitrato de celulosa (CN) ^[17], encuentran numerosas aplicaciones.

También se representa el quitosano, obtenido a partir de la desacetilación de la quitina, que suele emplearse a nivel industrial en forma de fibra y film [18, 19] (**Figura I.2.8**).

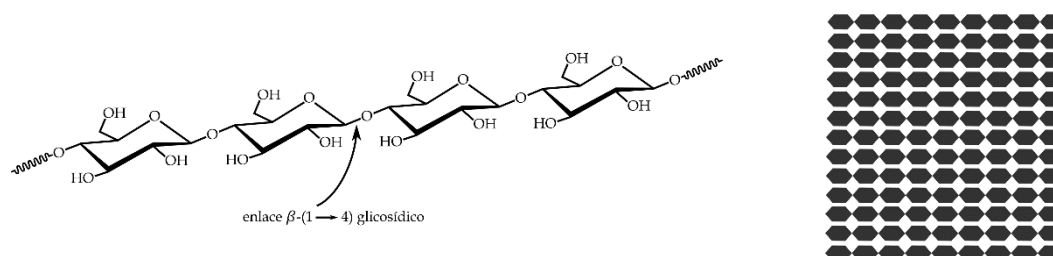


Figura I.2.7. Representación esquemática de la estructura química de la celulosa (izquierda) y estructura microscópica empaquetada (derecha).

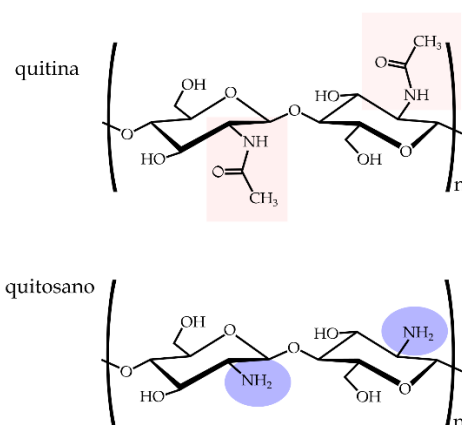


Figura I.2.8. Representación esquemática de la estructura química de la quitina y su principal derivado, obtenido por desacetilación, el quitosano.

Por otra parte, el almidón es el material que emplean las plantas para almacenamiento de energía. Presenta en su estructura moléculas de amilosa y amilopectina almidón (**Figura I.2.9**) que adquieren una estructura altamente ramificada. El almidón desestructurado se comporta como un polímero termoplástico – TPS. Este material suele ser blando y flexible, y puede ser procesado por técnicas convencionales. Encuentra numerosas aplicaciones en el sector del envase y embalaje [20].

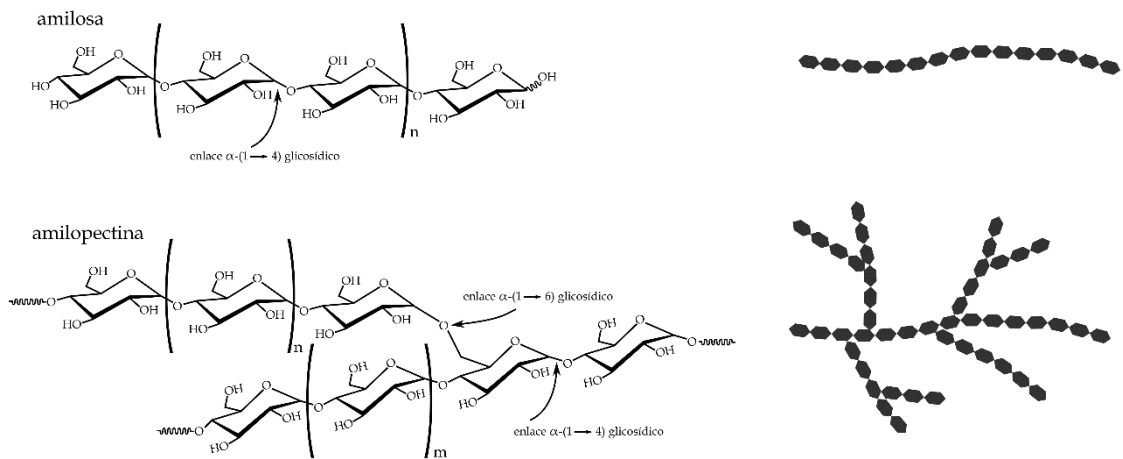


Figura I.2.9. Representación esquemática de la estructura química del almidón (izquierda) y microestructuración de las unidades de amilosa y amilopectina (derecha).

Otro polisacárido destinado al almacenamiento de energía es el glucógeno, que posee una estructura muy similar a la amilopectina del almidón pero con mayor ramificación (**Figura I.2.10**), y que también se destina sobre todo al sector del envase-embalaje en forma de films ^[21].

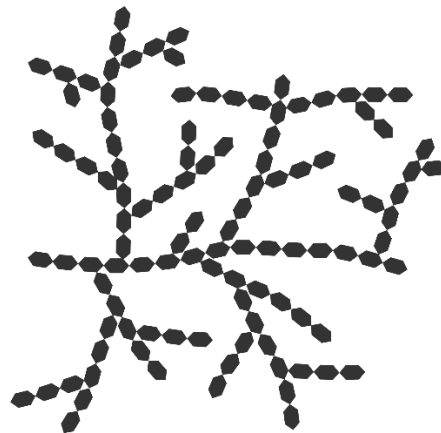


Figura I.2.10. Representación esquemática de la estructura ramificada del glucógeno.

Finalmente, el ácido poli(láctico) – PLA, se puede incluir dentro de este tipo de polímeros, ya que para su obtención es necesario el lactato, que se puede extraer a partir de la fermentación de almidones, y su posterior polimerización [22].

b. Polímeros derivados de proteínas y lípidos.

Las proteínas pueden tener origen animal o vegetal destacando el gluten [23], la proteína de soja [24], la caseína [25], la proteína de suero [26], la zeína [27], proteína de pescado [28], entre otros.

Los polímeros derivados de proteínas presentan una estructura química formada por un enlace peptídico, formado por la reacción de dos aminoácidos (**Figura I.2.11**). Las proteínas pueden tener diferentes niveles de organización, lo que conlleva estructuras químicas complejas, llegando a niveles superiores como estructuras cuaternarias que se caracterizan por la unión de cadenas de polipéptidos, es decir, estructuras con un número alto de aminoácidos, con varias estructuras terciarias unidas por interacciones débiles. En la **Figura I.2.12** se muestra la estructura cuaternaria (a cuatro niveles) de una proteína. Uno de los ejemplos de proteínas con estructura cuaternaria es la hemoglobina.

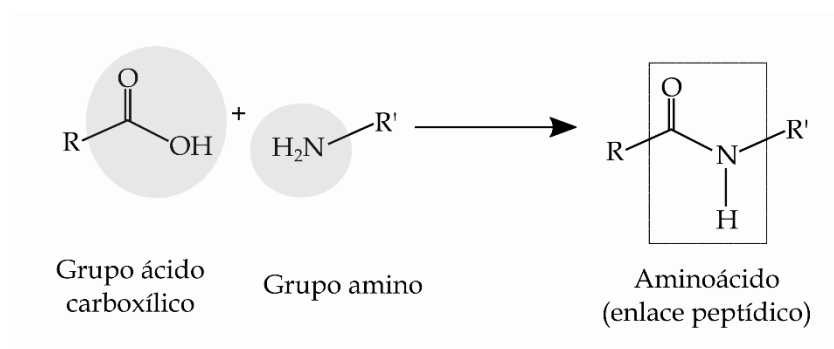


Figura I.2.11. Representación esquemática del enlace peptídico, constituyente de las estructuras de proteínas.

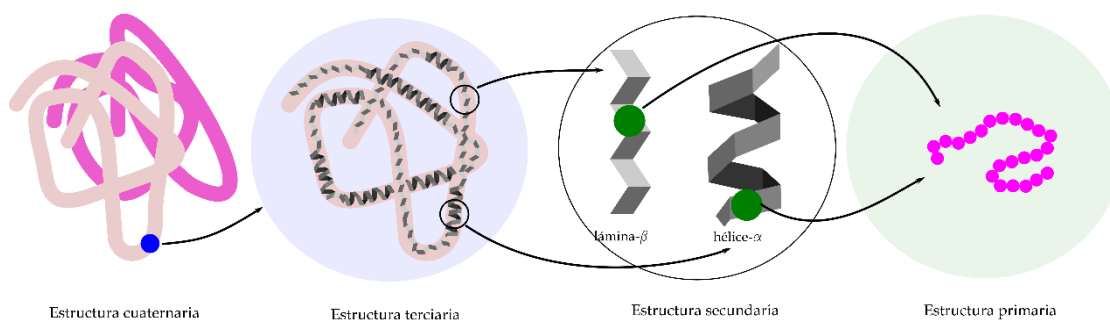


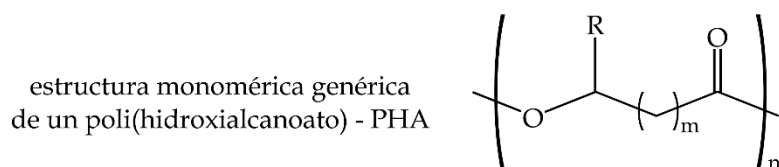
Figura I.2.12. Representación esquemática de la estructura cuaternaria de una proteína.

Debido precisamente a su estructura química, las proteínas pueden tener propiedades adhesivas, por lo que ha ganado especial importancia su uso en el sector de los adhesivos.

Estos polímeros se emplean para el sector del envasado de alimentos fabricados en forma de film, debido a sus excelentes propiedades de barrera de gases y aromas, y su respuesta mecánica adecuada en condiciones de baja humedad. Incluso para la fabricación de films comestibles [29].

c. Polímeros derivados de la fermentación bacteriana.

Otro grupo de polímeros procedentes de recursos renovables son los que se obtienen mediante fermentación bacteriana y se llaman genéricamente poli(hidroxicanoatos) – PHAs. Su estructura está formada por hidroxicanoicos que constituyen una serie de ácidos hidroxiácidos, que se distinguen por la posición del grupo hidroxilo en relación con el grupo carboxilo (**Figura I.2.13**). Son polímeros termoplásticos que difieren en sus propiedades dependiendo de su composición química (homo o copolímero, contenido de ácidos grasos hidroxilados) [6].



m	R	monómero	abreviatura
1	-H	ácido 3-hidroxipropiónico	3HP
1	-CH ₃	ácido 3-hidroxibutírico	3HB
1	-CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxivalérico	3HV
1	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxihexanoico	3HHx
1	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	ácido 3-hidroxioctanoico	3HO
2	-H	ácido 4-hidroxibutírico	4HB
2	-CH ₃	ácido 4-hidroxivalérico	4HV

Figura I.2.13. Representación genérica de la estructura de los polímeros derivados de ácidos hidroxialcanoicos, obtenidos por fermentación bacteriana.

Los PHAs se producen a partir de fermentación bacteriana en condiciones controladas. Estas bacterias proceden de productos agrícolas como aceite de palma, patata, lino, arroz, tabaco, caña de azúcar, etc. Su alta biodegradabilidad y origen natural, permite su aplicación para producir envases de un solo uso y para el sector de la agricultura [30].

Dentro de este grupo, los termoplásticos más utilizados son el poli(hidroxibutirato) – PHB y el poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV (**Figura I.2.14**). El poli (3-hidroxibutirato) - P3HB o, simplemente PHB, es el poliéster más estudiado de la familia de los polihidroxicanoatos. Es un homo polímero de 3-hidroxibutirato, y posee propiedades tan importantes como la termoplaticidad y biodegradabilidad, tanto en compost como en diferentes ambientes, como por ejemplo en agua marina. Algunos grados de PHB tienen propiedades muy similares al polipropileno (PP), y ofrecen buena resistencia a la humedad y propiedades de barrera. Además, los PHAs tienen un precio competitivo frente a otros polímeros biodegradables. No obstante, su precio sigue siendo muy superior a los plásticos convencionales.

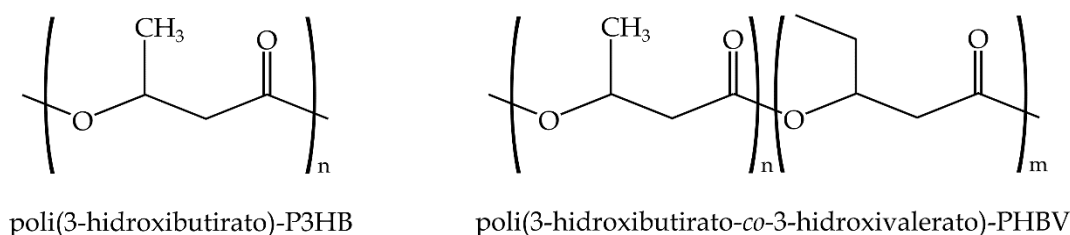


Figura I.2.14. Representación esquemática de la estructura química de los poli(hidroxi alcanoatos) – PHAs de mayor uso a nivel industrial.

Polímeros Termoplásticos Biodegradables de Origen Petroquímico.

Se trata de los polímeros biodegradables basados en monómeros procedentes de la industria petroquímica, como petróleo crudo o gas natural. Además, este tipo de plásticos están certificados como biodegradables y compostables, bajo los criterios de la norma EN 13432. El gran logro de estos termoplásticos industrialmente compostables son sus excelentes prestaciones, tanto mecánicas como de versatilidad en producción, que les hace ser claros competidores de los plásticos de uso común “*commodities*”. Estos nuevos “polímeros verdes” tienen un amplio potencial de aplicación en el sector de la agricultura, del envase y embalaje, en el sector médico e incluso en el de la automoción. Sin embargo, su alto coste en relación a los convencionales, debido principalmente a su baja producción, ha hecho que no alcancen hoy en día el éxito deseado. No obstante, en los últimos tiempos está habiendo un auge moderado en su utilización, por lo que se espera que en los próximos años puedan llegar a ser económicamente competitivos. Entre estos materiales, los que mayor interés y desarrollo han tenido son los poli(ésteres), y en especial los poli(ésteres) alifáticos, ya que son los que tienen más probabilidades de biodegradarse bajo unas condiciones determinadas. Esto se debe al grupo éster, que permite la hidrólisis enzimática en condiciones adecuadas de temperatura, humedad, pH, etc., es decir, es capaz de desfragmentar las cadenas poliméricas hasta un tamaño lo suficientemente pequeño como para que puedan ser incorporadas en los procesos metabólicos de varios microorganismos.

Desde el punto de vista estructural, los poli(ésteres) se pueden dividir en alifáticos, aromáticos o poli(ésteres) alifático-aromáticos (derivados de una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos). Los poli(ésteres) derivados únicamente de un ácido dicarboxílico alifático, también llamados poli(alquileo alcanoatos) – PAA, son poli(ésteres) preparados a partir de un ácido dicarboxílico que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y un diol que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, y pueden ser empleados dos o más tipos, tanto de ácido dicarboxílico como diol [6].

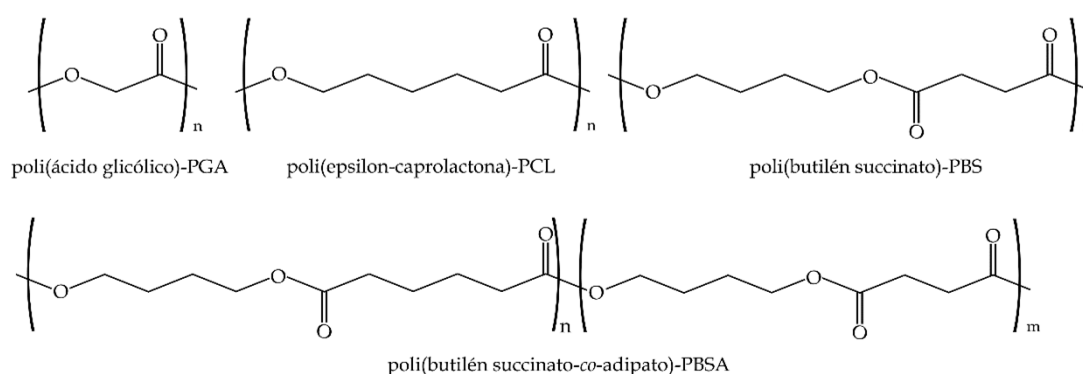


Figura I.2.15. Representación esquemática de la estructura monomérica de algunos poli(ésteres) y copoli(ésteres) alifáticos de origen petroquímico desintegrables en condiciones de compost controlado.

Dentro de los poliésteres alifáticos, destacan por su uso creciente la policaprolactona (PCL), las poliesteramidas, el ácido poliglicólico (PGA), el ácido polilático (PLA) -con sus mezclas y polímeros-, el polibutilén succinato (PBS), el polibutilén succinato-co-adipato (PBSA) y el polibutilén adipato-co-tereftalato (PBAT). En la **Figura I.2.15** se muestra una representación esquemática de la estructura de algunos poli(ésteres) y copoli(ésteres) alifáticos y en la **Figura I.2.16** se muestra un ejemplo de copoli(éster) alifático-aromático.

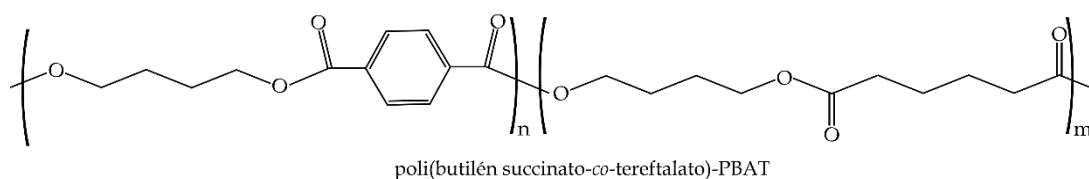


Figura I.2.16. Representación esquemática de la estructura monomérica de un copoli(éster) alifático-aromático de origen petroquímico desintegrables en condiciones de compost controlado.

Cabe destacar, que gran parte de estos poliésteres alifáticos mencionados han sido de gran interés en el sector médico, debido especialmente a la capacidad de poder ser reabsorbidos por el organismo, ya que las cadenas poliméricas pueden hidrolizarse hasta obtener compuestos básicos que pueden ser gestionados por nuestro metabolismo. Es por eso que estos poliésteres están disponibles en diferentes grados comerciales, siendo los de mayor pureza los destinados para su uso en medicina [31, 32], como por ejemplo en suturas, placas fijación, catéteres, etc.

Además de estos grados destinados a medicina, con costes muy elevados, los fabricantes ofrecen grados para su empleo en ingeniería a precios más razonables.

Otro de los sectores que más demanda en la actualidad todos estos poliésteres es el del envase y embalaje, ya que su alta flexibilidad les permite ser fabricados en forma de film, fibras, tejidos, etc. [11]. Por ejemplo, Siracusa *et al.* [33] estudiaron la permeabilidad y propiedades de barrera del polibutilén succinato (PBS) y polibutilén succinato co-adipato (PBSA) de marcas comerciales, para probar su eficiencia en aplicaciones de envasado de alimentos.

En estos últimos años, la mejora de las propiedades mecánicas de los poliésteres alifáticos se ha convertido en un reto tanto para los investigadores como para la industria. Por un lado, los monómeros alifáticos tales como 1,4-butanodiol, etanodiol, ácido succínico y ácido adípico, necesarios para sintetizar los poliésteres alifáticos, ya se han producido a partir de base biológica de materias primas [34].

Por otro lado, la introducción de unidades aromáticas en la síntesis de los poliésteres permite una mejora de las propiedades mecánicas, junto con una biodegradabilidad modular. La presencia del componente aromático en la cadena de poliéster es importante para obtener polímeros con adecuadas tasas de cristalización y una alta temperatura de fusión, T_m [35]. De este modo, poliésteres alifáticos-aromáticos tales como el poli (butilén succinato-*co*-tereftalato) (PBST), el poli(etilén succinato-*co*-tereftalato) (PEST) y poli (butilén adipato-*co*-tereftalato) (PBAT) han sido estudiados por muchos grupos de investigación y se han producido a escala industrial. Por ejemplo, BASF, DuPont y Novamont han desarrollado poliésteres, comercializados bajo las marcas Ecoflex (PBAT), Biomax (PBST / PEST) y Eastar Bio (PBAT) [36].

I.3. TECNOLOGÍA DE POLI(BUTILÉN SUCCINATO) – PBS.

El poli(butilén succinato) – PBS, pertenece a la familia de los poli(ésteres) alifáticos, como la poli(caprolactona) – PCL. Es un polímero semicristalino, que tiene la propiedad de biodegradarse, ya que es capaz de descomponerse en H₂O y CO₂ gracias a microorganismos ambientales y enzimas extracelulares, bajo unas condiciones ambientales determinadas. En la actualidad, el PBS es uno de los biopolímeros de origen petroquímico y biodegradable con mayor proyección, ya que es un firme candidato para sustituir a polímeros tan utilizados como el poli(etileno) – PE o el poli(propileno) – PP, debido principalmente a sus similares propiedades mecánicas y a sus excelentes posibilidades de procesado.

La síntesis de poli(ésteres) basados en ácido succínico se realizó por primera vez en 1873, a través de la reacción entre el ácido succínico y el etilenglicol. En 1930, Carothers *et al.* [37] trabajó sistemáticamente en la reacción de policondensación de poli(ésteres) alifáticos para producir fibras sintéticas, pero los productos obtenidos eran frágiles y débiles, ya que sus pesos moleculares eran relativamente bajos. En 1980, Takisama *et al.* investigaron la reacción de la policondensación de poli(ésteres) aromáticos y alifáticos, tanto saturados como insaturados, con el objetivo de producir adhesivos termoestables sensibles a la presión. Gracias a estos estudios, en 1989 pudieron desarrollar los primeros poli(ésteres) alifáticos biodegradables, y en 1990 lograron aumentar significativamente el peso molecular mediante la utilización de nuevos catalizadores y reacciones de extensión de cadena, que les permitieron controlar el promedio del peso molecular [38].

A partir de este momento, se construyeron varias instalaciones comenzando con una planta piloto en 1991, hasta que en el año 1993 se lanzó al mercado el primer poliéster biodegradable llamado BIONOLLE, comercializado y desarrollado a escala industrial por Showa Denko K.K. Esta es la marca más conocida de PBS hasta el momento; sin embargo, hoy en día ya se comercializa por otras empresas con nombres comerciales como SkyGreen BDP (SK Chemicals, Korea) Hexing PBS (Hexing Chemical, China) o BIOPBS™ (Mitsubishi Chemical, Japón), mPBS ó PBS modificado (Bioamber, Estados Unidos), EnPol (IRE Chemical Ltd, Seoul) o East Bio (Eastmann, EEUU) para PBSA.

El método tradicional para obtener PBS es a partir de recursos derivados del petróleo por una reacción entre 1,4-butanodiol (BDO) y ácido succínico. Sin embargo, la producción industrial de los monómeros por fermentación de biomasa está en auge [39].

I.3.1. Estructura y síntesis de PBS.

Los poli(ésteres) alifáticos se obtienen a partir de la polimerización por condensación de los ácidos dicarboxílicos (ácido adípico y succínico) que pueden reaccionar con varios dioles (1,2-etanodiol o 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol) (**Figura I.3.1**). Las propiedades de estos copoliésteres dependerán de su estructura por la combinación usada entre estos ácidos y dioles. Las diferentes estructuras moleculares que se consiguen al combinar estos compuestos conducen a diferentes grados disponibles en el mercado.

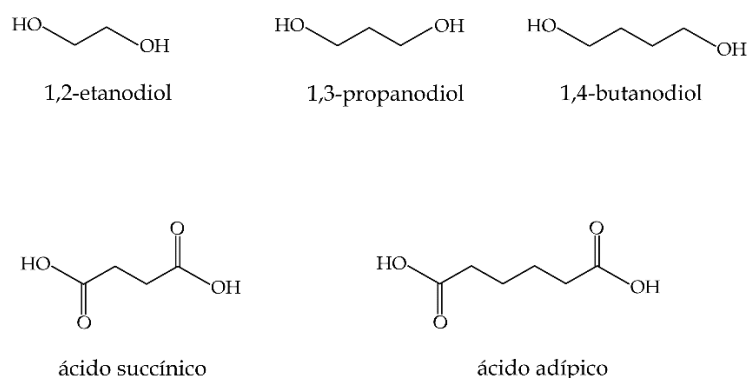


Figura I.3.1. Representación esquemática de la estructura química de diversos componentes empleados en la síntesis de poli(ésteres) alifáticos.

El PBS se sintetiza comúnmente mediante policondensación en dos etapas tal y como se muestra en la **Figura I.3.2**. En la primera etapa, la esterificación, se producen reacciones de condensación con eliminación de agua (o metanol), y la segunda, que se lleva a cabo a una temperatura más alta y baja presión para eliminar BDO (se suele utilizar un exceso de glicol del 20% aprox.), y de esta manera se obtiene PBS de alto peso molecular.

En caso de necesitar un mayor peso molecular, la reacción de extensión de cadena se puede llevar a cabo con una pequeña cantidad de agentes de acoplamiento. Además, se emplean diferentes catalizadores para la síntesis de PBS, siendo el más común el butóxido de titanio (IV) (TBT) [40].

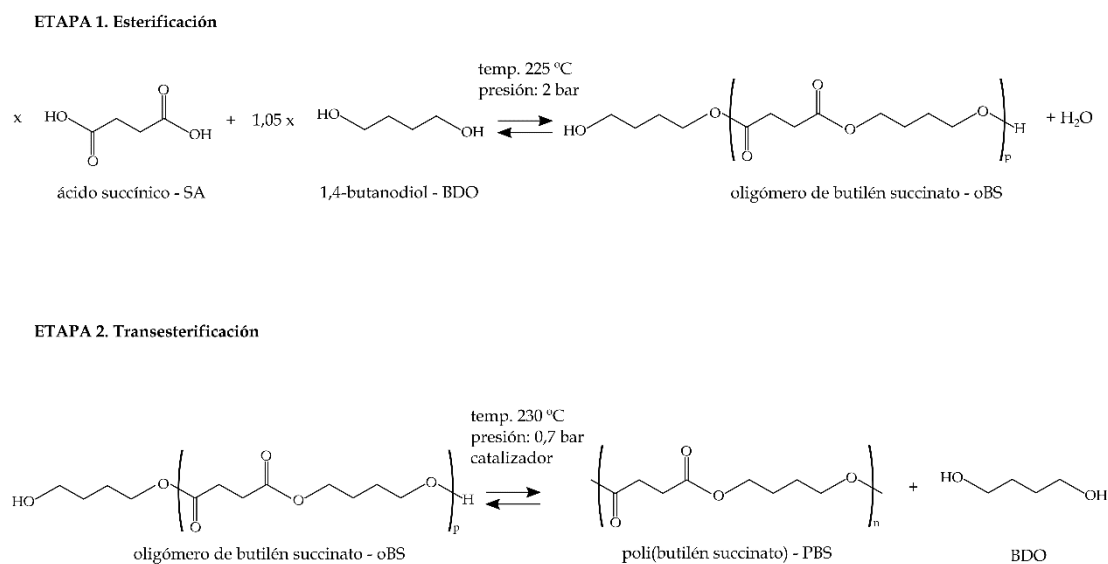


Figura I.3.2. Representación esquemática del proceso de obtención de poli(butilén succinato) – PBS. Adaptado de [40].

Una de las marcas comerciales con mayor volumen de producción corresponde a Bionolle, que se comercializa en diferentes grados dependiendo de su estructura química. La serie 1000 corresponde al poli(éster) sintetizado a partir de ácido succínico – PBS, mientras que la serie 3000 es el sintetizado a partir de ácido succínico y ácido adípico, dando lugar a un copoli(éster), el poli(butilén succinato-*co*-adipato) – PBSA. Dentro del grado de PBSA, se encuentra la serie 5000, que posee mayor contenido en ácido adípico.

Entre las principales diferencias de los grados de Bionolle destaca la velocidad de biodegradación, que en el caso de la serie 3000 se caracteriza por ser mucho más rápida que la serie 1000. Otra de las características que diferencia al PBS del PBSA, es que el primero posee un módulo elástico mucho mayor y por tanto mayor rigidez que en el PBSA. No obstante, con formulaciones específicas, la rigidez y la velocidad de biodegradación pueden controlarse. Xu *et al.* [39] demostraron que las propiedades físicas

y la tasa de biodegradabilidad del PBS puede variar a través de la copolimerización con diferentes tipos y contenidos de monómeros.

A pesar de que el PBS más empleado hasta el momento se produce a partir de monómeros derivados del petróleo, ya es posible obtener PBS de origen natural.

Desde que, en 2006, la compañía Showa Highpolymer lanzase su primer Bionolle híbrido utilizando ácido succínico de base biológica [41], se han desarrollado diferentes formulaciones para su producción a partir de recursos renovables. Los monómeros alifáticos necesarios como el 1,4 butanodiol, el ácido succínico y el ácido adípico ya pueden obtenerse de materias primas renovables. Por una parte, el ácido succínico derivado del petróleo se obtiene mediante un proceso químico de hidrogenización del anhídrido maleico (derivado de la oxidación del butano o el benceno) a anhídrido succínico, seguido de una hidratación hasta formado el ácido succínico. Sin embargo, ya es posible producirlo a partir de almidón, glucosa o celulosa a través de fermentación bacteriana, lo que conlleva a una potencial reducción en las emisiones de CO₂ [42, 43]. Por otro lado, el 1,4 butanodiol también se puede producir a partir de materias primas renovables a partir de procesos de fermentación [44, 45]. Con ello, es posible pensar en polímeros de PBS y PBSA derivados, exclusivamente, de recursos renovables en un futuro no muy lejano.

I.3.2. Propiedades generales del PBS.

El PBS es un polímero lineal semicristalino, cuya temperatura de fusión es una de las más altas de entre los poli(ésteres) alifáticos, entre 90 y 120 °C (muy similar al LDPE), y su temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los -32 °C aproximadamente, lo que le confiere un amplio rango de procesabilidad. Esta capacidad de procesamiento, unida a sus excelentes propiedades mecánicas, muy similares a plásticos convencionales como el poli(etileno) – PE o el poli(propileno) – PP, hacen que el PBS sea uno de los materiales biodegradables más prometedores para la industria.

Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades mecánicas y su alto rango de temperatura de trabajo, el PBS tiene una baja viscosidad de la masa fundida para su posterior procesamiento e insuficientes propiedades de barrera a los gases, por lo que a

menudo se mezcla con otros copolímeros o cargas, para poder utilizarlo en diversas aplicaciones [46, 47].

A continuación, se detallan de forma individual las principales propiedades del PBS.

Propiedades Químicas.

La estructura molecular del PBS es lineal, no obstante, en formulaciones comerciales se pueden utilizar extensores de cadena y/o agentes de ramificación para incrementar el peso molecular durante la primera fase de policondensación, tal y como se muestra en la **Figura I.3.3** [48]. Se aprecia la estructura molecular lineal y la estructura con ramificaciones que se pueden controlar por medio de extensores de cadena (LCB) [6, 49]. La estructura ramificada tiene una temperatura de cristalización y de fusión más altas que la original, por tanto, se consigue una mayor procesabilidad.

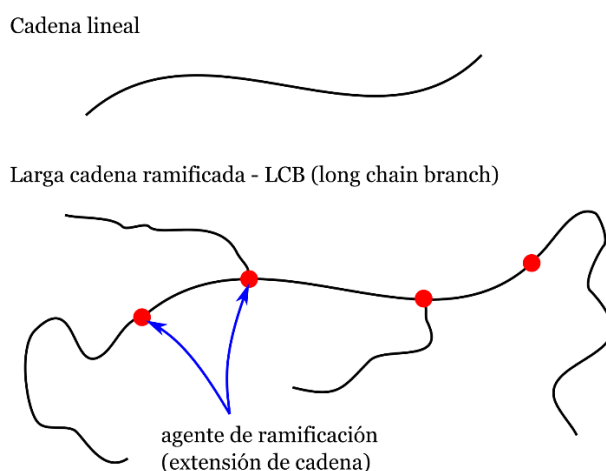


Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de PBS lineal y ramificado (LCB), para aumentar su peso molecular mediante agentes de ramificación y/o extensores de cadena.

Además, como se ha comentado anteriormente, se puede modificar el grado de cristalinidad, peso molecular y formulación, incorporando cierta cantidad de ácido

adípico en la mezcla de reacción, y así obtener varios grados comerciales. En el caso del PBS corresponderá a la serie 1000 de la marca Bionolle, y estará formado tan sólo por ácido succínico. La nomenclatura de los grados aporta información sobre estos. En particular, para el caso de Bionolle de la serie 1000 (PBS), la **Figura I.3.4** resume la información que aportan los diferentes dígitos. El primer dígito corresponde a su estructura química, siendo el 1 el correspondiente al PBS. El segundo dígito hace alusión a la estructura molecular, siendo 0 una estructura lineal, y 9 una estructura LCB. Los dígitos tercero y cuarto representan el rango de índice de fluidez (MFR), por ejemplo, el Bionolle 1001MD tendría un MFR de 1-3 g/10min, mientras que el 1020MD tendría entre 20 y 34 g/10 min de MFR. La última letra aporta información sobre aditivos o tipo de relleno.

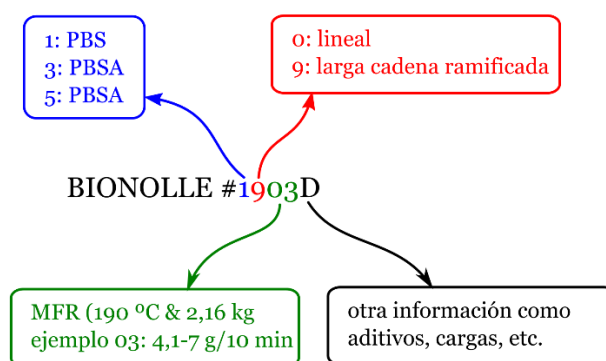


Figura I.3.4. Designación de las formulaciones industriales de la familia Bionolle correspondientes a poli(ésteres) alifáticos de PBS y de PBASA.

El PBS posee un alto grado de cristalinidad, ya que se encuentra entre un 35-45%, pero puede llegar a alcanzar valores más altos añadiendo agentes nucleantes, como en el caso del estudio realizado por Homklin *et al.* [47] sobre el blend de PLA y PBS. La temperatura de cristalización en el grado 1000 – PBS es de 80 °C aproximadamente. Y el nivel de cristalinidad dependerá de su estructura y peso molecular, lo que también le reporta diferentes propiedades físicas y diversos niveles de biodegradabilidad [39].

Propiedades Mecánicas.

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades mecánicas del PBS son excelentes, ya que se asemejan a las de los plásticos de uso común, destinados muchas veces al sector del envase y embalaje, como el poli(etileno tereftalato) – PET, el poli(etileno) – PE y el poli(propileno) – PP. Este poli(éster) posee una densidad de 1,26 g/cm³, muy similar al PET. En la **Tabla I.3.1** se muestran las propiedades mecánicas del PBS comparadas con las de la serie 3000 (PBSA), y las de otros plásticos convencionales, el poli(propileno) - PP, el poli(etileno) de alta densidad – HDPE y el poli(etileno) de baja densidad – LDPE. Su resistencia a la tracción alcanza los 30-35 MPa, superando al PE y alcanzando los valores del PP. Por ejemplo, el Bionolle 1001MD tiene una resistencia a la tracción de 31 MPa, superando en más de un 200% a la del LDPE. (13 MPa). Fujimaki *et al.* [38] compararon las propiedades mecánicas del PBS con plásticos convencionales utilizados para la producción de envases, y destacaron que el límite de elasticidad del PBS (Bionolle 1020MD) era un 10,3% mayor que el del PP y un 264% mayor que el LDPE. El PBS es un material muy flexible, con un módulo de Young que se encuentra en el rango de los 300-500 MPa, y que dependerá de su grado de cristalinidad.

Tabla I.3.1. Comparación de propiedades mecánicas de poli(ésteres) alifáticos (PBS y PBSA) con diversos plásticos de uso común o “commodities”.

Propiedad	PBS	PBSA	PP	HDPE	LDPE
	(Bionolle 1000)	(Bionolle 3000)			
Densidad (g cm ⁻³)	1.26	1.23	0.9	0.95	0.92
Resistencia a tracción (MPa)	31	18	30-35	15-25	13
Alargamiento a la rotura (%)	560-710	780-970	415	700	370-420
Módulo de Young (MPa)	470-540	320-340	1000-1500	900-1000	330-370
Impacto (kJ m ⁻¹)	24	29	-	-	22

Por otro lado, el PBS destaca por su gran ductilidad frente a otros polímeros biodegradables ya que su alargamiento a la rotura puede estar entre un 560-710%, superando así los valores del PP y el LDPE, e igualando al HDPE. Tal es así, que en muchos casos el PBS se utiliza como mezcla con otros biopolímeros muy frágiles, como

el PLA, para conseguir biocompuestos más eficientes para su procesado [50]. En el caso del PBSA (serie 3000), el alargamiento a la rotura es aún mayor, consiguiendo valores entre 780-910%.

En cuanto a la resistencia al impacto, el PBS tiene valores muy próximos al LDPE que alcanzan los 24 kJ m⁻¹, siendo un material muy tenaz. Y en su formulación con ácido adípico (PBSA), se consigue una resistencia al impacto aún mayor, superando al PBS en un 20%.

Propiedades Térmicas.

El PBS posee una temperatura de fusión que ronda los 115 °C, muy similar al HDPE e inferior al PLA, y una temperatura de distorsión de calor que alcanza los 97 °C. Tiene buena estabilidad térmica, ya que puede alcanzar los 200 °C. Puede procesarse en un intervalo de temperatura de los 160 °C a 200 °C. Por otro lado, su temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los -32 °C aproximadamente, lo que le confiere un amplio rango de temperaturas de trabajo (entre -20 °C y 100 °C) para su uso en diferentes aplicaciones. En la **Tabla I.3.2** se resumen las propiedades térmicas de PBS y PBSA en comparación con algunos plásticos de uso común.

Tabla I.3.2. Comparación de propiedades térmicas de poli(ésteres) alifáticos (PBS y PBSA) con diversos plásticos de uso común o “commodities”.

Propiedad	PBS	PBSA	PP	HDPE	LDPE
	(Bionolle 1000)	(Bionolle 3000)			
Grado de cristalinidad (%)	35-45	20-35	43.9	46	46
Temperatura de fusión (°C)	114-115	94	164	110	88
Temperatura de transición vítrea (°C)	-32	-45	5	-120	-120
Calor de combustión (kJ/g)	23.6	23.9	43.9	46	46
HDT a 0.45 MPa (°C)	97	69	145	110	88

Propiedades Barrera.

Los poli(ésteres) alifáticos son ampliamente estudiados y empleados en el envasado de alimentos. Por este motivo, sus propiedades de barrera también han sido objeto de estudio en numerosas investigaciones. Las propiedades que se estudian están relacionadas con la permeabilidad y la compatibilidad de estos materiales con los alimentos, en términos de pérdida de propiedades, así como permeabilidad a gases (O₂, CO₂, H₂, etc.), vapores (metanol, dimetil carbonato) y líquidos [51]. El PBS muestra una buena permeabilidad, similar a la del PLA [52].

En un trabajo de Siracusa *et al.* [33] se estudió la permeabilidad a diferentes gases, tanto del PBS como del PBSA con simuladores de alimentos, y se concluyó que el PBS es más eficaz en ambiente de etanol. La permeabilidad del PBSA, por el contrario, disminuye, principalmente en ácido acético. Además, las mezclas de PBS y PBSA pueden ser una buena alternativa para la mejora de las propiedades de barrera.

En otro de los estudios, Číhal *et al.* [53] demostraron que, tanto el PBS como el PBSA, ofrecen permeabilidades que son comparables o inferiores a las del LDPE para diversos compuestos probados. Por lo tanto, los polímeros basados en PBS son alternativas potenciales al LDPE para el envasado de alimentos.

Propiedades de Biodegradación.

La biodegradación se inicia cuando comienzan a crecer los microorganismos en la superficie del biopolímero y enzimas que descomponen el biopolímero en monómeros, tales como los hidroxiacidos. En el caso de poli(ésteres) alifáticos, los hidroxiacidos son absorbidos por microorganismos y utilizados como fuentes de carbono para su crecimiento.

En ambientes aeróbicos los biopolímeros se descomponen en dióxido de carbono y agua, mientras que en ambientes anaeróbicos los productos de degradación son dióxido de carbono y metano. En el caso del PBS, la degradación se produce en ambientes aeróbicos. En condiciones anaeróbicas, el PBS muestra una degradación muy lenta y,

por tanto, no es adecuado usar este tipo de resina biodegradable para generar metano y/o hidrógeno en estas condiciones. Lindstrom *et al.* [54] estudiaron la degradación de PBS en ambiente acuático midiendo la pérdida de peso después de la hidrólisis.

El PBS contiene grupos éster en su estructura química que permiten la rotura de las cadenas poliméricas en moléculas mucho más pequeñas y de bajo peso molecular (monómeros, oligómeros, etc.), que pueden ser absorbidas por los procesos metabólicos de los microorganismos, en presencia de agua y en unas condiciones determinadas de humedad, temperatura, pH, etc. Esto es lo que se conoce como degradación hidrolítica o hidrólisis enzimática.

En primer lugar, se produce la degradación en la superficie del poli(éster) y se generan oligómeros por la acción de enzimas extracelulares. Seguidamente, estos oligómeros son absorbidos por los microorganismos y son empleados como fuentes de carbono que se metabolizan completamente para generar dióxido de carbono y agua (**Figura I.3.5**), aunque también puede generar CH_4 y biomasa microbiana [6].

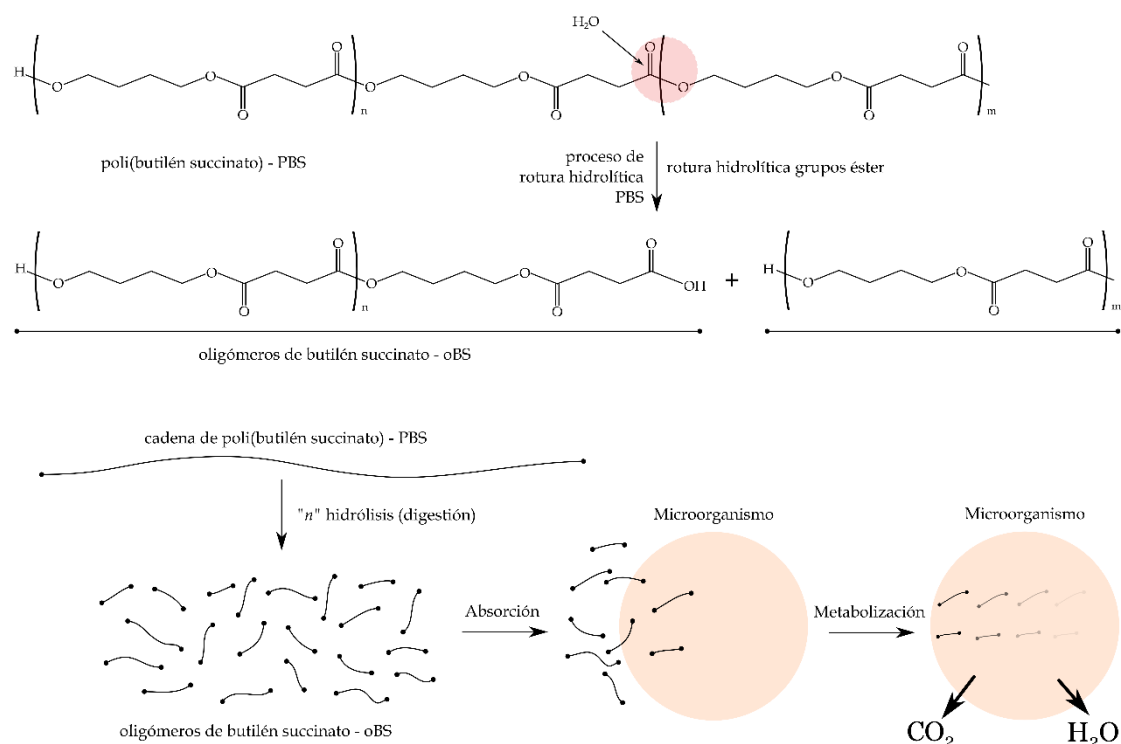


Figura I.3.5. Esquema del proceso de biodegradación de poli(ésteres) alifáticos a través de procesos de hidrólisis y/o rotura enzimática y metabolización por parte de microorganismos.

Todos los grados de PBS (Bionolle) satisfacen los criterios de biodegradación. La biodegradabilidad depende del grado de cristalinidad y la estructura química. En el caso de las series 3000 de Bionolle (PBSA), es decir, el formado además por ácido adípico, la velocidad de biodegradación que se consigue es mayor que en el caso del PBS.

La biodegradación del PBS se puede llevar a cabo en diferentes ambientes, siendo el más utilizado el compost. En un estudio reciente, Puchalski *et al.* [55] han comparado diferentes métodos para el estudio de la degradación del PBS – degradación en compost, en suelo y en ambiente artificial- concluyendo que el más idóneo es el compost, que contiene microorganismos y enzimas naturales que ayudan a la desintegración del material.

No obstante, el PBS puede desintegrarse tanto en compost como en suelo, en agua del mar y en agua dulce con lodo activado. La biodegradación en lodo activado bajo condiciones de la norma ISO14851 muestra una biodegradación constante similar a la del compost. La velocidad de degradación en suelo dependerá de la de la temperatura, la humedad o fertilidad del suelo, etc. mientras que en el agua del mar dependerá del contenido de nutrientes en el agua, etc. [38, 56]

Asimismo, se ha demostrado que cuando este material se degrada en suelo, no tiene ningún efecto nocivo para el medio ambiente, puesto que produce agua, CO₂ y biomasa. Tal es así, que el PBS es comúnmente utilizado en forma de films acolchados para el sector de la agricultura.

■ **P**rocesado de PBS.

El nivel de procesado de cualquier termoplástico semicristalino, como es el caso del PBS, dependerá de su estabilidad térmica, del grado de cristalinidad y de la viscosidad, entre otros aspectos.

El PBS se procesa fácilmente a un costo relativamente bajo en comparación con otros polímeros biodegradables como el ácido poli(láctico) – PLA o la poli(ε-caprolactona) – PCL. Puede procesarse en máquinas y procesos de fabricación iguales a los de las poliolefinas (PE, PP), como moldeo por inyección, soplado y extrusión, para

obtener productos en forma de película o film [57, 58]. El Bionolle se puede producir en forma de películas, láminas, filamentos, laminados, productos moldeados de espuma y productos moldeados por inyección. Las temperaturas de procesamiento pueden estar comprendidas en el intervalo de 160 °C a 200 °C, o alrededor de 100 °C a 230°C. Su estabilidad térmica se sitúa en torno a los 200 °C, parecida a otros poli(ésteres) alifáticos.

Su temperatura de transición vítrea se encuentra en -32 °C; es decir, la temperatura a partir de la cual empieza a mostrar propiedades flexibles/plásticas y su punto de fusión está alrededor de los 115 °C.

El rango de índice de fluidez – MFR dependerá de su estructura molecular y puede estar entre 1-3 g/10 min en el caso del Bionolle 1001MD, mientras que el 1020MD alcanza valores de MFR de 20-34 g/10 min.

Este poli(éster) puede tener cierto contenido de agua y de residuos de ácido carboxílico, y en muchos casos los pellets de PBS se suelen secar para reducir hasta un 0,1% el contenido de agua y evitar la hidrólisis, antes de su procesamiento térmico.

En algunos trabajos se han estudiado los efectos del reprocesamiento del PBS en sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, Kanemura *et al.* [59] concluyeron que el PBS en ambiente acuático (sumergido en agua) apenas experimenta una reducción en las propiedades. Sin embargo, a altas temperaturas y prolongando el tiempo de inmersión en el agua, su resistencia a la flexión disminuyó debido a la degradación causada por la hidrólisis.

En general, el PBS tiene una baja viscosidad de la masa fundida y, a veces, es necesario desarrollar mezclas “*blends*” con otros materiales para hacerlos más procesables para diversas aplicaciones. En el caso de que en el procesamiento del PBS se exceda de una temperatura superior a los 200 °C, la viscosidad de la masa fundida puede llegar a reducirse a la mitad [60], pero pueden producirse problemas de degradación.

En algunos casos, se recurre a la adición de otros monómeros, como el ácido tereftálico, que pueden mejorar la estabilidad térmica [61].

■ Aplicaciones Generales del PBS.

Desde que en 1993 la empresa japonesa Showa Denko K.K. lanzase al mercado el primer poli(éster) biodegradable bajo el nombre comercial de Bionolle, el PBS ha sido desarrollado e investigado por otras empresas como Mitsubishi Chemical, BASF o Eastmann, con la finalidad de reducir coste y aumentar la producción. Gracias a la creciente concienciación medioambiental, así como la mejora de los procesos de fabricación de los biopolímeros, las principales empresas están apostando por este sector, como una alternativa comercial y viable a los polímeros derivados del petróleo.

El PBS es uno de los polímeros biodegradables con mayor proyección, ya que posee unas propiedades físicas y mecánicas muy parecidas a las poliolefinas (PE, PP), tiene buena procesabilidad y biodegradabilidad. Por todo esto, este poli(éster) se presenta como una alternativa sostenible frente a plásticos de uso común derivados del petróleo, y puede emplearse en multitud de aplicaciones industriales.

Este material se utiliza en diferentes sectores, centrándose principalmente en la medicina, la agricultura y el envase y embalaje. No obstante, también ha sido empleado en aplicaciones pesqueras [62], ingeniería civil y construcción, e incluso este poliéster ha despertado interés o en el sector de la automoción. Tal es el caso del grupo japonés Toyota, que realizó un prototipo de vehículo con accesorios interiores fabricados de PBS.

En los últimos años ha tomado especial relevancia el uso del PBS en el sector biomédico, y ha sido uno de los principales focos de investigación [31, 63].

Industria médica y farmacéutica.

Algunos poli(ésteres) alifáticos biodegradables como el ácido poli(láctico) – PLA, el ácido poli(glicólico) – PGA y la poli(ϵ -caprolactona) – PCL y sus copolímeros son los más investigados para fines biomédicos, debido principalmente a su biocompatibilidad y capacidad de ser reabsorbidos por el cuerpo humano. De hecho, una de las aplicaciones más conocidas fabricadas con estos poli(ésteres) son las suturas reabsorbibles. Por otro lado, los polímeros basados en PHA se han estudiado en gran medida para prototipos o sistemas de administración de fármacos, aunque presentan pobres propiedades mecánicas y altos costes de producción [64].

En los últimos años el PBS está obteniendo gran interés en este campo ya que, además de compartir con los demás poli(ésteres) las propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y capacidad de poder ser reabsorbidos por el organismo, combina buenas propiedades mecánicas y altas posibilidades de procesado. Asimismo, este poli(éster) posee la ventaja de que se puede obtener a partir de monómeros provenientes de materias renovables, por lo que potencialmente puede alcanzar el 100% de origen renovable.

Cabe destacar que la utilización de biomateriales en el sector de la medicina requiere de unos requisitos muy estrictos sobre biocompatibilidad, propiedades mecánicas y grado de biodegradabilidad, donde la lenta hidrólisis y baja flexibilidad del PBS puede obstaculizar su implantación en este sector, y en muchas ocasiones es necesario realizar mezclas “*blends*” y/o copolimerización para adaptar las características de este material con el fin de satisfacer estos requisitos.

En el caso de las aplicaciones médicas se utilizan grados comerciales del PBS de mayor pureza, como por ejemplo en el Bionolle 1050MD (Showa High Polymer Co.), lo que encarece el coste de estos polímeros.

El empleo del PBS en la biomedicina tiene especial atención en temas como liberación controlada de medicamentos e ingeniería de tejidos (TE). Se ha estudiado su idoneidad en numerosas aplicaciones biomédicas y, en concreto, en ingeniería de tejidos óseos para la recuperación del hueso. En un estudio reciente, Ojansivu *et al.* [65] demostraron que el PBS, así como mezclas y composites, es uno de los materiales más prometedores para fines de la medicina regenerativa, superando al PLA, utilizado tradicionalmente.

El PBS ha sido procesado, tanto en forma de discos como en fibras [66, 67], mostrando resultados prometedores para la ingeniería tisular de hueso y el cartílago, [66, 68, 69] tanto *in vitro* como *in vivo*.

Existen estudios sobre tratamientos superficiales realizados al PBS como, por ejemplo, con plasma, para modificar la humectabilidad del polímero, y así poder favorecer la adhesión, propagación y proliferación celular. En concreto, películas de PBS se sometieron a H₂O y se implantaron iones de NH₃ por inmersión en plasma para la mejora de la biocompatibilidad y bioactividad de la biodegradabilidad del PBS [70, 71].

Para conseguir unas propiedades específicas, a veces se realizan mezclas entre diferentes polímeros “*blends*”. En la mayoría de los casos, las propiedades resultantes del material representan un promedio de las de los polímeros originales. Esto ofrece interesantes posibilidades para personalizar un material para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, el PBS con quitosano ha aportado un resultado favorable con respecto a la unión celular y una mejora en la formación ósea [72]. Aún es más evidente en prototipos utilizando células madre mesenquimales de médula ósea [69].

Estos estudios demuestran que el PBS se tolera bien *in vivo*, y combinado con quitosano puede ayudar a la formación de hueso. Sin embargo, es necesario estudiar el rendimiento del PBS con mezclas y compararlo con el PLA y otros polímeros similares. En un estudio sobre la biocompatibilidad con mezclas de PLA-PBS (50/50% en peso), se demostró una excelente propiedad de regeneración y biocompatibilidad tanto en procesos *in vitro* como *in vivo* [73]. Por lo tanto, la combinación de polímeros es una opción atractiva cuando se desarrollan nuevos biomateriales funcionales para ingeniería tisular.

Industria del envase y embalaje.

Los envases representan ya más de un 60% de residuos plásticos en Europa. Tradicionalmente, los plásticos más empleados son las poliolefinas, pero tal y como se ha comentado en puntos anteriores, la lenta biodegradación de estos plásticos comunes supone un grave problema medioambiental. Este es uno de los motivos por los que los plásticos biodegradables, y en concreto, los poli(ésteres) alifáticos biodegradables, están obteniendo gran interés en el sector del envasado de alimentos con el objetivo de sustituir a los plásticos comunes, altamente contaminantes.

En la actualidad, el PLA es el material biodegradable más utilizado comercialmente en este sector, junto con polímeros derivados del almidón, BioPET y BioPUR. Aunque todavía su precio no es comparable a los plásticos de uso común, se utilizan en alimentos específicos como los ecológicos, donde el precio del envase puede estar justificado. Sin embargo, tanto el PBS como el PBSA, han ido tomando importancia en este sector, debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas y buena procesabilidad, además de su capacidad de desintegración en compost, y se perfilan como los potenciales candidatos a sustituir a estos plásticos.

Uno de los proyectos europeos de investigación más relevantes en este campo ha sido el proyecto SUCCIPACK (www.succipack.eu), que finalizó en 2014 y cuyo objetivo era introducir el poli(butilén succinato) – PBS de origen renovable como un nuevo material en el mercado de envasado de alimentos. En este sentido, SUCCIPACK estudió todo el ciclo de vida (LCA) del embalaje desde la producción de las materias primas hasta el final de su vida útil.

En numerosas investigaciones relacionadas con la adecuación de este material para aplicaciones de envasado de alimentos, se ha centrado el estudio en las propiedades barrera del PBS, y en concreto en el estudio de la permeabilidad, es decir, el nivel de protección de los alimentos frente al medio ambiente manteniendo la calidad de los alimentos. Číhal *et al.* [51] estudiaron la permeabilidad de blends con matriz de PBS y triacetato de celulosa – CTA, con distintas clases de gases, vapores y líquidos, y la compatibilidad de estos materiales con los alimentos, en términos de pérdida de propiedades.

En un trabajo similar, Siracusa *et al.* [33] evaluaron la permeabilidad con diferentes gases, y concluyeron que las mezclas entre PBS y PBSA podrían ser una buena alternativa para su uso en envasado de alimentos. Por otro lado, expusieron la copolimerización como una buena estrategia para modificar, tanto las propiedades físico-químicas, mecánicas y de barrera a los gases, y poder adaptarse bien a una aplicación específica.

En otro estudio, Vytejšková *et al.* [74] realizaron mezclas de PBS de origen renovable con PBSA y talco para su aplicación en envasado al vacío de productos cárnicos. En este trabajo se concluyó que, a pesar de que las propiedades obtenidas no son comparables con las de los plásticos comunes utilizados para este fin, pueden ser aptos para el envasado de este tipo de alimentos, a pesar de que el PBS posee una actividad de agua muy alta para los alimentos, y también su vida útil no es excepcionalmente larga.

I.3.3. Mezclas físicas de PBS – “*blending*”.

Existen diferentes procesos para conseguir mejorar ciertas propiedades de los materiales plásticos. En algunos casos se recurre a la copolimerización, que es el proceso por el cual se combinan distintos monómeros durante la polimerización, lo que permite combinar las características de los diferentes monómeros para conseguir materiales con excelentes prestaciones. La copolimerización del PBS ocurre cuando se produce una adición de otros monómeros, como por ejemplo el PBSA, con monómeros de ácido adípico para aumentar la velocidad de biodegradación y flexibilidad, así como en el caso del PBST, con adición de ácido tereftálico para mejorar la estabilidad térmica [36, 39, 61].

Otro de los procesos que permiten modificar un material plástico para conseguir propiedades específicas es el mezclado o “*blending*”. En este caso, en vez de combinar monómeros se mezclan distintos polímeros previamente fundidos, y al enfriarlos se obtiene un material más o menos homogéneo que combina las características de ambos. En este proceso no se obtienen las mismas prestaciones que en la copolimerización, pero resulta más económico. El nuevo material resultante podrá tener una única fase homogénea cuando haya miscibilidad entre los dos componentes iniciales, o por el contrario el material tendrá una estructura de fases, donde uno de los componentes actuará como matriz y el otro como fase dispersa. Las mezclas de polímeros inmiscibles suelen tener peores características mecánicas por la falta de homogeneidad.

En el caso del PBS, se recurre a las mezclas con otros polímeros para mejorar determinadas propiedades mecánicas, térmicas o reológicas. Por todo ello, existe una amplia variedad de mezclas binarias basadas en PBS tales como poli(uretano) termoplástico biodegradable – BioTPU [46], poli(ϵ -caprolactona) – PCL [75], almidón termoplástico – TPS [76], triacetato de celulosa – CTA, con acetato butirato de celulosa – CAB [77], con carbonato cálcico nanométrico (nano-CaCO₃), o con termoplásticos derivados de proteínas [78]. Otras combinaciones incluyen elastómeros termoplásticos biodegradables – BTPE de caucho natural epoxidado – ENR y PBS [79].

En algunos casos se recurre a mezclas de PBS con copolímeros derivados como poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) – PBAT [62] o poli(butilén succinato-*co*-adipato) – PBSA para mejorar la permeabilidad o velocidad de biodegradación del PBS [74].

Por otro lado, el PBS ha adquirido especial interés en la última década en numerosas investigaciones sobre su utilización para la mejora de las propiedades mecánicas y nivel de procesado del PLA. Cabe destacar que, si bien el PLA es uno de los biopolímeros más empleados en la industria, y en especial en el sector de envases alimentarios biodegradables, tiene el inconveniente de su elevada fragilidad y por tanto un pobre nivel de procesado en determinados métodos como la extrusión. Estos estudios demuestran que el PLA y el PBS tienen buena compatibilidad y miscibilidad, y las mezclas son efectivas para su uso en el sector de los envases, así como en el ámbito de aplicaciones médicas. En un estudio reciente, Budtri *et al.* [80] han concluido que el PBS mejora significativamente la ductilidad del PLA, y sus propiedades reológicas.

En los últimos años también se han desarrollado mezclas ternarias para mejorar las propiedades mecánicas del PBS y la miscibilidad entre los distintos componentes, como por ejemplo en combinaciones PBS con poli(etilenglicol) – PEG y nanocristales de celulosa – CNCs [81], o por ejemplo mezclas ternarias de PHBV/PBS con nanotubos de halosita – HNTs [82].

I.3.4. Plastificación de PBS.

Otro de los métodos para modificar el comportamiento de poli(ésteres), y en particular el PBS, es la adición de plastificantes. Además, cuando se producen mezclas con otros polímeros “*blends*”, a veces se recurre a agentes compatibilizantes para que mejoren la miscibilidad entre los diferentes componentes.

Los plastificantes suelen proporcionar un aumento de la ductilidad, reducción de la viscosidad del fundido y, por tanto, aportan una clara mejora en la procesabilidad del material. Tal es el caso de mezclas ternarias para mejorar las propiedades mecánicas del PBS y la miscibilidad entre los distintos componentes, como por ejemplo en combinaciones PBS con poli (etilenglicol) – PEG y nanocristales de celulosa – CNC [81].

Reddy *et al.* [83] realizaron un estudio sobre la mejora de la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura del PBS a través del método Taguchi, y concluyeron que el PBS mejora la resistencia a la tracción con la mezcla de harina de soja desestructurada con un 12,5% en peso de urea y un 40% en peso de glicerol como plastificante.

El glicerol es uno de los plastificantes más empleados para modificar las propiedades del PBS; no obstante, se han probado otros plastificantes como líquidos iónicos en mezclas de PBS con almidón termoplástico – TPS ^[76].

Otras veces se recurre a agentes compatibilizantes, muchos de ellos de origen natural, como por ejemplo el aceite de soja epoxidado – ESBO ^[84], demostrando una mejora significativa de las propiedades dúctiles del PBS gracias a su incorporación ^[85].

I.4. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA Y REFUERZOS LIGNOCELULÓSICOS.

I.4.1. Materiales compuestos en ingeniería.

Un material compuesto, también llamado “*composite*”, es aquel que está formado por dos o más componentes, principalmente por una base o matriz combinada con un refuerzo en forma de partículas, fibras, etc. en un porcentaje no superior al 50% en peso. De esta manera, el refuerzo le confiere al material global unas propiedades mecánicas superiores a las originales, como una mayor resistencia y rigidez.

Existen materiales compuestos formados por matrices cerámicas, metálicas y poliméricas, aunque los más empleados son los materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos en forma de fibra. Este tipo de materiales nacen de la necesidad de conseguir unas propiedades superiores a las de los polímeros, similares a los metales, pero manteniendo la ligereza. Es por eso, que estos materiales sustituyen a otros, principalmente a los metálicos, en aplicaciones donde la relación resistencia/peso influye decisivamente en el diseño final del producto en sectores como la automoción, aeronáutica o bienes de consumo.

Las matrices poliméricas pueden ser termoplásticas, termoestables o elastómeros. Las matrices o resinas termoestables son las más utilizadas en sectores punteros como la automoción o la aeronáutica debido a sus altas prestaciones y su facilidad de transformación en forma de resinas de colada. Entre estas resinas termoestables destacan las resinas epoxi – EP, las resinas de poliéster insaturado – UP o las resinas de viniléster – VE (**Figura I.4.1**). Por otro lado, es habitual encontrar grados comerciales de termoplásticos de uso común como el poli(propileno) – PP con refuerzo de vidrio o de carbono. No obstante, la situación más corriente es que muchos plásticos técnicos como las poli(amidas) – PAs, el poli(carbonato) – PC, etc. así como plásticos de altas prestaciones como la poli(amida imida) – PAI, poli(éter éter cetona) – PEEK, etc. se comercialicen con refuerzo de fibras cortas de vidrio – GF o carbono – CF, ya que es una manera habitual de dotarle de rigidez para su uso en aplicaciones técnicas

y de altas prestaciones. En la **Figura I.4.2** se muestran las estructuras de diversos plásticos técnicos y de altas prestaciones que habitualmente se comercializan con refuerzos de fibra corta de vidrio, de carbono, e incluso combinadas.

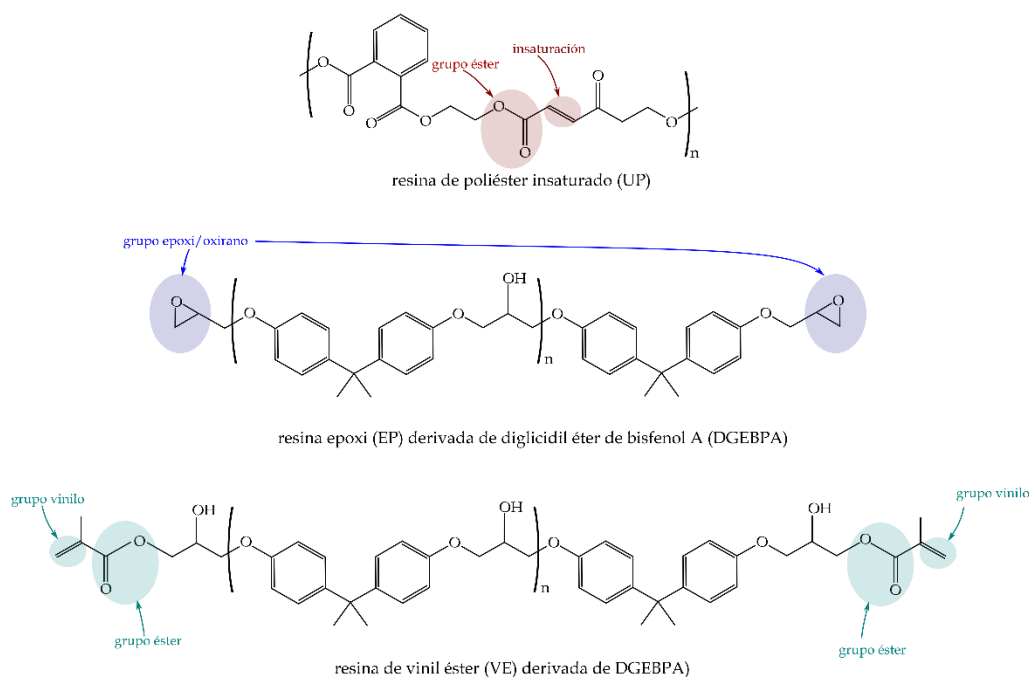


Figura I.4.1. Representación esquemática de la estructura química de diversas resinas termoestables empleadas en la fabricación de materiales compuestos.

Cabe destacar que en la actualidad existen resinas termoestables derivadas de recursos naturales, como las resinas epoxi derivadas de aceites vegetales – EVOs o resinas acrílicas derivadas de aceites vegetales – AEVOs, combinadas con refuerzos de fibra de vidrio, de carbono, de basalto, etc. e incluso reforzadas con fibras naturales [86].

Por su parte, las principales fibras usadas como refuerzo son la fibra de vidrio – GF, carbono – CF, de boro – BF, cerámicas – CER, metálicas, de aramida – AF, de basalto y fibras naturales como cáñamo, lino, etc. Para aplicaciones donde se requiere aumentar el módulo elástico y tensión a la rotura, sin perder ligereza y a un precio asequible, la fibra de vidrio – GF es la opción más interesante. La fibra de vidrio es muy versátil, y se suministra en diferentes formatos como fibra corta, fibra unidireccional, tejidos biaxiales, multiaxiales, etc. Es habitual encontrarla combinada con diferentes resinas,

como la resina epoxi – EP o el poliéster insaturado – UP, para aplicaciones en transporte ferroviario, industria electrónica, etc.

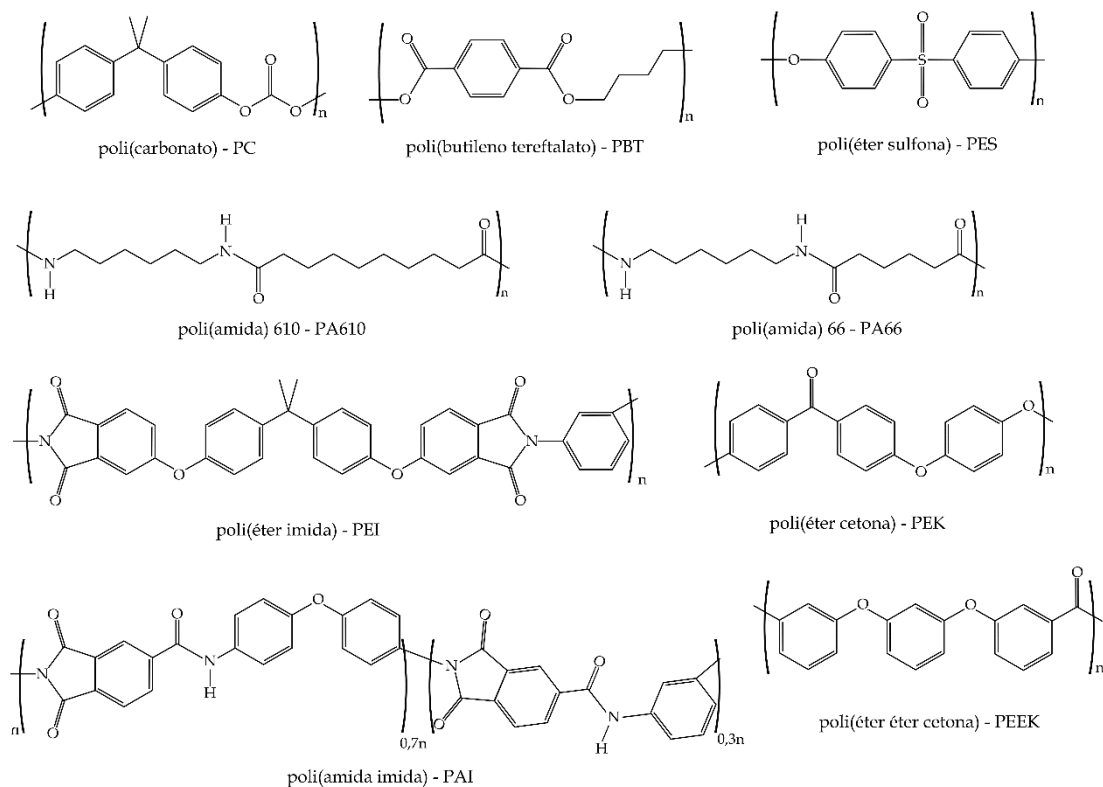


Figura I.4.2. Representación esquemática de la estructura química de diversos termoplásticos técnicos y de altas prestaciones.

En el caso de aplicaciones de alto rendimiento se suele utilizar la fibra de carbono, combinada normalmente con resinas termoestables tipo epoxi – EP, ya que ofrece prestaciones superiores a las de fibra de vidrio. Su módulo elástico tiene valores entre los 230 a 390 GPa, frente a los 70 – 85 GPa de la fibra de vidrio, manteniendo una extremada ligereza. Por el contrario, el precio de estas fibras es más elevado, y se suele emplear en aplicaciones donde se exige mayores prestaciones como en el sector aeroespacial, deportes de alta competición o el sector médico, entre otros.

Otra de las fibras empleadas en menor medida es la aramida [87], que ofrece una buena capacidad a la absorción de energía bajo condiciones de impacto. Tanto la fibra de vidrio como la de carbono ofrecen una alta resistencia y rigidez, pero a su vez se obtienen

materiales frágiles que no son capaces de soportar cargas de impacto. Sin embargo, este tipo de fibras son una buena alternativa ya que, además de ser aptas para el impacto, tienen un módulo elástico en torno a los 60-120 GPa y tensiones de rotura elevadas (2-3.6 GPa) [88].

I.4.2. Plásticos reforzados con fibras naturales.

En los últimos años, nuevos compuestos con un alto valor ecológico denominados biocompuestos o “*green composites*”, han adquirido especial interés debido, principalmente, al aumento de la concienciación social por problemas medioambientales. Al menos uno de los componentes de estos compuestos (matriz o fibra) procede de recursos naturales y además pueden ser biodegradables. Engloba a los denominados plásticos reforzados con fibras naturales o NFRP (“*natural fiber reinforced plastics*”) o simplemente compuestos con fibras naturales – NFC (“*natural fiber composites*”). Según un estudio publicado recientemente sobre el mercado global de los NFCs, la demanda está creciendo paulatinamente y se espera un aumento de un 11.8% de 2016 a 2024 [89]. Además, este tipo de compuestos pueden ser procesados por técnicas convencionales, como el moldeo por inyección o por compresión, y se emplean en numerosas aplicaciones de diversos sectores, como en el de la construcción o la automoción. La industria electrónica y de artículos deportivos son segmentos prometedores en el mercado de los NFCs [90-92].

Entre los compuestos con fibras naturales, se pueden encontrar grados comerciales de WPCs (Wood Plastic Composites) que imitan la madera. Así pues, resulta muy interesante para los fabricantes realizar compounding de plásticos convencionales como el PP, HDPE, PVC, etc. con fibras de origen natural – en ocasiones residuos lignocelulósicos procedentes de diversas industrias como la cáscara de arroz, cáscara de nuez, residuos de madera, etc. – que permiten utilizar porcentajes elevados de cargas, en torno al 40-50% en peso, y pueden ser procesados por técnicas convencionales como la extrusión o la inyección [93].

Gracias a la utilización de fibras naturales en los biocompuestos, no sólo se reducen los problemas de eliminación de residuos, sino que también se disminuye la contaminación ambiental y se reduce el coste de los materiales. Sin embargo, el uso de polímeros procedentes de recursos fósiles para este tipo de compuestos, no los hace totalmente eficientes a nivel medioambiental. No obstante, en esta última década ha surgido una nueva generación de WPCs que ya utilizan matrices de polímeros termoplásticos biodegradables de origen natural, junto con cargas lignocelulósicas naturales procedentes de residuos naturales, lo que permite obtener materiales altamente ecoeficientes. Los WPCs se pueden encontrar en numerosas aplicaciones como el sector de la construcción (mobiliario, artículos de jardinería, vallas, cubiertas, etc.), en alimentación (bandejas, menaje, etc.) e incluso en el sector de la automoción (partes interiores de vehículos) [94].

La investigación e innovación de los compuestos de termoplásticos o termoestables con refuerzos de fibras lignocelulósicas está creciendo significativamente, ya que pueden suponer una alternativa frente a refuerzos tan utilizados como la fibra de vidrio o la de carbono [95].

Estos biocompuestos ofrecen unas prestaciones inferiores a los que utilizan fibras sintéticas; aún así, poseen grandes ventajas frente a éstos como son el bajo coste y una reducción del impacto ambiental. El gran interés suscitado por los compuestos de fibra natural – NFC, ha llevado a numerosos investigadores a dedicar mucho esfuerzo en aumentar su rendimiento mecánico para fomentar las posibilidades de aplicación de este grupo de materiales [96]. Los principales factores que afectan al rendimiento mecánico de los NFC son la selección de la matriz y/o la fibra, la orientación o dispersión de la fibra, o el proceso de fabricación del compuesto, entre otros [97]. El rendimiento mecánico de estos biocompuestos también está relacionado directamente con la adhesión entre matriz y fibra. Generalmente, los materiales compuestos con entrecaras débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente baja, pero tienen una alta resistencia al impacto, mientras que los materiales con entrecaras fuertes tienen alta resistencia y rigidez, pero suelen ser más frágiles. Normalmente, la adhesión entre fibra y matriz se puede mejorar con la adición de agentes de acoplamiento o compatibilizantes, o bien con un pretratamiento de la fibra.

Tanto las propiedades mecánicas como las térmicas de los compuestos plásticos reforzados con fibras naturales han sido estudiadas para su mejora continua; sin

embargo, hay ciertos aspectos de su comportamiento que todavía son poco conocidos. Uno de los ejemplos es su comportamiento viscoelástico, dependiente del tiempo, así como cargas de fatiga o bajo condiciones de impacto.

La selección de los componentes en los NFC es uno de los factores más importantes a la hora de diseñar el material con unas prestaciones determinadas. De hecho, se han realizado estudios sobre métodos de selección de fibras, como el realizado por Al-Oqla *et al.* [98] con fibra de palma datilera para aplicaciones en la industria de la automoción.

I.4.3. Fibras de refuerzo de origen renovable.

Las fibras naturales se pueden clasificar entre fibras de origen animal, mineral o vegetal. Entre las fibras de origen vegetal se puede diferenciar entre las que proceden de residuos de la madera, o bien de residuos de cultivos.

Las fibras obtenidas a partir de diversas partes de la planta, como el tallo, el líber (vástago), la hoja, el fruto, las semillas o la cáscara, son las que se conocen como fibras vegetales. El líber (vástago) consiste en un núcleo de madera rodeado de un tallo, dentro del cual se encuentran varios haces de fibras, cada uno contiene filamentos de fibras individuales. Ejemplos de fibras naturales procedentes del líber incluyen el lino, el cáñamo, el yute y el kenaf.

En el caso de fibras vegetales obtenidas de la hoja se encuentran el abacá (cáñamo de Manila), el sisal o la banana, que suelen ser más gruesas que en el caso del líber. Una de las fibras más comunes procedentes de las semillas es el algodón.

Otra fuente de donde se pueden obtener fibras lignocelulósicas son los residuos agrícolas [93, 99], como por ejemplo la cáscara de arroz, cáscara de almendra o de nuez, cáscara de coco, las cubiertas de las semillas de girasol que se desechan en el proceso de elaboración del aceite [100], incluso harina de hueso de aceituna [101]. En estos casos, el refuerzo será en forma de partículas en vez de en fibras. En la **Figura I.4.3** se enumeran las fibras vegetales más empleadas en la industria.

Durante los últimos años, algunos investigadores han propuesto emplear fibras naturales menos comunes como por ejemplo okra [102], férula [103], alcachofa [104], etc. como refuerzo para materiales compuestos. Las propiedades de las fibras naturales dependerán de factores como el diámetro de la fibra, su estructura, grado de polimerización, si la fibra procede del tallo, la hoja o la semilla, y las condiciones de crecimiento.

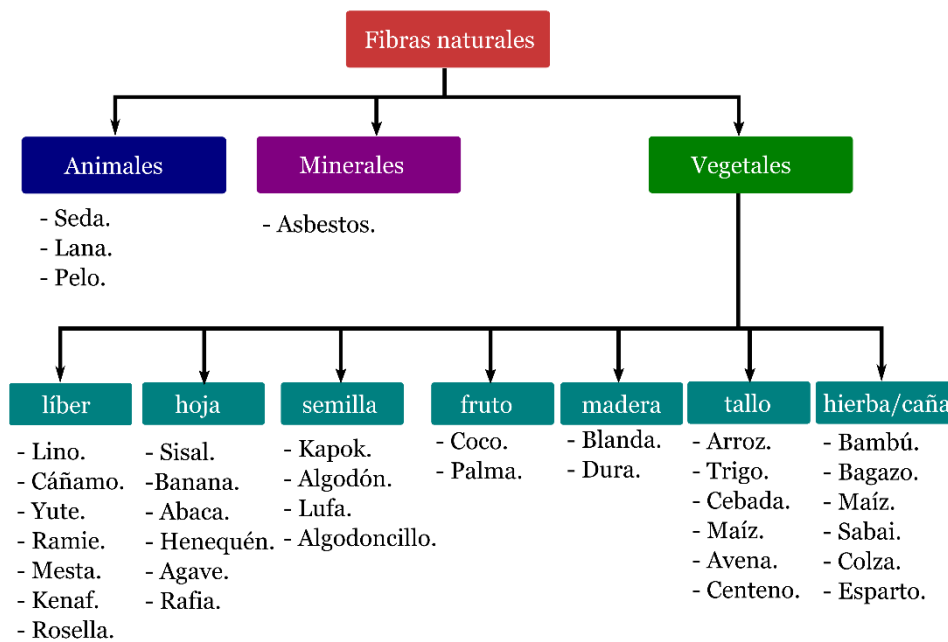


Figura I.4.3. Clasificación de las fibras de origen natural procedentes de animales, minerales y de vegetales.

Estructura y Composición Química.

Las fibras procedentes de plantas, son también llamadas fibras lignocelulósicas – LCFs, ya que su estructura está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y en menor medida por pectina y ceras.

La celulosa es el material básico de las fibras vegetales. Generalmente, la celulosa es una larga cadena polimérica formada por moléculas de β -D-glucosa unidas por enlaces β -1,4-O-glicosídicos (**Figura I.2.7**). Las propiedades mecánicas de la fibra dependerán

en gran medida de la estructura molecular de la celulosa, entendiendo la geometría de las células y las condiciones geométricas que determinan su estructura.

En cuanto a la hemicelulosa, comprende un grupo de polisacáridos que permanece asociado a la celulosa una vez se ha eliminado la lignina. A diferencia de la celulosa, tiene una estructura de ramificación en cadena y contiene varias unidades de azúcares diferentes, como la fructosa, la galactosa o la glucosa. Por otro lado, la lignina es un polímero complejo formado de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, que está asociado a la celulosa y a la hemicelulosa dentro de las paredes celulares de la planta. Sus propiedades mecánicas son más bajas que las de la celulosa. La lignina es totalmente amorfa. Es el compuesto que le aporta rigidez a las plantas. Se dice que una sola fibra vegetal es una estructura compleja de varias paredes celulares. Estas paredes se forman a partir de microfibrillas cristalinas de celulosa unidireccional interconectadas por lignina y hemicelulosa, que actúan como refuerzo, en múltiples capas [105].

El contenido de estos compuestos es muy variable entre las fibras vegetales. En la **Tabla I.4.1** se muestra la composición de algunas fibras naturales. El algodón es una fibra que está formada prácticamente por celulosa, ya que está compuesto de casi 90% en peso de celulosa, 5-7% en peso de hemicelulosa, 1% en peso de pectina y 0,6% en peso de ceras [92, 105].

Tabla I.4.1. Composición aproximada de diferentes fibras de origen vegetal en términos de contenido en celulosa, lignina, hemicelulosa, pectina y ceras.

Fibra	Celulosa (%)	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Pectina (%)	Ceras (%)
Algodón	82,7	0,7-1,6	5-7	-	0,6
Lino	71	2,2	18,6-20,6	2,3	1,7
Hoja de piña (PALF)	70-82	5-12	-	-	-
Cáñamo	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-76,2	0,6-0,7	13,1-16,7	1,9	0,3
Sisal	67-78	8-11	10-14,2	10	2
Yute	61-71,5	12-13	13,6-20,6	2,3	1,7

La fuerza de la fibra se incrementa aumentando el contenido de celulosa y disminuyendo el ángulo de la espiral con respecto al eje de la fibra. Esta estructura podría alcanzar niveles de resistencia a la tracción cercanos a los valores de las fibras de vidrio. Por ejemplo, el lino tendría un límite superior de 1035 MPa.

Las propiedades mecánicas de la fibra dependerán del contenido de celulosa, el ángulo microfibrilar y el grado de polimerización, entre otros. Por su parte, el grado de polimerización también depende de la parte de la planta de donde se obtienen las fibras.

En general, las fibras con mayor contenido de celulosa, grado superior de polimerización y un ángulo microfibrilar inferior poseen un mayor módulo elástico y resistencia a la tracción. En la **Tabla I.4.2** se adjunta las propiedades mecánicas de las principales fibras naturales y comparativa con fibras convencionales [97].

Tabla I.4.2. Propiedades físicas y mecánicas de diversas fibras naturales y sintéticas.

Fibra	Densidad (g cm⁻³)	Tensión de rotura a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alargamiento a la rotura (%)
Lino	1,5	345-1500	27,6	2,7-3,2
Cáñamo	1,47	690	70	1,6
Yute	1,3-1,49	393-800	13-26,5	1,16-1,5
Ramie	1,55	400-938	61,4-128	1,2-3,8
Sisal	1,45	468-700	9,4-22	3-7
Algodón	1,5-1,6	287-800	5,5-12,6	7-8
Seda	-	600	10	20
Seda de araña	-	800-1000	7,2-9,2	30-60
Basalto	2,66	3050	92,5	-
Asbesto	-	550-750	1,0-3,5	-
Vidrio-E	2,55	3400	73	2,5
Kevlar	1,44	3000	60	2,5-3,7
Carbono	1,78	3400-4800	240-425	1,4-1,8

Otro de los factores a tener en cuenta es que las propiedades de plantas de la misma especie pueden variar significativamente. Como se ha comentado anteriormente,

esto dependerá de si la fibra procede del tallo o la hoja, la edad de la planta, las condiciones del medio donde habita, etc ^[106].

Por el contrario, las fibras sintéticas se obtienen con unas propiedades determinadas para cada tipo. Por tanto, y en comparación con las fibras sintéticas, las fibras naturales no tienen propiedades uniformes, son dimensionalmente limitadas y su microestructura es heterogénea. Eichhorn *et al.* ^[107] destacaron el papel de los defectos existentes en fibras naturales de celulosa, ya que sus propiedades están condicionadas por la cantidad y distribución de estas imperfecciones.

Por último, es importante destacar la naturaleza hidrofílica de las fibras y su alto nivel de absorción de humedad, características que les hace tener una adhesión insuficiente con la matriz polimérica, y que a menudo es necesario un tratamiento previo de las fibras ^[108] o a la adición de agentes compatibilizantes.

I.4.4. Matrices de alto rendimiento medioambiental.

Las matrices poliméricas utilizadas en los NFCs pueden ser diferenciadas entre los polímeros sintéticos y no biodegradables, los llamados “*commodities*” (PP, PE, PVC, PS, etc), y los biopolímeros. Dentro de los biopolímeros, hay un grupo de polímeros biodegradables de origen natural, como los derivados del almidón, el biopoliuretano o las resinas derivadas de aceites vegetales, y otra clase de plásticos biodegradables y provenientes de recursos fósiles, como es el caso de los poli(ésteres) alifáticos (PLA, PBS, PBSA, PGA, etc.).

Los materiales de la matriz, a su vez, también se pueden clasificar en termoestables y termoplásticos. El factor más importante del material de la matriz en un NFCs es la temperatura de procesamiento, que debe ser inferior a 200 °C para evitar la degradación térmica de las fibras naturales.

Compuestos con Polímeros Convencionales y Fibras Naturales Vegetales.

Entre los materiales compuestos utilizando como matriz polímeros termoplásticos convencionales, llamados “*commodities*” (derivados de recursos fósiles y no biodegradables), es bastante frecuente el empleo de poli(etileno) – PE como matriz y diferentes fibras vegetales de refuerzo [109]. El poli(propileno) – PP es otro de los polímeros convencionales utilizados como matriz para el desarrollo de compuestos con fibras naturales, como lino, cáñamo o sisal [110, 111]. En otros casos se ha utilizado espuma de poliestireno expandido reciclado – PS y fibras de paja, etc. [112].

Dentro del grupo de las matrices sintéticas y no biodegradables se encuentran también las resinas termoestables más utilizadas en materiales compuestos como la resina poliéster insaturado – UP, la resina epoxi – EP, las resinas de vinil éster – VE y las resinas de poliuretano – PUR. Entre los compuestos desarrollados utilizando este tipo de matrices, se pueden encontrar compuestos con resina EP y fibra de yute para formar compuestos laminados [113], UP con fibras de kenaf y banana [114], termoestables de PUR con varias fibras naturales [115], etc.

Otra de las líneas de investigación que se están llevando a cabo es el desarrollo de compuestos híbridos. Se trata de una fusión de dos o más fibras diferentes combinadas en una sola matriz, que normalmente suele ser un termoplástico o resina termoestable de uso común. Esta técnica permite la mejora de propiedades mecánicas, ya que se ha comprobado que aumentan la vida útil en fatiga y la tenacidad a la fractura en comparación con compuestos reforzados con una sola fibra. Estudios previos han desvelado que la hibridación de fibras lignocelulósicas y fibras sintéticas (por ejemplo, fibras de vidrio y carbono) pueden mejorar la rigidez, la resistencia y la resistencia a la humedad del compuesto híbrido [116, 117].

En un estudio reciente, Dhar Malingam *et al.* [118] han desarrollado compuestos híbridos con mezcla de fibras naturales y fibras convencionales, en particular, fibras de kenaf con fibra de vidrio como refuerzo, utilizando PP como matriz polimérica, demostrando que la hibridación mejora, tanto las propiedades de tracción como la respuesta al impacto a baja velocidad. Li *et al.* [119] investigaron las propiedades de tracción de los compuestos híbridos reforzados con fibra de vidrio y lino, demostrando

una mejora respecto a la utilización de un solo tipo de fibra. Por su parte, Sarasini *et al.* [120] llevaron a cabo un estudio sobre el comportamiento de los daños por impacto a baja velocidad de los compuestos híbridos de resina epoxi reforzados con fibra de carbono y fibra de lino, y descubrieron que los compuestos híbridos con las fibras de lino tenían una mejor absorción de energía de impacto.

■ Compuestos con Matrices Biodegradables de Origen Renovable y Fibras Naturales Vegetales.

La utilización de matrices biodegradables y de origen renovable para el desarrollo de compuestos con fibras naturales significa obtener un material compuesto completamente biodegradable y, por tanto, esta opción es la que posee mayor rendimiento medioambiental.

Una de las matrices termoplásticas obtenidas a partir de recursos naturales son las obtenidas a partir del almidón. En un estudio realizado por Ibrahim *et al.* se obtuvieron compuestos a base de almidón reforzados con fibras de palma y de lino [121]. Por otro lado, Guleira *et al.* [102] desarrollaron materiales compuestos completamente biodegradables basados en almidón y fibras celulósicas de okra con diferentes porcentajes en peso (de 5 a 25%), obteniendo mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas del almidón, en concreto con un 15% de peso en fibra.

La familia de los biopolímeros obtenidos a partir de microorganismos también han sido utilizados para el desarrollo de biocomposites, como es el caso de compuestos de PHA con fibra de cáscara de castaño [122], y PHBV con fibra de kenaf [123].

Otro de los biopolímeros utilizados como matriz en este tipo de compuestos son los biopoliuretanos. Ramires *et al.* [124] obtuvieron biocompuestos a base de biopoliuretano, o mejor llamado “lignopoliuretano”, reforzado con fibras naturales de curaua y cáscara de coco.

En cuanto a las resinas termoestables obtenidas a partir de recursos renovables, se ha comprobado que en varios estudios se ha utilizado lignina procedente de recursos naturales para poder sustituir parte del fenol necesario para preparar resinas fenólicas o

de tipo formaldehído-fenólico. Paiva *et al.* [125] substituyeron parte del fenol por un 40% de lignina para desarrollar resinas fenólicas reforzadas con fibras de sisal. Ramires *et al.* [126] utilizaron lignina de caña de azúcar para preparar resinas de tipo fenólico (lignina-formaldehído), que también se utilizaron como matriz en la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras de sisal. Estos estudios demostraron una mejora en las propiedades mecánicas de los composites preparados en comparación con los compuestos tradicionales de fenol-formaldehído.

Otro tipo de resinas bioderivadas son las resinas epoxi derivadas de aceite vegetales, y las resinas derivadas de proteína de soja o de trigo. Ejemplos de biocompuestos con este tipo de resinas son los desarrollados con resina derivada de soja y fibras de yute [127].

■ Compuestos con Matrices Biodegradables de Origen No Renovable y Fibras Naturales Vegetales.

Entre los polímeros biodegradables, se encuentran los sintetizados a partir de recursos fósiles como es el caso de los poli(ésteres) alifáticos. Este tipo de polímeros suponen una buena alternativa para su uso en los NFCs, ya que poseen muy buenas prestaciones y tienen la capacidad de degradarse bajo unas condiciones determinadas, por lo que, combinadas con fibras naturales, forman un biocompuesto de alto rendimiento medioambiental. Entre el grupo de los poliésteres alifáticos utilizados en compuestos con fibras lignocelulósicas se encuentran el PLA, PBS, PBSA, PBAT, etc.

El PLA es el poli(éster) termoplástico biodegradable más utilizado e investigado, debido principalmente a su potencial para sustituir a polímeros convencionales basados en combustibles fósiles, y ha sido objeto de numerosos estudios en su utilización como matriz polimérica en compuestos con fibras naturales y sus posibles aplicaciones [128-130]. Un estudio comparativo con matrices de PP y PLA con fibras de kenaf pone de manifiesto la versatilidad de los compuestos derivados de PLA en comparación con otras matrices comunes [131]. Por su parte, Couture *et al.* [132] utilizó matriz de PLA para estudiar dos tipos de fibras de lino unidireccionales, con muy buenas prestaciones mecánicas. En uno de los trabajos realizados utilizando PLA, Yussof *et al.* [133] desarrollaron biocompuestos

híbridos mediante la combinación de tres tipos de fibras naturales, kenaf, bambú y fibras de coco concluyendo que, utilizando varias fibras en vez de una sola dentro de un compuesto, se pueden obtener mejoras en la resistencia a la tracción y a la flexión. Gordobil *et al.* [134] utilizaron dos ligninas diferentes, lignina alcalina comercial y lignina extraída de cáscaras de almendra, para su uso como relleno de PLA. En este trabajo se observó que, si bien las propiedades mecánicas se ven empeoradas con la adición de altos porcentajes de lignina, la estabilidad térmica del PLA mejora enormemente mediante la lignina.

En el caso de la poli(ϵ -caprolactona), Su *et al.* [135] realizaron un estudio sobre compuestos basados en PCL con refuerzos de fibras de bambú, donde evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas, y su efecto utilizando el compatibilizante basado en un copolímero con anhídrido maleico – MA. En otra investigación, se desarrollaron compuestos con PCL y refuerzo de fibras de lino [136].

Por otra parte, el PBS ha sido empleado como matriz polimérica en numerosas investigaciones para el desarrollo de NFCs combinado con todo tipo de fibras naturales como la fibra de curaua, coco, sisal, etc. [137]

Otro de los poli(ésteres) alifáticos utilizados en combinación con fibras naturales es el PBSA. Su *et al.* [138] evaluaron la estructura, la biodegradabilidad y las propiedades morfológicas de materiales compuestos con base de PBSA y fibra de bambú – BbF, observando una mejora de la biodegradación en el compuesto con fibra de bambú respecto al PBSA puro. Además, utilizaron aceite acrílico como compatibilizante (PBSA-*g*-AA/BF) mejorando notablemente la adhesión entre matriz y fibra.

Por otro lado, muchos investigadores han optado por realizar blends entre polímeros de esta clase, y en algunos casos se utilizan como matrices para el desarrollo de NFCs. Una de las mezclas más comunes es la de PLA con PBS, donde por ejemplo se ha reforzado con harina de madera [139, 140].

I.4.5. Fibras lignocelulósicas derivadas de cáscara de almendra.

La almendra (*Prunus amygdalus L*) es uno de los cultivos más importantes en países como EEUU, Australia, España, Irán, Marruecos y Túnez. Su producción mundial es de 1,3 millones de toneladas en la campaña 2017-2018, siendo España el tercer productor mundial, muy por detrás de EEUU y superado recientemente por Australia. En España, la producción se centra en las zonas mediterráneas como Cataluña, Aragón, Comunidad Valenciana, Murcia y Andalucía Oriental. Existen múltiples variedades de la almendra mediterránea como la marcona, la guara, la largueta, etc.

El procesamiento industrial de la almendra comienza con la eliminación del recubrimiento externo. Teniendo en cuenta que la cáscara puede constituir hasta un 75% del peso total del fruto, se deduce que la cáscara de almendra es uno de los residuos agrícolas más abundantes en estos países, y no siempre ha recibido suficiente atención, causando varios problemas medioambientales, ya que la mayoría eran incinerados o desechados sin control. Sin embargo, se hace necesaria la reutilización de este residuo por parte de los productores y recolectores de almendra. Hoy en día, la cáscara de almendra (identificada científicamente como *Prunus dulcis*) se suele emplear como biomasa. Tradicionalmente, la cáscara de almendra sin cribar se ha utilizado como combustible en secaderos de granjas y otras industrias. Otra forma de aportarle mayor valor es suministrarla en forma de *pellets* para permitir su uso en aparatos domésticos. Aunque la mejor manera de valorizar la cáscara es triturarla y clasificarla para su suministro como biomasa para sistemas de calefacción industriales y domésticos, y en hornos industriales.

En la actualidad, la cáscara se suministra en diferentes granulometrías, triturada y molida. Triturada se utiliza tradicionalmente como combustible, tal y como se ha comentado, y molida en forma de harina – ASF (“*almond shell flour*”) se emplea principalmente en la fabricación de medicamentos para animales, aunque en los últimos años está obteniendo mayor interés en su empleo como fibra lignocelulósica para el desarrollo de biocomposites. En este caso, el refuerzo tiene forma de partículas. Esta opción supone una alternativa muy atractiva para el aprovechamiento y conversión de un residuo agrícola en un recurso industrial eficiente, tanto a nivel económico como

medioambiental. Además de la cáscara de almendra, otros residuos agrícolas han sido investigados como refuerzos lignocelulósicos para el desarrollo de materiales compuestos, como la cáscara de nuez ^[141], la cáscara de coco ^[142] o la cáscara de palmera con resina poli(éster) ^[143]. Un factor importante es que, en países donde escasean los recursos de madera, la utilización de materiales de residuos agrícolas (como en el caso de la cáscara de almendra) como relleno o refuerzo para el desarrollo de WPCs, puede suponer una alternativa en la fabricación de ciertos productos ^[144, 145].

Composición y Estructura.

La cáscara de almendra es un material lignocelulósico con una composición química muy similar a la madera, aunque posee mayor rigidez que ésta. Además, la cáscara de almendra es más densa y menos porosa que la madera. Las principales características de los residuos de cáscara de almendra se muestran en la **Tabla I.4.3**. Los grupos funcionales de su estructura son hidroxilos O-H ^[147], que le confieren una hidrofiliidad alta.

Tabla I.4.3. Composición de los residuos de cáscara de almendra.

Composición	Valor
Hemicelulosa (% en peso)	35,2
Celulosa (% en peso)	29,0
Lignina (% en peso)	30,0
Cenizas (% en peso)	0,8
Otras propiedades físicas	
Contenido extraíble (% en peso)	5,07
Área superficial (m ² g ⁻¹)	10,95
Densidad aparente (g cm ⁻³)	1,07
Porosidad (% volumen)	22,11
Diámetro medio de poro (µm)	0,075

Cabe destacar que existe un porcentaje pequeño de componentes que ejercen función de ligantes o “*binders*” como las ceras de bajo punto de fusión, presentes en la composición de la cáscara de almendra y, en muchas ocasiones, antes de utilizarlo como relleno o fibra en matrices poliméricas, se recurre a su secado en hornos a una temperatura moderada de 50-70 °C durante 24 h mínimo, para intentar reducir estos restos que pudieran provocar malas interacciones entre fibra y matriz. Junto con estas ceras, el secado es necesario para eliminar la humedad adsorbida.

Utilización de Cáscara de Almendra como Refuerzo/Carga en Compuestos.

La cáscara de almendra es un material lignocelulósico renovable que se obtiene como residuo agrícola, y se puede utilizar como refuerzo para el desarrollo de nuevos materiales compuestos ecológicos. Existe una tendencia creciente a usar biofibra como rellenos y/o refuerzos en compuestos poliméricos, y además también se valora muy positivamente el aprovechamiento de residuos agrícolas, aportando a estos materiales un alto rendimiento medioambiental.

Además de la cáscara de almendra, otros residuos agrícolas han sido ampliamente investigados para ser utilizados como rellenos o refuerzos lignocelulósicos en matrices termoplásticas para el desarrollo de materiales compuestos, como por ejemplo la cáscara de nuez de Argán con HDPE [148].

La cáscara de almendra se emplea como material de refuerzo en una granulometría muy pequeña (harina, ASF) en forma de partículas. La flexibilidad de la harina de cáscara de almendra durante el procesamiento, alta rigidez y bajo costo, la hacen atractiva, tanto para los investigadores como para los fabricantes.

La literatura sobre investigación de cáscara de almendra como refuerzo no es muy extensa, y la procedencia de estos estudios está muy centralizada en las zonas geográficas donde la producción de almendra es mayor, como en España, Marruecos o Irán.

Se han realizado varios estudios sobre desarrollo de biocomposites con cáscara de almendra como refuerzo, utilizando plásticos de uso común como el PP, con el objetivo de aportarle mayor rigidez, y a la vez reducir coste e impacto medioambiental [149].

Essabir *et al.* [150] desarrollaron compuestos de poli(propileno) con partículas de cáscara de almendra en diversos contenidos en peso (entre 5 – 30% en peso), e investigaron los efectos del empleo del copolímeros con anhídrido maleico, en particular SEBS-*g*-MA, como compatibilizante entre matriz y partículas sobre sus propiedades mecánicas, térmicas y reológicas concluyendo que, por un lado se mejoran las prestaciones del PP con la adición de la cáscara de almendra, y por otro lado que el compatibilizante mejora las propiedades de tracción respecto a las muestras que no lo llevan.

En algunas ocasiones se recurre a realizar tratamientos sobre la cáscara de almendra antes de incorporarla a la matriz para mejorar la adhesión con la matriz, de manera que se mejoren las propiedades mecánicas y térmicas del compuesto. En un estudio realizado por Zahra *et al.* [151] se desarrollaron compuestos con PP y cáscara de almendra, sin y con tratamiento químico, y concluyeron que gracias al tratamiento químico de la cáscara de almendra se logran mejorar, tanto las propiedades dúctiles como la estabilidad térmica del compuesto.

Además de utilizar matrices de polímeros no biodegradables procedentes de fuentes fósiles, se han empleado polímeros sintéticos biodegradables. Por ejemplo, Garcia *et al.* [152] utilizaron PCL como matriz polimérica con diferentes contenidos de residuos de ASF (hasta un 30% en peso), y estudiaron los efectos de la adición de la carga sobre las propiedades morfológicas, mecánicas, térmicas, de barrera y el comportamiento de degradación en las condiciones determinadas de compostaje de los biocompuestos obtenidos. En este estudio se consiguió una mejora del material con la adición de ASF, especialmente se encontró un mejor rendimiento en las propiedades estudiadas de las películas compuestas con un 10% en peso de carga ASF.

Otro de los polímeros biodegradables utilizados con la cáscara de almendra es el PLA [153]. En un estudio sobre la influencia de las variedades de almendra sobre los concentrados de PLA con cáscara de almendra, se concluyó que las distintas variedades no presentan diferencias en sus propiedades, si bien, se atisba una ligera mejoría en

compuestos donde se mezclan todas las variedades de almendra [154]. En otro estudio, se extrae la lignina de la cáscara de almendra para incorporarla como fibra a la matriz de PLA [134].

I.4.6. Compuestos con matriz PBS.

La utilización de rellenos de partículas inorgánicas para mejorar las propiedades del PBS manteniendo su biodegradabilidad, es común en el desarrollo de compuestos. Tal es el caso de relleno de carbonato de calcio nanométrico. En este sentido Chen *et al.* [155] estudiaron la influencia del contenido de nano-CaCO₃ en el comportamiento térmico, así como en las propiedades mecánicas dinámicas y reológicas del PBS. Por su parte, Wang *et al.* [156] estudiaron los efectos del grafeno en la morfología y en las propiedades mecánicas y térmicas del compuesto PBS/grafeno, comprobando una mejora en la resistencia al fuego respecto al PBS puro. En otro estudio, Ali *et al.* [157] demostraron la mejora de la procesabilidad, módulo de tracción y conductividad térmica con el uso de nanotubos de carbono – CNTs. Otros estudios con partículas inorgánicas incluyen la montmorillonita, silicatos [158], zeolitas [159], etc.

Existen numerosos estudios sobre el empleo de PBS como matriz y refuerzos de fibras naturales. Por un lado, se documentan estudios con fibras naturales de origen mineral como el basalto [160], y numerosas investigaciones con refuerzos de fibras naturales [161], como la fibra de seda, fibra de sisal, fibra de yute, fibras de kenaf [162] o residuos de lana [163]. Terzopoulou *et al.* [164] desarrollaron biocompuestos basados en PBS con diferentes porcentajes en peso de fibras de cáñamo (entre 15 – 70%). Se estudió tanto la dispersión, como la adhesión interfacial y el efecto del contenido de los rellenos sobre las propiedades mecánicas y térmicas, y sobre su biodegradabilidad.

En un estudio sobre biocomposites basados en PBS con fibras lignocelulósicas de sisal – SF, se muestran los efectos del porcentaje de carga lignocelulósica en las propiedades morfológicas y reológicas del compuesto, concluyendo que cuando el contenido en peso es muy alto (> 50%) existe una mala adhesión con la matriz [96].

Se han estudiado las propiedades mecánicas con la incorporación de fibras naturales a la matriz de PBS, como con fibra de curaua, con un alto porcentaje de

celulosa. Frollini *et al.* [137] realizaron un trabajo sobre la influencia del contenido en fibra y forma de la fibra, corta o larga, en la resistencia al impacto y a la flexión. Frollini *et al.* demostraron que el impacto y las resistencias a flexión aumentan con mayor contenido de fibra. Por otra parte, la longitud de la fibra para el compuesto reforzado con 20% en peso de fibra, influye en la resistencia al impacto, que es más alta para fibras más cortas que para fibras más largas. Sin embargo, la longitud no influye en la resistencia a la flexión.

En un estudio previo sobre el desarrollo de biocompuestos basados (PBS), y reforzado con diferentes fibras lignocelulósicas (coco, bagazo de caña de azúcar, curaua, sisal), Frollini *et al.* [165] demostraron que la fibra de curaua tenía mayor potencial para la mejora de las propiedades mecánicas.

En uno de los trabajos, Dorez *et al.* [166] realizaron un estudio sobre la degradación térmica y reacción al fuego en compuestos a base de PBS y refuerzo de celulosa, cáñamo, lino, caña de azúcar y bambú con adición de polifosfato de amonio – APP, como agente ignífugo. Dorez *et al.* comprobaron que la incorporación de fibras en PBS reduce la estabilidad térmica y el tiempo de ignición – TTI (“*time to ignition*”) de los biocompuestos, pero aumenta el residuo de masa correspondiente a la formación de una barrera de carbono; y mediante la incorporación de APP se produce una degradación más temprana; sin embargo, favorece la formación de una barrera de carbono.

Otros trabajos con fibras naturales son por ejemplo con fibra de algodón utilizando silano como agente compatibilizante [167], o con algas rojas [168].

Por otro lado, es habitual encontrar trabajos sobre mezclas de PBS y PLA reforzados con fibras naturales [139, 140].

Si bien, existen estudios sobre el desarrollo de compuestos con base de PBS y otros tipos de residuos agrícolas, como residuos de salvado de trigo, donde Yen *et al.* [169] compararon compuestos formados por PBS y residuos de salvado de trigo, y los efectos del PBS injertado con anhídrido maleico (PBS-*g*-MA) como compatibilizante, concluyendo que se mejoran las propiedades mecánicas respecto al compuesto sin compatibilizante, y que la adición de las fibras aumenta la tasa de biodegradabilidad del material. Por otro lado, Tserki *et al.* [170] realizaron un estudio sobre el aprovechamiento de harinas residuales lignocelulósicas (piceas, cáscara de olivo y harinas de papel) como

rellenos para matrices de PBS, probando diferentes procesos de compatibilización para la mejora de la adhesión matriz-fibra. En concreto, se realizó por un lado un tratamiento superficial de la harina con anhídrido acético y propiónico, y por otro, se añadió PBS injertado con anhídrido maleico como compatibilizante. Se llegó a la conclusión de que la utilización del compatibilizante mejora las propiedades mecánicas, y el tratamiento de la harina reduce la absorción de agua del material, y en general, que la incorporación de harina residual en la matriz polimérica incrementa su nivel de biodegradación.

Otro tipo de residuos, en concreto de origen animal, también han sido utilizados como refuerzo en matrices de PBS. Uno de los estudios más recientes es la utilización de seda residual y lana residual como relleno de PBS. Lee *et al.* ^[163] desarrollaron biocompuestos híbridos de residuos de lana y seda residual con base de PBS, con diferentes contenidos de fibras de desecho (desde 10 hasta 40% en peso). La fibra residual consistía en un 40% de seda residual y un 60% de lana residual en peso. Tanto las propiedades térmicas como las mecánicas del biocompuesto se incrementaron considerablemente debido a la adición de la fibra residual, en concreto, con un 30% en peso de fibra residual. Este estudio probó que la fibra residual de origen animal puede ser un candidato potencial como refuerzo en el desarrollo de materiales compuestos.

I.5. FENÓMENOS DE ENTRECARA FIBRA-MATRIZ.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, los NPCs tienen el principal problema de la falta de interacción entre la matriz polimérica y las cargas lignocelulósicas. Esto se debe a que los polímeros son altamente hidrofóbicos, mientras que las cargas naturales poseen naturaleza hidrofílica, por lo que se produce una pobre adhesión entre matriz y fibra que conlleva a propiedades mecánicas débiles de los materiales compuestos resultantes. La falta de homogeneidad entre matriz y fibra provoca que no exista una adecuada transferencia de las tensiones y esfuerzos en el compuesto ^[171].

Muchas han sido las investigaciones dirigidas a reducir los efectos de este problema de adhesión. Existen varios procedimientos destinados a minimizar estos problemas asociados con los NPCs. Uno de los objetivos de estos procedimientos es crear un enlace químico, o simplemente mejorar la interacción entre la matriz polimérica y el refuerzo mediante la incorporación de un componente que sea capaz de establecer interacciones con ambos componentes ^[172, 173].

Los tratamientos que pueden mejorar la adhesión entre fibras naturales y polímero se pueden clasificar en tres categorías: los copolímeros, los agentes de acoplamiento y los agentes compatibilizantes. En ellos puede producirse una reacción química, aunque no es estrictamente necesaria que se produzca para conseguir una mejor interconexión entre matriz y fibra.

En ocasiones, se puede recurrir a realizar tratamientos previos a la fibra, que pueden ser tratamientos químicos (tratamiento alcalino, tratamiento con silano, acetilación, etc.) y/o tratamientos físicos (con plasma, etc.) ^[174]. Los tratamientos químicos a base de silano son los llamados agentes de acoplamiento. Estos tratamientos permiten modificar la superficie de la fibra para mejorar la unión entre fibra y matriz, y en definitiva optimizar ciertas propiedades como la resistencia a la flexión. Es posible utilizar combinaciones de diferentes tipos de tratamientos sobre diversas fibras junto con agentes de acoplamiento. Por ejemplo, los tratamientos alcalinos, que consisten en sumergir las fibras en una solución alcalina (habitualmente NaOH) durante un período de tiempo, pueden emplearse como tratamientos primarios sobre todo tipo de fibras

naturales. Tratamientos con un 5%, 6% y 10% de solución de NaOH han sido validados como pretratamientos adecuados para la mejora de las propiedades de flexión [175], o tratamientos alcalinos combinados con silanización también representan una buena opción si se quieren mejorar las propiedades de flexión. La mayoría de los tratamientos realizados sobre las fibras reducen su absorción de humedad, lo que les aporta cierto carácter hidrofóbico, de manera que se mejora la adhesión con la matriz polimérica consiguiendo una mejora de determinadas propiedades y facilidad de procesamiento.

En otros casos se emplea la copolimerización de la matriz polimérica, que es el proceso por el cual se combinan distintos monómeros durante la polimerización, lo que permite conseguir materiales con unas características determinadas al poder combinar las características de distintos monómeros, como por ejemplo lograr un grupo reactivo con el que combinar la estructura molecular de la fibra. Una alternativa muy utilizada es la copolimerización por injerto, que consiste en unir a la superficie de una fibra natural un polímero con un parámetro de solubilidad parecido a la matriz polimérica. De esta manera, el copolímero actúa como una estructura interfacial que conecta las cadenas del polímero y de la fibra. Como ejemplos de copolimerizaciones de injerto, se emplean monómeros vinílicos como metil metacrilato, o con anhídrido maleico.

Otra de las soluciones más extendidas es el empleo de los llamados agentes compatibilizantes, que “actúan de puente” entre la matriz polimérica y las fibras lignocelulósicas, produciendo interacciones entre las cadenas del segmento hidrófobo del polímero y los grupos hidroxilos/polares de las partículas lignocelulósicas.

Tal y como ocurre en los blends de polímeros cuando se produce inmiscibilidad de los componentes, los agentes compatibilizantes suelen ser copolímeros en bloque que, incorporados en pequeñas cantidades, permiten que cada uno de los componentes se sitúe en el bloque compatible, resultando una estructura más homogénea. El agente compatibilizante tiene una estructura muy parecida a la de un copolímero de injerto donde la cadena principal es este copolímero compatibilizador y los injertos son las cadenas de la matriz polimérica y de la fibra. En la **Figura I.5.1** se muestra un esquema de actuación de los diferentes métodos para mejorar la interacción en la entrecara y su efecto sobre la transmisión de esfuerzos (sistemas compatibilizados) o concentración de esfuerzos (sistemas no compatibilizados).

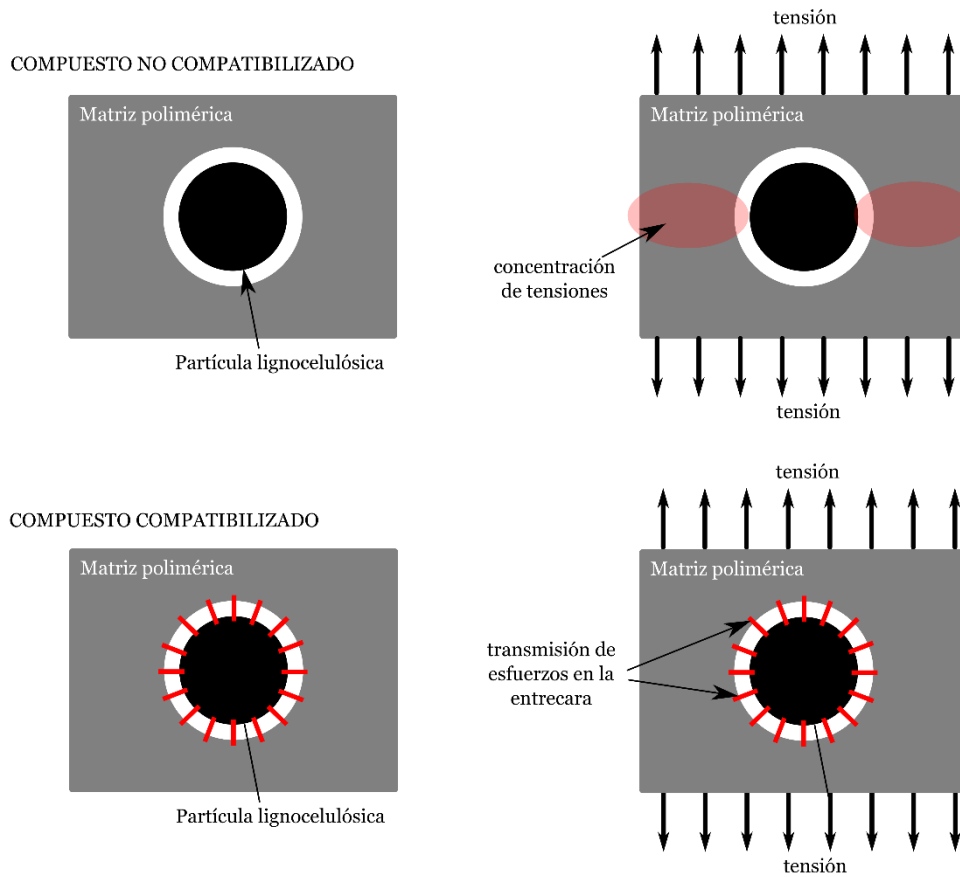


Figura I.5.1. Representación esquemática de los fenómenos de concentración de tensiones o transmisión de esfuerzos en la entrecara fibra-matriz.

I.5.1. Copolímeros.

Una de las alternativas empleadas para conseguir una mayor adhesión entre la matriz polimérica y las fibras naturales es el uso de los copolímeros. Los copolímeros pueden ser de cadena lineal, de injerto y entrecruzados. En los copolímeros de cadena lineal, los monómeros se distribuyen a lo largo de una sola cadena de una forma determinada (normalmente es aleatoria), mientras que en los de injerto, con la cadena ya formada, se hace crecer una ramificación lateral de otro monómero. En el caso de copolímeros entrecruzados, estas ramificaciones son estructuras tridimensionales. El papel que desempeñan los copolímeros en los fenómenos de interacción en la entrecara

está ligada a su naturaleza ya que, habitualmente, poseen doble funcionalidad capaz de interactuar con el polímero (hidrofóbico) y con la partícula lignocelulósica (hidrofílica). En la **Figura I.5.2** se muestran diversos tipos de copolímeros ampliamente utilizados en la compatibilización en NFRPs.

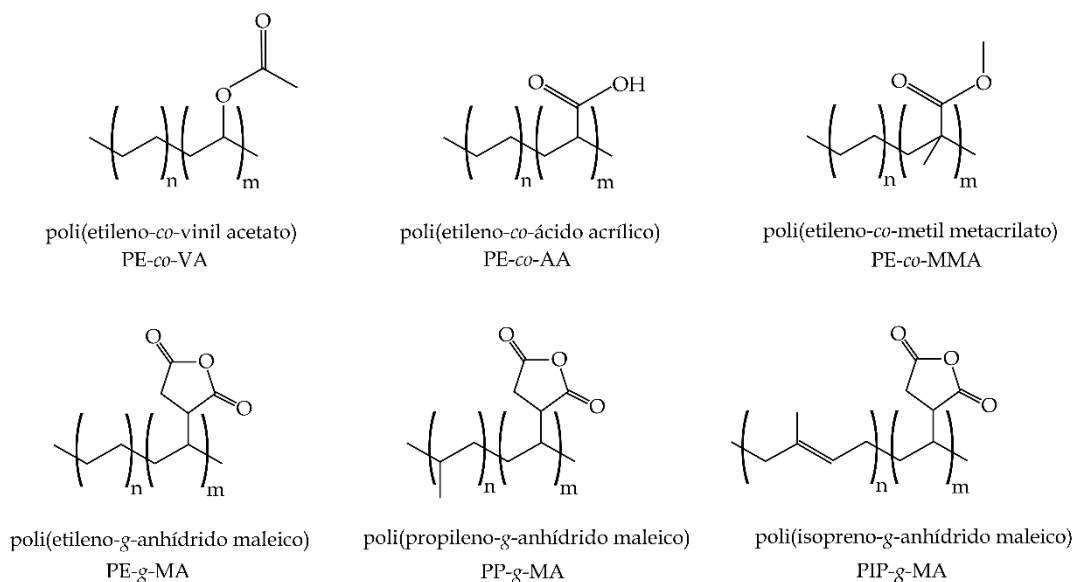


Figura I.5.2. Representación esquemática de la estructura química de diversos copolímeros empleados para mejorar la interacción polímero-partícula lignocelulósica.

Como previamente se ha comentado, la copolimerización por injerto (“*graft*”) es uno de los métodos más eficaces para promover la interacción matriz-fibra, puesto que el copolímero actúa como una cadena intermedia que conecta al polímero y a la fibra.

La adición de agentes compatibilizantes como los copolímeros injertados es la opción más utilizada. El poli (estireno-etileno/butileno-estireno) injertado con anhídrido maleico (SEBS-*g*-MA) es uno de los más comunes, y puede usarse tanto como agente compatibilizante como modificador de impacto. Los grupos químicos del anhídrido maleico pueden reaccionar con los hidroxilos de las fibras naturales, mientras que el copolímero SEBS es compatible con la mayoría de las matrices de poliolefinas y otros polímeros hidrofóbicos. Estas reacciones pueden producir enlaces entre matriz y fibra, haciendo que el compuesto sea mecánicamente viable.

Essabir *et al.* [142] desarrollaron composites híbridos con base de poli(propileno) reforzados con fibras y partículas de residuos procedentes del coco. La combinación de fibras y partículas resultó positiva para ciertas propiedades mecánicas, en particular la mezcla de un 10% de peso en fibra de coco y un 10% de peso en partículas de cáscara de coco. Para mejorar la adhesión matriz-carga se realizó un tratamiento previo de superficie a base de álcali, y se añadió un 8% en peso de SEBS-*g*-MA como agente compatibilizante. Los resultados mostraron un claro aumento de un 8% aproximadamente en la resistencia a la tensión del compuesto, como consecuencia de la utilización del copolímero.

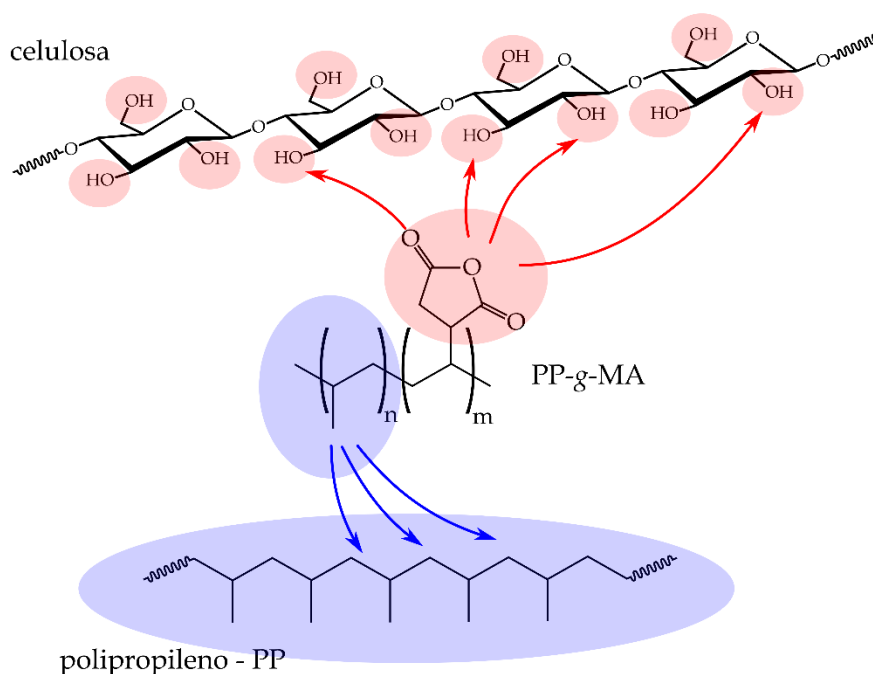


Figura I.5.3. Representación esquemática del proceso de compatibilización de un copolímero (PP-*g*-MA) en un WPC con matriz de PP y refuerzo de celulosa.

En otro estudio, Essabir *et al.* [150] también utilizaron el mismo agente compatibilizante (SEBS-*g*-MA) para mejorar la adhesión entre un compuesto formado por poli(propileno) y refuerzo de partículas de cáscara de almendra. En concreto, desarrollaron compuestos con contenido de partículas de cáscara de almendra (ASF) con y sin compatibilizador (PP-*g*-MA y SEBS-*g*-MA) para diversos contenidos de partículas (entre el 5 y el 30% en peso) demostrando que, gracias a la utilización de SEBS-*g*-MA

como compatibilizador, mejoraban las propiedades de tracción del compuesto debido a la posible unión química entre los grupos hidroxilo de la superficie de las partículas y la matriz polimérica. Esta situación se aprecia, de forma esquemática en la **Figura I.5.3**.

En otra investigación similar con base de poli(propileno) reforzado con partículas de cáscara de almendra, El Mechtali *et al.* ^[151] también utilizaron un compatibilizador a base de copolímero de anhídrido maleico injertado en el PP (PP-*g*-MA), comprobando una mejora en la ductilidad y en la estabilidad térmica del compuesto respecto al material sin compatibilizante.

Otras investigaciones sobre la utilización de copolímeros de injerto de anhídrido maleico como compatibilizante se han centrado en matrices de PBS. Por ejemplo, Phua *et al.* ^[176] utilizaron un copolímero de PBS injertado con anhídrido maleico (PBS-*g*-MA) como compatibilizador para la preparación de nanocompuestos de PBS con refuerzos de organomomonillonita – OMMT con el fin de mejorar sus propiedades de barrera y biodegradación.

En otro estudio con PBS, Lee *et al.* ^[162] desarrollaron compuestos utilizando como refuerzos fibras de kenaf, y realizando una comparativa entre matrices de PP y PBS utilizando copolímeros de injerto de anhídrido maleico como agentes de compatibilización (PP-*g*-MA y PBS-*g*-MA), mostrando que claramente la utilización de compatibilizantes de este tipo mejoran la adhesión entre las fibras y la matriz polimérica. Zhu *et al.* ^[177] fabricaron compuestos biodegradables con base de PBS injertado con con anhídrido maleico (PBS-*g*-MA) y microalgas de espirulina.

I.5.2. Agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento promueven la adhesión entre polímeros y cargas mediante la formación de enlaces químicos entre matriz y la superficie de la fibra. Como agentes de acoplamiento se utiliza el titanato, el zirconato, el aluminato y el silano, entre otros.

Los más comunes en el tratamiento de fibras naturales son los agentes de acoplamiento de silano, compuestos hidrófilos formados por un átomo de silicio unido a diferentes grupos funcionales, de forma que un extremo puede conectar con la matriz

polimérica y el otro reacciona con la fibra, creando de esta manera un puente entre ellos. Un agente de acoplamiento de alcoxisilano típico se puede representar mediante la fórmula que aparece en la **Figura I.5.4**.

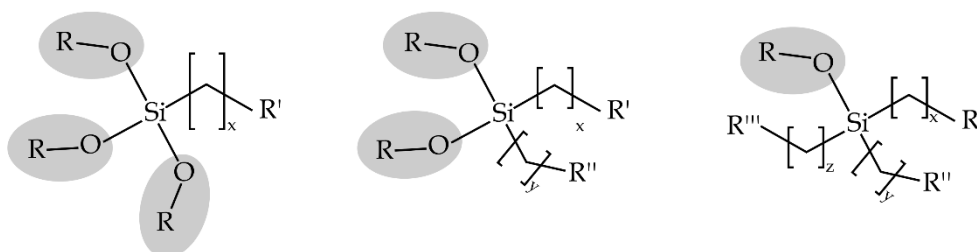


Figura I.5.4. Representación esquemática de la estructura de los silanos empleados como agentes de acoplamiento (de izquierda a derecha, trialcoxi, dialcoxi y monoalcoxi silano).

donde $x, y, z = 0 - 3$ (habitualmente), R-O es el grupo alcoxi hidrolizable (metilo, etilo, propilo, etc.), y R', R'' y R''' es un grupo orgánico funcional (epoxi, amina, vinilo, acrílico, mercaptano, etc.). El grupo orgánico funcional (R', R'' ó R''') en el agente de acoplamiento provoca la reacción con el polímero. Lo más habitual es que los silanos tengan 3 grupos alcoxi que serán capaces de reaccionar con los hidroxilos. Estos son los denominados trialcoxi silanos. No obstante, como se puede distinguir en la **Figura I.5.4**, es posible que los silanos tengan dos o un solo grupo alcoxi, hidrolizable, dando lugar a los correspondientes dialcoxi y monoalcoxi silano.

A su vez, en presencia de agua se produce la hidrólisis del alcoxisilano, lo que conlleva la sustitución de los grupos alcoxi por grupos hidróxidos -OH y se forman grupos activos de silanol y alcohol. El silanol reacciona con los grupos hidroxilos -OH de la celulosa que hay en las paredes celulares de las fibras naturales, formando de esta manera enlaces covalentes estables (**Figura I.5.5**). El resultado es una mejora de las propiedades mecánicas por el aumento de la resistencia interfacial matriz-fibra. Las cadenas de hidrocarburos en los grupos silano también pueden influir en la humectabilidad de las fibras y, por lo tanto, en la afinidad química con las matrices poliméricas no polares ^[178]. Como se aprecia, después de la reacción de condensación tras el secado, el silano todavía contiene un grupo orgánico capaz de reaccionar con el polímero, de ahí que actúe como agente de acoplamiento.

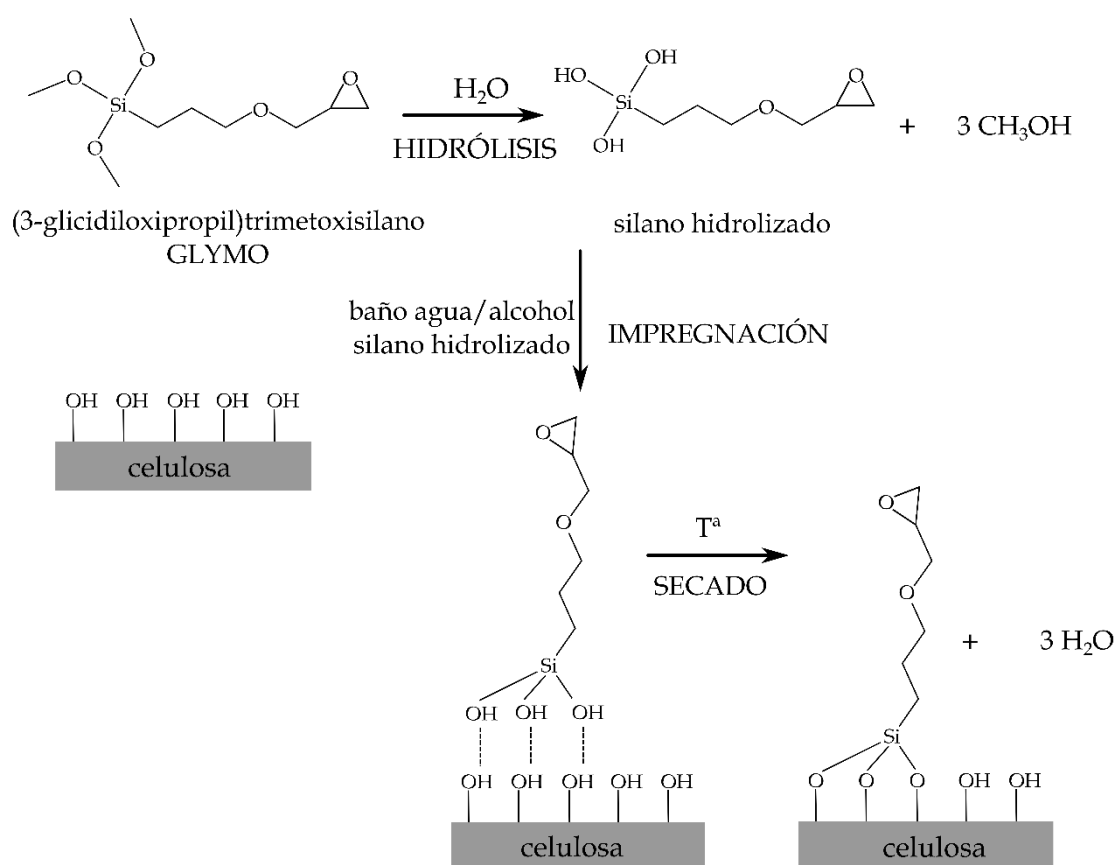


Figura I.5.5. Esquema de la reacción de acoplamiento de un agente silano sobre la superficie de celulosa.

Rachini *et al.* [179] estudiaron el tratamiento de fibras naturales de cáñamo con dos agentes de acoplamiento de organosilano, donde se confirmó la presencia del enlace químico que se forma entre los agentes de acoplamiento y las fibras naturales. Asimismo, se demostró que la concentración inicial y la estructura química del agente de acoplamiento de organosilano tienen un efecto sobre la cantidad injertada en las superficies de fibra de cáñamo.

En un estudio reciente, Sepe *et al.* [178] han investigado los efectos de los tratamientos con álcalis y silanos sobre las propiedades de tracción y flexión en compuestos de resina epoxi reforzada con fibras de cáñamo tejido.

En otro estudio donde el objetivo era el desarrollo de biocompuestos a partir de residuos agrícolas, como es la harina de cáscara de cacahuete en matrices de caucho de

estireno butadieno – SBR, Shaniba *et al.* [180] utilizaron agentes de acoplamiento de silano y estudiaron sus efectos positivos sobre las propiedades mecánicas y térmicas del compuesto resultante.

I.5.3. Agentes compatibilizantes.

Los agentes compatibilizantes pueden formar enlaces covalentes estables tal y como ocurre con los agentes de acoplamiento, no obstante, sí que son miscibles con los componentes y por tanto también son empleados para crear “puentes” entre el polímero y las fibras naturales mejorando la adhesión interfacial. De hecho, el término compatibilizante, es un término amplio que incluye todos los compuestos capaces de mejorar/compatibilizar dos componentes (mezclas de polímeros, polímero-fibra, etc.), en el que se incluyen los silanos y los copolímeros.

Bajo el término de compatibilizante se engloban todos aquellos compuestos químicos intrínseca o extrínsecamente funcionalizados, capaces de establecer interacciones (débiles o fuertes) con diversos componentes de un sistema multifásico.

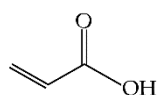
Los agentes compatibilizantes pueden clasificarse según su origen, es decir petroquímicos o derivados de aceites vegetales. Además de su origen, los agentes compatibilizantes pueden clasificarse según su grupo funcional o reactivo. Lo ideal es que estos grupos funcionales aparezcan en diversas posiciones de los compuestos correspondientes (multifuncionales), de tal manera que puedan reaccionar con los diferentes componentes de un sistema multifásico y así, contribuir a mejorar los fenómenos de entrecara. Entre estas funcionalidades, destacan la acrílica, epoxi, anhídrido, vinílica, mercaptano, ácido carboxílico, etc. entre otras.

■ Compuestos con Funcionalidad Acrílica.

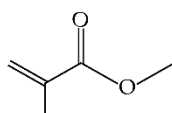
Los monómeros acrílicos se obtienen a partir de recursos no renovables, donde se encuentran el ácido acrílico (AA), la acrilamida (AAM), el metil metacrilato (MMA), etc. Muchos de los compatibilizantes de tipo acrílico son copolímeros, pero también es

posible encontrar los monómeros individuales. Además, es posible incorporar la funcionalidad acrílica en aceites vegetales, dando lugar a compatibilizantes con alto contenido renovable. En la **Figura I.5.6** se muestran algunos compuestos acrílicos empleados en la compatibilización de sistemas multifásicos.

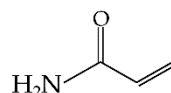
MONÓMEROS



ácido acrílico - AA

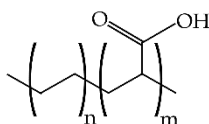
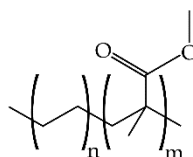


metil metacrilato - MMA

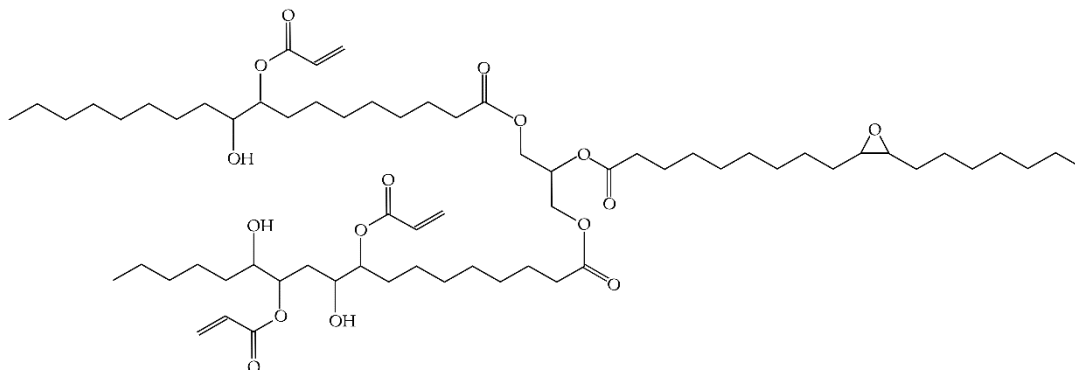


acrilamida - AAm

COPOLÍMEROS

poli(etileno-co-ácido acrílico)
PE-co-AApoli(etileno-co-metil metacrilato)
PE-co-MMA

DERIVADOS ACEITES VEGETALES



aceite de soja epoxidado acrilado - AESO

Figura I.5.6. Representación esquemática de la estructura química de algunos compuestos acrílicos empleados en la compatibilización de sistemas multifásicos.

El ácido acrílico ha sido estudiado como agente compatibilizante en varias investigaciones. En el trabajo realizado por Lai *et al.* [181] se utilizó un copolímero con funcionalidad acrílica, HDPE-*g*-AA como compatibilizador en blends de poli(butilén

succinato) (PBS) y almidón, donde se observó un ligero aumento en la resistencia a la tracción cuando se añadió el agente compatibilizante a las mezclas.

Zaaba *et al.* [182] desarrollaron compuestos basados en poli(propileno) reciclado (RPP) con cáscara de cacahuete (PSP) no compatibilizados y compatibilizados con copolímero de poli(etileno-co-ácido acrílico) – PE-co-AA. En este estudio se demostró que la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de los compuestos compatibilizados fueron más altos que los de los materiales compuestos no compatibilizados durante 6 meses a la intemperie. Además, los compuestos compatibilizados RPP/PSP ofrecían mayor resistencia a la degradación en la intemperie en comparación con los compuestos RPP/PSP no compatibilizados.

Tian *et al.* [183] desarrollaron nanocompuestos de PBS con relleno de organoarcilla usando como agente compatibilizante ácido etilén-acrílico – EAA. Los resultados indicaron que la adición del compatibilizador condujo a una mejor dispersión general de la organoarcilla en la matriz de PBS y, en consecuencia, las propiedades mecánicas mostraron un aumento con la incorporación de organoarcilla y EAA.

En otros casos, se recurre a la combinación de tratamientos de fibra y uso de agentes compatibilizantes, como es el caso de un estudio realizado por Prasad *et al.* [184] donde se estudió y comparó el efecto de tratamientos de la fibra con álcali y ácido acrílico, junto con la incorporación de un copolímero polietileno de baja densidad con anhídrido maleico (LDPE-*g*-MA). El empleo de estos compatibilizantes mejoró las propiedades mecánicas y de absorción de agua de los materiales compuestos basados en LDPE y fibra de coco (10-30% en peso).

En el caso del metil metacrilato – MMA, existen trabajos de investigación como el desarrollado por Islam *et al.* [185] que estudió el efecto compatibilizador de una mezcla de monómeros de metil metacrilato – MMA y hexametilén diisocianato – HDI en WPCs. En este trabajo se pretrataron químicamente muestras de madera con sal de benceno diazonio y luego se impregnaron con una mezcla de monómeros MMA/HDI, con el objetivo de contrarrestar la naturaleza hidrófila de la madera y mejorar la adhesión y compatibilidad de los polímeros con la celulosa de la madera, concluyendo que se mejoran significativamente las propiedades mecánicas y biológicas de todas las maderas seleccionadas para los WPCs.

Compuestos con Funcionalidad Anhídrido.

El anhídrido dodecenil succínico – DDSA (**Figura I.5.7**) se produce a partir de una reacción entre la olefina C12 y el anhídrido maleico. El DDSA es un agente modificador y es utilizado comúnmente como agente de curado para polímeros y aditivos utilizados en la producción de polímeros. Su empleo en la polimerización con mezclas de epoxi mejora la flexibilidad debido a la presencia de la cadena de 12 carbonos, por lo que también se puede utilizar como plastificante o compatibilizante en compuestos de matriz polimérica y fibra natural (NPC) ^[186].

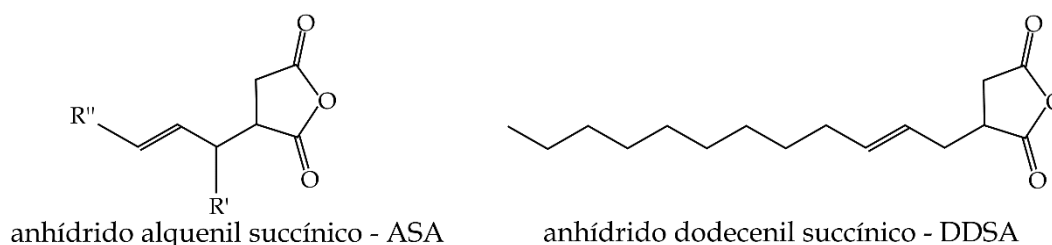


Figura I.5.7. Representación esquemática de la estructura química genérica de los anhídridos alquenil succínicos (ASA) y, en particular del anhídrido dodecenil succínico – DDSA.

Otra de las características de este compatibilizante es su capacidad de “hidrofobizar”, por ejemplo, fibras naturales. En un estudio sobre compuestos de polisacáridos y nanofibras de hidroxiapatita, Gasparic *et al.* ^[187] pudieron hidrofobizar dichas fibras mediante una reacción con anhídridos alquenil succínicos – ASA, y por tanto demostraron la validez de los ASA como compatibilizante/hidrofobizante en NPCs.

Atifi *et al.* ^[188] realizaron un estudio sobre diferentes moléculas hidrofóbicas, entre ellas el anhídrido dodecenil succínico, para diseñar la hidrofobilidad de la lignina procedente de madera blanda molida, con el objetivo de mejorar la adhesión y la compatibilidad en compuestos basados en polipropileno no polar y partículas de lignina polar. Aunque logró ser el dímero de alquil queteno – AKD el más eficaz.

Por otra parte, dentro de esta familia se engloban los compuestos maleinizados derivados de aceites naturales, o aceites vegetales maleinizados – MVOs (**Figura I.5.8**).

Como puede apreciarse en dicha figura, la funcionalidad de la molécula de triglicérido es alta, de tal manera que puede interactuar con diversos componentes en sistemas multifásicos como los compuestos o mezclas. El aceite de linza epoxidado – MLO es un derivado maleinizado del aceite de linaza – LO que contiene aproximadamente 9-11% de ácidos saturado (principalmente 5-6% de ácido palmítico y 4-5% de ácido esteárico) y 75-90% de ácidos grasos insaturados (principalmente 50-55% de ácido linolénico, 15-20% de ácido oleico y 10-15% de ácido linoleico) [189]. Este aceite natural ha sido probado con éxito en varios blends o en NPCs para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto. Ferri *et al.* [190] realizaron mezclas de ácido poliláctico – PLA con almidón termoplástico – TPS demostrando que el aceite tiene un efecto plastificante sobre las mezclas. Las moléculas plastificantes colocadas entre las dos cadenas de los diferentes polímeros tienen un efecto lubricante que permite el movimiento de la cadena, lo que mejora las propiedades dúctiles, térmicas y de procesamiento del polímero resultante.

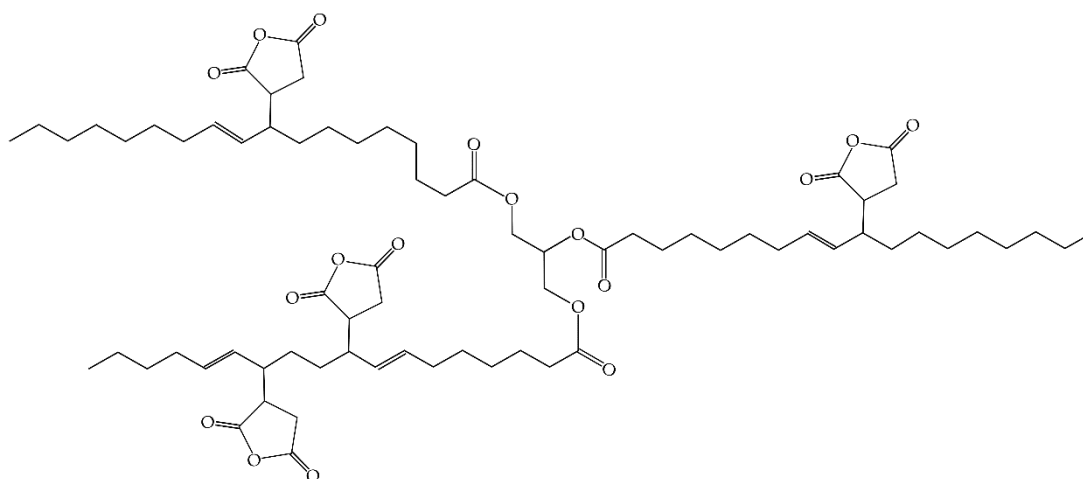


Figura I.5.8. Representación esquemática de la estructura química un aceite vegetal maleinizado: aceite de semilla de soja maleinizado - MSBO.

Diversas investigaciones se han centrado en el estudio del potencial plastificante de los aceites vegetales modificados, ya que es una solución más rentable e interesante desde el punto medioambiental, comparada con los plastificantes tradicionales derivados del petróleo. Se han empleado aceites vegetales modificados para mejorar las propiedades dúctiles de ciertos biopolímeros. Garcia-Garcia *et al.* [191] estudiaron el efecto

plastificante del MLO en polímeros como el PHBV, probando que este aceite mejora la ductilidad y tenacidad del polímero, así como la estabilidad térmica. Por su parte, Carbonell-Verdú *et al.* [192] demostraron la validez del aceite de semilla de algodón – MCSO como plastificante en films de PLA, con mayor capacidad de plastificación que el MLO.

Compuestos con Funcionalidad Epoxi.

La funcionalidad epoxi es una de las funcionalidades más reactivas debido a la tensión de los enlaces en el anillo oxirano. Es por ello que algunos compatibilizantes industriales derivan de oligómeros epoxidados (**Figura I.5.9**).

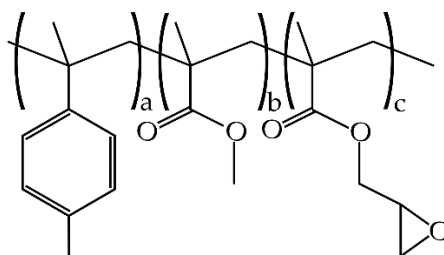


Figura I.5.9. Representación esquemática de la estructura química de un oligómero epoxidado de estireno y acrílico – ESAO. Joncryl® ADR 4400.

En los últimos años, el desarrollo de compuestos funcionalizados con grupos epoxi o anillos oxirano, ha invadido diversos sectores industriales. Con la versatilidad que ofrecen los aceites vegetales (fundamentalmente los ácidos grasos insaturados), los derivados epoxidados de estos aceites vegetales han adquirido gran relevancia. Los compuestos basados en aceites vegetales epoxidados – EVOs (**Figura I.5.10**) utilizados como plastificantes, resultan de gran interés desde un punto de vista ambiental, ya que son idóneos para obtener formulaciones de alto rendimiento medioambiental. Una de las posibles aplicaciones es precisamente su empleo como agente compatibilizante entre matrices biopoliméricas y fibras naturales. Muchos han sido los estudios sobre el efecto plastificante que se obtiene con la adición de este tipo de agentes, bien en polímeros o

mezclas de polímeros con cierto grado de fragilidad, o bien como compatibilizante en compuestos de poliéster con fibras lignocelulósicas. Es el caso del aceite de linaza epoxidado – ELO y el aceite de soja epoxidado - ESBO, utilizado con éxito por García-García *et al.* [193] para plastificar PHB.

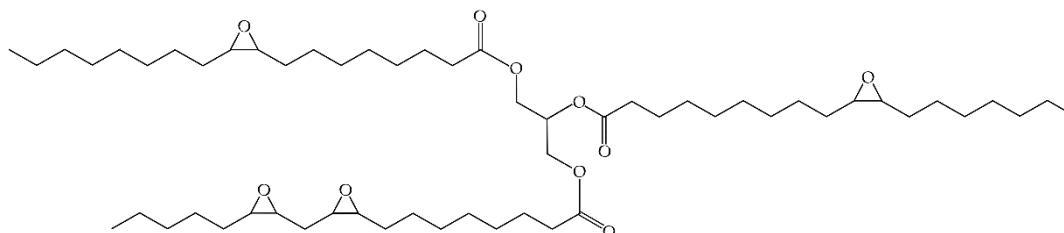


Figura I.5.10. Representación esquemática de la estructura química de un aceite vegetal epoxidado - EVO.

Balart *et al.* [194] probaron el efecto plastificante que tiene el ELO en compuestos basados en PLA con carga de harina de cáscara de avellana – HSF. En este estudio se agregaron diferentes porcentajes de ELO al compuesto PLA-HSF con el objetivo de mejorar las propiedades dúctiles, demostrando que el ELO proporciona una mejora en la estabilidad térmica y un efecto de acoplamiento entre la matriz del polímero y el relleno lignocelulósico.

Otros aceites naturales epoxidados han sido empleados con éxito en estudios sobre el efecto compatibilizador en NFCs, como el aceite de palma epoxidado – EPO [195], el aceite de ricino epoxidado – ECO [196] o el aceite de tung epoxidado - ETO [197]. Estos estudios confirmaron que el uso de EVOs aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas, mejorando así la flexibilidad y la deformación plástica de las matrices o polímeros empleados.

Narute *et al.* [198] estudiaron las propiedades térmicas y mecánicas de las resinas epoxi modificadas con aceite de algodón epoxidado – ECSO para contrastar su efecto plastificante. Además de la resistencia a productos químicos y propiedades antimicrobianas, probaron su eficacia como plastificante interno y agente endurecedor.

Chun *et al.* [199] desarrollaron compuestos utilizando como cargas residuos agrícolas, en concreto cáscara de vaina de cacao – CPH con base de PP. En este estudio

se utilizó un agente compatibilizante ecológico a partir de aceite de coco con el objetivo de mejorar la adhesión en la entrecara. Las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica se vieron mejoradas gracias a la adición del aceite de coco, y los resultados son comparables al empleo de PP-*g*-MA o diversos agentes de tipo silano.

Otras investigaciones de compuestos basados en PLA con cargas de fibras lignocelulósicas, como el realizado en un estudio reciente por Kamarudin *et al.* [200] que cargaron PLA con un 40% de fibra tratada de kenaf, utilizando aceite de jatrofa epoxidado (EJO) como plastificante, y probando que la adición de EJO al compuesto PLA-KF mejoraba sus propiedades mecánicas.

En un estudio reciente, Orue *et al.* [201] plastificaron PLA con aceites de linaza y soja epoxidados y no epoxidados, y evaluaron el efecto de los diferentes contenidos de plastificantes en las propiedades mecánicas y térmicas del PLA. Por otro lado, el PLA plastificado con un 10% en peso de aceite vegetal se reforzó con 30% de fibras de sisal tratadas con NaOH, y se estudiaron los efectos de la combinación de plastificantes y fibras sobre el grado de cristalinidad, propiedades térmicas y mecánicas. Se concluyó que la combinación de aceites y fibras vegetales epoxidados, mejoran los valores de alargamiento a la rotura y módulo de tracción en torno al 70% y 30%, respectivamente, respecto al PLA puro manteniendo valores similares de resistencia a la tracción y al impacto.

I.6. REFERENCIAS.

- [1] Greenpeace, "*Un Mediterráneo lleno de plástico. Estudio sobre la contaminación por plásticos, impactos y soluciones*", (2017) 1-15.
- [2] T.A. Hottle, M.M. Bilec, A.E. Landis, "*Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment*", *Resources Conservation and Recycling* (2017) **122**, 295-306.
- [3] S. Spierling, E. Knupffer, H. Behnsen, M. Mudersbach, H. Krieg, S. Springer, S. Albrecht, C. Herrmann, H.J. Endres, "*Bio-based plastics - A review of environmental, social and economic impact assessments*", *Journal of Cleaner Production* (2018) **185**, 476-491.
- [4] M. Mochizuki, M. Hiramí, "*Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters*", *Polymers for Advanced Technologies* (1997) **8**, 203-209.
- [5] E. Bioplastics, "*Bioplastics market data 2017*", (2017) 1-4.
- [6] M. Niaounakis, "*Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal*", Elsevier (2013).
- [7] "*Synthetic Biodegradable Polymers*", editado por B. Rieger, A. Künkel, G.W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus, T.A. Zevaco, Springer (2012).
- [8] A.A. Shah, S. Kato, N. Shintani, N.R. Kamini, T. Nakajima-Kambe, "*Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters*", *Applied Microbiology and Biotechnology* (2014) **98**, 3437-3447.
- [9] L. Averous, "*Biocomposites based on biodegradable thermoplastic polyester and lignocellulose fibers*" en "*Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites: Green chemistry and technology*", editado por S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur, Springer (2011) 453-478.
- [10] A.M. Youssef, S.M. El-Sayed, "*Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook*", *Carbohydrate Polymers* (2018) **193**, 19-27.
- [11] R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, "*Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review*", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 45726.
- [12] R. Auras, B. Harte, S. Selke, "*An overview of polylactides as packaging materials*", *Macromolecular Bioscience* (2004) **4**, 835-864.
- [13] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, F. Deri, "*Polylactic acid blends: The future of green, light and tough*", *Progress in Polymer Science* (2018) **85**, 83-127.
- [14] A.S. Kumar, K. Mody, B. Jha, "*Bacterial exopolysaccharides - a perception*", *Journal of Basic Microbiology* (2007) **47**, 103-117.

- [15] Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites., ed. S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur. Springer (2011).
- [16] S. Kalia, A. Dufresne, B.M. Cherian, B.S. Kaith, L. Averous, J. Njuguna, E. Nassiopoulou, "Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review", International Journal of Polymer Science (2011), 837875.
- [17] S. Mondal, "Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials", Carbohydrate Polymers (2017) **163**, 301-316.
- [18] R. Priyadarshi, Sauraj, B. Kumar, Y.S. Negi, "Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life", Carbohydrate Polymers (2018) **195**, 329-338.
- [19] Z.G. Wu, X.J. Huang, Y.C. Li, H.Z. Xiao, X.Y. Wang, "Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging", Carbohydrate Polymers (2018) **199**, 210-218.
- [20] C.L. Luchese, P. Benelli, J.C. Spada, I.C. Tessaro, "Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films", Journal of Applied Polymer Science (2018) **135**, 46564.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] E.M. Ciannamea, J.P. Espinosa, P.M. Stefani, R.A. Ruseckaite, "Long-term stability of compression-molded soybean protein concentrate films stored under specific conditions", Food Chemistry (2018) **243**, 448-452.
- [25] M.R. Guo, G.R. Wang, "Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives", Polymers (2016) **8**, 324.
- [26] M. Hassannia-Kolae, I. Shahabi-Ghahfarrokhi, M. Hassannia-Kolae, "Development and characterization of a novel ecofriendly biodegradable whey protein concentrate film with nano-SiO₂", International Journal of Food Engineering (2018) **14**, 98.
- [27] 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.

- [28] C.S. Araujo, A.M.C. Rodrigues, M. Joele, E.A.F. Araujo, L.F.H. Lourenco, "Optimizing process parameters to obtain a bioplastic using proteins from fish byproducts through the response surface methodology", *Food Packaging and Shelf Life* (2018) **16**, 23-30.
- [29] K.S. Miller, J.M. Krochta, "Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review", *Trends in Food Science & Technology* (1997) **8**, 228-237.
- [30] 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.
- [31] M. Gigli, M. Fabbri, N. Lotti, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, "Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review", *European Polymer Journal* (2016) **75**, 431-460.
- [32] X. Zhang, X. Peng, S.W. Zhang, "Synthetic biodegradable medical polymers: polymer blends", en "Science and principles of biodegradable and bioresorbable medical polymers: materials and properties", editado por X. Zhang, Elsevier (2017) **117**, 217-254.
- [33] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M.D. Rosa, "Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments", *Polymer Degradation and Stability* (2015) **119**, 35-45.
- [34] M. Jiang, J.F. Ma, M.K. Wu, R.M. Liu, L.Y. Liang, F.X. Xin, W.M. Zhang, H.H. Jia, W.L. Dong, "Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies", *Bioresource Technology* (2017) **245**, 1710-1717.
- [35] M.B. Coltelli, I. Della Maggiore, M. Bertold, F. Signori, S. Bronco, F. Ciardelli, "Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization", *Journal of Applied Polymer Science* (2008) **110**, 1250-1262.
- [36] N. Jacquel, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, A. Rousseau, F. Fenouillot, "Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications", *Polymer* (2015) **59**, 234-242.
- [37] W.H. Carothers, "Polymerization", *Chemical Reviews* (1931) **8**, 353-426.
- [38] T. Fujimaki, "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction", *Polymer Degradation and Stability* (1998) **59**, 209-214.
- [39] J. Xu, B.H. Guo, "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization", *Biotechnology Journal* (2010) **5**, 1149-1163.
- [40] N. Jacquel, F. Freyermouth, F. Fenouillot, A. Rousseau, J.P. Pascault, P. Fuertes, R. Saint-Loup, "Synthesis and properties of poly(butylene succinate): efficiency of different transesterification catalysts", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* (2011) **49**, 5301-5312.

- [41] H. Song, S.Y. Lee, "Production of succinic acid by bacterial fermentation", *Enzyme and Microbial Technology* (2006) **39**, 352-361.
- [42] M.F. Sonnenschein, S.J. Guillaudeu, B.G. Landes, B.L. Wendt, "Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes", *Polymer* (2010) **51**, 3685-3692.
- [43] M.K. Patel, A. Bechu, J.D. Villegas, M. Bergez-Lacoste, K. Yeung, R. Murphy, J. Woods, O.N. Mwabonje, Y.Z. Ni, A.D. Patel, J. Gallagher, D. Bryant, "Second-generation bio-based plastics are becoming a reality - Non-renewable energy and greenhouse gas (GHG) balance of succinic acid-based plastic end products made from lignocellulosic biomass", *Biofuels Bioproducts & Biorefining* (2018) **12**, 426-441.
- [44] T. Debuissy, E. Pollet, L. Averous, "Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4-and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties", *Polymer* (2016) **99**, 204-213.
- [45] A. Forte, A. Zucaro, R. Basosi, A. Fierro, "LCA of 1,4-butanediol produced via direct fermentation of sugars from wheat straw feedstock within a territorial biorefinery", *Materials* (2016) **9**, 563.
- [46] N. Jamaluddin, M.T. Razaina, Z.A.M. Ishak, "Mechanical and morphology behaviours of polybutylene (succinate)/thermoplastic polyurethane blend", *Procedia Chemistry* (2016) **19**, 426-432.
- [47] R. Homklin, N. Hongsriphan, "Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent", *Energy Procedia* (2013) **34**, 871-879.
- [48] E.K. Kim, J.S. Bae, S.S. Im, B.C. Kim, Y.K. Han, "Preparation and properties of branched polybutylenesuccinate", *Journal of Applied Polymer Science* (2001) **80**, 1388-1394.
- [49] J.B. Zhao, K.Y. Li, W.T. Yang, "Chain extension of polybutylene adipate and polybutylene succinate with adipoyl- and terephthaloyl-biscaprolactamate", *Journal of Applied Polymer Science* (2007) **106**, 590-598.
- [50] A. Bhatia, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, H.J. 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.
- [51] P. Cihal, O. Vopicka, M. Lanc, M. Kludsky, J. Velas, Z. Hrdlicka, A. Michalcova, M. Dendisova, K. Friess, "Poly(butylene succinate)-cellulose triacetate blends: permeation, pervaporation, sorption and physical structure", *Polymer Testing* (2018) **65**, 468-479.
- [52] S. Charlon, S. Marais, E. Dargent, J. Soulestin, M. Sclavons, N. Follain, "Structure-barrier property relationship of biodegradable poly(butylene succinate) and poly (butylene succinate)-co-(butylene adipate) nanocomposites: influence of the rigid amorphous fraction", *Physical Chemistry Chemical Physics* (2015) **17**, 29918-29934.

- [53] P. Cihal, O. Vopicka, K. Pilnacek, J. Poustka, K. Friess, J. Hajslova, J. Dobias, P. Dole, "Aroma scalping characteristics of polybutylene succinate based films", *Polymer Testing* (2015) **46**, 108-115.
- [54] A. Lindstrom, A.C. Albertsson, M. Hakkarainen, "Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)", *Polymer Degradation and Stability* (2004) **83**, 487-493.
- [55] M. Puchalski, G. Szparaga, T. Biela, A. Gutowska, S. Sztajnowski, I. Krucinska, "Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions", *Polymers* (2018) **10**, 251.
- [56] H. Anankaphong, D. Pentrakoon, J. Junkasem, "Effect of rubberwood content on biodegradability of poly(butylene succinate) biocomposites", *International Journal of Polymer Science* (2015), 368341.
- [57] G.V. Laverde, S.P. McCarthy, E. Soc Plast, "Analysis of the mechanical properties of biodegradable films made from blends of polylactic acid (PLA) and polyesters by blown film extrusion" en "Conference proceedings at ANTEC '98: Plastics on my mind" (1998). **44**, 2515-2519.
- [58] J.A. Ratto, P.J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, R. Farrell, "Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system", *Polymer* (1999) **40**, 6777-6788.
- [59] C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta, "Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing", *Polymer Degradation and Stability* (2012) **97**, 972-980.
- [60] I.N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, P. Dole, C.D. Papaspyrides, "Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate)", *Polymer Degradation and Stability* (2016) **128**, 182-192.
- [61] F.X. Li, X.J. Xu, Q. Li, Y. Li, H.Y. Zhang, J.Y. Yu, A.M. Cao, "Thermal degradation and their kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthate)s under nitrogen and air atmospheres", *Polymer Degradation and Stability* (2006) **91**, 1685-1693.
- [62] S. Kim, P. Kim, J. Lim, H. An, P. Suuronen, "Use of biodegradable driftnets to prevent ghost fishing: physical properties and fishing performance for yellow croaker", *Animal Conservation* (2016) **19**, 309-319.
- [63] I. Grigoriadou, N. Nianias, A. Hoppe, Z. Terzopoulou, D. Bikiaris, J. Will, J. Hum, J.A. Roether, R. Detsch, A.R. Boccaccini, "Evaluation of silica-nanotubes and strontium hydroxyapatite nanorods as appropriate nanoadditives for poly(butylene succinate) biodegradable polyester for biomedical applications", *Composites Part B-Engineering* (2014) **60**, 49-59.

- [64] K. Grage, A.C. Jahns, N. Parlane, R. Palanisamy, I.A. Rasiah, J.A. Atwood, B.H.A. Rehm, "Bacterial polyhydroxyalkanoate granules: biogenesis, structure, and potential use as nano-/micro-beads in biotechnological and biomedical applications", *Biomacromolecules* (2009) **10**, 660-669.
- [65] M. Ojansivu, L. Johansson, S. Vanhatupa, I. Tamminen, M. Hannula, J. Hyttinen, M. Kellomaki, S. Miettinen, "Knitted 3D scaffolds of polybutylene succinate support human mesenchymal stem cell growth and osteogenesis", *Stem Cells International* (2018), 5928935.
- [66] A.R. Pinto, V.M. Correlo, M. Bhattacharya, P. Charbord, R.L. Reis, N.M. Neves, "Behaviour of human bone marrow mesenchymal stem cells seeded on fiber bonding chitosan polyester based for bone tissue engineering scaffolds", *Tissue Engineering* (2006) **12**, 1019-1019.
- [67] V.M. Correlo, L.F. Boesel, M. Bhattacharya, J.F. Mano, N.M. Neves, R.L. Reis, "Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* (2005) **403**, 57-68.
- [68] M.L.A. da Silva, A. Crawford, J.M. Mundy, V.M. Correlo, P. Sol, M. Bhattacharya, P.V. Hatton, R.L. Reis, N.M. Neves, "Chitosan/polyester-based scaffolds for cartilage tissue engineering: Assessment of extracellular matrix formation", *Acta Biomaterialia* (2010) **6**, 1149-1157.
- [69] A.R. Costa-Pinto, V.M. Correlo, P.C. Sol, M. Bhattacharya, S. Srouji, E. Livne, R.L. Reis, N.M. Neves, "Chitosan-poly(butylene succinate) scaffolds and human bone marrow stromal cells induce bone repair in a mouse calvaria model", *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (2012) **6**, 21-28.
- [70] H.Y. Wang, J.H. Ji, W. Zhang, Y.H. Zhang, J. Jiang, Z.W. Wu, S.H. Pu, P.K. Chu, "Biocompatibility and bioactivity of plasma-treated biodegradable poly(butylene succinate)", *Acta Biomaterialia* (2009) **5**, 279-287.
- [71] V.P. Ribeiro, L.R. Almeida, A.R. Martins, I. Pashkuleva, A.P. Marques, A.S. Ribeiro, C.J. Silva, G. Bonifacio, R.A. Sousa, A.L. Oliveira, R.L. Reis, "Modulating cell adhesion to polybutylene succinate biotextile constructs for tissue engineering applications", *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (2017) **11**, 2853-2863.
- [72] V.M. Correlo, A.R. Costa-Pinto, P. Sol, J.A. Covas, M. Bhattacharya, N.M. Neves, R.L. Reis, "Melt processing of chitosan-based fibers and fiber-mesh scaffolds for the engineering of connective tissues", *Macromolecular Bioscience* (2010) **10**, 1495-1504.
- [73] K. Hua, W. Zhang, X. Liu, X.B. Yang, "Biocompatibility of a novel poly(butyl succinate) and polylactic acid blend", *ASAIO Journal* (2012) **58**, 262-267.
- [74] S. Vytejkova, L. Vapenka, J. Hradecky, J. Dobias, J. Hajslova, C. Lorient, L. Vannini, J. Poustka, "Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging", *Polymer Testing* (2017) **60**, 357-364.

- [75] E. Can, S. Bucak, E. Kinaci, A.C. Calikogly, G.T. Kose, "Polybutylene succinate (PBS) - polycaprolactone (PCL) blends compatibilized with poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) copolymer for biomaterial applications", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2014) **53**, 1178-1193.
- [76] D. Liu, Z.G. Qi, Y. Zhang, J. Xu, B.H. Guo, "Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties", *Starch-Starke* (2015) **67**, 802-809.
- [77] X.H. Wang, S.H. Huang, Y.P. Wang, P. Wei, Y.W. Chen, Y.M. Xia, Y.M. Wang, "Eco-friendly cellulose acetate butyrate/poly(butylene succinate) blends: crystallization, miscibility, thermostability, rheological and mechanical properties", *Journal of Polymer Research* (2017) **24**, 16.
- [78] K.I. Ku-Marsilla, C.J.R. Verbeek, "Compatibilization of protein thermoplastics and polybutylene succinate blends", *Macromolecular Materials and Engineering* (2015) **300**, 161-171.
- [79] P. Faibunchan, Y. Nakaramontri, S. Pichaiyut, W. Chueangchayaphan, S. Wisunthorn, C. Kummerlowe, N. Vennemann, C. Nakason, "Optimizing mechanical and morphological properties of biodegradable thermoplastic elastomer based on epoxidized natural rubber and poly(butylene succinate) blends", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 46541.
- [80] N. Budtri, S. Aekrum, W. Lertsiriyothin, "The compatibility of polylactides and polybutylene succinate in PLA blends based on thermal, mechanical, and rheological properties", *Oriental Journal of Chemistry* (2017) **33**, 2766-2775.
- [81] L.N. Luduena, E. Fortunati, J.I. Moran, V.A. Alvarez, V.P. Cyras, D. Puglia, L.B. Manfredi, M. Pracella, "Preparation and characterization of polybutylene-succinate/poly(ethylene-glycol)/cellulose nanocrystals ternary composites", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 43302.
- [82] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, C. Delaite, J.M. Lopez-Cuesta, "Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites", *European Polymer Journal* (2016) **75**, 142-162.
- [83] M.M. Reddy, A.K. Mohanty, M. Misra, "Optimization of tensile properties thermoplastic blends from soy and biodegradable polyesters: Taguchi design of experiments approach", *Journal of Materials Science* (2012) **47**, 2591-2599.
- [84] Y.Q. Zhao, J.P. Qu, Y.H. Feng, Z.H. Wu, F.Q. Chen, H.L. Tang, "Mechanical and thermal properties of epoxidized soybean oil plasticized polybutylene succinate blends", *Polymers for Advanced Technologies* (2012) **23**, 632-638.
- [85] L. Chen, H.H. Cheng, J. Xiong, Y.T. Zhu, H.P. Zhang, X. Xiong, Y.M. Liu, J. Yu, Z.X. Guo, "Improved mechanical properties of poly(butylene succinate) membrane by co-electrospinning with gelatin", *Chinese Journal of Polymer Science* (2018) **36**, 1063-1069.

- [86] 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.
- [87] S.N. Li, A.J. Gu, G.Z. Liang, L. Yuan, J. Xue, "A facile and green preparation of poly(glycidyl methacrylate) coated aramide fibers", *Journal of Materials Chemistry* (2012) **22**, 8960-8968.
- [88] B. Buitrago, F. Jaramillo, M. Gomez, "Some properties of natural fibers (sisal, pineapple, and banana) in comparison to man-made technical fibers (aramide, glass, carbon)", *Journal of Natural Fibers* (2015) **12**, 357-367.
- [89] "Natural fiber composites (NFC) market size, share & trends analysis report by raw material, by matrix, by technology (injection molding, compression molding, pultrusion), by application, and segment forecasts, 2018 - 2024", Grand View Research report (2018) 139.
- [90] M.P.M. Dicker, P.F. Duckworth, A.B. Baker, G. Francois, M.K. Hazzard, P.M. Weaver, "Green composites: A review of material attributes and complementary applications", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2014) **56**, 280-289.
- [91] K.T. Lau, P.Y. Hung, M.H. Zhu, D. Hui, "Properties of natural fibre composites for structural engineering applications", *Composites Part B-Engineering* (2018) **136**, 222-233.
- [92] 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.
- [93] S. Panthapulakkal, M. Sain, "Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2007) **38**, 1445-1454.
- [94] M.S. Fogorasi, I. Barbu, Iop, "The potential of natural fibres for automotive sector – review", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (2017) **252**, 012044.
- [95] S.N. Monteiro, F.P.D. Lopes, A.P. Barbosa, A.B. Bevitori, I.L.A. da Silva, L.L. da Costa, "Natural lignocellulosic fibers as engineering materials-an overview", *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* (2011) **42A**, 2963-2974.
- [96] Y.H. Feng, Y.J. Li, B.P. Xu, D.W. Zhang, J.P. Qu, H.Z. He, "Effect of fiber morphology on rheological properties of plant fiber reinforced poly(butylene succinate) composites", *Composites Part B-Engineering* (2013) **44**, 193-199.
- [97] K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, T.M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2016) **83**, 98-112.

- [98] F.M. Al-Oqla, S.M. Sapuan, "Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry", *Journal of Cleaner Production* (2014) **66**, 347-354.
- [99] T. Vaisanen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review", *Waste Management* (2016) **54**, 62-73.
- [100] R. Prithivirajan, S. Jayabal, G. Bharathiraja, "Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties", *Cellulose Chemistry and Technology* (2015) **49**, 65-68.
- [101] I. Naghmouchi, P. Mutje, S. Boufi, "Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry", *Industrial Crops and Products* (2015) **72**, 183-191.
- [102] A. Guleria, A.S. Singha, R.K. Rana, "Mechanical, thermal, morphological, and biodegradable studies of okra cellulosic fiber reinforced starch-based biocomposites", *Advances in Polymer Technology* (2018) **37**, 21646.
- [103] Y. Seki, M. Sarikanat, K. Sever, C. Durmuskahya, "Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials", *Composites Part B-Engineering* (2013) **44**, 517-523.
- [104] V. Fiore, A. Valenza, G. Di Bella, "Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures", *Composites Science and Technology* (2011) **71**, 1138-1144.
- [105] A.K. Bledzki, J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress in Polymer Science* (1999) **24**, 221-274.
- [106] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview", *Macromolecular Materials and Engineering* (2000) **276**, 1-24.
- [107] S.J. Eichhorn, C.A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, A. Dufresne, K.M. Entwistle, P.J. Herrera-Franco, G.C. Escamilla, L. Groom, M. Hughes, C. Hill, T.G. Rials, P.M. Wild, "Review: Current international research into cellulosic fibres and composites", *Journal of Materials Science* (2001) **36**, 2107-2131.
- [108] M. Rokbi, H. Osmani, A. Imad, N. Benseddiq, "Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite", *Procedia Engineering* (2011) **10**, 2092-2097.
- [109] H.U. Zaman, M.A. Khan, R.A. Khan, "A comparative study on the mechanical and degradation properties of plant fibers reinforced polyethylene composites", *Polymer Composites* (2011) **32**, 1552-1560.

- [110] A. El-Sabbagh, "Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour", *Composites Part B-Engineering* (2014) **57**, 126-135.
- [111] S.M. Luz, A. Caldeira-Pires, P.M.C. Ferrao, "Environmental benefits of substituting talc by sugarcane bagasse fibers as reinforcement in polypropylene composites: Ecodesign and LCA as strategy for automotive components", *Resources Conservation and Recycling* (2010) **54**, 1135-1144.
- [112] M.E. Tawfik, S.B. Eskander, G.A. Nawwar, "Hard wood-composites made of rice straw and recycled polystyrene foam wastes", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 44770.
- [113] H. Abdellaoui, H. Bensalah, J. Echaabi, R. Bouhfid, A. Qaiss, "Fabrication, characterization and modelling of laminated composites based on woven jute fibres reinforced epoxy resin", *Materials & Design* (2015) **68**, 104-113.
- [114] P. Samivel, A.R. Babu, "Mechanical behavior of stacking sequence in kenaf and banana fiber reinforced-polyester laminate", *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research* (2013) **2**, 348-360.
- [115] G.P. Otto, M.P. Moises, G. Carvalho, A.W. Rinaldi, J.C. Garcia, E. Radovanovic, S.L. Favaro, "Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers", *Composites Part B-Engineering* (2017) **110**, 459-465.
- [116] D. Sivakumar, L.F. Ng, S.M. Lau, K.T. Lim, "Fatigue life behaviour of glass/kenaf woven-ply polymer hybrid biocomposites", *Journal of Polymers and the Environment* (2018) **26**, 499-507.
- [117] W.N.W. Busu, H. Anuar, S.H. Ahmad, R. Rasid, N.A. Jamal, "The mechanical and physical properties of thermoplastic natural rubber hybrid composites reinforced with hibiscus cannabinus, l and short glass fiber", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2010) **49**, 1315-1322.
- [118] S.D. Malingam, L.F. Ng, K.H. Chan, K. Subramaniam, M.Z. Selamat, K.A. Zakaria, "The static and dynamic mechanical properties of kenaf/glass fibre reinforced hybrid composites", *Materials Research Express* (2018) **5**, 095304.
- [119] Y.L. Zhang, Y. Li, H. Ma, T. Yu, "Tensile and interfacial properties of unidirectional flax/glass fiber reinforced hybrid composites", *Composites Science and Technology* (2013) **88**, 172-177.
- [120] F. Sarasini, J. Tirillo, S. D'Altilia, T. Valente, C. Santulli, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, D. Mellier, L. Lampani, P. Gaudenzi, "Damage tolerance of carbon/flax hybrid composites subjected to low velocity impact", *Composites Part B-Engineering* (2016) **91**, 144-153.
- [121] H. Ibrahim, M. Farag, H. Megahed, S. Mehanny, "Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers", *Carbohydrate Polymers* (2014) **101**, 11-19.

- [122] C.S. Wu, H.T. Liao, "The mechanical properties, biocompatibility and biodegradability of chestnut shell fibre and polyhydroxyalkanoate composites", *Polymer Degradation and Stability* (2014) **99**, 274-282.
- [123] M. Avella, G. Bogoeva-Gaceva, A. Buzarovska, M.E. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov, "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2007) **104**, 3192-3200.
- [124] E.C. Ramires, F. de Oliveira, E. Frollini, "Composites based on renewable materials: Polyurethane-type matrices from forest byproduct/vegetable oil and reinforced with lignocellulosic fibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **129**, 2224-2233.
- [125] J.M.F. de Paiva, E. Frollini, "Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites", *Macromolecular Materials and Engineering* (2006) **291**, 405-417.
- [126] E.C. Ramires, J.D. Megiatto, C. Gardrat, A. Castellan, E. Frollini, "Valorization of an industrial organosolv-sugarcane bagasse lignin: Characterization and use as a matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers", *Biotechnology and Bioengineering* (2010) **107**, 612-621.
- [127] N. Reddy, Y.Q. Yang, "Completely biodegradable soyprotein-jute biocomposites developed using water without any chemicals as plasticizer", *Industrial Crops and Products* (2011) **33**, 35-41.
- [128] N. Saba, M. Jawaid, O. Al-Othman, "An overview on polylactic acid, its cellulosic composites and applications", *Current Organic Synthesis* (2017) **14**, 156-170.
- [129] K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites", *Composites Science and Technology* (2003) **63**, 1317-1324.
- [130] M.U. Wahit, N.I. Akos, W.A. Laftah, "Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) composites: A review", *Polymer Composites* (2012) **33**, 1045-1053.
- [131] S.O. Han, M. Karevan, I.N. Sim, M.A. Bhuiyan, Y.H. Jang, J. Ghaffar, K. Kalaitzidou, "Understanding the reinforcing mechanisms in kenaf fiber/PLA and kenaf fiber/PP composites: A comparative study", *International Journal of Polymer Science* (2012), 679252.
- [132] A. Couture, G. Lebrun, L. Laperriere, "Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers", *Composite Structures* (2016) **154**, 286-295.
- [133] R.B. Yusoff, H. Takagi, A.N. Nakagaito, "Tensile and flexural properties of polylactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers", *Industrial Crops and Products* (2016) **94**, 562-573.
- [134] O. Gordobil, I. Egues, R. Llano-Ponte, J. Labidi, "Physicochemical properties of PLA lignin blends", *Polymer Degradation and Stability* (2014) **108**, 330-338.

- [135] S.K. Su, C.S. Wu, "*The processing and characterization of polyester/natural fiber composites*", Polymer-Plastics Technology and Engineering (2010) **49**, 1022-1029.
- [136] A. Arbeláiz, B. Fernández, A. Valea, I. Mondragon, "*Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(epsilon-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content*", Carbohydrate Polymers (2006) **64**, 224-232.
- [137] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "*Biocomposites based on poly(butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties*", Polymer Testing (2015) **45**, 168-173.
- [138] S.K. Su, C.S. Wu, "*Polyester biocomposites from recycled natural fibers: characterization and biodegradability*", Journal of Applied Polymer Science (2011) **119**, 1211-1219.
- [139] U. Saeed, M.A. Nawaz, H.A. Al-Turaif, "*Wood flour reinforced biodegradable PBS/PLA composites*", Journal of Composite Materials (2018) **52**, 2641-2650.
- [140] S. Chuayjuljit, C. Wongwaiwattanukul, P. Chaiwutthinan, P. Prasassarakich, "*Biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/wood flour composites: Physical and morphological properties*", Polymer Composites (2017) **38**, 2841-2851.
- [141] H. Pirayesh, H. Khanjanzadeh, A. Salari, "*Effect of using walnut/almond shells on the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard*", Composites Part B-Engineering (2013) **45**, 858-863.
- [142] H. Essabir, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A. Qaiss, "*Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles*", Mechanics of Materials (2016) **93**, 134-144.
- [143] O. Nabinejad, D. Sujana, M.E. Rahman, I.J. Davies, "*Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites*", Materials & Design (2015) **65**, 823-830.
- [144] M. Zahedi, H. Khanjanzadeh, H. Pirayesh, M.A. Saadatnia, "*Utilization of natural montmorillonite modified with dimethyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium salt as reinforcement in almond shell flour-polypropylene bio-nanocomposites*", Composites Part B-Engineering (2015) **71**, 143-151.
- [145] H. Pirayesh, A. Khazaeian, "*Using almond (Prunus amygdalus L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite*", Composites Part B-Engineering (2012) **43**, 1475-1479.
- [146] J.A. Caballero, R. Font, A. Marcilla, "*Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics*", Thermochimica Acta (1996) **276**, 57-77.
- [147] F. Deniz, "*Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design*", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications (2013) **33**, 2821-2826.

- [148] H. Essabir, M.E.I. Achaby, E.I.M. Hilali, R. Bouhfid, A. Qaiss, "*Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles*", *Journal of Bionic Engineering* (2015) **12**, 129-141.
- [149] A. Lashgari, A. Eshghi, M. Farsi, "*A study on some properties of polypropylene based nanocomposites made using almond shell flour and organoclay*", *Asian Journal of Chemistry* (2013) **25**, 1043-1049.
- [150] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, R. Bouhfid, "*Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties*", *Materials & Design* (2013) **51**, 225-230.
- [151] F.Z. El Mechtali, H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Bensalah, M. Jawaid, R. Bouhfid, A. Qaiss, "*Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shells particles: impact of chemical treatments*", *Journal of Bionic Engineering* (2015) **12**, 483-494.
- [152] A.V. Garcia, M.R. Santonja, A.B. Sanahuja, M.D.G. Selva, "*Characterization and degradation characteristics of poly (epsilon-caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues*", *Polymer Degradation and Stability* (2014) **108**, 269-279.
- [153] 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* (2018) **111**, 878-888.
- [154] A.M. Garcia, A.I. Garcia, M.L. Cabezas, A.S. Reche, "*Study of the influence of the almond variety in the properties of injected parts with biodegradable almond shell based masterbatches*", *Waste and Biomass Valorization* (2015) **6**, 363-370.
- [155] R.Y. Chen, W. Zou, H.C. Zhang, G.Z. Zhang, Z.T. Yang, G. Jin, J.P. Qu, "*Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate*", *Polymer Testing* (2015) **42**, 160-167.
- [156] X. Wang, L. Song, H.Y. Yang, H.D. Lu, Y. Hu, "*Synergistic effect of graphene on antidripping and fire resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites*", *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011) **50**, 5376-5383.
- [157] F.B. Ali, R. Mohan, "*Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable polybutylene succinate/carbon nanotubes nanocomposites*", *Polymer Composites* (2010) **31**, 1309-1314.
- [158] S.S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, "*Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites*", *Macromolecules* (2003) **36**, 2355-2367.
- [159] S.Y. Hwang, E.S. Yoo, S.S. Im, "*Effects of TS-1 zeolite structures on physical properties and enzymatic degradation of Poly (butylene succinate) (PBS)/TS-1 zeolite hybrid composites*", *Polymer* (2011) **52**, 965-975.

- [160] Y.H. Zhang, C.X. Yu, P.K. Chu, F.Z. Lv, C.A. Zhang, J.H. Ji, R. Zhang, H.L. Wang, "Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly(butylene succinate) composites", *Materials Chemistry and Physics* (2012) **133**, 845-849.
- [161] N. Kurokawa, S. Kimura, A. Hotta, "Mechanical properties of poly(butylene succinate) composites with aligned cellulose-acetate nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 45429.
- [162] J.M. Lee, Z.A.M. Ishak, R.M. Taib, T.T. Law, M.Z.A. Thirmizir, "Mechanical, thermal and water absorption properties of kenaf-fiber-based polypropylene and poly(butylene succinate) composites", *Journal of Polymers and the Environment* (2013) **21**, 293-302.
- [163] H.Y. Lee, D. Choi, "Influence of waste fiber content on the thermal and mechanical properties of waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites", *Polymer-Korea* (2017) **41**, 719-726.
- [164] Z.N. Terzopoulou, G.Z. Papageorgiou, E. Papadopoulou, E. Athanassiadou, M. Reinders, D.N. Bikiaris, "Development and study of fully biodegradable composite materials based on poly(butylene succinate) and hemp fibers or hemp shives", *Polymer Composites* (2016) **37**, 407-421.
- [165] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers", *Industrial Crops and Products* (2013) **45**, 160-169.
- [166] G. Dorez, A. Taguet, L. Ferry, J.M. Lopez-Cuesta, "Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites", *Polymer Degradation and Stability* (2013) **98**, 87-95.
- [167] B.P. Calabria, F. Ninomiya, H. Yagi, A. Oishi, K. Taguchi, M. Kunioka, M. Funabashi, "Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent", *Polymers* (2013) **5**, 128-141.
- [168] M.W. Lee, S.O. Han, Y.B. Seo, "Red algae fibre/poly(butylene succinate) biocomposites: The effect of fibre content on their mechanical and thermal properties", *Composites Science and Technology* (2008) **68**, 1266-1272.
- [169] F.S. Yen, H.T. Liao, C.S. Wu, "Characterization and biodegradability of agricultural residue-filled polyester ecomposites", *Polymer Bulletin* (2013) **70**, 1613-1629.
- [170] V. Tserki, P. Matzinos, C. Panayiotou, "Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2006) **37**, 1231-1238.
- [171] H.S. Kim, B.H. Lee, S. Lee, H.J. Kim, J. Dorgan, "Enhanced interfacial adhesion, mechanical, and thermal properties of natural flour-filled biodegradable polymer bio-composites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2011) **104**, 331-338.
- [172] S.Y. Fu, X.Q. Feng, B. Lauke, Y.W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites", *Composites Part B-Engineering* (2008) **39**, 933-961.

- [173] J.T. Kang, S.H. Park, S.H. Kim, "Improvement in the adhesion of bamboo fiber reinforced polylactide composites", *Journal of Composite Materials* (2014) **48**, 2567-2577.
- [174] Y. Li, J. Zhang, P.J. Cheng, J.J. Shi, L. Yao, Y.P. Qiu, "Helium plasma treatment voltage effect on adhesion of ramie fibers to polybutylene succinate", *Industrial Crops and Products* (2014) **61**, 16-22.
- [175] M. Sood, G. Dwivedi, "Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review", *Egyptian Journal of Petroleum* (2017) <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.11.005>
- [176] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A.M. Ishak, "Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites", *Express Polymer Letters* (2013) **7**, 340-354.
- [177] N.Q. Zhu, M. Ye, D.J. Shi, M.Q. Chen, "Reactive compatibilization of biodegradable poly(butylene succinate)/Spirulina microalgae composites", *Macromolecular Research* (2017) **25**, 165-171.
- [178] R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso, F. Caputo, "Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites", *Composites Part B-Engineering* (2018) **133**, 210-217.
- [179] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout, A. Smith, "Chemical modification of hemp fibers by silane coupling agents", *Journal of Applied Polymer Science* (2012) **123**, 601-610.
- [180] V. Shaniba, M.P. Sreejith, K.B. Aparna, T.V. Jinita, E. Purushothaman, "Mechanical and thermal behavior of styrene butadiene rubber composites reinforced with silane-treated peanut shell powder", *Polymer Bulletin* (2017) **74**, 3977-3994.
- [181] S.M. Lai, C.S. Wu, H.T. Liao, "The characterization of biodegradable polybutylene succinate/starch blends using HDPE-g-acrylic acid as a compatibilizer", *Polymers & Polymer Composites* (2006) **14**, 365-376.
- [182] N.F. Zaaba, H. Ismail, M. Jaafar, "A study of the degradation of compatibilized and uncompatibilized peanut shell powder/recycled polypropylene composites due to natural weathering", *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2017) **23**, 290-297.
- [183] Q. Tian, S.H. Qin, R. Zhou, R.F. Zhou, Y.H. Jiang, W.T. He, G.M. Xu, "Effect of compatibilizer and organoclay content on structure, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate)/(ethylene acrylic acid)/organoclay nanocomposites", *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2017) **23**, 219-227.
- [184] N. Prasad, V.K. Agarwal, S. Sinha, "Physico-mechanical properties of coir fiber/LDPE composites: Effect of chemical treatment and compatibilizer", *Korean Journal of Chemical Engineering* (2015) **32**, 2534-2541.

- [185] M.S. Islam, S. Hamdan, M. Hasan, A.S. Ahmed, M.R. Rahman, "Effect of coupling reactions on the mechanical and biological properties of tropical wood polymer composites (WPC)", *International Biodeterioration & Biodegradation* (2012) **72**, 108-113.
- [186] N.N. Shah, N. Soni, R.S. Singhal, "Modification of proteins and polysaccharides using dodecenyl succinic anhydride: Synthesis, properties and applications-A review", *International Journal of Biological Macromolecules* (2018) **107**, 2224-2233.
- [187] P. Gasparic, M. Kurecic, R. Kargl, U. Maver, L. Gradisnik, S. Hribernik, K.S. Kleinschek, M.S. Smole, "Nanofibrous polysaccharide hydroxyapatite composites with biocompatibility against human osteoblasts", *Carbohydrate Polymers* (2017) **177**, 388-396.
- [188] S. Atifi, C.W. Miao, W.Y. Hamad, "Surface modification of lignin for applications in polypropylene blends", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 45103.
- [189] A. Bayrak, M. Kiralan, A. Ipek, N. Arslan, B. Cosge, K.M. Khawar, "Fatty acid compositions of linseed (*linum usitatissimum* L.) genotypes of different origin cultivated in Turkey", *Biotechnology & Biotechnological Equipment* (2010) **24**, 1836-1842.
- [190] 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.
- [191] D. Garcia-Garcia, O. Fenollar, V. Fombuena, J. Lopez-Martinez, R. Balart, "Improvement of mechanical ductile properties of poly(3-hydroxybutyrate) by using vegetable oil derivatives", *Macromolecular Materials and Engineering* (2017) **302**, 330.
- [192] 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.
- [193] 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.
- [194] 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.
- [195] A. Sarwono, Z. Man, M.A. Bustam, "Blending of epoxidised palm oil with epoxy resin: The effect on morphology, thermal and mechanical properties", *Journal of Polymers and the Environment* (2012) **20**, 540-549.
- [196] S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, "Effect of biodegradable epoxidized castor oil on physicochemical and mechanical properties of epoxy resins", *Macromolecular Chemistry and Physics* (2004) **205**, 2048-2054.

- [197] K. Huang, P. Zhang, J.W. Zhang, S.H. Li, M. Li, J.L. Xia, Y.H. Zhou, "Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid-derived C21 diacid and C22 triacid and study of epoxy properties", *Green Chemistry* (2013) **15**, 2466-2475.
- [198] P. Narute, G.R. Rao, S. Misra, A. Palanisamy, "Modification of cottonseed oil for amine cured epoxy resin: Studies on thermo-mechanical, physico-chemical, morphological and antimicrobial properties", *Progress in Organic Coatings* (2015) **88**, 316-324.
- [199] K.S. Chun, C.M. Yeng, S. Hussienyiah, "Green coupling agent for agro-waste based thermoplastic composites", *Polymer Composites* (2018) **39**, 2441-2450.
- [200] S.H. Kamarudin, L.C. Abdullah, M.M. Aung, C.T. Ratnam, E.R.J. Talib, "A study of mechanical and morphological properties of PLA based biocomposites prepared with EJO vegetable oil based plasticiser and kenaf fibres", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (2018) **368**, 012011.
- [201] A. Orue, A. Eceiza, A. Arbelaiz, "Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers", *Industrial Crops and Products* (2018) **112**, 170-180.



OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II.1. HIPÓTESIS.

En los últimos años, el marco en el que se desarrollan las investigaciones en el ámbito de los polímeros y los materiales compuestos, se ha visto fuertemente influenciado por la creciente presión social respecto al medio ambiente. La sociedad está cada vez más sensibilizada en las repercusiones medioambientales ligadas al desarrollo sostenible y planteamiento de economías circulares donde se tiene en cuenta el Ciclo de Vida del Producto, desde su concepción hasta su final, con el fin de realizar un máximo aprovechamiento de los recursos actuales sin comprometer dichos recursos para las generaciones venideras.

El sector de los materiales plásticos y compuestos está en el punto de mira ya que gran parte de los materiales empleados en estos sectores se obtienen como derivados de recursos fósiles, con su efecto negativo sobre la huella de carbono y la generación/acumulación de residuos. De hecho, recientes iniciativas están planteando la retirada de plásticos de un solo uso sustituyéndolos por vidrio y otros materiales que permitan productos reutilizables. Conocedor de esta situación, el sector de los plásticos y los materiales compuestos, ha evolucionado de forma positiva con investigaciones dirigidas hacia desarrollo de materiales de alto rendimiento medioambiental.

Desde el punto de vista medioambiental, es posible realizar diversos planteamientos. Uno de los planteamientos considera el origen de los materiales, buscando alternativas a los polímeros/compuestos derivados del petróleo. En este sentido, el sector de los plásticos/compuestos ha realizado importantes avances en el desarrollo de materiales derivados de polisacáridos (almidón, celulosa, quitina, etc.), polímeros derivados de la fermentación bacteriana como el poli(hidroxibutirato) – PHB u otros poli(hidroxialcanoatos) – PHAs y, finalmente, polímeros derivados de proteínas como el gluten, proteína de soja, ovalbúmina, caseína, etc. Entre estos materiales de origen renovable se contempla el ácido poli(láctico) – PLA obtenido de la fermentación de almidones. En el ámbito de los materiales procedentes de recursos renovables, han adquirido gran relevancia las fibras naturales y los residuos lignocelulósicos como cargas/refuerzos en compuestos de matriz polimérica, proliferando estudios con fibras de lino, yute, cáñamo, coco, etc. así como cargas lignocelulósicas procedentes de residuos agroforestales o industriales como cáscara de almendra, de nuez, de arroz, residuos de café, etc.

Otro planteamiento medioambiental considera la eficacia al final del Ciclo de Vida del producto, parte o componente, es decir, si el material es biodegradable o no. Por norma general, los plásticos convencionales no son biodegradables (o más correctamente, desintegrables en condiciones de compostaje). No obstante, debido a su particular estructura química, determinados poli(ésteres) de origen petroquímico ofrecen la propiedad de biodegradabilidad. Es precisamente el grupo éster el que permite la degradación/desintegración progresiva del polímero en condiciones de compost, debido a su sensibilidad a los procesos de hidrólisis. Entre estos poli(ésteres), se encuentra la poli(e-caprolactona) – PCL, el poli(butilén succinato) – PBS, poli(butilén succinato-co-adipato) – PBSA, ácido poli(áctico) – PLA, ácido poli(glicólico) – PGA, poli(butilén adipato-co-tereftalato) – PBAT, entre otros. Si bien estos materiales son de origen petroquímico, lo cierto es que son desintegrables en compost y no contribuyen a la acumulación de residuos plásticos. Actualmente, excepto en el caso del PLA, el coste de estos poli(ésteres) es todavía elevado.

En este marco, la hipótesis que se plantea en esta tesis doctoral es la de ampliar las posibilidades de uso industrial de poli(butilén succinato) – PBS, polímero flexible de alto coste, mediante la incorporación de residuos de la industria de la alimentación, concretamente, residuos de cáscara de almendra. Con ello, se pretende obtener una serie de materiales compuestos con acabados similares a la madera con un coste competitivo y un conjunto de propiedades equilibradas a nivel de comportamiento mecánico, térmico, termomecánico, etc. Por otro lado, dada la naturaleza fuertemente hidrofílica de los residuos lignocelulósicos de cáscara de almendra y la extrema hidrofobicidad de la matriz de PBS, se plantea el empleo de diversos compuestos compatibilizantes de origen renovable que permitan intensificar las interacciones polímero-partícula y repercuta positivamente en el conjunto de propiedades.

II.1.1. Objetivo general.

El objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo, procesado mediante técnicas convencionales de extrusión e inyección, y caracterización de materiales compuestos con matriz de poli(butilén succinato) – PBS con diversos contenidos de harina de cáscara de almendra (ASF) procedente de residuos industriales. Para abordar

el problema de la falta de compatibilidad se pretende emplear diversos compuestos químicos con diferentes funcionalidades químicas para intensificar la interacción polímero-partícula y mejorar, de esta manera, las propiedades globales de los compuestos desarrollados.

II.1.2. Objetivos particulares.

Para alcanzar el objetivo general propuesto, se contemplan una serie de objetivos parciales que van a dirigir el curso de la investigación.

1. **Optimización del procesado** de compuestos **PBS-ASF** con una cantidad fija de ASF y diferentes familias de agentes plastificantes, mediante procesos de extrusión y posterior inyección.
2. **Caracterización mecánica, térmica, termomecánica** de compuestos de **PBS-ASF** con una cantidad fija de ASF y diferentes familias de agentes compatibilizantes.
3. Evaluación de la extensión de los **fenómenos de entrecara** partícula-polímero en **compuestos PBS-ASF** con cantidad fija de ASF y diferentes agentes compatibilizantes.
4. Optimización de las **condiciones de procesado** por extrusión/inyección de compuestos **PBS-ASF** con cantidad fija de ASF y **cantidades variables** de agente **compatibilizante** óptimo.
5. **Caracterización mecánica, térmica, termomecánica y dinámico-mecánica** y **morfológica** de compuestos **PBS-ASF** con cantidad fija de ASF y cantidades **variables** de agente **compatibilizante** óptimo.
6. **Optimización de procesado** de **compuestos PBS-ASF** con **diferentes cantidades de ASF** mediante extrusión/inyección para obtención de probetas normalizadas, con ratio **ASF:compatibilizante** **óptima**.

7. Caracterización mecánica, térmica, morfológica, termomecánica y dinámico-mecánica de compuestos **PBS-ASF** en función de la cantidad de ASF con ratio **ASF:compatibilizante óptima**.

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 compuestos PBS-ASF con cantidad fija de ASF y diferentes familias de compatibilizantes.

Tarea 1.1. Fabricación de compuestos PBS-ASF compatibilizados.

Actividad 1.1.1. Extrusión+compounding de compuestos PBS-ASF con cantidad fija de ASF (30% en peso) con diferentes familias de compatibilizantes: monómeros acrílicos, compuestos maleinizados y compuestos epoxidados.

Actividad 1.1.2. Inyección de compuestos PBS-ASF compatibilizados para la obtención de probetas normalizadas.

Tarea 1.2. Caracterización mecánica de compuestos PBS-ASF compatibilizados.

Actividad 1.2.1. Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguiente parámetros: alargamiento a la rotura ($\% \epsilon_b$), módulo de tracción (E_t) y tensión de rotura (σ_b).

Actividad 1.2.2. Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para determinación de resiliencia.

Actividad 1.2.3. Ensayo de dureza sobre probetas normalizadas (Shore D).

Tarea 1.3. Caracterización de la morfología de fractura e interacción en la entrecara polímero-partícula en compuestos PBS-ASF compatibilizados.

Actividad 1.3.1. Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Estudio de la distribución de partículas y tamaños.

Actividad 1.3.2. Evaluación cualitativa de la interacción en la entrecara polímero-partícula en compuestos PBS-ASF con diferentes familias de compatibilizantes. Efecto de los diferentes compatibilizantes en la morfología de la entrecara.

Tarea 1.4. Caracterización térmica y termo-mecánica en compuestos PBS-ASF compatibilizados.

Actividad 1.4.1. Cuantificación de las transiciones térmicas en compuestos PBS-ASF con diferentes familias de compatibilizantes mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Efecto de los diferentes tipos de compatibilizantes y la cantidad fija de ASF en las principales transiciones térmicas de PBS: proceso de fusión (T_m), cristalinidad y degradación.

Actividad 1.4.2. Cuantificación del efecto de los compatibilizantes en la estabilidad térmica a altas temperaturas mediante termogravimetría (TGA). Evaluación e identificación de las etapas de degradación y asignación de los procesos característicos. Cuantificación 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 así como el contenido en cenizas residual.

Actividad 1.4.3. Seguimiento de las propiedades mecánico-dinámicas a través del empleo de análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Estudio de la variación del módulo de almacenamiento (G') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en compuestos PBS-ASF en función del tipo de agente compatibilizante. Estimación de la temperatura de transición vítrea (T_g) e influencia de la composición en las curvas DMTA.

Tarea 1.5. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 1.5.1. Análisis de resultados obtenidos, tratamiento estadístico y estudio de desviaciones. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

Fase 2

Optimización de la ratio carga lignocelulósica:compatibilizante en compuestos PBS-ASF con cantidad fija de ASF.

Tarea 2.1. Fabricación de compuestos PBS-ASF con cantidad fija de carga ASF (30% en peso) con cantidades variables de agente compatibilizado optimizado.

Actividad 2.1.1. Selección del/(de los) agentes compatibilizantes con mayor rendimiento considerando un balance de propiedades mecánicas,

térmicas y termomecánicas junto con el análisis de la morfología de a interacción partícula-polímero.

- Actividad 2.1.2. Extrusión+ compounding de compuestos PBS-ASF con 30% en peso de ASF y cantidad variable de agente compatibilizante optimizado (0 – 10% en peso). Modificación de parámetros de extrusión si es necesario para procesar las diferentes formulaciones. Estudio de ratios 30:0; 30:2,5; 30:4,5; 30:7,5 y 30:10 en % en peso)
- Actividad 2.1.3. Inyección de compuestos PBS-ASF con 30% en peso de ASF y cantidad variable de agente compatibilizante optimizado (0 – 10 % en peso) en molde con probetas normalizadas para su posterior caracterización.

Tarea 2.2. Caracterización mecánica de compuestos PBS-ASF con cantidad fija de carga ASF (30% en peso) y cantidad variable de agente compatibilizante optimizado.

- Actividad 2.2.1. Caracterización mecánica mediante ensayo de tracción: $\% \epsilon_b$, E_t y σ_b .
- Actividad 2.2.1. Caracterización mecánica mediante ensayo de impacto Charpy.
- Actividad 2.2.3. Caracterización mecánica mediante ensayo de dureza Shore D.

Tarea 2.3. Caracterización de la morfología de fractura y nivel de interacción en la entrecara polímero-partícula en compuestos PBS-ASF con cantidad fija de carga, ASF (30% en peso) y cantidad variable de agente compatibilizante optimizado.

- Actividad 2.3.1. Estudio de la morfología de fractura en probetas sometidas a ensayo de impacto de compuestos PBS-ASF con cantidad fija de carga (30% en peso de ASF) en función de la ratio ASF:compatibilizante, mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Actividad 2.3.2. Cuantificación de los efectos de las diferentes ratios ASF:compatibilizante (en % en peso) en los niveles de interacción en la entrecara polímero-partícula.

Tarea 2.4. Caracterización térmica y termo-mecánica de compuestos PBS-ASF con cantidad de carga constante y diferentes ratios ASF:compatibilizante.

- Actividad 2.4.1. Estudio del efecto de la ratio ASF:compatibilizante en las transiciones térmicas más relevantes de los compuestos PBS-ASF mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC): proceso de fusión y efecto en la cristalinidad.
- Actividad 2.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de compuestos PBS-ASF con 30% en peso de ASF y diferentes ratios ASF:compatibilizante. Estimación de los parámetros característicos de la degradación.
- Actividad 2.4.3. Estudio de la estabilidad dimensional de compuestos PBS-ASF con 30% en peso de ASF y diferentes ratios ASF:compatibilizante mediante análisis termomecánico (TMA). Determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) antes y después de la T_g .
- Actividad 2.4.4. Estudio de las propiedades mecánico-dinámicas de compuestos PBS-ASF con 30% en peso de ASF y diferentes ratios ASF:compatibilizante mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Seguimiento del módulo de almacenamiento (G') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la ratio

ASF:compatibilizante. Estimación de la T_g e influencia de la composición en las curvas DMTA.

Tarea 2.5. Análisis y síntesis de resultados.

Actividad 2.5.1. Análisis de los resultados obtenidos y validación de estos con otros trabajos en bibliografía. Determinación de valores promedio y desviaciones estándar para validar los resultados obtenidos y redacción de documento científico para su divulgación en revistas de los listados JCR.

Fase 3

Compuestos PBS-ASF con diferentes contenidos en carga lignocelulósica. Fabricación y caracterización.

Tarea 3.1. Fabricación de compuestos PBS-ASF con diferentes contenidos en carga lignocelulósica y ratio ASF:compatibilizante óptimo.

Actividad 3.1.1. En función de los resultados obtenidos en la Fase 2, se seleccionará la ratio ASF:compatibilizante más adecuada para conseguir el óptimo equilibrio entre procesabilidad y propiedades globales en compuestos PBS-ASF.

Actividad 3.1.2. Extrusión+ compounding de compuestos PBS-HCS con cantidades variables de ASF comprendidas entre 10% y 50% en peso con ratio

ASF:compatibilizante optimizado. Modificación de parámetros y definición de límites de carga para procesado por extrusión.

Actividad 3.1.3. Moldeo de probetas normalizadas de compuestos PBS-ASF con cantidad variable de ASF y ratio ASF:compatibilizante óptimo, mediante inyección. Modificaciones de proceso necesarias y límite de carga para procesado por inyección.

Tarea 3.2. Caracterización mecánica de compuestos PBS-ASF con diferentes contenidos en carga lignocelulósica y ratio ASF:compatibilizante óptimo.

Actividad 3.2.1. Ensayo de tracción: $\% \varepsilon_b$, E_t y σ_b .

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 niveles de interacción en compuestos PBS-ASF con diferentes contenidos en carga lignocelulósica y ratio ASF:compatibilizante óptimo.

Actividad 3.3.1. Estudio de la morfología y distribución de partícula en compuestos PBS-ASF con cantidad de ASF variable y ratio ASF:compatibilizante óptimo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Actividad 3.3.2. Análisis cualitativo de los fenómenos de entrecara polímero-partícula en compuestos PBS-ASF con cantidad de ASF variable y ratio ASF:compatibilizante óptimo.

Tarea 3.4. Caracterización térmica y termo-mecánica en compuestos PBS-ASF con diferentes contenidos en carga lignocelulósica y ratio ASF:compatibilizante óptimo.

- Actividad 3.4.1. Estudio transiciones térmicas mediante DSC: fusión, cristalinidad.
- Actividad 3.4.2. Estudio de la degradación térmica mediante TGA: $T_{5\%}$, T_{max} , %residuo.
- Actividad 3.4.3. Estudio dinámico-mecánico mediante DMTA: Evolución de G' y $\tan \delta$.
- Actividad 3.4.4. Estudio estabilidad termomecánica y dilatación mediante TMA: CDTL.

Tarea 3.5. Análisis y síntesis de resultados.

- Actividad 3.5.1. Recopilación de resultados para análisis, validación estadística de resultados obtenidos. Contraste de resultados con bibliografía y redacción artículo para difusión en revistas de listados JCR.

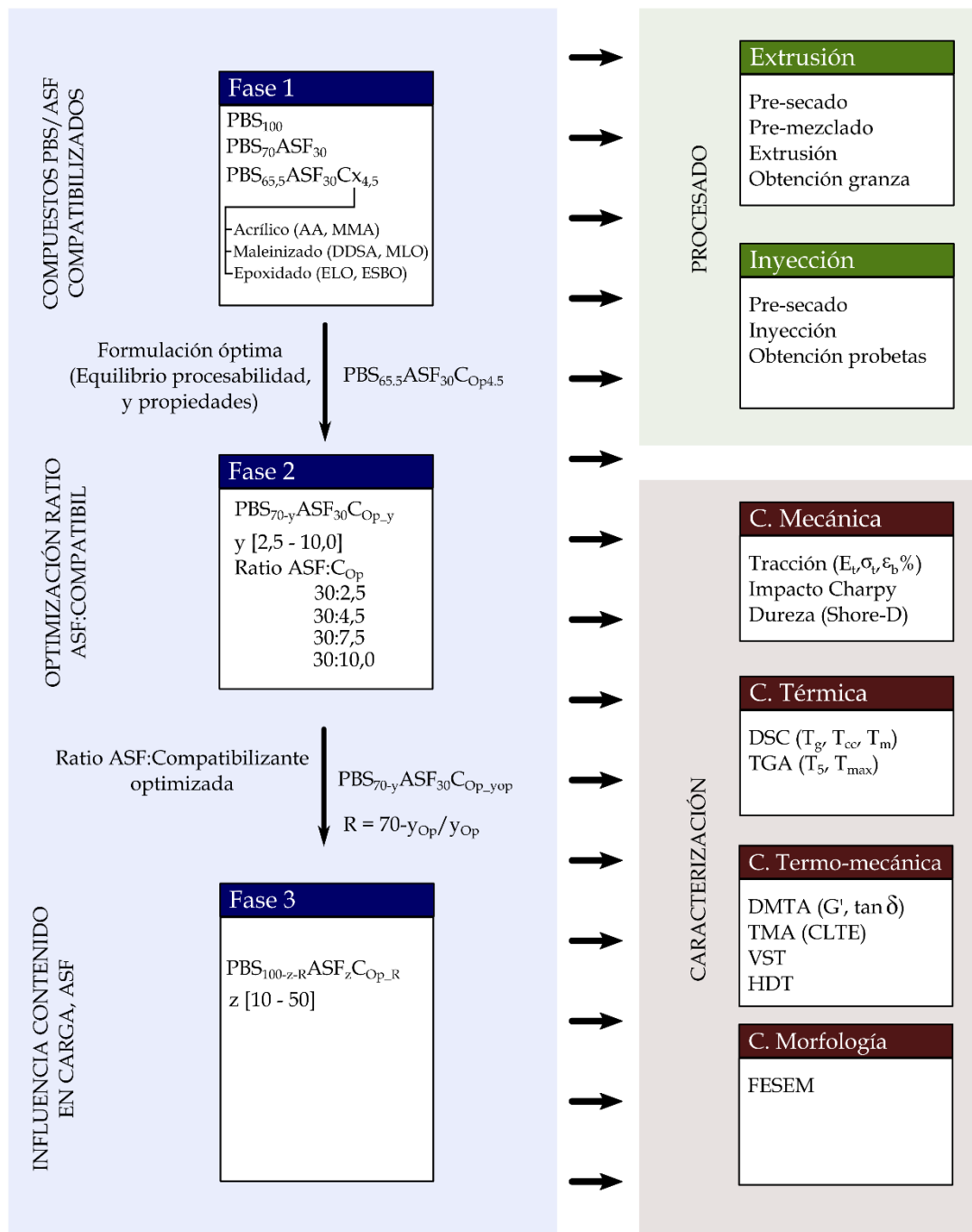


Figura II.2.1. Esquema de planificación secuencial de la investigación para el desarrollo de compuestos PBS-ASF con aplicaciones industriales.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESUMEN

Este capítulo ofrece los resultados más relevantes obtenidos en esta investigación. Tal y como se ha descrito en el apartado correspondiente a la planificación, la investigación consta de tres grandes bloques en los que se aborda el estudio de compuestos de poli(butilén succinato) – PBS con harina de cáscara de almendra (ASF), con varios objetivos:

- Definir la familia de agentes compatibilizantes que mejores propiedades aportan a los compuestos PBS-ASF.
- Definir la cantidad óptima de agente compatibilizante en relación a la carga lignocelulósica empleada.
- Evaluar la influencia del contenido en ASF en los compuestos PBS-ASF.

Cada uno de estos objetivos, se ha plasmado en una publicación con los correspondientes contenidos, tal y como se resume a continuación.

Capítulo III.1

“Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers”

El primer bloque de la investigación se aborda con el estudio de la eficacia de diferentes familias de agentes compatibilizantes para mejorar los fenómenos de interacción entre la matriz de PBS y la carga lignocelulósica de harina de cáscara de almendra – ASF (contenido de carga constante del 30% en peso). En particular, se trabaja con las siguientes familias de compatibilizantes: monómeros acrílicos (ácido acrílico – AA, metil metacrilato – MMA), derivados maleinizados (anhídrido dodecenil succínico – DDSA y aceite de linaza maleinizado – MLO) y, finalmente, derivados epoxidados (aceite de linaza epoxidado – ELO y aceite de soja epoxidado – ESBO).

La eficacia de cada familia, en general, y de cada compatibilizante, en particular, se evalúa a través de la caracterización de los compuestos PBS-ASF con un 30% en peso de ASF: propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, y, fundamentalmente, morfología de la fractura mediante técnicas de microscopía electrónica. Los resultados demuestran que los derivados de aceites vegetales, MLO, ELO y ESBO son los que mejor rendimiento ofrecen en términos de ductilidad, energía de impacto y propiedades termomecánicas.

Capítulo III.2

“Manufacturing and characterization of poly(butylene succinate) composites with almond shell flour compatibilized with different loading of maleinized linseed oil”

El segundo bloque que se aborda en esta investigación corresponde al estudio de la cantidad óptima de agente compatibilizante. El primer trabajo demuestra que el aceite de linaza maleinizado – MLO, es el que ofrece los mejores resultados en cuanto a propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, etc. No obstante, en el primer trabajo la variable era la familia y tipo de agente plastificante ya que la cantidad de agente compatibilizante se mantuvo constante con fines comparativos.

Este segundo trabajo aborda la importancia de optimizar la ratio entre la cantidad de carga lignocelulósica y el agente compatibilizante, concretamente, MLO. La efectividad de las diferentes ratios se valora en términos de propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y morfológicas. Con ello, la formulación del compuesto PBS-ASF con un 30% en peso de ASF queda completamente optimizada en términos de interacciones en la entrecara ya que el aceite maleinizado permite la reacción/interacción con los grupos hidroxilo presentes tanto en la ASF (celulosa) como en el PBS (hidroxilos terminales). Los resultados demuestran que con un 4.5% en peso de agente compatibilizante se obtienen resultados similares a mayores adiciones, ofreciendo evidencias de saturación.

Capítulo III.3

“The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate) – (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil – MLO”

Finalmente, el tercer bloque de la investigación se centra en el efecto que tiene, tanto en la morfología y acabado superficial de los compuestos PBS-ASF, como en las prestaciones finales (mecánicas, térmicas, termomecánicas, morfológicas), la cantidad de harina de cáscara de almendra – ASF, utilizando como compatibilizante el aceite de linaza maleinizado – MLO en la ratio apropiada. Se trabaja con contenidos de carga lignocelulósica relativamente bajos (en torno al 10 % en peso) y se intenta llegar al límite de carga procesable mediante inyección (con contenidos de carga alrededor del 40-50 % en peso). En función del contenido de carga, el material presenta un acabado de madera diferente que puede ser útil para diversos sectores, manteniendo la completa biodegradabilidad de los materiales desarrollados.

III.1

III.1. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers.

P. Liminana, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, N. Montanes

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

Composites Part B: Engineering **2018**, 144, 153-162

DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.031

“Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers”

Abstract

This work reports the enhancement of the properties of poly (butylene succinate) (PBS) composites containing 30 wt% almond shell flour (ASF) by using different compatibilizer families: epoxy, maleic anhydride and acrylic. With regard to the epoxy compatibilizers, epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO) were used. Two maleic anhydride-derived compatibilizers, namely, maleinized linseed oil (MLO) and dodecenyl succinic anhydride (DDSA) were used. Finally, two acrylic monomers, namely methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) were employed. Uncompatibilized and compatibilized PBS/ASF composites were characterized in terms of their mechanical properties, morphology, thermal behaviour and thermomechanical performance. The obtained results suggest that all three vegetable oil-derived compatibilizers (ELO, ESBO and MLO) give a remarkable increase in ductile properties while poor compatibilization is obtained with the acrylic monomers. These vegetable-oil derived compatibilizers could represent an interesting environmentally friendly solution to compatibilizing polyester-type polymers and their composites with lignocellulosic materials.

Keywords

Polymer-matrix composites (PMCs); mechanical properties; thermomechanical; electron microscopy; compatibilizers.

III.1.1. Introduction.

Today, a remarkable sensitiveness about the use of environmentally friendly polymers has been detected. Recent trend in the plastic industry focus on reducing petroleum dependency and the corresponding carbon footprint. The worldwide production of plastics, around 300 Mt/year; so that, the plastic industry generates a huge amount of wastes. For this reason, the disintegration potential is a key feature in the development of new materials. Today, it is possible to find a wide range of petroleum-based polyesters that can undergo biodegradation under controlled compost soil conditions. Among these, it is worthy to note the increasing use of poly(butylene succinate) – (PBS), poly(ϵ -caprolactone) – (PCL), poly(glycolic acid) – (PGA), poly(butylene succinate-*co*-adipate) – (PBSA), poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) – (PBAT) [1]. On the other hand, new developments in the field of renewable and biodegradable polymers are being intensified. These include developments on polysaccharide polymers (cellulose, chitosan, chitin, starch, and so on), protein based polymers (gluten, ovalbumin, soy protein, casein, among others) and bacterial polymers such as poly(3-hydroxybutyrate) – (PHB) or poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) [2].

Together with the developments on new polymers, an increasing interest on natural fiber reinforced plastics (NFRP) [3, 4] and/or wood plastic composites (WPC) [5] has been observed. The cellulosic reinforcement could positively contribute to high environmental efficiency composite materials and, in addition, upgrade industrial and agroforestry wastes [6]. Many researches have focused on NFRP/WPCs with commodity plastics such as poly(ethylene) (PE) or poly(propylene) (PP), reinforced with vegetable fibers such as date palm [7], kenaf fiber [8], among others. The use of biopolyesters has broadened the potential of WPCs and NFRP. Thus, some researches on poly(lactic acid) (PLA) with almond shell [9] or nut shell [10] have been reported. Many wastes from the food industry such as nut shell [11], almond by-products [12] or coconut [13], could find new uses as reinforcing fillers in high environmentally friendly composite materials.

With regard to almond shell, Spain is the second worldwide producer, just after USA. Almond shell and other by-products (spent coffee ground) have been successfully used in several biocomposites as reinforcement filler [14-16]. The most important drawback of using cellulosic fillers into polymer matrices is the lack of (or very poor) polymer-

particle interactions as typically, polymers are highly hydrophobic, while lignocellulosic fillers are highly hydrophilic [12, 14, 17, 18]. This lack of interactions is responsible for a decrease in mechanical performance, mainly in ductile properties which are highly dependent on cohesion [19]. Therefore, new formulations are being investigated with the main aim of improving the polymer-particle interaction. The use of compatibilizers represents a cost-effective method to improve ductile properties of a composite material by acting as a bridge between the highly hydrophobic matrix and the highly hydrophilic lignocellulosic particles [12].

Among all compostable polyesters, poly(butylene succinate) (PBS) (**Figure III.1.1**) owns a key position as it can be either obtained from petroleum sources or, from renewable resources [20], as both succinic acid and 1,4-butanediol can be bio-derived (*e.g.* BioAmber Inc.). PBS can be fully disintegrated in controlled compost soil [21].

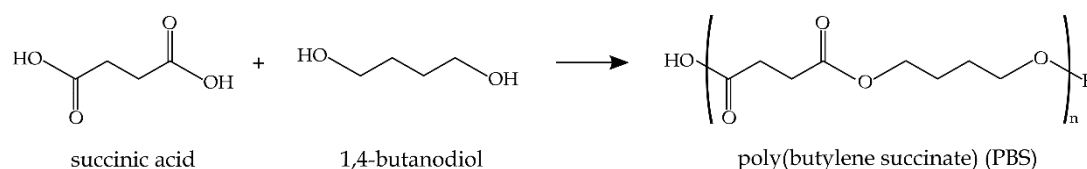


Figure III.1.1. Schematic representation of polycondensation of succinic acid and 1,4-butanediol to give poly(butylene succinate) (PBS).

The main uses of PBS include agriculture (padded parts, flanges), packaging industry (disposable cutlery, households, bottles, etc.) [22]. Despite all positive issues of PBS, this is not a widely used polymer due to its high price compared to other conventional plastics. Different composite materials have been developed with PBS matrix with two main objectives. On one hand, to obtain new wood composite materials and on the other hand, to reduce the overall cost of the manufactured material by using a lignocellulosic waste filler. It is worthy to note the use of several natural fibers [23, 24], and natural wastes such as jute fiber [25], hemp fiber [26] curauá fiber [27]. As above mentioned, compatibilizer agents are needed to provide increased interactions between the polymer matrix and the dispersed lignocellulosic particles [28].

There are several options to improve this compatibility. Maleinized natural oils, as maleinized linseed oil (MLO) have been successfully used to improve mechanical

properties of poly(lactic acid) (PLA) blends with thermoplastic starch (TPS) as reported by Ferri *et al.* On the other hand, Garcia-Garcia *et al.* reported interesting interactions between MLO and poly(3-hydroxybutyrate) with a clear plasticization and chain extension effect [29, 30]. It is also worthy to note the compatibilizer effect that epoxidized vegetable oils (EVOs) can give to polyester/lignocellulosic composites [2, 12]. Finally, acrylic functionalities have been successfully employed to react with both polymer and particle filler to give interesting compatibilized composites [31].

As PBS is highly expensive and flexible polyester, one interesting solution is to use it as matrix for composites with a low cost lignocellulosic waste such as almond shell flour (ASF). As it is well known, typical interactions in polymer/lignocellulosic composites are poor and contribute to poor mechanical properties [32]. The main aim of this work is the evaluation of the effectiveness of different compatibilizer families: epoxidized vegetable oils, maleinized compounds and acrylic-acid derived compounds, in terms of mechanical, thermal, thermomechanical and morphological properties of compatibilized PBS/ASF composites.

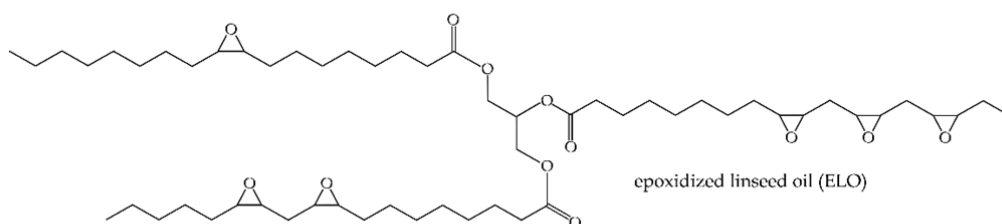
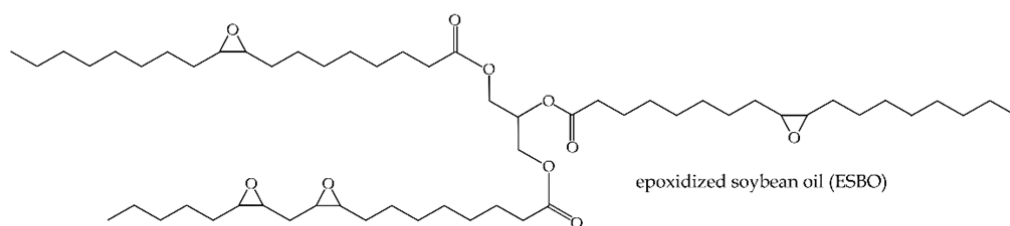
III.1.2. Materials and Methods.

Materials.

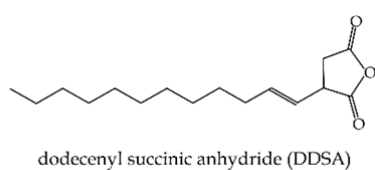
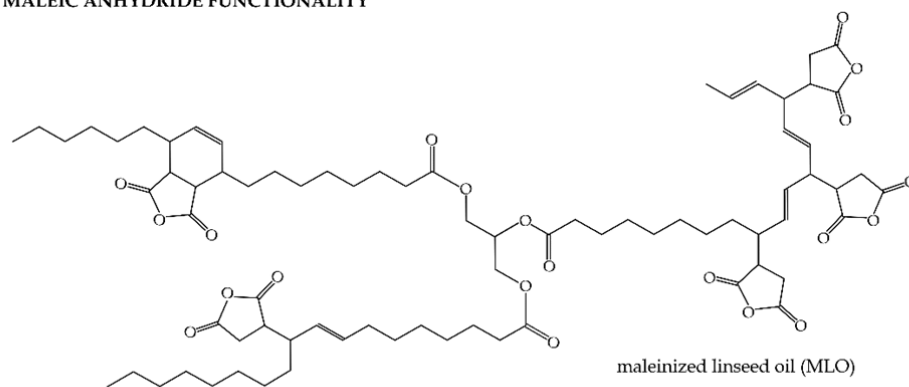
A poly(butylene succinate) (PBS) commercial grade Bionolle 1020MD was supplied by Showa Denko Europe (Munich, Germany). This grade possesses a melt flow index (MFI) of 20 – 34 g/(10 min) and a density of 1.26 g cm⁻³. Almond shell flour (ASF) was provided in powder form by JESOL Materias Primas (Valencia, Spain). To obtain a homogeneous particle size, the powder was sieved in a vibrating grinder RPO9 CISA® (Barcelona, Spain). An average particle size of 150 μm was obtained after sieving.

Compatibilizing of PBS and ASF composites was carried out with different compatibilizer families (see **Figure III.1.2**). The first family of compatibilizers is characterized by the epoxy/oxirane functionality. Two commercial epoxidized vegetable oils, namely epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO) were supplied by Traquisa S.L. (Barcelona, Spain). The second compatibilizer group is based on maleic anhydride functionality. Two different maleinized compatibilizers were selected. On one hand, a petroleum-derived dodeceny succinic anhydride (DDSA) supplied by Sigma Aldrich S.A. (Madrid, Spain) and, on the other hand, a renewable sourced maleinized linseed oil (MLO) VEOMER LIN from Vandeputte (Mouscron, Belgium) were used. The last compatibilizer group is based on the acrylic acid functionality. In particular, two petroleum-derive acrylic monomers, namely methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) were supplied by Sigma Aldrich S.A. (Madrid, Spain).

a) EPOXY FUNCTIONALITY



b) MALEIC ANHYDRIDE FUNCTIONALITY



c) ACRYLIC FUNCTIONALITY

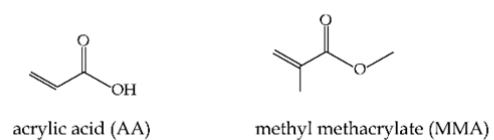


Figure III.1.2. Schematic representation of the chemical structure of the base polymer and compatibilizers.

Manufacturing of PBS/ASF Composites.

Poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour (ASF) were dried at 50 °C for 24 h. The epoxidized and maleinized vegetable oils (ELO, ESBO y MLO) were heated at 40 °C for 30 min to decrease viscosity. **Table III.1.1** summarizes the coding and compositions of the developed composites.

Table III.1.1. Code and composition of poly(butylene succinate) (PBS)/almond shell flour (ASF) composites with different compatibilizers.

Code	PBS (wt%)	ASF (wt%)	ELO (wt%)	ESBO (wt%)	MLO (wt%)	DDSA (wt%)	MMA (wt%)	AA (wt%)
PBS	100	-	-	-	-	-	-	-
PBS+ASF	70	30	-	-	-	-	-	-
PBS+ASF+ELO	65.5	30	4.5	-	-	-	-	-
PBS+ASF+ESBO	65.5	30	-	4.5	-	-	-	-
PBS+ASF+MLO	65.5	30	-	-	4.5	-	-	-
PBS+ASF+DDSA	65.5	30	-	-	-	4.5	-	-
PBS+ASF+MMA	65.5	30	-	-	-	-	4.5	-
PBS+ASF+AA	65.5	30	-	-	-	-	-	4.5

Initially, a mechanical mixing was carried out manually in a zipper bag for 5 min to achieve basic homogenization. After this, the mixtures were subjected to an extrusion process in a twin-screw co-rotating extruder from Construcciones Mecánicas Dupra S.L. (Alicante, Spain) equipped with a screw diameter of 25 mm and a length to diameter (L/D) ratio of 24. The rotation speed was adjusted to 40 rpm and the temperature profile was set as follows: 120 °C – 125 °C – 130 °C and 130 °C (from the hopper to the extrusion die). The obtained materials were then pelletized and subsequently dried at 50 °C for 24 h for further processing by injection molding. The injection molding of standardized samples was carried out in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain) injection machine. The temperature profile was programmed at 110 °C (hopper), 115 °C, 120 °C and 125 °C (injection nozzle).

Mechanical Characterization.

Tensile characterization was carried out in a universal test machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) as recommended in ISO 527-1:2012. All the tensile tests were conducted using a load cell of 5 kN and a crosshead rate of 10 mm min⁻¹. In addition, Shore D hardness values were obtained in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) following ISO 868:2003. The impact strength was measured using the Charpy method in a 1 J pendulum from Metrotec (San Sebastián, Spain), with standardized notched samples (“V” type with a radius of 0.25 mm) as suggested by ISO 179-1:2010. At least five different samples were tested for each mechanical test and the corresponding values were calculated and averaged. All tests were carried out at room temperature.

Morphological Characterization.

The morphology of the fractured samples from impact tests was observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JSM6300 microscope from JEOL (Tokyo, Japan). To avoid electrical charge of samples during observation, all surfaces were covered with a thin Au-Pd alloy in a high vacuum sputter coater EMITECH mod. SC7620 from Quorum Technologies Ltd. (East Sussex, United Kingdom). In addition, samples of PBS/ASF were cryo-fractured by immersion in liquid nitrogen and subsequently broken and observed by FESEM. This allows observing polymer/particle interactions without plastic deformation.

Thermal Characterization.

The main thermal transitions were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a 821 calorimeter from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with an average mass of 5 – 6 mg were subjected to a temperature program in three steps: initially, a heating stage from 30 °C up to 200 °C was applied; then, a cooling process

down to -50 °C was scheduled and, finally, a second heating ramp from -50 °C to 300 °C was programmed. The heating/cooling rate for all three stages was set to 10 °C min⁻¹, in nitrogen atmosphere (66 mL min⁻¹). Standard aluminium sealed crucibles with a total volume of 40 µL were used. All DSC ramps were run in triplicate to obtain reliable results. The degree of crystallinity (X_c) was calculated by using the following equation (**Equation III.1.1**):

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.1.1}$$

Where ΔH_m corresponds to the melt enthalpy. ΔH_m^0 (J g⁻¹) stands for the melt enthalpy of a theoretically fully crystalline PBS, with a value of 110.3 J g⁻¹ for PBS [33].

Thermal stability at elevated temperatures was followed by thermogravimetric analysis (TGA) in a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Samples, with an average weight of 6 mg were placed into standard alumina crucibles with a total volume of 70 mL and were subsequently subjected to a heating program from 30 °C up to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C min⁻¹ in air atmosphere.

Thermomechanical Characterization.

Dynamic mechanical properties of PBS/ASF composites were obtained using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) in an oscillatory rheometer AR-G2 from TA Instruments (New Castle, USA) equipped with a special clamp system for solid samples working in a combination of torsion and shear. Samples sizing 40x10x4 mm³ were subjected to a temperature sweep from -50 °C up to 80 °C at a constant heating rate of 2 °C min⁻¹ and constant frequency (1 Hz). The maximum strain amplitude (% γ) was set to 0.1%. The storage modulus (G') and the damping factor ($\tan \delta$) were collected as a function of increasing temperature.

Dimensional stability was assessed by obtaining the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) in a thermomechanical analyser (TMA) mod. Q400 from TA Instruments (New Castle, USA). Samples with dimensions 10x10x4 mm³ were subjected to a heating ramp from -90 °C up to 80 °C at a heating rate of 2 °C min⁻¹. The applied force was 20 mN.

III.1.3. Results and Discussion.

Mechanical Properties of Compatibilized PBS/ASF Composites.

Figure III.1.3 shows a comparative plot of representative stress-strain curves. Mechanical properties of PBS/ASF compatibilized with different functionalities are summarized in **Table III.1.2**.

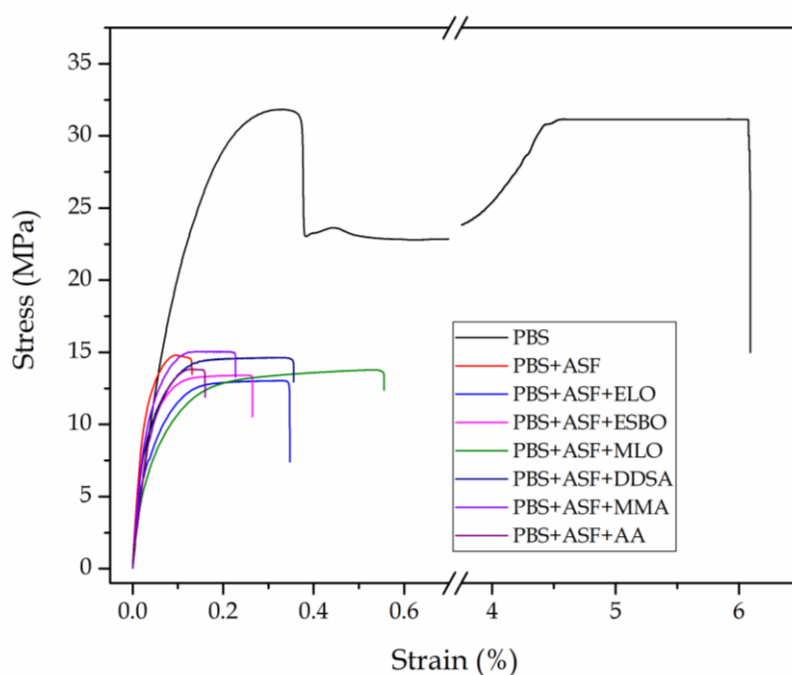


Figure III.1.3. Typical stress-strain curves of PBS and uncompatibilized and compatibilized PBS/ASF composite.

With regard to tensile properties, it is worthy to note the typical effect of a filler on a polymeric matrix. This is a decrease in both tensile strength and elongation at break which, in turn, are responsible for an increase in the tensile elastic modulus as it represents the ratio between the applied stress and the elongation in the linear region. Although both parameters are reduced, the elongation is still more sensitive to presence of fillers and this leads to high elastic modulus values. This behaviour is typical of filled polymers in which poor polymer-particle interactions are detected, so that, the overall

cohesion is poor. Therefore, the finely dispersed filler particles could act as stress concentrators, leading to lowering both tensile strength and elongation at break.

Table III.1.2. Summary of the mechanical properties of PBS/ASF composites with different functionalities, obtained by tensile, Shore D and Charpy impact tests.

Code	E_{tensile} (MPa)	σ_b (MPa)	Elongation (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ m ⁻²)
PBS	417.4 ± 21.1	31.5 ± 0.9	215.6 ± 16,5	60.1 ± 0.5	16.5 ± 0.8
PBS+ASF	787.9 ± 55.8	14.8 ± 0.5	6.3 ± 0.9	71.2 ± 0.3	1.8 ± 0.3
PBS+ASF+ELO	702.2 ± 45.6	13.3 ± 0.4	14.5 ± 1.1	69.0 ± 0.4	3.6 ± 0.4
PBS+ASF+ESBO	715.5 ± 48.9	13.6 ± 0.5	13.1 ± 0.9	68.5 ± 0.4	3.4 ± 0.2
PBS+ASF+MLO	534.6 ± 51.3	13.8 ± 0.3	25.9 ± 1.0	67.2 ± 0.2	3.8 ± 0.5
PBS+ASF+DDSA	718.6 ± 52.5	14.7 ± 0.4	16.9 ± 1.1	69.5 ± 0.5	0.7 ± 0.1
PBS+ASF+MMA	764.8 ± 36.9	15.2 ± 0.6	8.0 ± 0.9	70.5 ± 0.6	3.2 ± 0.2
PBS+ASF+AA	680.2 ± 44.8	13.8 ± 0.4	6.0 ± 0.8	71.9 ± 0.4	0.4 ± 0.1

As previously indicated, PBS shows a tensile strength similar to that of PE or PP, at about 31.5 MPa. As it can be seen, the composite with 30 wt% ASF shows a remarkable decrease in tensile strength down to values of 14.8 MPa (which represents a percentage decrease of about 50%). If this decrease is important, the decrease in elongation at break is dramatic as it changes from 215% for neat PBS down to 6.3% for the PBS/ASF uncompatibilized composite. This behaviour gives clear evidences of the poor polymer-particle interactions which are responsible for the dramatic decrease in both tensile strength and elongation at break, due to stress concentration phenomena as a consequence of poor material cohesion. As above mentioned, as the elastic modulus stands for the ratio between the applied stress and the corresponding elongation (in the linear region), it increases thus leading to stiffer materials. Specifically, the tensile modulus of neat PBS, around 417 MPa, is increased up to values of 787.9 MPa in the composite with 30 wt% ASF. Similar findings have been reported by Liu *et al.* in PBS/jute composites which show a dramatic decrease in the elongation at break and tensile strength in composites with 30 wt% jute fiber. In a similar way, the tensile modulus is remarkably increased [34].

Compatibilizers can overcome (or minimize) this drawback. As it can be seen in **Table III.1.2**, all compatibilizers provide increased elongation at break together with a reduction of the tensile modulus with regard to uncompatibilized PBS/ASF composite. This indicates that the material's cohesion has been improved, thus, the loads can be transferred in a better way between the particle filler and the polymer matrix and this has a positive effect on both mechanical resistant (tensile strength) and ductile (elongation at break) properties as both them are highly sensitive to cohesion. Epoxy-based compatibilizers show a plasticizing effect together with a compatibilizing effect. The tensile strength that both ELO and ESBO provide is close to 13.5 MPa (slightly lower than uncompatibilized PBS/ASF composite). Nevertheless, the elongation at break increases up to values of 14.5% and 13.1% for ELO and ESBO respectively which are remarkably higher compared to uncompatibilized PBS/ASF composite (around 6.3%). Zhao *et al.* reported a remarkable increase in ductile properties when ESBO was added to neat PBS, thus showing the plasticization effect that ESBO could provide [35]. Maleic anhydride-based compatibilizers show interesting results, especially in the case of MLO which gives the highest elongation at break (25.9%) without compromising the tensile strength which remains close to 14 MPa. On the other hand, DDSA also contributes to increased elongation at break (16.9%) and similar tensile strength to uncompatibilized PBS/ASF composite [12, 35, 36]. Conventional compatibilizers contribute to improving the load and stress transfer between the matrix and the particles, in such a way that the increased interaction results in an increase in the modulus. However, compatibilizers derived from vegetable oils provide a reduction of the elastic modulus, and this is related to the intrinsic flexibility of the modified triglyceride molecules. In addition, vegetable oils not only act as compatibilizer agents since, but also lead to PBS chain extension, branching and, potentially, crosslinking, all these processes having somewhat interactions with lignocellulosic particles [37, 38]. It is worthy to note that MLO gives the lowest tensile modulus, of about 534.6 MPa thus giving clear evidences of the compatibilizing effect of MLO. It is well known that some of the compatibilizers are used as plasticizers. However, due to their particular functionality they also offer the possibility of extending the chain in polyesters, and also some branching and crosslinking. This is due to the high reactivity of the epoxy and maleic anhydride groups with the hydroxyl groups, present both in the terminal groups of the polybutylene succinate (PBS) chains [39, 40]. On the other hand, the compatibilization effect with lignocellulosic residues has also been reported since both functionalities can react

simultaneously with the terminal hydroxyl groups of the polyester chains and the hydroxyls present on the surface of the almond shell lignocellulosic particles [9].

With regard to the acrylic-based compatibilizers, both them (MMA and AA) do not give improved properties with similar mechanical properties to those of the uncompatibilized PBS/ASF composite. Probably this is due to the fact that acrylic compatibilizers, typically, copolymers or oligomers, start showing important effects on ductility at higher loadings [41].

Addition of a lignocellulosic filler gives, usually, increased hardness as it can be seen in **Table III.1.2**. Therefore, the Shore D hardness is increased from 60.1 (neat PBS) up to 71.2 for uncompatibilized PBS/ASF composite. Although slight changes in Shore D values can be found, it is difficult to establish a direct relationship with the compatibilizer effect. Nevertheless, the impact strength gives interesting results on the effectiveness of the different compatibilizers. The stress concentration due to poor polymer-particle interactions (and cohesion) is clearly seen by a dramatic decrease in the impact strength values which change from 16.5 kJ m⁻² for the neat PBS down to 1.8 kJ m⁻² for the uncompatibilized composite. These dramatic decrease in the impact-absorbed energy is directly related to the extremely high decrease in elongation at break as described before since the energy absorption mainly occurs during deformation and fracture processes. Although the use of compatibilizers is not enough to recover the impact strength values of the neat PBS, it is true that they contribute to minimize the effects of the poor polymer-particle interactions. Once again, vegetable oil derived compatibilizers, *i.e.* ELO, ESBO and MLO give the best performance in terms of impact-absorbed energy. Functionalized vegetable oils (epoxidized or maleinized) are quite flexible molecules with several epoxy or maleic anhydride groups that can either react with hydroxyl groups in PBS and hydroxyl groups in the lignocellulosic filler as it is shown in **Figure III.1.4**. In fact, both epoxidized and maleinized vegetable oils have been suggested to provide different effects on polyester type polymers and their composites with cellulosic materials. As above mentioned, this improvement is not only related to plasticizing phenomena, but also to various processes such as chain extension, compatibilization, branching, crosslinking, due to the high reactivity of the epoxy and maleic anhydride groups towards hydroxyl groups in both PBD end chains and cellulose particles. This behaviour has been reported by Ferri *et al.* in PLA plasticized with MLO. The only addition of 3.5 wt% MLO led to an

increase in the impact-absorbed energy from 30.9 kJ m⁻² up to more than double (62.9 kJ m⁻²) [42].

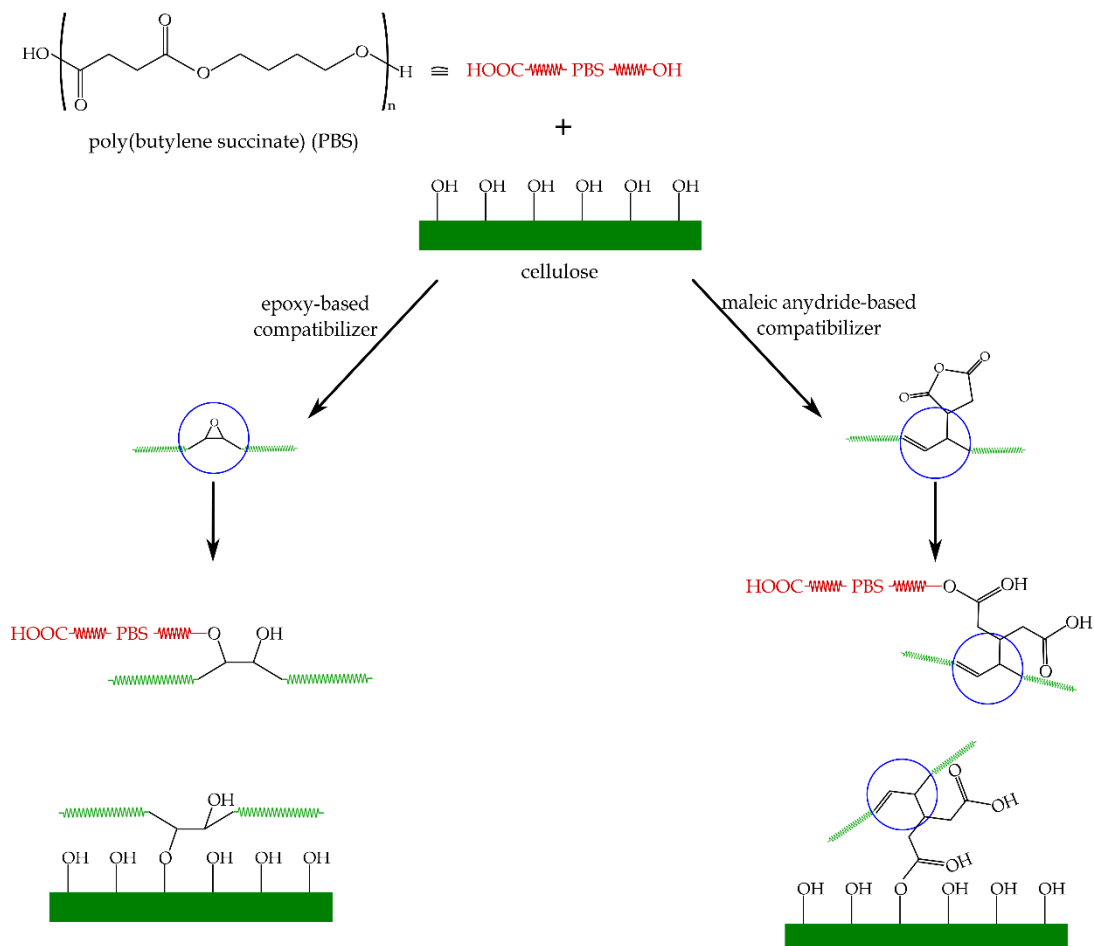


Figure III.14. Schematic representation of the reactions of epoxy and maleic anhydride groups in PBS/ASF composites.

It should be mentioned that the acrylic compatibilizers have more active points per unit gram, so it could be expectable a more intense effect on compatibilization. Nevertheless, both epoxy- and maleic anhydride-derived compatibilizers seem to give better results. This could be related to the fact that both epoxy and maleic anhydride functionalities are more readily to react towards hydroxyl groups in cellulose. For this reason, both epoxy and maleic anhydride-derived compatibilizers give better results than acrylic-based compatibilizers [43].

Morphology.

Mechanical properties are directly related to the morphology of composites. **Figure III.1.5** shows SEM images of cryo-fractured samples corresponding to PBS/ASF composites with different compatibilizers.

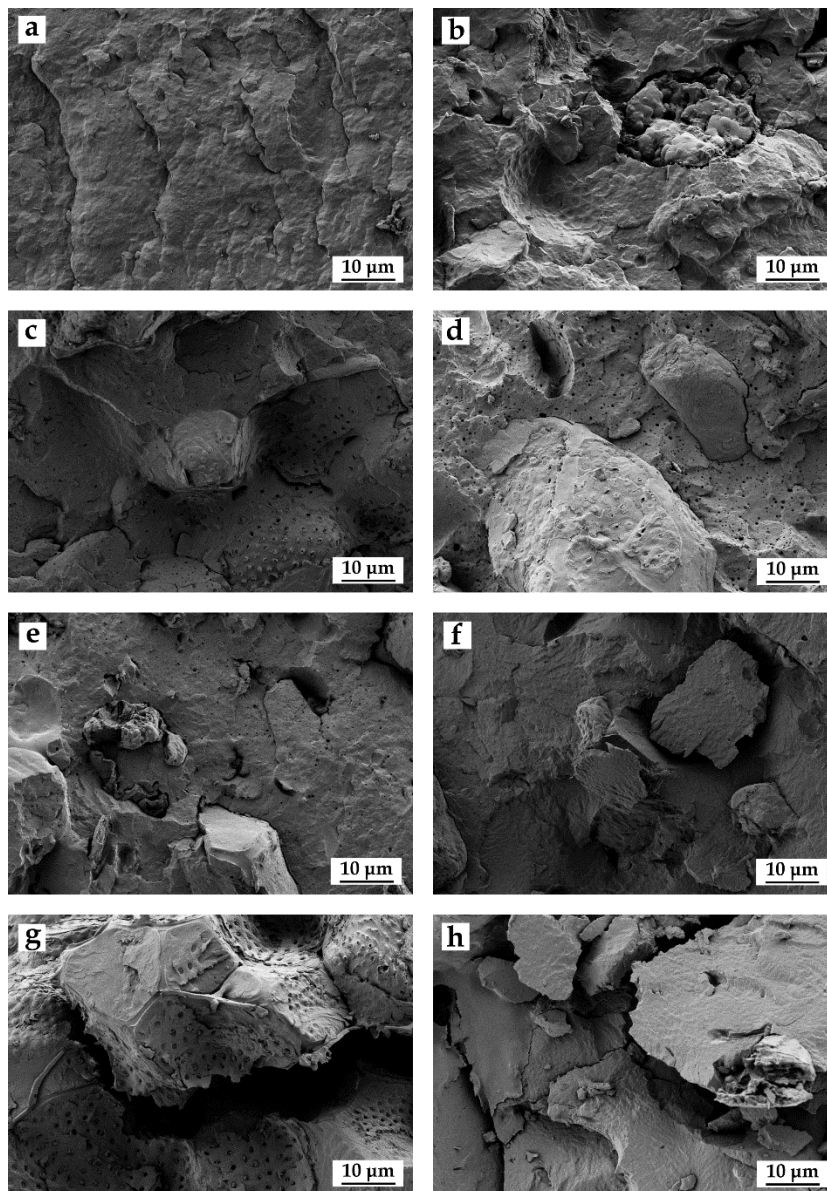


Figure III.1.5. Scanning electron microscopy (SEM) images corresponding to cryo-fractured surfaces of PBS/ASF composites with different compatibilizers, taken at 1000x a) PBS, b) uncompatibilized, c) ELO-compatible, d) ESBO-compatible, e) MLO-compatible, f) DDSA-compatible, g) MMA-compatible and h) AA-compatible.

Figure III.1.5^(b) shows a brittle fracture of the uncompatibilized PBS/ASF composite. In addition, a very poor particle-polymer interaction can be detected. In fact, there is an important gap between the ASF and the surrounding PBS matrix. The typical spotted surface of almond shell can be observed in both isolated particle and in the polymer matrix, therefore indicating easy debonding during fracture. In general, highly hydrophilic cellulosic fillers do not show good compatibility with most of polymer matrices (highly hydrophobic) [43]. A previous surface treatment or the use of a compatibilizer is usually needed to reduce this poor interactions [28].

The effect of all compatibilizers on improving particle-polymer interactions is positive. **Figure III.1.5^(c)** and **Figure III.1.5^(d)** show the SEM images corresponding to ELO- and ESBO-compatible composites, respectively. In both cases, the gap between the ASF and the surrounding matrix is lower. In the case of the ELO-compatible PBS/ASF composite, this gap is almost undetectable. Similar behaviour can be observed by using maleic anhydride-derived compatibilizers. Regarding the use of MLO (**Figure III.1.5^(e)**), the surface morphology is similar to that observed with ELO. It seems that particles are fully embedded in the PBS matrix. Regarding DDSA, a small gap between the ASF particles and the surrounding matrix can be observed (**Figure III.1.5^(f)**). This gap is still higher for acrylic-derived compatibilizers (**Figure III.1.5^(g)** and **Figure III.1.5^(h)**), thus corroborating the obtained mechanical properties. In addition to a large gap between the particles, AA leads to more brittle materials.

Thermal Characterization of Compatibilized PBS/ASF Composites.

A comparative plot of the DSC thermograms of neat PBS, uncompatibilized PBS/ASF composite and compatibilized composites can be seen in **Figure III.1.6**. The endothermic peak located between 115 – 125 °C corresponds to the melt process of the crystalline PBS. The simple addition of 30 wt% ASF leads to a slight decrease of the melt peak temperature of about 1 °C, while the crystallinity increases. It has been widely reported the nucleant effect that cellulose fillers can provide to semicrystalline polymers. In fact, Frollini *et al.* have reported a clear nucleant effect of several lignocellulose fillers

on PBS. They also reported negligible effects of lignocellulosic fillers on main thermal transitions of PBS composites with lignocellulosic fillers [27, 44].

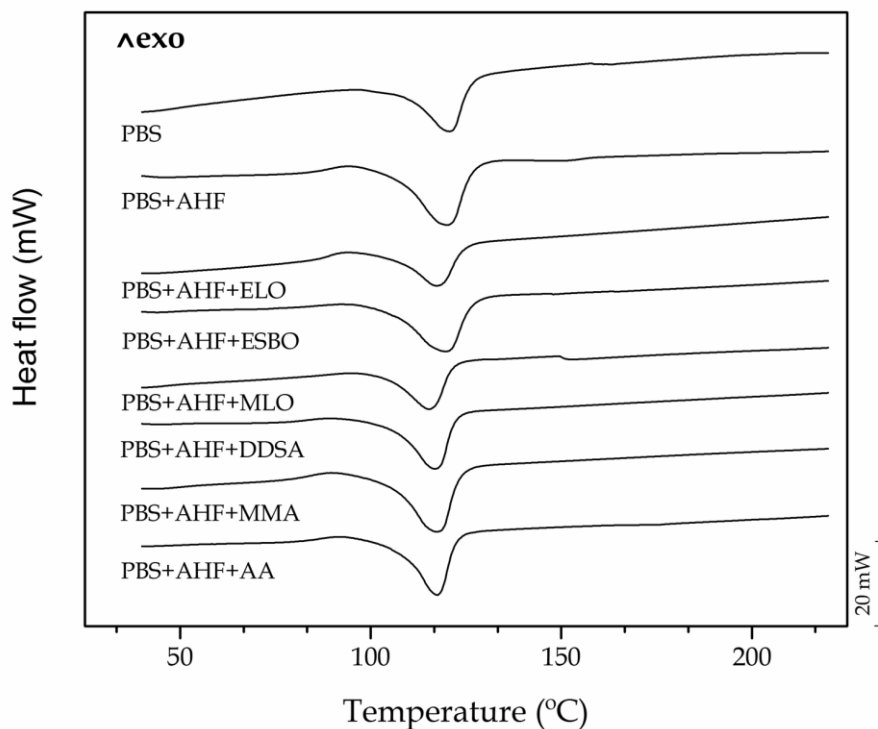


Figure III.1.6. Comparative plot of the DSC curves of PBS and PBS/ASF composites with different compatibilizers.

Table III.1.3. Main thermal properties of PBS and PBS/ASF composites with different compatibilizers obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Code	Melt enthalpy (J g ⁻¹)	Melt peak temperature, T _m (°C)	X _c (%)
PBS	52.2 ± 1.12	120.5 ± 1.31	46.2 ± 1.15
PBS+ASF	43.6 ± 1.36	119.5 ± 0.85	55.1 ± 1.42
PBS+ASF+ELO	43.6 ± 1.10	119.2 ± 1.25	59.3 ± 1.21
PBS+ASF+ESBO	47.4 ± 0.85	117.2 ± 1.36	64.5 ± 0.95
PBS+ASF+MLO	49.5 ± 0.96	116.6 ± 0.98	67.5 ± 1.05
PBS+ASF+DDSA	43.7 ± 1.26	115.0 ± 1.36	59.5 ± 1.35
PBS+ASF+MMA	49.3 ± 1.54	116.9 ± 1.24	67.2 ± 1.26
PBS+ASF+AA	40.3 ± 1.24	117.2 ± 0.96	54.9 ± 1.33

Table III.1.3 summarizes the main thermal parameters obtained from DSC. Addition of the different compatibilizers gives an additional decrease in the melt peak temperature of about 5 °C. The most important thing is that the melt process proceeds at relatively low temperatures and this is important when working with lignocellulosic fillers that are quite sensitive to thermal degradation (see **Table III.1.4**).

With regard to thermal degradation at high temperatures (decomposition), thermogravimetric analysis (TGA) shows that ASF exerts important changes in PBS thermal behaviour as it can be concluded by comparing the TGA thermograms in **Figure III.1.7**.

Degradation of a lignocellulosic fillers takes place in four different stages: water removal, hemicellulose degradation, cellulose degradation and, finally, lignin degradation. The slight weight loss comprised between 80 – 100 °C, corresponds to water removal as lignocellulosic fillers (and their composites) have great tendency to absorb moisture [45]. At higher temperatures, hemicellulose degradation occurs, which is followed by cellulose degradation. Both degradation processes involve complex reactions (dehydration, decarboxylation, among others) as well as breakage of C-H, C-O and C-C bonds. Lignin is more thermal stable and undergoes degradation in a broad temperature range from 250 °C up to 450 °C due to aromatic rings. Lignin degradation generates water, methanol, carbon monoxide and carbon dioxide [45]. These findings have also been reported by Perinović *et al.* corroborating the superior thermal stability of lignin compared to hemicellulose and cellulose [46]. The changes in the thermal behaviour of PBS are related to addition of ASF. Lee *et al.* have reported a change in the degradation mechanism in other polymeric composite materials with lignocellulosic reinforcements. This is because the degradation of the material begins at the surface of the fillers [48], thus preventing the matrix to degrade. Cellulose (main component of ASF) degradation overlaps with the PBS degradation and can contribute to delay PBS degradation as degradation starts on cellulosic particles [47, 48].

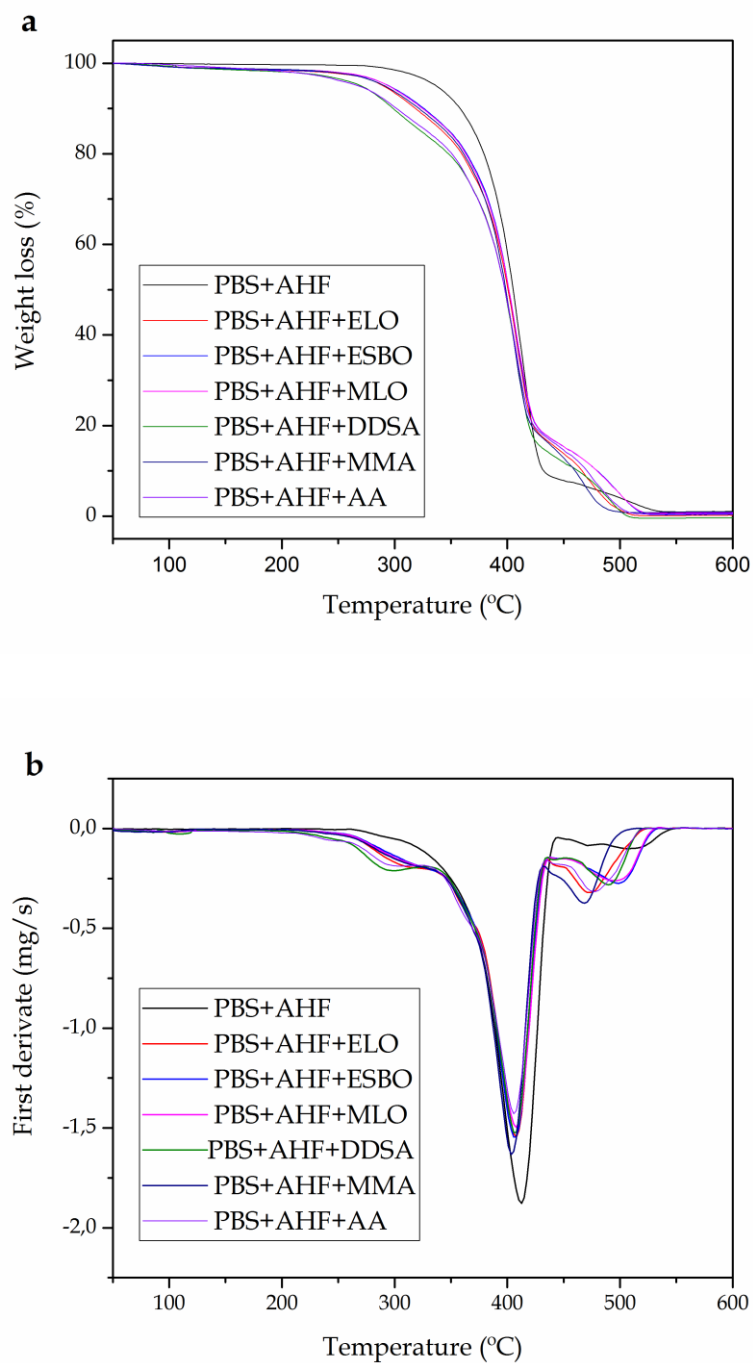


Figure III.1.7. a) Thermogravimetric (TGA) thermograms corresponding to PBS/ASF composites with different compatibilizers and b) first derivative (DTG) curves.

Table III.1.4. Summary of the main thermal parameters of the degradation process of PBS/ASF composites with different compatibilizers.

Code	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	Residual weight (%)
PBS+ASF	335.89 ± 1.96	411.90 ± 1.74	1.13 ± 0.09
PBS+ASF+ELO	291.93 ± 1.32	407.64 ± 1.25	0.24 ± 0.12
PBS+ASF+ESBO	295.96 ± 1.08	407.13 ± 1.82	0.43 ± 0.23
PBS+ASF+MLO	295.84 ± 1.22	407.63 ± 1.26	0.68 ± 0.15
PBS+ASF+DDSA	270.63 ± 1.14	406.76 ± 1.08	0.12 ± 0.11
PBS+ASF+MMA	291.33 ± 1.54	403.25 ± 1.66	1.05 ± 0.07
PBS+ASF+AA	268.12 ± 1.58	405.63 ± 1.26	0.64 ± 0.09

Uncompatibilized PBS/ASF composite is thermally stable up to 330 °C thus indicating that conventional processing conditions are far from the onset degradation temperature. Addition of different compatibilizer agents leads to different effects on thermal stability. PBS is a highly thermally stable polyester. It is more stable even than PLA as reported by Hassan *et al.* [49]. As it can be seen in **Figure III.1.7(a)**, the onset degradation temperature of all compatibilized PBS/ASF composites is lower, due to the plasticization effect that all compatibilizers provide to composites. In fact, the onset degradation temperature (T_{5%} stands for the temperature at which, a weight loss of 5% occurs) of uncompatibilized PBS/ASF composite changes from 335.9 °C down to values of 295 °C for all the vegetable oil-based compatibilizers and even, to lower values of 270 °C for composites compatibilized with DDSA and AA. **Figure III.1.7(b)** shows a comparative plot of the first derivative (DTG) curves for PBS/ASF composites with different compatibilizers. It can be clearly seen that uncompatibilized PBS/ASF shows the maximum thermal stability while addition of whatever compatibilizer leads to a previous degradation peak which could be related to excess compatibilizer. The degradation temperature peak (T_{max}), corresponding to the maximum degradation rate and can be clearly identified in the corresponding DTG graphs. It can be seen that the temperature peaks move to lower temperatures by 5 – 15 °C, depending on the compatibilizer.

Thermomechanical Properties of Compatibilized PBS/ASF Composites.

Figure III.1.8^(a) shows the evolution of storage modulus (G') of PBS/ASF composites with different compatibilizers. As temperature increases, the characteristic G' values decrease due to a softening effect.

The results in **Figure III.1.8** are in total accordance with previous mechanical results. In fact, the lowest G' values are obtained for the MLO-compatibilized PBS/ASF composite as observed in tensile properties. In general, all the G' curves are located below the one of the uncompatibilized PBS/ASF composite, thus indicating lower rigidity, excepting for the curve corresponding to the composite compatibilized with AA which shows the highest G' values of the herein developed materials.

The fact that G' curves are below of that of the uncompatibilized composites indicates that all compatibilizers contribute to increase mechanical ductile properties (in more or less extent). **Figure III.1.8^(b)** shows the evolution of the damping factor ($\tan \delta$). The α -relaxation peak located between -21 °C and -31 °C corresponds to the glass transition temperature (T_g) of PBS. The T_g is located between -26 °C to -29 °C for composites compatibilized with modified-vegetable oils (ELO, ESBO, MLO). DDSA leads to a T_g of -23 °C while acrylic compatibilizers lead to a T_g value of -31 °C. It should be noted that the reduction in T_g is relatively low. Consequently, the plasticizing effect is not extremely high. The decrease in T_g may be due to the flexibility provided by triglyceride molecules that interact with PBS chains and cellulose particles. In fact, in some systems a slight increase in T_g is observed [50].

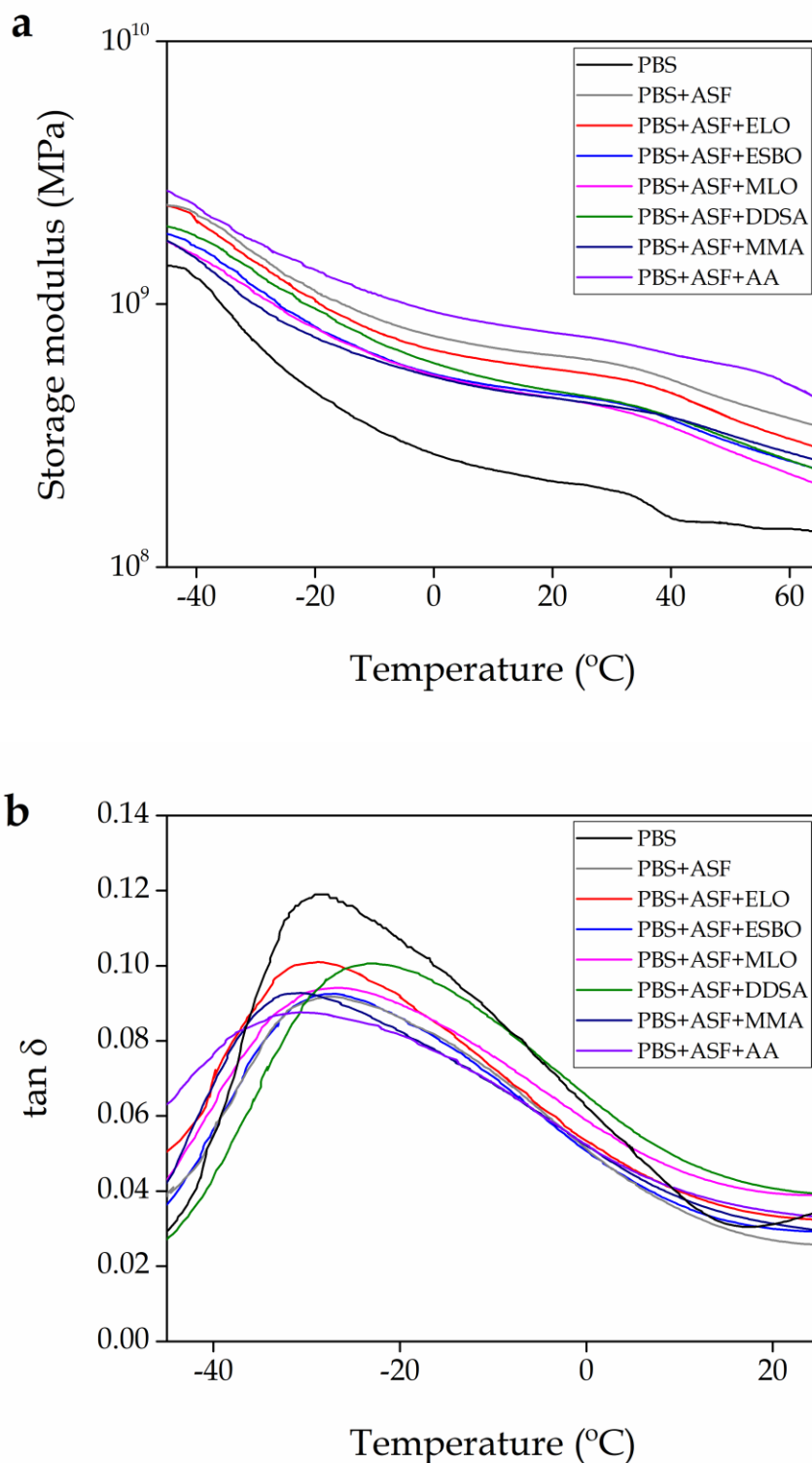


Figure III.1.8. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves of PBS/ASF composites with different compatibilizers, a) storage modulus (G') and b) damping factor ($\tan \delta$).

In addition to the dynamic mechanical analysis, dimensional stability has been assessed by thermomechanical analysis (TMA). Specifically, the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) above the T_g , is summarized in **Table III.1.5**. As expected, PBS is a flexible polymer and its corresponding composite with 30 wt% ASF shows a moderate CLTE of $128.1 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. All compatibilizers provide a plasticization effect as observed previously with other mechanical properties. Regarding the epoxy-based compatibilizers, ELO seems to be more effective as leads to a CLTE of $143.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, slightly higher than that of the uncompatibilized composite. ESBO-compatible composite shows a CLTE of almost $170 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, which is noticeably higher than ELO-compatible composite.

Table III.1.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) above the glass transition temperature (T_g) of PBS/ASF composites with different compatibilizers.

Code	CLTE above T_g ($\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
PBS+ASF	128.1
PBS+ASF+ELO	143.3
PBS+ASF+ESBO	167.9
PBS+ASF+MLO	134.3
PBS+ASF+DDSA	167.4
PBS+ASF+MMA	167.1
PBS+ASF+AA	184.1

This could be directly related to the number of epoxy groups per triglyceride. ELO, with an average of 6 oxirane rings/triglyceride can establish more interactions with both PBS and ASF, while ESBO, with about 4 epoxy groups per molecule, leads to more flexible materials. It is worthy to note the interesting results obtained with MLO as compatibilizer, in terms of dimensional stability as its corresponding CLTE is $134.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ which is similar to that of the uncompatibilized composite.

III.1.4. Conclusions.

Wood plastic composites with a poly(butylene succinate) (PBS) matrix and 30 wt% almond shell flour (ASF) were successfully manufactured by extrusion and injection moulding. The polymer-particle interactions in the uncompatibilized PBS/ASF composite are very poor, thus leading to a remarkable decrease in both tensile strength and elongation at break. This research work has proved the high effectiveness of some vegetable oil-derived compatibilizers to give high environmentally friendly composites. Specifically, epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO), both commercially available, gave good compatibilizing effects on PBS/ASF composites by increasing ductile properties such as elongation at break and impact-absorbed energy. In addition to this family of compatibilizers (with the epoxy functionality), maleinized linseed oil (MLO) represents another alternative to compatibilize biopolyester/lignocellulosic composites without compromising the environmental efficiency. In fact, the best balanced properties are obtained with maleinized linseed oil (MLO). As a general conclusion, it is worthy to note that PBS/ASF composites are very interesting composites for industrial applications which include, automotive parts, construction and building components, furniture, packaging, and so on. In addition, presence of an industrial low cost waste (ASF) contributes to lowering the overall costs of using PBS.

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] W. Pivsa-Art, A. Chaiyasat, S. Pivsa-Art, H. Yamane, H. Ohara, "Preparation of polymer blends between poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and biodegradable polymers as compatibilizers", in 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, P. Yupapin, S. PivsaArt, and H. Ohgaki, Editors. (2013), Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 549-554.
- [2] 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.
- [3] H. Dahy, "Biocomposite materials based on annual natural fibres and biopolymers - Design, fabrication and customized applications in architecture", *Construction and Building Materials* (2017) **147**, 212-220.
- [4] A.K. Sinha, H.K. Narang, S. Bhattacharya, "Mechanical properties of natural fibre polymer composites", *Journal of Polymer Engineering* (2017) **37**, 879-895.
- [5] M. Delgado-Aguilar, F. Julian, Q. Tarres, J.A. Mendez, P. Mutje, F.X. Espinach, "Bio composite from bleached pine fibers reinforced polylactic acid as a replacement of glass fiber reinforced polypropylene, macro and micro-mechanics of the Young's modulus", *Composites Part B-Engineering* (2017) **125**, 203-210.
- [6] T. Vaisanen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review", *Waste Management* (2016) **54**, 62-73.
- [7] H. Essabir, R. Boujmal, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A.E. Qaiss, "Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene", *Mechanics of Materials* (2016) **98**, 36-43.
- [8] J.M. Lee, Z.A.M. Ishak, R.M. Taib, T.T. Law, M.Z.A. Thirmizir, "Mechanical, thermal and water absorption properties of kenaf-fiber-based polypropylene and poly(butylene succinate) composites", *Journal of Polymers and the Environment* (2013) **21**, 293-302.
- [9] 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* (2018) **111**, 878-888.
- [10] S.A. Laaziz, M. Raji, E. Hilali, H. Essabir, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A.E. Qaiss, "Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties", *International Journal of Biological Macromolecules* (2017) **104**, 30-42.
- [11] H. Essabir, M.E.I. Achaby, E.I.M. Hilali, R. Bouhfid, A. Qaiss, "Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles", *Journal of Bionic Engineering* (2015) **12**, 129-141.

- [12] A. Valdes, O. Fenollar, A. Beltran, R. Balart, E. Fortunati, J.M. Kenny, M.C. Garrigos, "Characterization and enzymatic degradation study of poly(epsilon-caprolactone)-based biocomposites from almond agricultural by-products", *Polymer Degradation and Stability* (2016) **132**, 181-190.
- [13] H. Essabir, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A. Qaiss, "Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles", *Mechanics of Materials* (2016) **93**, 134-144.
- [14] D. Garcia-Garcia, A. Carbonell, M.D. Samper, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder", *Composites Part B-Engineering* (2015) **78**, 256-265.
- [15] A. Valdes, L. Vidal, A. Beltran, A. Canals, M.C. Garrigos, "Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from almond skin byproducts (*Prunus amygdalus*): a multivariate analysis approach", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2015) **63**, 5395-5402.
- [16] M. Zahedi, H. Khanjanzadeh, H. Pirayesh, M.A. Saadatnia, "Utilization of natural montmorillonite modified with dimethyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium salt as reinforcement in almond shell flour-polypropylene bio-nanocomposites", *Composites Part B-Engineering* (2015) **71**, 143-151.
- [17] S.J. Kim, J.B. Moon, G.H. Kim, C.S. Ha, "Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber", *Polymer Testing* (2008) **27**, 801-806.
- [18] S. Labidi, N. Alqahtani, M. Alejji, "Effect of compatibilizer on mechanical and physical properties of green composites based on high density polyethylene and date palm fiber". 9th International Conference on Composite Science and Technology: 2020 - Scientific and Industrial Challenges, ed. M. Meo. (2013). 995-997.
- [19] H.S. Kim, H.S. Yang, H.J. Kim, "Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites", *Journal of Applied Polymer Science* (2005) **97**, 1513-1521.
- [20] P. Tecchio, P. Freni, B. De Benedetti, F. Fenouillot, "Ex-ante Life Cycle Assessment approach developed for a case study on bio-based polybutylene succinate", *Journal of Cleaner Production* (2016) **112**, 316-325.
- [21] S. Mizuno, T. Maeda, C. Kanemura, A. Hotta, "Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes", *Polymer Degradation and Stability* (2015) **117**, 58-65.
- [22] S. Vytejkova, L. Vapenka, J. Hradecky, J. Dobias, J. Hajslova, C. Lorient, L. Vannini, J. Poustka, "Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging", *Polymer Testing* (2017) **60**, 357-364.

- [23] B.P. Calabria, F. Ninomiya, H. Yagi, A. Oishi, K. Taguchi, M. Kunioka, M. Funabashi, "Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent", *Polymers* (2013) **5**, 128-141.
- [24] M. Phiriyawirut, J. Mekaroonluck, T. Hauyam, A. Kittilaksanon, "Biomass-based foam from crosslinked tapioca starch/polybutylene succinate blend", *Journal of Renewable Materials* (2016) **4**, 185-189.
- [25] L.F. Liu, J.Y. Yu, L.D. Cheng, W.W. Qu, "Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2009) **40**, 669-674.
- [26] Z.N. Terzopoulou, G.Z. Papageorgiou, E. Papadopoulou, E. Athanassiadou, M. Reinders, D.N. Bikiaris, "Development and study of fully biodegradable composite materials based on poly(butylene succinate) and hemp fibers or hemp shives", *Polymer Composites* (2016) **37**, 407-421.
- [27] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Biocomposites based on poly(butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties", *Polymer Testing* (2015) **45**, 168-173.
- [28] V. Tserki, P. Matzinos, C. Panayiotou, "Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2006) **37**, 1231-1238.
- [29] 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.
- [30] D. Garcia-Garcia, O. Fenollar, V. Fombuena, J. Lopez-Martinez, R. Balart, "Improvement of mechanical ductile properties of poly(3-hydroxybutyrate) by using vegetable oil derivatives", *Macromolecular Materials and Engineering* (2017) **302**, 1600330.
- [31] J.L. Orellana, M. Mauhar, C.L. Kitchens, "Cellulose nanocrystals versus polyethylene glycol as toughening agents for poly(lactic acid)-poly(acrylic acid) graft copolymer", *Journal of Renewable Materials* (2016) **4**, 340-350.
- [32] M. Shibata, S. Oyamada, S.i. Kobayashi, D. Yaginuma, "Mechanical properties and biodegradability of green composites based on biodegradable polyesters and lyocell fabric", *Journal of Applied Polymer Science* (2004) **92**, 3857-3863.
- [33] M. Ren, J. Song, C. Song, H. Zhang, X. Sun, Q. Chen, H. Zhang, Z. Mo, "Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate-co-adipate)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005) **43**, 3231-3241.
- [34] L. Liu, J. Yu, L. Cheng, W. Qu, "Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2009) **40**, 669-674.

- [35] Y.Q. Zhao, J.P. Qu, Y.H. Feng, Z.H. Wu, F.Q. Chen, H.L. Tang, "Mechanical and thermal properties of epoxidized soybean oil plasticized polybutylene succinate blends", *Polymers for Advanced Technologies* (2012) **23**, 632-638.
- [36] M.D. Samper, R. Petrucci, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, J.M. Kenny, "New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics", *Composites Part B-Engineering* (2015) **71**, 203-209.
- [37] L. Quiles-Carrillo, 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.
- [38] P. Chaiwutthinan, T. Leejarkpai, D.P. Kashima, S. Chuayjuljit. "Poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blends filled with epoxy functionalised polymeric chain extender". in *Advanced Materials Research*. 2013. Trans Tech Publ.
- [39] 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.
- [40] H.L. Zhang, H.Y. Liang, J.J. Bian, Y.P. Hao, L.J. Han, X.M. Wang, G.B. Zhang, S.R. Liu, L.S. Dong, "Influence of acrylic impact modifier on plasticized polylactide blown films", *Polymer International* (2014) **63**, 1076-1084.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Poly (butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers", *Industrial Crops and Products* (2013) **45**, 160-169.
- [44] J.M. Faulstich de Paiva, E. Frollini, "Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites", *Macromolecular Materials and Engineering* (2006) **291**, 405-417.
- [45] S. Perinovic, B. Andricic, M. Erceg, "Thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites", *Thermochimica Acta* (2010) **510**, 97-102.
- [46] A.T. Lee, Y.-J. Kang, K. Chang, "Transport properties of carbon nanotubes: Effects of vacancy clusters and disorder", *The Journal of Physical Chemistry C* (2011) **116**, 1179-1184.
- [47] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J. Pascual-Cosp, M. Benítez-Guerrero, J.M. Criado, "An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose", *Cellulose* (2011) **18**, 1487-1498.

- [48] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, "Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: the case of cellulose pyrolysis", *Thermochimica acta* (2013) **552**, 54-59.
- [49] E. Hassan, Y. Wei, H. Juiao, Y. Muhuo, "Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites", *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* (2013) **6**, 85-94.
- [50] O. Martin, L. Averous, "Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems", *Polymer* (2001) **42**, 6209-6219.



Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers



P. Liminana, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo*, R. Balart, N. Montanes

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV) Plaza Ferrnández y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante), Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Polymer-matrix composites (PMCs)
Mechanical properties
Thermomechanical
Electron microscopy
Compatibilizers

ABSTRACT

This work reports the enhancement of the properties of poly (butylene succinate) (PBS) composites containing 30 wt% almond shell flour (ASF) by using different compatibilizer families: epoxy, maleic anhydride and acrylic. With regard to the epoxy compatibilizers, epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO) were used. Two maleic anhydride-derived compatibilizers, namely, maleinized linseed oil (MLO) and dodecyl succinic anhydride (DDSA) were used. Finally, two acrylic monomers, namely methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) were employed. Uncompatibilized and compatibilized PBS/ASF composites were characterized in terms of their mechanical properties, morphology, thermal behaviour and thermomechanical performance. The obtained results suggest that all three vegetable oil-derived compatibilizers (ELO, ESBO and MLO) give a remarkable increase in ductile properties while poor compatibilization is obtained with the acrylic monomers. These vegetable-oil derived compatibilizers could represent an interesting environmentally friendly solution to compatibilizing polyester-type polymers and their composites with lignocellulosic materials.

1. Introduction

Today, a remarkable sensitiveness about the use of environmentally friendly polymers has been detected. Recent trend in the plastic industry focus on reducing petroleum dependency and the corresponding carbon footprint. The worldwide production of plastics, around 300 Mt/year; so that, the plastic industry generates a huge amount of wastes. For this reason, the disintegration potential is a key feature in the development of new materials. Today, it is possible to find a wide range of petroleum-based polyesters that can undergo biodegradation under controlled compost soil conditions. Among these, it is worthy to note the increasing use of poly (butylene succinate) – (PBS), poly (ϵ -caprolactone) – (PCL), poly (glycolic acid) – (PGA), poly (butylene succinate-co-adipate) – (PBSA), poly (butylene adipate-co-terephthalate) – (PBAT) [1]. On the other hand, new developments in the field of renewable and biodegradable polymers are being intensified. These include developments on polysaccharide polymers (cellulose, chitosan, chitin, starch, and so on), protein based polymers (gluten, ovalbumin, soy protein, casein, among others) and bacterial polymers such as poly (3-hydroxybutyrate) – (PHB) or poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [2].

Together with the developments on new polymers, an increasing interest on natural fiber reinforced plastics [NFRP] [3,4] and/or wood

plastic composites (WPC) [5] has been observed. The cellulosic reinforcement could positively contribute to high environmental efficiency composite materials and, in addition, upgrade industrial and agroforestry wastes [6]. Many researches have focused on NFRP/WPCs with commodity plastics such as poly (ethylene) (PE) or poly (propylene) (PP), reinforced with vegetable fibers such as date palm [7], kenaf fiber [8], among others. The use of biopolyesters has broadened the potential of WPCs and NFRP. Thus, some researches on poly (lactic acid) (PLA) with almond shell [9] or nut shell [10] have been reported. Many wastes from the food industry such as nut shell [11], hazelnut shell [12] or coconut [13], could find new uses as reinforcing fillers in high environmentally friendly composite materials.

With regard to almond shell, Spain is the second worldwide producer, just after USA. Almond shell has been successfully used in several biocomposites as reinforcement filler [14–16]. The most important drawback of using cellulosic fillers into polymer matrices is the lack of (or very poor) polymer-particle interactions as typically, polymers are highly hydrophobic, while lignocellulosic fillers are highly hydrophilic [12,14,17,18]. This lack of interactions is responsible for a decrease in mechanical performance, mainly in ductile properties which are highly dependent on cohesion [19]. Therefore, new formulations are being investigated with the main aim of improving the polymer-particle

* Corresponding author.

E-mail address: luquile1@epsa.upv.es (L. Quiles-Carrillo).

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>

Received 19 January 2018; Received in revised form 22 February 2018; Accepted 27 February 2018

Available online 06 March 2018

1359-8368/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

III.2

III.2. Manufacturing and characterization of poly(butylene succinate) composites with almond shell flour compatibilized with different loading of maleinized linseed oil.

P. Liminana, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, N. Montanes

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

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

Enviado Composites Part B: Engineering

“Manufacturing and characterization of poly(butylene succinate) composites with almond shell flour compatibilized with different loading of maleinized linseed oil”

Abstract

Green composites of poly(butylene succinate) – PBS were manufactured with almond shell flour – ASF, by reactive compatibilization with maleinized linseed oil – MLO by extrusion and subsequent injection moulding. The ASF was maintained constant at 30 wt% while the effect of different MLO loading on mechanical, thermal, thermomechanical and morphology properties was studied. Uncompatibilized PBS/ASF composites show a remarkable decrease in mechanical properties due to the inexistent polymer-filler interaction as evidenced by field emission scanning electron microscopy – FESEM. MLO provides a plasticization effect on PBS/ASF composites but, in addition, it acts as a compatibilizer agent since maleic anhydride groups contained in MLO are likely to react with hydroxyl groups in both PBS end chains and ASF particles. This compatibilizing effect is observed by FESEM with a reduction of the gap between the filler particles and the surrounding PBS matrix. In addition, the Tg of PBS increases from -28 °C up to -12 °C with an MLO content of 10 wt% thus indicating compatibilization. MLO has been validated as an environmentally friendly additive to PBS/ASF composites to give high environmental efficiency materials.

Keywords

Polymer-matrix composites (PMCs); mechanical properties; thermomechanical; electron microscopy; compatibilizers.

III.2.1. Introduction.

Nowadays, there is a growing interest on the development of biopolymers which could be able to substitute or at least, to compete with conventional petroleum-based polymers. This need is much more pronounced in the packaging industry due to the high volume of wastes it generates. Among different alternatives such as proteins, polysaccharides, bacterial polymers, and so on, biopolyesters (both from petroleum origin or bio-derived) are gaining relevance as they are biodegradable (disintegrable in controlled compost soil conditions). One of these polyesters is poly(butylene succinate) – PBS with interesting possibilities in manufacturing wood plastic composites (WPCs) or natural fiber reinforced plastics (NFRPs) [1]. PBS owns similar properties to some commodities widely used in the food industry. That is why PBS finds its main market in the food packaging industry [2-4]. Although it can fully disintegrate in compost soil it is still an expensive polymer. For this reason, some research works have focused on manufacturing composite materials with natural fibers [5-7]. Thus, PBS has been used as matrix for composites with hemp fiber [8] which contributes to lowering the overall cost of the developed material, leading to a high environmentally friendly material. It has also been reported the use of wool wastes in PBS composites [9].

Spain is the second worldwide producer of almonds, just behind USA. This industry generates a huge amount of wastes, mainly the shell. Although it has been reported the use of almond shell wastes to remove contaminants by adsorption [10-12], and as biomass source for energy and fuels [13-15], one of the most attracting uses of almond shell wastes is in the form of powder or flour (ASF) to be used in combination with several polymer matrices to give wood like composite materials. Some investigations have focused on the partially biodegradable composites of poly(propylene) – PP with almond shell flour [16, 17], and fully biodegradable composites with poly(lactic acid) – PLA matrices [18].

Almond shell is composed approximately by 38 wt% hemicellulose, 31 wt% cellulose, 28 wt% lignin and 3 wt% other compounds [19]. This high content on cellulose, lignin and hemicellulose gives a marked hydrophilic nature to this waste which is opposite to the typical hydrophobic nature of most polymer matrices. This lack (or very low) compatibility leads to stress concentration phenomena which, in turn, are responsible for a decrease in overall properties [20-23]. In particular, mechanical

properties of polymer-filled composites, which are directly related to material cohesion, are highly affected by presence of hydrophilic particles embedded in a hydrophobic matrix. The elongation at break, as well as the impact strength are remarkably diminished [24, 25]. To overcome this drawback, or at least to minimize its effects, several technical approaches are widely used such as the use of compatibilizers, surface treatment of particles which provide a more or less intense interaction between the polymer matrix and the embedded particles [26-29]. Plasticizers could act as internal lubricants thus allowing chain mobility which enhances processability, improves thermal stability and ductile mechanical properties. In the last decade a new family of vegetable oil derived plasticizers have been proposed [30-32]. Among others, it is worthy to note the increasing use of epoxidized oils such linseed oil (ELO) [26, 33], soybean oil (ESBO) [34], palm oil (EPO) [35], epoxidized castor oil (ECO) [36], epoxidized tung oil [37], and so on. Recently, it has been reported the potential plasticization and compatibilization effects of maleinized oils such as linseed oil (MLO) [18, 38], soybean oil (MSBO) [39], cotton seed (MCSO) [40, 41], hemp seed (MHSEO) [42].

Linseed oil (LO) is composed of about 9-11% saturated fatty acids (5-6% palmitic acid and 4-5% stearic acid) and around 75-90% of unsaturated fatty acids (50-55% linolenic acid, 15-20% oleic acid and 10-15% linoleic acid) [43]. This high unsaturation content, allows chemical modification through different paths such as epoxidation, maleinization, hydroxylation, acrylation, among others. Maleinized linseed oil (MLO) has been proved as good plasticizer in PLA-based formulations as reported by Ferri *et al.* [38]. In particular, they reported a dual effect of MLO on PLA blends with thermoplastic starch (TPS); on one hand a plasticization effect that allows easy processing and on the other hand, a compatibilizing effect through reaction of maleic anhydride with hydroxyl groups in both PLA end chains and starch, that provides enhanced mechanical properties and thermal stability. It has also been proved its potential in poly(3-hydroxybutyrate) – PHB formulations [31].

In a previous work with PBS composites and almond shell flour (ASF), maleinized linseed oil was revealed as the best compatibilizer compared to other families such as acrylates, anhydrides and epoxidized oils [1]. This work is focused on the study of the effect of the MLO loading on final properties of PBS-ASF composites with the aim of optimizing interface phenomena between the PBS matrix and the embedded ASF particles.

III.2.2. Materials and Methods.

Materials.

A commercial grade of poly(butylene succinate) – PBS, Bionolle 1020MD supplied by Showa Denka was used as base material for composites. This commercial grade possesses a melt flow index (MFI) comprised between 20-34 g/(10 min) and a density of 1.26 g cm⁻³.

Almond shell powder/flour (ASF) was purchased from Jesol Materias Primas (Valencia, Spain). The supplied powder was sieved in a vibrational sieve RPO9 CISA® (Barcelona, Spain) to obtain a homogeneous particle size of 150 µm.

Maleinized linseed oil (MLO) was supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium) under the tradename of VEOMER LIN. It possesses a viscosity of 10 dPa s measured at 20 °C and an acid value comprised between 105 – 130 mg KOH g⁻¹.

Manufacturing of PBS-ASF Composites.

Initially, PBS and ASF were dried at 50 °C for 24 h to remove moisture since polyesters are highly sensitive to hydrolysis at high temperatures. MLO was heated to 40 °C to reduce its viscosity and enable good pre-mixing with PBS and ASF. Pre-mixing was carried out using zipper bags with the appropriate compositions of each component (see **Table III.2.1**). After this pre-mixing stage, the mixtures were compounded in a twin-screw co-rotating extruder from Dupra S.L. (Alicante, Spain) with a screw diameter of 25 mm and a length (L) to diameter (D) ratio, L/D of 24. The screw speed was set to 40 rpm and the temperature profile was as follows: 120 °C, 125 °C, 130 °C and 130 °C from the hopper to the die. After extrusion, the compounded materials were pelletized and dried at 50 °C for 24 h before further processing by injection moulding in a Meteor 270/75 injection machine from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile was set to 110 °C (hopper), 115 °C, 120 °C and 125 °C (injection nozzle).

Table III.2.1. Composition and labelling of poly(butylene succinate) – PBS composites with almond shell flour (ASF) and different maleinized linseed oil (MLO) compatibilizing load.

Reference	PBS wt%	ASF wt%	MLO wt%
PBS	100.0	-	-
PBS+ASF	70.0	30.0	-
PBS+ASF+2.5MLO	67.5	30.0	2.5
PBS+ASF+4.5MLO	65.5	30.0	4.5
PBS+ASF+7.5MLO	62.5	30.0	7.5
PBS+ASF+10MLO	60.0	30.0	10.0

Mechanical Characterization.

Mechanical properties were obtained from standard tensile, hardness and impact tests. Tensile tests were carried out in a universal test machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) following the guidelines of ISO 527-1:2012. A load cell of 5 kN was used and the crosshead speed was set to 10 mm min⁻¹. Hardness was measured in a Shore D durometer model 676-D from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) as indicated by ISO 868:2003. With regard to impact tests, a Charpy's pendulum with an energy of 1 J was used to obtain the impact energy on standard notched samples ("V" type notch with a radius of 0.25 mm), according to ISO 179-1:2010. At least five different samples were used for each test to ensure reproducible results and average values were calculated for each property.

Morphological Characterization.

Fractured samples from impact tests were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, United King). All samples were previously subjected to a sputtering process with an Au-Pd alloy to enhance electrical conductivity. The sputtering

was carried out in a EMITECH SC7620 sputter coater from Quorum Technologies (East Sussex, United Kingdom).

Thermal Characterization.

The main thermal transitions were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) using a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). Samples with an average size of 5 – 7 mg were subjected to a dynamic thermal program consisting on three stages, a first heating from 25 °C up to 200 °C, then a controlled cooling from 200 °C a -50 °C and, finally, a second heating process from -50 °C up to 300 °C. The heating rate was 10 °C min⁻¹ for all three stages. All DSC runs were conducted in triplicate under nitrogen atmosphere with a flow rate of 66 mL min⁻¹. Standard sealed aluminium crucibles with a total volume of 40 µL were used. The degree of crystallinity was calculated by following this equation:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.2.1}$$

Where ΔH_m stands for the melt enthalpy. ΔH_m^0 (J g⁻¹) represents the melt enthalpy of a theoretically fully crystalline PBS polymer, with a value of 110.3 J g⁻¹ for PBS [44].

The thermal stability at elevated temperatures was followed by thermogravimetry (TGA) in a TGA/SDTA 851 from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Standard alumina crucibles with a total volume of 70 mL were charged with approx. 6 mg and subsequently subjected to a dynamic heating program from 30 °C to 700 °C at a constant heating rate of 20 °C min⁻¹ in air atmosphere.

Thermomechanical Characterization.

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was conducted on a DMA1 analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). Single cantilever flexural tests were carried out at a frequency of 1 Hz at a heating rate of 2 °C min⁻¹ and a maximum deflection of 10 μm. Rectangular samples with dimensions of 10x7x1 mm³ were subjected to a dynamic heating program from -50 °C up to 80 °C.

Thermal stability of the developed composite materials was studied by thermomechanical analysis (TMA) in a Q400 TMA analyzer from TA Instruments (Delaware, USA). A constant force of 0.02 N was applied to squared samples sizing 10x10x4 mm³ and subjected to a temperature sweep from -50 °C up to 80 °C at a constant heating rate of 2 °C min⁻¹. The coefficient of linear thermal expansion (CLTE) was calculated both below and above the glass transition temperature (T_g). All thermal runs were done in triplicate.

III.2.3. Results and Discussion.

Effect of MLO Loading on Mechanical Properties of PBS/ASF Composites.

Table III.2.2 summarizes the main parameters obtained from mechanical characterization as a function of the MLO content.

Table III.2.2. Summary of mechanical properties of PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer loading: tensile properties (tensile modulus – E_t , tensile strength – σ_t and elongation at break – ϵ_b), Shore D hardness and impact strength from Charpy test.

Reference	E_t (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ m ⁻²)
PBS	417.4 ± 21.1	31.5 ± 0.9	215.6 ± 16,5	60.1 ± 0.5	16.5 ± 0.8
PBS+ASF	787.9 ± 55.8	14.8 ± 0.5	6.3 ± 0.9	71.2 ± 0.3	1.8 ± 0.3
PBS+ASF+2.5MLO	779.8 ± 33.3	14.3 ± 0.5	17.4 ± 0.3	67.8 ± 0.9	2.5 ± 0.2
PBS+ASF+4.5MLO	534.6 ± 51.3	13.8 ± 0.3	25.9 ± 1.0	67.2 ± 0.2	3.8 ± 0.5
PBS+ASF+7.5MLO	423.4 ± 13.1	12.3 ± 0.1	26.1 ± 1.7	64.0 ± 0.4	3.9 ± 0.3
PBS+ASF+10MLO	269.8 ± 30.7	11.7 ± 1.1	26.6 ± 1.2	62.0 ± 0.7	4.2 ± 0.2

As expected, the only addition of ASF into the PBS matrix leads to an increase in stiffness together with a clear decrease on ductile properties. PBS possesses a σ_t of about 31.5 MPa and this is dramatically reduced down to almost the half (14.8 MPa) by filling the PBS matrix with 30 wt% ASF. As described previously, the highly hydrophilic nature of ASF does not allow interaction with the highly hydrophobic PBS matrix and this is responsible for poor load transfer from the filler to the matrix. In fact, the filler offers the typical stress concentration phenomenon due to lack of interactions with the polymeric matrix. This lack of interaction contributes to poor material cohesion (small gaps between the particle filler and the surrounding matrix) and therefore, mechanical properties are worse than neat PBS. This stress concentration phenomenon is also

evident by observing the extremely high decrease in ε_b which changes from 215.6% down to 6.3% (which represents a percentage decrease of about 97%). In contrast, the material becomes stiffer as shown by the E_t values. Neat PBS is a flexible polymer with a relatively low modulus of 417.4 MPa and this is increased to almost double by the addition of 30 wt% ASF (787.9 MPa). This increase is evident as the modulus represents the ratio of the applied stress (σ) and the obtained elongation (ε) in the linear region. As it has been shown in **Table III.2.2**, the tensile strength decreases (by 50%) but the elongation at break, decreases by 97%. Therefore, the σ/ε ratio gives higher values as the decrease in ε is much pronounced than that of σ .

MLO has a dual effect on PBS/ASF composites. As the MLO load increases, both the tensile modulus and the tensile strength decreases due to a plasticizing effect as reported by Ferri *et al.* [45] for PLA formulations containing 10–13 wt% MLO. Tensile strength and tensile modulus decrease in all formulations with increasing MLO content. In contrast, ductile properties are remarkably improved as it can be seen from the elongation at break values which change from 6.3% (uncompatibilized PBS/ASF composite) to almost 26% for the PBS/ASF composite compatibilized with 4.5 wt% MLO. The elongation at break is not remarkably improved with higher MLO content. Quiles-Carrillo *et al.* [18] reported similar findings in PLA composites with ASF compatibilized with MLO. As an efficient plasticizer, MLO remarkably improved the ductility of the PLA/ASF composites. Elongation at break increased by 292% and 84% in relation to the uncompatibilized PLA/ASF and to the neat PLA, respectively. Ferri *et al.* [45] also reported a remarkable increase in elongation at break in PLA formulations with 10–13 wt% MLO. This increase in ductility is related to the lubricant effect of MLO which increases chain mobility. The plasticizer increases the free volume and, subsequently, chain interactions decrease, thus leading to improved intermolecular mobility. Chieng *et al.* [46] also reported similar findings in PLA biocomposites plasticized with epoxidized vegetable oils (EVOs).

Regarding to Shore D hardness, its evolution is identical to the tensile modulus. Neat PBS shows a Shore D value of 60.1. Addition of 30 wt% ASF leads to stiffer material with a Shore D value of 71.2. Then, as the MLO content increases, the Shore D is progressively decreased down to values of 62.0 for the PBS/ASF composite with 10 wt% MLO.

The second effect of MLO can be inferred by observing the impact strength values in **Table III.2.2**. Neat PBS is characterized by good energy absorption which gives an impact strength of 16.5 kJ m^{-2} . Addition of 30 wt% ASF gives a dramatic decrease in impact strength down to 1.8 kJ m^{-2} . The impact strength is directly related to both mechanical ductile and resistant properties. As previously indicated, both the tensile strength and the elongation at break are remarkably reduced due to poor material cohesion which does not allow stress transfer and, hence low deformation with low applied stresses. Obviously, the ability to absorb energy is directly linked to deformation capability together with the need of high stress to promote deformation. Therefore, ASF addition leads to extremely low impact energy values. Addition of MLO provides a plasticizing effect, as indicated previously but in addition, somewhat reactions between MLO and both PBS and ASF could be expected as the impact absorbed energy increases up to almost 4 kJ m^{-2} with 4.5 wt% MLO (which represents a percentage increase of more than 120% with respect to the uncompatibilized PBS/ASF composite). In fact, the maleic anhydride pendant group can react with hydroxyl groups in both PBS (end chains) and ASF particles (cellulose and hemicellulose). This effect has been previously reported by Ernzen *et al.* with polyamides and maleinized soybean oil [47], and Quiles-Carrillo *et al.* with polyesters [18, 42] with maleinized linseed oil.

Effect of MLO Loading on Morphology of PBS/ASF Composites.

Figure III.2.1 gathers FESEM images corresponding to PBS/ASF composites (uncompatibilized and MLO-compatible composites). As it can be observed in **Figure III.2.1^(a)**, polymer-particle adhesion is very poor. It is possible to find a small gap ($1\text{-}3 \mu\text{m}$) between the ASF particle and the surrounding PBS matrix. In addition, this lack of interaction is evident by a detailed observation of the PBS fracture surface. PBS shows a porous pattern ($1 \mu\text{m}$) which is the negative copy of the ASF which is identical to the typical surface of an almond shell at a macroscale [48]. Addition of 2.5 wt% MLO (**Figure III.2.1^(b)**) provides some interaction as the gap has been reduced. Nevertheless, some ASF particles have been pulled out without any interaction. Once again it is possible

to observe a negative copy of the almond shell microstructure on the PBS matrix in some areas.

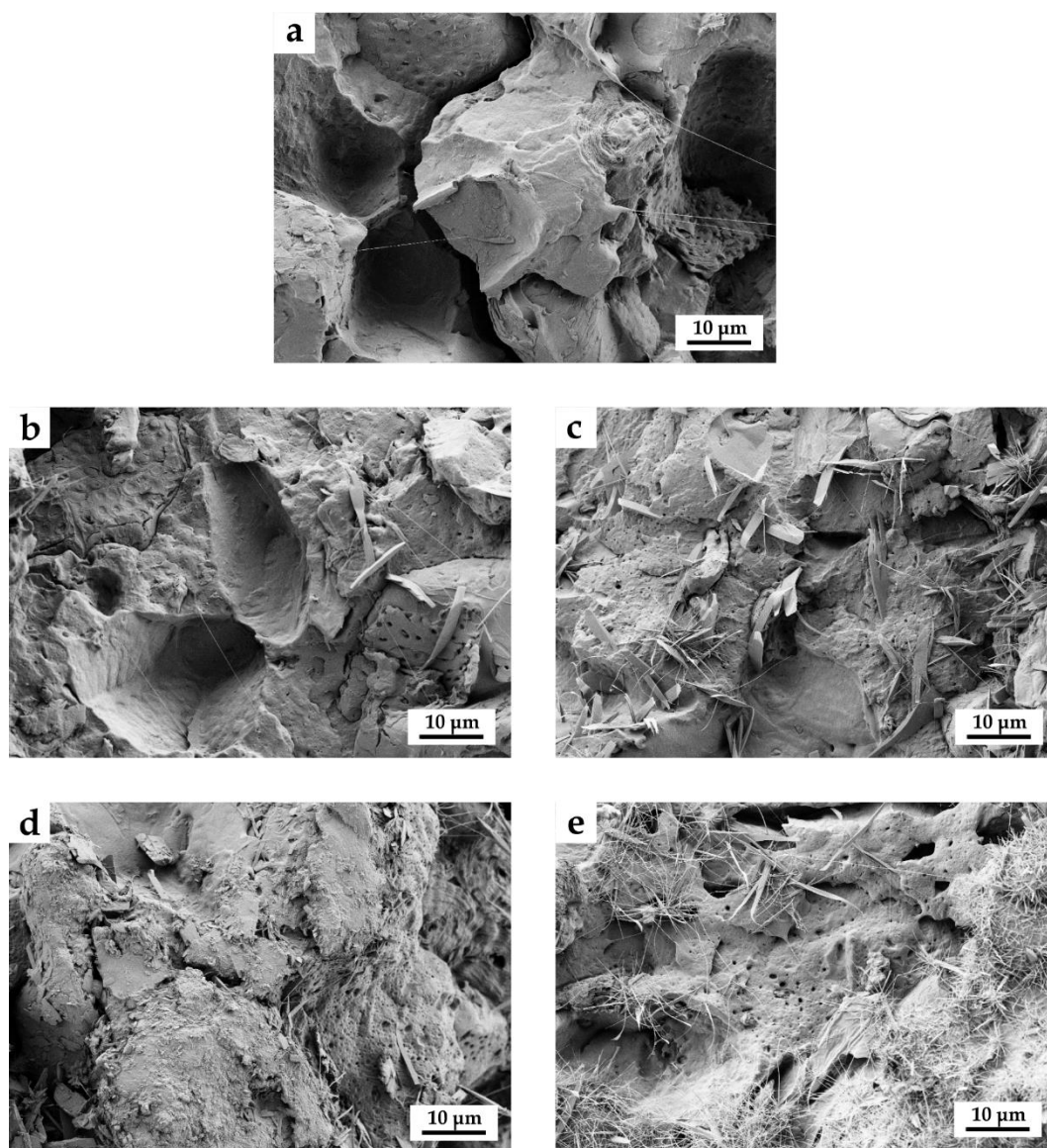


Figure III.2.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of the surface fracture of PBS/ASF composites, uncompatibilized and MLO-compatible taken at 1000 \times : a) PBS+ASF; b) PBS+ASF+2.5MLO; c) PBS+ASF+4.5MLO; d) PBS+ASF+7.5MLO and e) PBS+ASF+10MLO. Scale markers of 10 μm .

Compatibilization is more evident with higher MLO loads as it can be seen in **Figures III.2.1(c)**, **III.2.1(d)** and **III.2.1(e)** with 4.5, 7.5 and 10 wt% MLO, respectively. The typical PBS surface (negative copy of the ASF microstructure) after particle removal

is not detected. The gap is almost inexistent and no evident signs of particle removal can be observed. All these issues indicate the good compatibilizing effect of MLO as it can react with both PBS and ASF as above-mentioned.

Effect of MLO Loading on Thermal Properties of PBS/ASF Composites.

Figure III.2.2 shows a comparative plot of the differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of neat PBS, uncompatibilized PBS/ASF composite and PBS/ASF composites compatibilized with different MLO loading.

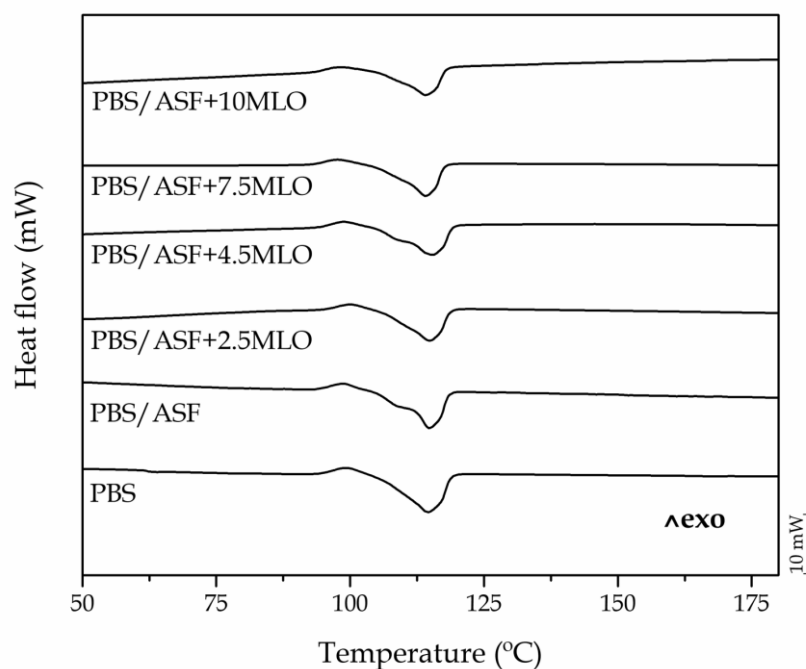


Figure III.2.2. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of neat PBS, uncompatibilized PBS/ASF composite and PBS/ASF composites compatibilized with different MLO loading.

Table III.2.3 shows a summary of the main thermal parameters obtained by DSC characterization of PBS/ASF composites. The melt peak temperature remains almost invariable by the addition of ASF and MLO and changes in a very narrow range

from 113 °C to 116 °C. Anyway, a slight decrease in the melt peak temperature can be observed. This could be related to the nucleant effect a lignocellulosic filler exerts on semicrystalline polymers. In accordance, the overall degree of crystallinity increases by the addition of ASF due to an interfacial phenomenon as the cellulose crystals act as nucleant points for PBS [49, 50]. On the other hand, addition of MLO provides a decrease in crystallinity down to values close to those of neat PBS. This effect is particularly observable for high MLO contents in the 7.5 – 10.0 wt% range. The plasticizing effect of MLO at higher concentrations provide increased chain mobility and this contributes to a slight decrease in the melt peak temperature down to 113 °C as observed. It is worthy to note the role of the melt temperature and crystallinity on overall processing of polymers and their composites [51].

Table III.2.3. Main thermal parameters of neat PBS and PBS/ASF composites with different percentage of MLO obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Code	Melt enthalpy (J g⁻¹)	Melt peak temperature, T_m (°C)	Xc (%)
PBS	68.9 ± 1.9	115.6 ± 2.3	60.9 ± 1.8
PBS/ASF	61.2 ± 1.7	115.1 ± 1.9	77.4 ± 1.6
PBS/ASF+2.5MLO	58.6 ± 2.0	114.6 ± 1.7	79.6 ± 1.9
PBS/ASF+4.5MLO	56.6 ± 2.1	115.2 ± 2.1	77.1 ± 2.0
PBS/ASF+7.5MLO	47.3 ± 1.9	113.7 ± 1.7	66.9 ± 1.8
PBS/ASF+10MLO	43.4 ± 1.5	113.9 ± 1.5	64.0 ± 1.4

With regard to thermal degradation at elevated temperatures, **Figure III.2.3^(a)** shows the TGA thermogram with the weight loss in function of increasing temperature. It has been reported that PBS can decomposes by following several mechanisms which cover typical random chain scission of aliphatic aliphatic polyesters such as PLA [52], specific chain scission. Shih *et al.* reported that the diffusion effect becomes important at elevated temperatures during degradation of PBS [53].

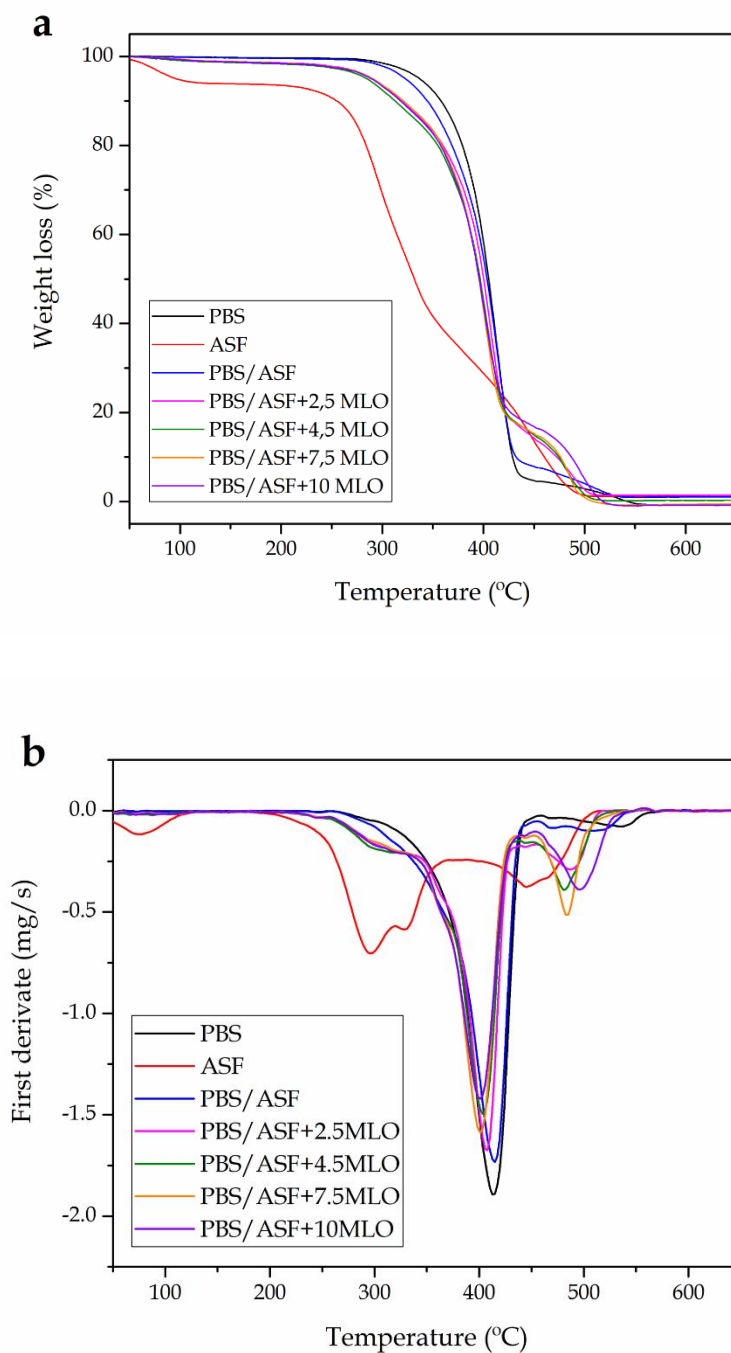


Figure III.2.3. a) Thermogravimetric (TGA) thermograms corresponding to raw ASF, neat PBS and PBS/ASF composites compatibilized with different MLO loading and b) first derivative (DTG) curves.

Addition of 30 wt% ASF into the PBS matrix provides a slight change in the TGA curves as the ASF degradation occurs in different stages. ASF shows the typical degradation profile of a lignocellulosic filler. At about 90 – 100 °C it is possible to observe a first weight loss which corresponds to the residual moisture contained in the ASF filler [54]. Over this temperature, ASF shows thermal stability up to 210 – 220 °C. Degradation of cellulose and hemicelluloses start at about 220 °C and proceeds until 330 – 340 °C. Decomposition of cellulose and hemicellulose involve complex reactions (dehydration, decarboxylation, among others) and the breakage of C–H, C–O and C–C bonds as well. Lignin is more thermally stable and its degradation occurs in a broad temperature range starting at about 250 °C and ending at 450 °C in a progressive weight loss process. This higher thermal stability of lignin versus cellulose and hemicellulose is due to presence of aromatic rings. The TGA curves corresponding to PBS/ASF composites show a slight decrease in the onset degradation temperature since the ASF filler is less thermally stable than PBS [55]. Sanchez-Jimenez *et al.* studied the thermal decomposition of cellulose and the typical degradation temperature range they reported overlaps with that of PBS [56].

It has been reported that reactive extrusion of aliphatic polyesters such as PLA with styrene-epoxy acrylic oligomers can provide increased thermal stability due to the branching effect reactive extrusion provides [57]. As it has been suggested in this study, MLO provides two overlapping processes: on one hand, a plasticizing effect and, on the other hand, a compatibilization effect due to reaction of maleic anhydride with hydroxyl groups in PBS and ASF filler. Despite this, the thermal stability at moderate temperatures is not improved as it can be seen in **Table III.2.4** with a decreasing values of $T_{5\%}$ with increasing MLO.

Table III.2.4. Summary of the main thermal parameters of the degradation process of PBS/ASF with different percentage of MLO.

Reference	* $T_{5\%}$ (°C)	** T_{max} (°C)	Residual weight (%)
PBS	335.9± 1.8	415.64± 1.86	0.32± 0.12
PBS/ASF	329.6 ± 2.0	414.06 ± 1.98	1.23 ± 0.31
PBS/ASF+2.5MLO	291.3± 2.1	407.18± 1.67	1.29± 0.32
PBS/ASF+4.5MLO	288.7± 2.1	405.82± 2.08	0.68± 0.24
PBS/ASF+7.5MLO	289.6± 1.4	400.47 ± 1.87	0.46 ± 0.32
PBS/ASF+10MLO	289.3± 1.8	399.93± 1.57	0.42± 0.15

* $T_{5\%}$ represents the characteristic temperature for a mass loss of 5%.

** T_{max} represents the characteristic temperature corresponding to the maximum degradation rate.

The same tendency can be observed for the maximum degradation rate temperature (T_{\max}) from 415.64. Despite this, it seems that the typical degradation peak of lignin at elevated temperatures is moved to higher temperatures with MLO addition as it can be observed in **Figure III.2.3^(b)** that gathers the first derivative TGA curves for all PBS/ASF composites as well as raw ASF and neat PBS.

Effect of MLO Loading on Thermomechanical Properties of PBS/ASF Composites.

Figure III.2.4 shows the evolution of the damping factor ($\tan \delta$) which is a measurement of the dissipated energy as it is calculated as the ratio between the storage modulus, G' (ability to store energy) and the loss modulus, G'' (energy dissipation). The glass transition temperature (T_g) can be estimated by the peak temperature corresponding to the damping factor peak. Neat PBS shows a T_g value of about -28 °C. Addition of 30 wt% ASF does not promote any change in the T_g value, thus indicating no interaction. On the other hand, the damping factor decreases from 0.12 (neat PBS) down 0.09 (uncompatibilized PBS/ASF composite) which indicates higher energy dissipation due to polymer-particle friction.

The compatibilizing effect of MLO by reaction with both PBS and ASF filler is evidenced by an increase in the T_g value since reaction of MLO with both polymer matrix and particle filler restricts chain mobility and, hence, the T_g is increased. PBS/ASF composites with 2.5 wt% MLO possess a T_g of -18 °C which means an increase of 10 °C with respect to the PBS (or uncompatibilized PBS/ASF composite). As it has been reported, MLO could potentially provide several effects such as plasticization, chain extension, branching and even, crosslinking. All these phenomena could overlap and, depending on the polymer one mechanism could stand out over the others [45]. In this system, it seems that the compatibilization through reaction is more intense than the plasticization effect, probably due to reaction of maleic anhydride with PBS end chains and the lignocellulosic filler which restricts the brownian motion of long chain molecules [58]. This increase in T_g is a clear evidence of the compatibilization effect [59]. As the MLO content increases, a slight increase in T_g is observed as well. Therefore, for PBS/ASF composites compatibilized with 10 wt% MLO the T_g reaches values of about -12 °C.

Another important result is that the damping factor peak also increases with increasing MLO loading. This is also representative for compatibilization as stress transfer is more likely to occur in a compatibilized system, thus allowing higher energy storage.

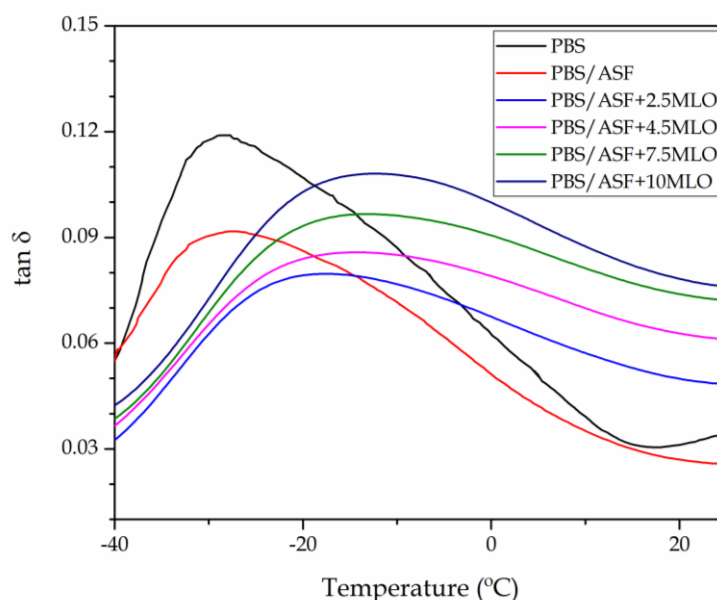


Figure III.2.4. Plot evolution of the dynamic damping factor ($\tan \delta$) of neat PBS and PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer content.

To obtain a complete characterization of the thermomechanical properties, the change in dimensions as a function of temperature was obtained by thermomechanical analysis (TMA). In particular, the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) was calculated both below and above the glass transition temperature as shown in **Table III.2.5**. As PBS is extremely flexible, the comparison material has been the uncompatibilized PBS/ASF composite which shows a CLTE of $59.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. As previously indicated, addition of MLO provides an increase in elongation due to a combined effect of plasticization and compatibilization through reaction. This increase in ductility is directly related to an increase in the CLTE. In fact, the CLTE shows a clear increasing trend with the MLO content up to values of $84.8 \mu\text{m m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ below the T_g . This same tendency can be observed for the CLTE measured above the T_g as seen in **Table III.2.5**.

Table III.2.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of neat PBS and PBS/ASF composites with different MLO compatibilizer content.

Reference	CLTE below T_g ($\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	CLTE above T_g ($\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
PBS/ASF	59.3± 1.6	128.1± 1.8
PBS/ASF+2.5MLO	65.6± 1.6	132.1± 2.1
PBS/ASF+4.5MLO	74.2± 2.1	138.7± 2.9
PBS/ASF+7.5MLO	78.9± 2.3	142.9± 1.7
PBS/ASF+10MLO	84.8± 1.9	144.1± 2.4

III.2.4. Conclusions.

Maleinized linseed oil (MLO) has been validated as good compatibilizer in green composites of poly(butylene succinate) – PBS and almond shell flour – ASF, with the additional feature of being environmentally friendly. Uncompatibilized PBS/ASF composites show a dramatic decrease in both tensile strength and elongation at break due to the lack of polymer – filler interaction. Accordingly, the impact strength of the uncompatibilized PBS/ASF composite is also reduced.

MLO provides a combination of plasticization and compatibilization through reaction of maleic anhydride pendant groups in the triglyceride structure with the hydroxyl groups contained in both PBS (end chains) and ASF (mainly cellulose and hemicelluloses). This reaction leads to a noticeable increase in elongation at break as well as in the impact strength. MLO reaction with both PBS and ASF is also assessed by an increase in the T_g from $-28 \text{ }^\circ\text{C}$ (neat PBS) up to $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ (PBS/ASF composite compatibilized with 10 wt% MLO).

The compatibilization effect is also observed by scanning electron microscopy as the gap between the filler and the surrounding matrix almost disappears. Therefore, the herein developed composites represent an interesting approach to reduce the overall cost of using PBS by using an industrial waste coming from the almond industry, thus leading to high environmentally friendly materials. These PBS/ASF composites can be successfully compatibilized with a vegetable oil derived additive which contributes to the high environmental efficiency of these materials.

Acknowledgements.

This work was supported by the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) grant number 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] P. Liminana, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, N. Montanes, "Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers", *Composites Part B: Engineering* (2018) **144**, 153-162.
- [2] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M.D. Rosa, "Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments", *Polymer Degradation and Stability* (2015) **119**, 35-45.
- [3] S. Vytejkova, L. Vapenka, J. Hradecky, J. Dobias, J. Hajslova, C. Loriot, L. Vannini, J. Poustka, "Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging", *Polymer Testing* (2017) **60**, 357-364.
- [4] N. Hongriphan, S. Sanga, "Antibacterial food packaging sheets prepared by coating chitosan on corona-treated extruded poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends", *Journal of Plastic Film & Sheeting* (2018) **34**, 160-178.
- [5] G. Dorez, A. Taguet, L. Ferry, J.M. Lopez-Cuesta, "Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites", *Polymer Degradation and Stability* (2013) **98**, 87-95.
- [6] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers", *Industrial Crops and Products* (2013) **45**, 160-169.
- [7] N. Kurokawa, S. Kimura, A. Hotta, "Mechanical properties of poly(butylene succinate) composites with aligned cellulose-acetate nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 45429.
- [8] Z.N. Terzopoulou, G.Z. Papageorgiou, E. Papadopoulou, E. Athanassiadou, M. Reinders, D.N. Bikiaris, "Development and study of fully biodegradable composite materials based on poly(butylene succinate) and hemp fibers or hemp shives", *Polymer Composites* (2016) **37**, 407-421.
- [9] H.Y. Lee, D. Choi, "Influence of waste fiber content on the thermal and mechanical properties of waste silk/waste wool/PBS hybrid biocomposites", *Polymer-Korea* (2017) **41**, 719-726.
- [10] J.V. Flores-Cano, M. Sanchez-Polo, J. Messoud, I. Velo-Gala, R. Ocampo-Perez, J. Rivera-Utrilla, "Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells", *Journal of Environmental Management* (2016) **169**, 116-125.
- [11] E. Loffredo, G. Castellana, N. Senesi, "Decontamination of a municipal landfill leachate from endocrine disruptors using a combined sorption/bioremoval approach", *Environmental Science and Pollution Research* (2014) **21**, 2654-2662.
- [12] E. Loffredo, G. Castellana, E. Taskin, "A two-step approach to eliminate pesticides and estrogens from a wastewater and reduce its phytotoxicity: adsorption onto plant-derived materials and fungal degradation", *Water Air and Soil Pollution* (2016) **227**, 188.

- [13] I. Adanez-Rubio, A. Perez-Astray, T. Mendiara, M. Teresa Izquierdo, A. Abad, P. Gayan, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, "Chemical looping combustion of biomass: CLOU experiments with a Cu-Mn mixed oxide", *Fuel Processing Technology* (2018) **172**, 179-186.
- [14] N. Cerone, F. Zimbardi, "Gasification of agroresidues for syngas production", *Energies* (2018) **11**, 1280.
- [15] F. Safari, N. Javani, Z. Yumurtaci, "Hydrogen production via supercritical water gasification of almond shell over algal and agricultural hydrochars as catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy* (2018) **43**, 1071-1080.
- [16] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, R. Bouhfid, "Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties", *Materials & Design* (2013) **51**, 225-230.
- [17] F.Z. El Mechtali, H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Bensalah, M. Jawaid, R. Bouhfid, A. Qaiss, "Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shells particles: impact of chemical treatments", *Journal of Bionic Engineering* (2015) **12**, 483-494.
- [18] 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* (2018) **111**, 878-888.
- [19] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, "Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1997) **42**, 159-175.
- [20] G. Faludi, G. Dora, B. Imre, K. Renner, J. Moczo, B. Pukanszky, "PLA/lignocellulosic fiber composites: particle characteristics, interfacial adhesion, and failure mechanism", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 39902.
- [21] D. Garcia-Garcia, A. Carbonell, M.D. Samper, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder", *Composites Part B-Engineering* (2015) **78**, 256-265.
- [22] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona, "Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview", *Composites Part B-Engineering* (2012) **43**, 2883-2892.
- [23] F. Wang, M.Q. Yang, S.J. Zhou, S.Y. Ran, J.Q. Zhang, "Effect of fiber volume fraction on the thermal and mechanical behavior of polylactide-based composites incorporating bamboo fibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2018) **135**, 46148.
- [24] T.H. Nam, S. Ogihara, N.H. Tung, S. Kobayashi, "Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites", *Composites Part B-Engineering* (2011) **42**, 1648-1656.
- [25] A.K. Sinha, H.K. Narang, S. Bhattacharya, "Mechanical properties of natural fibre polymer composites", *Journal of Polymer Engineering* (2017) **37**, 879-895.
- [26] 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.
- [27] A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J.M. Modak, M. Chanda, "Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group", Composites Part A-Applied Science and Manufacturing (2007) **38**, 227-233.
- [28] S. Labidi, N. Alqahtani, M. Alejji, "Effect of compatibilizer on mechanical and physical properties of green composites based on high density polyethylene and date palm fiber". 9th International Conference on Composite Science and Technology: 2020 - Scientific and Industrial Challenges, ed. M. Meo. (2013). 995-997.
- [29] W. Pivsa-Art, A. Chaiyasat, S. Pivsa-Art, H. Yamane, H. Ohara, "Preparation of polymer blends between poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and biodegradable polymers as compatibilizers", in 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, P. Yupapin, S. PivsaArt, and H. Ohgaki, Editors. (2013), Elsevier Science Bv: Amsterdam. **34**, 549-554.
- [30] 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.
- [31] D. Garcia-Garcia, O. Fenollar, V. Fombuena, J. Lopez-Martinez, R. Balart, "Improvement of mechanical ductile properties of poly(3-hydroxybutyrate) by using vegetable oil derivatives", Macromolecular Materials and Engineering (2017) **302**, 1600330.
- [32] P. Narute, G.R. Rao, S. Misra, A. Palanisamy, "Modification of cottonseed oil for amine cured epoxy resin: Studies on thermo-mechanical, physico-chemical, morphological and antimicrobial properties", Progress in Organic Coatings (2015) **88**, 316-324.
- [33] 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.
- [34] Y.Q. Zhao, J.P. Qu, Y.H. Feng, Z.H. Wu, F.Q. Chen, H.L. Tang, "Mechanical and thermal properties of epoxidized soybean oil plasticized polybutylene succinate blends", Polymers for Advanced Technologies (2012) **23**, 632-638.
- [35] A. Sarwono, Z. Man, M.A. Bustam, "Blending of epoxidised palm oil with epoxy resin: the effect on morphology, thermal and mechanical properties", Journal of Polymers and the Environment (2012) **20**, 540-549.
- [36] S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, "Effect of biodegradable epoxidized castor oil on physicochemical and mechanical properties of epoxy resins", Macromolecular Chemistry and Physics (2004) **205**, 2048-2054.
- [37] K. Huang, P. Zhang, J.W. Zhang, S.H. Li, M. Li, J.L. Xia, Y.H. Zhou, "Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid-derived C21 diacid and C22 triacid and study of epoxy properties", Green Chemistry (2013) **15**, 2466-2475.
- [38] 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.

- [39] 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.
- [40] A. Carbonell-Verdu, J.M. Ferri, F. Dominici, T. Boronat, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, L. Torre, "Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives", *Express Polymer Letters* (2018) **12**, 808-823.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] A. Bayrak, M. Kiralan, A. Ipek, N. Arslan, B. Cosge, K.M. Khawar, "Fatty acid compositions of linseed (*linum usitatissimum* L.) Genotypes of different origin cultivated in turkey", *Biotechnology & Biotechnological Equipment* (2010) **24**, 1836-1842.
- [44] M. Ren, J. Song, C. Song, H. Zhang, X. Sun, Q. Chen, H. Zhang, Z. Mo, "Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate-co-adipate)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005) **43**, 3231-3241.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] J.R. Ernzen, F. Bondan, C. Luvison, C.H. Wanke, J.D.N. Martins, R. Fiorio, O. Bianchi, "Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/maleinized soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 43050.
- [48] M. Bordbar, "Biosynthesis of Ag/almond shell nanocomposite as a cost-effective and efficient catalyst for degradation of 4-nitrophenol and organic dyes", *Rsc Advances* (2017) **7**, 180-189.
- [49] X. Luo, J. Li, J. Feng, T. Yang, X. Lin, "Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly (butylene succinate) composites", *Materials & Design* (2014) **57**, 195-200.
- [50] A. Bendahou, H. Kaddami, H. Sautereau, M. Raihane, F. Erchiqui, A. Dufresne, "Short palm tree fibers polyolefin composites: effect of filler content and coupling agent on physical properties", *Macromolecular Materials and Engineering* (2008) **293**, 140-148.
- [51] J. Li, X. Luo, X. Lin, "Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly (butylene succinate) composites", *Materials & Design* (2013) **46**, 902-909.
- [52] F. Carrasco, L.A. Perez-Maqueda, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, O.O. Santana, M.L. Maspocho, "Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) driven by random scission", *Polymer Testing* (2013) **32**, 937-945.

- [53] Y.-F. Shih, "Thermal Degradation and Kinetic Analysis of Biodegradable PBS/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* (2009) **47**, 1231-1239.
- [54] J.M. Faulstich de Paiva, E. Frollini, "Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites", *Macromolecular Materials and Engineering* (2006) **291**, 405-417.
- [55] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Poly (butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers", *Industrial crops and products* (2013) **45**, 160-169.
- [56] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, "Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: the case of cellulose pyrolysis", *Thermochimica acta* (2013) **552**, 54-59.
- [57] 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.
- [58] S.L. Ciemniecki, W.G. Glasser, "Polymer blends with hydroxypropyl lignin". (1989), ACS Publications.
- [59] S. Sahoo, M. Misra, A.K. Mohanty, "Effect of compatibilizer and fillers on the properties of injection molded lignin-based hybrid green composites", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **127**, 4110-4121.

Manuscript Details

Manuscript number	JCOMB_2018_2224
Title	Manufacturing and characterization of poly(butylene succinate) composites with almond shell flour compatibilized with different loading of maleinized linseed oil
Article type	Full Length Article

Abstract

Green composites of poly(butylene succinate) – PBS were manufactured with almond shell flour – ASF, by reactive compatibilization with maleinized linseed oil – MLO by extrusion and subsequent injection moulding. The ASF was maintained constant at 30 wt% while the effect of different MLO loading on mechanical, thermal, thermomechanical and morphology properties was studied. Uncompatibilized PBS/ASF composites show a remarkable decrease in mechanical properties due to the inexistent polymer-filler interaction as evidenced by field emission scanning electron microscopy – FESEM. MLO provides a plasticization effect on PBS/ASF composites but, in addition, it acts as a compatibilizer agent since maleic anhydride groups contained in MLO are likely to react with hydroxyl groups in both PBS end chains and ASF particles. This compatibilizing effect is observed by FESEM with a reduction of the gap between the filler particles and the surrounding PBS matrix. In addition, the Tg of PBS increases from -28 °C up to -12 °C with an MLO content of 10 wt% thus indicating compatibilization. MLO has been validated as an environmentally friendly additive to PBS/ASF composites to give high environmental efficiency materials.

Keywords	A-Polymer-matrix composites (PMCs); B-Mechanical properties, B: Thermomechanical; D-Electron microscopy; Compatibilizers.
Manuscript region of origin	Europe
Corresponding Author	Luis Quiles Carrillo
Corresponding Author's Institution	Instituto de tecnología de Materiales(ITM), Universitat Politècnica de València(UPV)-Campus Alcoy
Order of Authors	Patricia Limiñana, David Garcia-Sanoguera, Luis Quiles Carrillo, Rafael Balart, Nestor Montanes
Suggested reviewers	Marina Arrieta, Luis PErez-MAqueda, Elena Fortunati, Rosana Moriana

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

Cover_letter.doc [Cover Letter]

Manuscript_CompositesPartB.docx [Manuscript File]

Figure 1.tif [Figure]

Figure 2.tif [Figure]

Figure 3.tif [Figure]

Figure 4.tif [Figure]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

III.3

III.3. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate) – (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil – MLO.

P. Limiñana, L. Quiles-Carrillo, T. Boronat, R. Balart, N. Montanes

Institute of Materials Technology (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV)

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

Materials **2018**, 11, 2179.

DOI:10.3390/ma11112179

“ The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate) – (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil – MLO”

Abstract

In this work poly(butylene succinate) – PBS composites with varying loads of almond shell flour – ASF in the 10 – 50 wt% were manufactured by extrusion and subsequent injection molding thus showing the feasibility of these combined manufacturing processes for composites up to 50 wt% ASF. A vegetable oil derived compatibilizer, maleinized linseed oil - MLO, was used in PBS/ASF composites with a constant ASF to MLO (wt/wt) ratio of 10.0:1.5. Mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites were obtained by standard tensile, hardness and impact tests. The morphology of these composites was studied by field emission scanning electron microscopy – FESEM and the main thermal properties were obtained by differential scanning calorimetry – DSC, dynamical mechanical-thermal analysis – DMTA, thermomechanical analysis - TMA and thermogravimetry – TGA. As the ASF loading increases, a decrease in maximum tensile strength can be detected due to presence of ASF filler and a plasticization effect provided by MLO which also provides a compatibilization effect due to interaction of succinic anhydride polar groups contained in MLO with hydroxyl groups in both PBS (hydroxyl terminal groups) and ASF (hydroxyl groups in cellulose). FESEM study reveals a positive contribution of MLO to embed ASF particles into the PBS matrix, thus leading to balanced mechanical properties. Varying ASF loading on PBS composites represents an environmentally friendly solution to broaden PBS uses at industrial level while the use of MLO contributes to overcome or minimize the lack of interaction between the hydrophobic PBS matrix and the highly hydrophilic ASF filler.

Keywords

Green composites; natural fillers; poly(butylene succinate) – PBS; almond shell flour – ASF.

III.3.1. Introduction.

In the last years, research on new polymer materials has attracted many research works with the aim of minimizing the environmental impact of petroleum-derived polymers. These new polymers, also known as biopolymers have demonstrated a clear contribution to decrease the carbon footprint in comparison to conventional plastics [1, 2]. High environmentally friendly polymers can be obtained from renewable resources, and can potentially find interesting engineering applications. These biobased polymers include polysaccharides (cellulose, starch, chitosan, and so on), protein polymers (gluten, ovalbumin, soy protein, collagen, among others) and bacterial polymers such as poly(3-hydroxybutyrate), PHB and other polymers obtained from biomass fermentation by different microorganisms [3-7]. Some polymers can be obtained from petroleum resources but they show high environmental efficiency at the end-of-life as they can undergo full disintegration under certain conditions (compost). Aliphatic polyesters such as poly(butylene succinate) – PBS, poly(glycolic acid) – PGA, poly(ϵ -caprolactone) – PCL, poly(butylene succinate-co-adipate) – PBSA, and some aliphatic-aromatic copolyesters, *i.e.* poly(butylene succinate-co-terephthalate) – PBAT, poly(butylene succinate-co-terephthalate) – PBST, among others, belong to this petroleum-based, disintegrable (biodegradable) polymers [8, 9].

Among these polyesters, poly(butylene succinate) – PBS, is gaining relevance due to its high flexibility which allows its use in the packaging industry. PBS can be obtained from polycondensation of succinic acid and 1,4-butanediol – BDO. Although the most common route to obtain PBS is from petroleum derived monomers (in fact, the first PBS commercial grades were petroleum-derived), currently it is possible to obtain both starting monomers from renewable resources such as starch, glucose or cellulose by bacterial fermentation [10, 11], and this will open a new age in the development of biopolyesters from renewable resources. Obviously, bio-derived PBS is a high environmentally friendly material, from both points of view: origin (bio-derived) and end-of-life (disintegrable in controlled compost soil). Nevertheless, petroleum-derived PBS lacks of the “bio” origin but it does not generate problematics at the end-of-life since, as other aliphatic polyesters, as it can undergo disintegration in controlled compost soil [12]. So currently, petroleum-based PBS and derivatives are interesting alternatives to other non-biodegradable plastics. Recently, Puchalski *et al.* have reported the

degradation of petroleum-derived PBS and PBSA subjected to different environmental conditions. In addition they reported the change in physical and mechanical properties of PBS and PBSA during the degradation processes [13].

PBS possesses comparable properties to those of some commodities such as poly(ethylene) – PE or poly(propylene) – PP [14]. In addition, processing of PBS can be carried out at moderate temperatures, with a pre-drying stage to remove moisture, which is responsible for hydrolysis. Its main uses include film/sheet for the packaging and agricultural industries [15, 16]; despite this, its use is increasing in the automotive industry and medical devices as well [17-19]. The main drawback of PBS is its high cost compared to commodity and some engineering plastics.

One way to partially overcome this drawback without compromising its biodegradability is by blending it with less expensive biodegradable polymers such as PLA, PCL, among others [20, 21]. Other approach is by using lignocellulosic fillers to give the so-called natural polymer composites – NPCs with PBS matrix. NPCs can positively contribute to give sustainable materials with balanced properties (mechanical, thermal, barrier, physical, and so on), similar to commodities [22-24]. An interesting approach to these fillers is the use of industrial or agroforestry by-products to act as reinforcing fillers in NPCs. It has been widely reported the potential of industrial wastes from the food industry (fruit shells, stalks, fruit skins, seeds, among others) in NPCs [18, 25-27].

PBS has been successfully used as matrix with a wide variety of natural fibers such as sisal [28], hemp [29], kenaf [30], and so on. Regarding PBS composites with agricultural wastes, it is worthy to note the work by Tserki *et al.* [31], in which, lignocellulosic waste flours (spruce, olive husk and paper) were used as fillers into PBS matrices. Yeng *et al.* [32] reported the use of fillers from wheat bran into modified PBS matrices. They reported the positive effect of grafting maleic anhydride into PBS chains to give poly(butylene succinate-*g*-maleic anhydride) which showed increased interactions with the cellulosic components contained in the wheat bran.

Among the wide variety of potential lignocellulosic wastes, almond shell is an abundant waste in countries such as Spain, which stands as the third major producer of almonds just after USA and Australia. Almond shell has been employed as lignocellulosic fillers in several NPCs. In particular, it has been added to commodities such as PP [33, 34], but moreover, several studies involving almond shell wastes and some biopolymers, PLA

[35, 36] or PCL [37], have been reported in the last years. In a previous work [38], our group reported the need of compatibilizer agents to provide increased interactions between the highly hydrophobic PBS matrix and the highly hydrophilic ASF filler as observed in other polymer/lignocellulosic filler composites [39, 40]. Several solutions to overcome the low polymer/filler interactions have been proposed such as silane treatments, acetylation, and plasma treatments, and so on [41-43]. Excellent results have been obtained by using maleic anhydride grafted copolymers in both polymer/lignocellulosic fillers and binary/ternary blends with immiscible polymers [44, 45]. Recently, vegetable oils have been proposed as environmentally friendly compatibilizers as an alternative to conventional petroleum-based ones [46, 47]. Epoxidized vegetable oils – EVOs, such as epoxidized soybean oil - ESBO, epoxidized linseed oil – ELO [48, 49], epoxidized palm oil – EPO [50], and so on, have been successfully used as compatibilizers in NPCs. Another vegetable oil derivative, namely maleinized linseed oil – MLO has been used as compatibilizers in polymer/lignocellulosic composites [51, 52]. Ferri *et al.* [53] reported a clear improvement on processability, mechanical ductile properties and thermal stability on PLA composites with low MLO loading content. In our previous work, focused on PBS/ASF composites with a constant ASF content of 30 wt%, several compatibilizer families based on different reactive groups, *i.e.* epoxy, maleic anhydride and acrylic were used. Maleinized linseed oil – MLO gave the best results in terms of balanced properties due to the reaction of the succinic anhydride group attached to the triglyceride molecule, towards the hydroxyl groups contained in both PBS (end-chain groups) and ASF (cellulose and hemicellulose) [38].

The aim of this work is to expand the potential of PBS/ASF composites by varying the ASF wt% loading up to 50 wt% and using MLO as reactive compatibilizer.

III.3.2. Materials and Methods.

Materials.

PBS-based composites were manufactured with a poly(butylene succinate) – PBS commercial grade Bionolle 1020MD supplied by Showa Denko. This PBS grade is petroleum-derived but fully disintegrable in controlled compost soil. This PBS possesses a melt flow index – MFI comprised between 20 and 34 g/10 min and a density of 1.26 g cm⁻³. The lignocellulosic filler was almond shell supplied by JESOL Materias Primas (Valencia, Spain). The almond shell was grinded and sieved in a CISA®RP09 sieve shaker to an average particle size of 150 µm. The selected compatibilizer was maleinized linseed oil – MLO, VEOMER LIN supplied by Vandeputte (Mouscron, Belgium). This modified vegetable oil is characterized by a viscosity of 10 dPa s at 20 °C and an acid value comprised in the 105 – 130 mg KOH g⁻¹ range.

Manufacturing of PBS/ASF/MLO Composites.

As polyesters are very sensitive to hydrolysis, PBS was previously dried at 50 °C for 24 h to avoid degradation during processing. The ASF was also dried in the same conditions as PBS in a dehumidifying dryer MDEO from Industrial Marsé (Barcelona, Spain). MLO was heated at 40 °C for 30 min to reduce its viscosity and enhance mixing with both PBS and ASF.

Table III.3.1 shows the formulations developed in this study. The appropriate amounts of each component were weighed and mechanically pre-mixed in a zipper bag for 5 min. Then, the mixtures were compounded in a twin-screw co-rotating extruder from Construcciones Mecánicas DUPRA, S.L. (Alicante, Spain). The rotation speed was set to 40 rpm and the temperature of the four heated barrels was programmed to 120 °C (hopper), 125 °C, 130 °C and 130 °C (die). The screws had a diameter of 25 mm and a length-L to diameter-D ratio of 24. After extrusion, the obtained compounds were pelletized and dried again at 50 °C for 24 h before further processing in a Meteor 270/75 injection moulding machine from Mateu&Sole (Barcelona, Spain). The temperature

profile was set to (from the hopper to the injection nozzle): 110 °C, 115 °C, 130 °C and 125 °C.

Table III.3.1. Formulations and sample coding of PBS/ASF/MLO composites.

Sample code	PBS (wt%)	ASF (wt%)	MLO (wt%)
PBS	100	0	0
PBS+10ASF+1.5MLO	88.5	10	1.5
PBS+20ASF+3MLO	77	20	3
PBS+30ASF+4.5MLO	65.5	30	4.5
PBS+40ASF+6MLO	54	40	6
PBS+50ASF+7.5MLO	42.5	50	7.5

Mechanical Characterization.

PBS/ASF/MLO composites were characterized by standard tensile tests following ISO 527-1:2012 in a universal test machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain). The load cell was 5 kN and the crosshead speed was set to 10 mm min⁻¹. In addition, Shore D hardness values of PBS/ASF/MLO composites were obtained in a durometer model 676-D from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain) as indicated in ISO 868:2003. Finally, the impact strength was obtained using the Charpy pendulum (with an energy of 1 J) on notched samples (“V” type notch with a radius of 0.25 mm), according to ISO 179-1:2010. At least five different samples were used in each mechanical test and the average values of the corresponding parameters were obtained. In particular, the elongation at break - ε_b , maximum tensile strength - σ_t and the tensile modulus - E_t , were obtained from tensile tests. All the tests were conducted at room temperature.

Thermal and Thermomechanical Characterization.

Differential scanning calorimetry – DSC was used to study the main thermal transitions of PBS/ASF/MLO composites in a model DSC 821 calorimeter from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). The average sample weight was comprised between 5 and 7 mg and standard aluminium crucibles with a volume of 40 μ L were used. All the samples were subjected to a thermal program consisting on three stages. The first stage consisted on a first heating cycle from 25 °C up to 200 °C. Then, a cooling stage

down to -50 °C was applied and, finally, a second heating stage from -50 °C up to 300 °C was scheduled. The heating/cooling rate was 10 °C min⁻¹ for all three stages and a constant nitrogen flow of 66 mL min⁻¹ was used. All DSC tests were run in triplicate to obtain reliable results. The degree of crystallinity (χ_c) was calculated using the following equation:

$$\chi_c = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{Equation III.3.1}$$

Where ΔH_m corresponds to the measured melt enthalpy of PBS. ΔH_m^0 (J g⁻¹) stands for the theoretical melt enthalpy of a fully crystalline PBS, which was taken as 110.3 J g⁻¹ for PBS as previously reported [54]. Regarding w , it represents the total weight percent of all components (ASF and MLO) added to PBS matrix.

Thermal stability of PBS/ASF/MLO composites was studied by thermogravimetry in a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). The average sample weight for TGA characterization was in the 7-10 mg range and standard alumina crucibles with a total volume of 70 μ L were used. The scheduled thermal program was a dynamic heating from 30 °C up to 700 °C at a heating rate of 20 °C min⁻¹ in air atmosphere.

Thermomechanical characterization was carried out by dynamic mechanical thermal analysis - DMTA in a Mettler-Tolledo DMA1 (Schwerzenbach, Switzerland). Samples were subjected to a dynamic flexural test in single cantilever at a frequency of 1 Hz. The thermal program consisted on a heating sweep from -50 °C up to 80 °C at a constant heating rate of 2 °C min⁻¹.

The maximum flexural deformation was set to 10 μ m. On the other hand, the thermal/dimensional stability was determined in a thermomechanical analyzer – TMA Q400 from TA Instruments (Delaware, USA). Squared samples with parallel faces sizing 4x10x10 mm³ were subjected to a constant load of 0.02 N and subsequently subjected to a heating program from -50 °C to 80 °C at a heating rate of 2 °C min⁻¹. The coefficient of linear thermal expansion – CLTE was calculated below and over the glass transition temperature, T_g .

Morphological Characterization.

The morphology of PBS/ASF/MLO composites was studied by field emission scanning electron microscopy in a FESEM model ZEISS ULTRA 55 from Oxford Instruments (Abingdon, United Kingdom). Fractured samples from impact tests were subjected to a sputtering process with an aurum-palladium alloy inside a sputter coater model EMITECH SC7620 from Quorum Technologies (East Sussex, United Kingdom).

III.3.3. Results and Discussion.

Appearance and mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites.

As observed in **Figure III.3.1**, neat PBS is white due to its semicrystalline nature [13, 55]. As the ASF loading increases, we can observe a slight change in color but in general, their appearance is like other wood plastic composites.



Figure III.3.1. a) Powdered almond shell flour (ASF) and b) injection moulded PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content in wt%.

As the ASF increases, the material becomes darker and this can be followed by the evolution of the luminance (L^*) of the samples as observed in **Figure III.3.2**^(a). In addition, the colour coordinates a^* and b^* offer the real changes in brownish colour. The

a^* coordinate changes from negative values (green) to positive values (red) while the b^* coordinate provides a measurement of the change in colour from blue (negative values) to yellow (positive values). As it can be seen in **Figure III.3.2(b)**, all samples are placed in the $a^* > 0$ and $b^* > 0$ quadrant. In particular, both the a^* and b^* coordinates decrease as the ASF loading increases. **Figure III.3.2(b)** also shows the colour coordinates (a^*b^*) of several commercial woods [56,57]. PBS/ASF/MLO composites with 10 wt% show similar colour coordinates to those of eucalypt [58] and teak woods [59]. As the ASF content increases, the yellow content decreases and the obtained materials are browner.

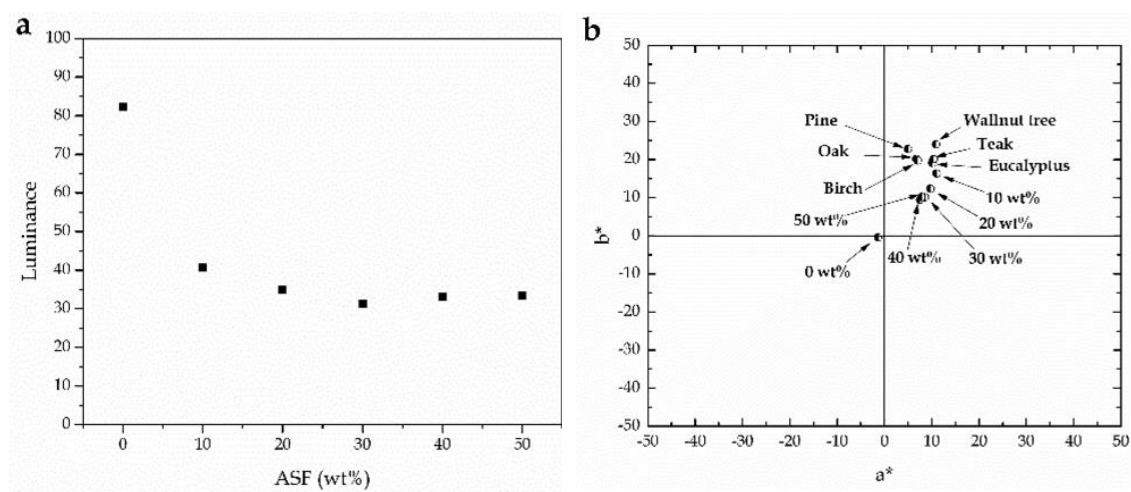


Figure III.3.2. a) Variation of the luminance (L^*) and b) colour coordinates (a^*b^*) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.

Typically, the addition of an uncompatibilized lignocellulosic filler into a polymer matrix, leads to a decrease in mechanical properties due to the low polymer/particle interactions. This lack (or very poor) interactions results in a decrease in material's cohesion which gives decreased elongation at break – ϵ_b and maximum tensile strength – σ_t as they are very sensitive to cohesion. In contrast, the material usually becomes stiffer with increased modulus as this represents the stress to strain ratio in the linear region [60]. Individual MLO additive into a thermoplastic polyester matrix, acts with several overlapping effects. The first one is a typical plasticization effect which gives a slight decrease in T_g with the subsequent decrease in all mechanical resistant properties (maximum tensile strength and modulus), while the elongation at break is increased. A second effect of MLO is chain extension due to reactions of the attached succinic

anhydride group with hydroxyl groups located on polyester end-chains which gives increased elongation at break [52, 53]. In this work, addition of both ASF and MLO should lead to overlapping all the above-mentioned phenomena in a complex way. **Figure III.3.S1** in Supplementary Information shows a plot comparison of the typical stress (σ) – strain (ϵ) curves for PBS/ASF/MLO composites with different ASF and MLO loading. **Table III.3.2** summarizes the main mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites. As it can be seen, a progressive decrease in maximum tensile strength from neat PBS (31.5 MPa) down to very low values of 7.1 MPa (50 wt% ASF+7.5 MLO) are obtained. This dramatic decrease in tensile strength is directly related to the large filler content (in fact, the PBS polymer matrix only represents 42.5 wt% in composites with 50 wt% ASF). With regard to elongation at break – ϵ_b , the behavior is quite interesting. PBS is a very flexible polymer with a ϵ_b of 215.6%. The only addition of uncompatibilized 30 wt% ASF leads to a dramatic decrease in ϵ_b down to 6.3% as reported in our previous work [38], and this value was remarkably improved up to 25.8% by compatibilization with 4.5 wt% MLO. A decrease in ϵ_b is typical of uncompatibilized particle-filled polymers. The lack (or poor) polymer-particle interactions are responsible for this high decrease. It is important to remark that lignocellulosic fillers are high hydrophilic due to their cellulose and hemicellulose content while, on the other hand, most polymers are hydrophobic. These extremely high difference in polarity is responsible for poor polymer-particle interactions and this leads to poor material cohesion. As ϵ_b is highly sensitive to cohesion, uncompatibilized composites with a polymer matrix and a lignocellulosic filler, show a dramatic decrease in ϵ_b values. Despite some petroelium-derived compatibilizers (mainly copolymers) have been widely used to increase polymer-particle filler interactions, ϵ_b is not remarkably improved but in this work, the use of a flexible molecule derived from a natural triglyceride, allows overcoming or minimizing this poor polymer-particle interaction thus allowing a moderate increase in ϵ_b , with regard to uncompatibilized PBS/ASF composites [61-64]. It seems evident that MLO addition provides improved ductile properties to PBS/ASF composite with 30 wt% ASF. In fact, the ϵ_b is higher than 16% for all composites, depending on the ASF and MLO content. For low ASF loading (up to 30 wt%) an increasing tendency in ϵ_b can be observed. As indicated previously, the particle filler provides a remarkable decrease in ϵ_b while individual MLO gives increased elongation due to different phenomena. The positive compatibilizing effect of MLO is evident for these concentrations, with

increasing ε_b as MLO content increases from 1.5 up to 4.5 wt%. In fact, the compatibilized composite with 30 wt% ASF and 4.5 wt% MLO gives the highest ε_b value. It seems that there is an ASF threshold at 30 wt%. Below this threshold, MLO can effectively compatibilize PBS/ASF/MLO composites in a complex process which involves several MLO mechanisms. Over 30 wt% ASF, a decrease in ε_b down to 16% is obtained. This could mean that once the compatibilization threshold has been overpassed, compatibilization does not occur in a correct way (maybe due to the high filler content). As indicated previously, MLO could be responsible for some overlapping phenomena and, moreover, as it is not fully miscible with polyesters, plasticizer saturation could occur as reported previously with polymers and composites with modified vegetable oils [65]. The evolution of the tensile modulus also suggests that there is an ASF threshold at about 30 wt% above which, compatibilization does not occur in an appropriate way.

Table III.3.2. Summary of the main mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites obtained by tensile, hardness and impact tests.

Sample code	Maximum Tensile strength, σ_t (MPa)	Tensile modulus, E_t (MPa)	Elongation at break, ε_b (%)	Shore D hardness	Impact strength ($J m^{-2}$)
PBS	31.5±0.9	417±21	215.6 ± 16.5	60.1±0.5	16.5±0.8
PBS+10ASF+1.5MLO	24.6±0.2	561±29	17.0±0.6	66.7±0.7	5.4±0.4
PBS+20ASF+3MLO	18.6±0.4	601±63	20.7±1.3	66.9±0.9	3.9±0.9
PBS+30ASF+4.5MLO	13.8±0.3	535±51	25.8±1.0	67.2±0.2	3.8±0.5
PBS+40ASF+6MLO	9.3±0.4	465±76	16.3±0.7	65.3±0.5	2.6±0.2
PBS+50ASF+7.5MLO	7.1±0.2	364±47	16.4±1.0	63.3±0.5	2.6±0.1

With regard to Shore D hardness values, addition of ASF offers the same tendency than that observed for elongation at break but the changes are not significant. Regarding the impact strength, PBS/ASF/MLO composites show interesting behavior. As reported in our previous work, the addition of 30 wt% ASF to PBS without any compatibilizer gives an impact energy of 1.8 $kJ m^{-2}$, which is increased up to double by the addition of 4.5 wt%

MLO (3.8 kJ m^{-2}) [38]. It is important to remark that the impact strength is directly related to mechanical resistant properties and ductile properties as well. So that, both an increase in tensile strength and an increase in elongation at break are representative for improved impact strength. So, by taking into account this fact, a decreasing tendency can be observed for impact strength with values of 5.4 kJ m^{-2} for PBS/ASF/MLO composites with 10 wt% ASF down to values of 2.6 kJ m^{-2} for the composite with the highest ASF content (50 wt%). It is worthy to note that even for this high ASF content, the impact strength is remarkably higher than that of the uncompatibilized composite consisting on PBS and 30 wt% ASF.

This particular mechanical response can be understood by evaluating the fracture surfaces from impact tests. **Figure III.3.3** shows the typical shape of almond shell flour (ASF) microparticles. As one can see, it is possible to find the typical spotted surface of almond shell on isolated micro-particles (**Figure III.3.3^(a)**). These particles provide a porous structure that can be positive for polymer/particle interactions. In addition to these shapes, it is possible to find rounded particles with smoothed surface a lower porosity (**Figure III.3.3^(b)**).

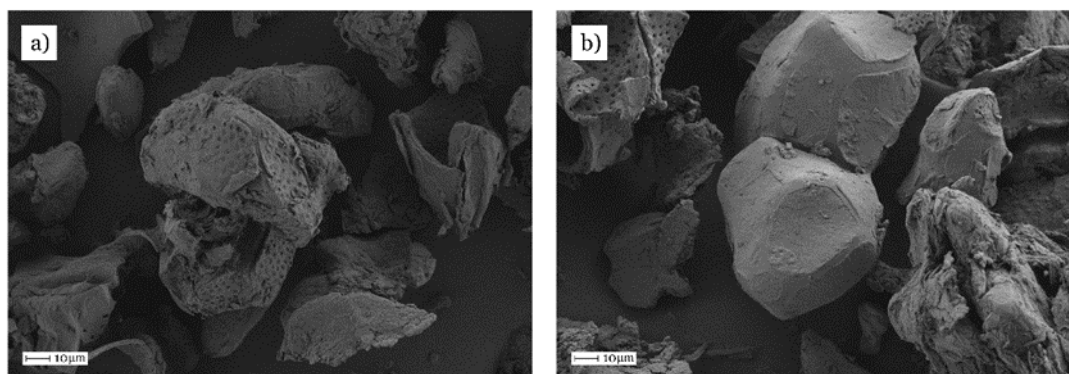


Figure III.3.3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images (500x) corresponding to almond shell flour (ASF) particles.

Figure III.3.4 gathers the field emission scanning electron microscopy (FESEM) images for PBS/ASF/MLO composites with increasing ASF content. **Figure III.3.4^(a)** shows the fractured surface of neat PBS under impact conditions. Obviously, this surface appears to be rough due to deformation during impact. As it has been

previously described, a threshold at 30 wt% ASF can be detected. Below 30 wt% ASF, the compatibilizing effect of MLO seems to be clear, thus leading to a progressive increase in mechanical ductile properties. Over 30 wt%, the MLO content is not enough to provide good compatibilization and this suggested poor polymer/particle cohesion. This different behavior can be explained by the following FESEM study. **Figure III.3.4^(b)** shows the fracture surface of the PBS/ASF/MLO composite with 10 wt% ASF (and the corresponding MLO content, *i.e.* 1.5 wt%). Both the matrix and the dispersed particles can be clearly identified. A typical spotted surface of an ASF particle is surrounded by the PBS matrix. As it can be seen (with white ellipses), the gap between the particle and the surrounding matrix is almost inexistent thus indicating the positive effect of MLO on establishing polymer/particle interactions through the reaction of succinic anhydride pendant groups with hydroxyl groups in both PBS (end-chains) and cellulose in ASF [66]. Another phenomenon can be observed in this composite. The PBS matrix shows scattered spherical shapes (white arrows) corresponding to MLO [67]. Similar situation can be found for PBS/ASF/MLO composites with 20 wt% (**Figure III.3.4^(c)**). In this case, a small gap (white ellipse) in the range of several hundred nanometers can be found between the ASF particle and the surrounding matrix, which also shows some more spherical shapes (white arrows) due to MLO with a typical diameter in the nanoscale range. **Figure III.3.4^(d)** shows the fracture surface of the PBS/ASF/MLO composite with 30 wt% and 4.5 wt% MLO which shows the best balanced mechanical properties (ductile and resistant). ASF are fully embedded inside the PBS matrix and clear evidences of plastic deformation (filaments) can be seen. Some small ASF particles can be seen with a small gap of 100-200 nm (white ellipse). Nevertheless, composites with 40 wt% ASF show a clear difference with regard to the previous composites with 30 wt% ASF or less. If we observe **Figure III.3.4^(e)**, the gap between the ASF particle and the surrounding matrix (white ellipse) is noticeably higher of 1-2 μm . This phenomenon indicates an excess ASF particles and MLO is not enough to provide a homogeneous interface, thus leading to poor cohesion, which in turn, is responsible for a decrease in ductile properties. This same behavior can be observed for PBS/ASF/MLO composites with 50 wt% ASF (**Figure III.3.4^(f)**). It is worthy to note that the PBS content in these composites is only 42.5 wt% so that it is evident the poor cohesion among the surface. The PBS matrix also shows the spherical shapes corresponding to MLO. So that, the FESEM study is in total agreement with the previous mechanical properties thus giving evidence of an ASF threshold which determined if MLO compatibilization is effective or

not. For 30 wt% ASF or less, MLOs can provide a homogeneous interface and contribute to compatibilize ASF with the PBS matrix. Over 30 wt% ASF, the amount of filler seems to be extremely high and MLO content is not enough to compatibilize ASF with PBS thus leading to poor cohesion is detected.

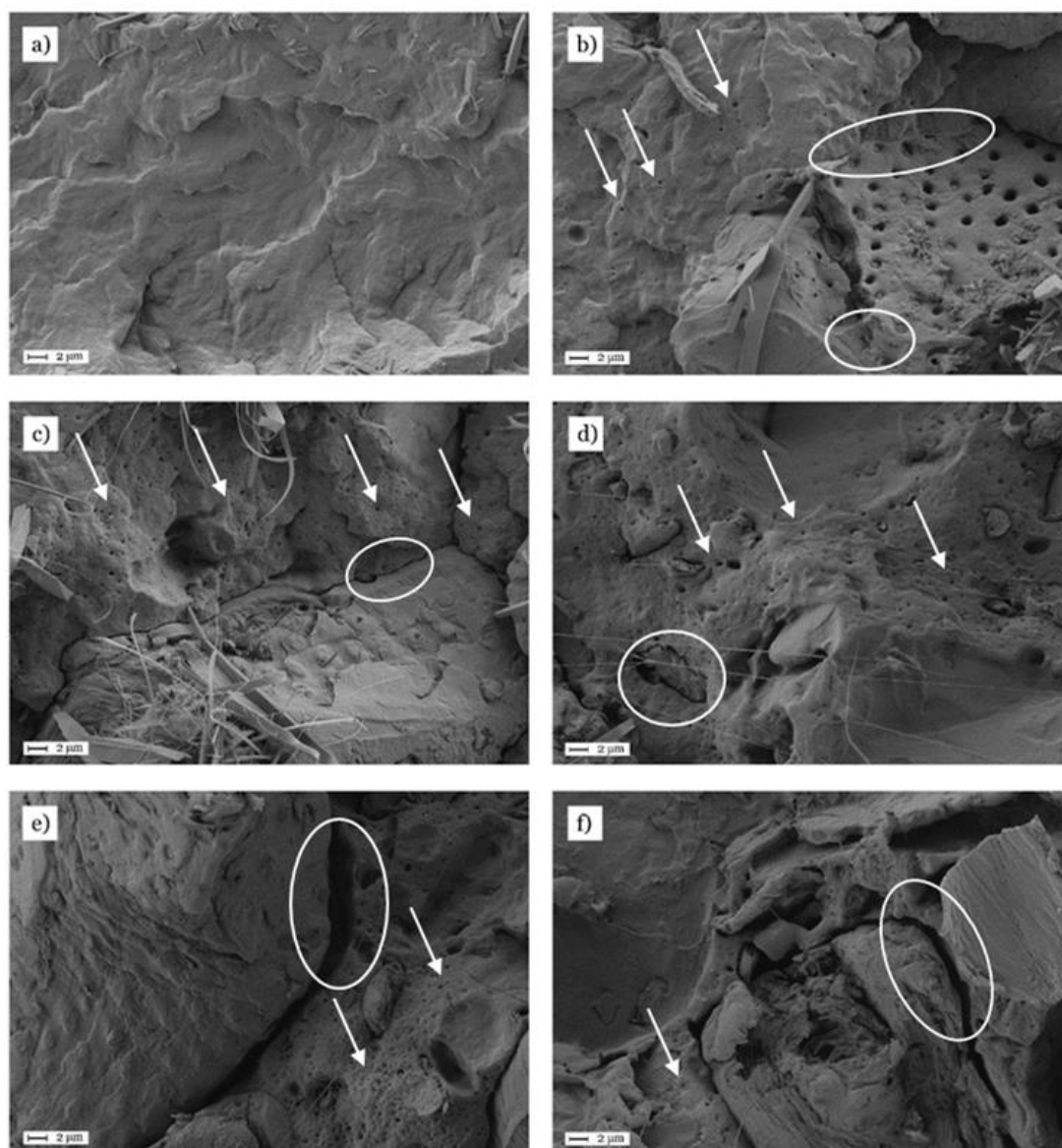


Figure III.3.4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images (2000x) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, a) neat PBS, b) 10 wt% ASF; 1.5 wt% MLO, c) 20 wt% ASF; 3.0 wt%, d) 30 wt% ASF; 4.5 wt%, e) 40 wt% ASF; 6.0 wt% and f) 50 wt% ASF; 7.5 wt%.

Thermal properties of PBS/ASF/MLO composites.

Differential scanning calorimetry was used to obtain the main thermal transitions of PBS/ASF/MLO composites. **Figure III.3.S2** in Supplementary Information shows a comparison of the DSC thermograms of PBS/ASF/MLO composites with different ASF and MLO content. **Table III.3.3** gathers the main thermal parameters obtained thorough DSC characterization.

Table III.3.3. Main thermal properties of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, obtained by differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

Sample code	Melt enthalpy,	Melt peak temperature,	χ_c (%)
	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_m (°C)	
PBS	65.1±1.7	119.6±0.9	57.7±1.7
PBS+10ASF+1.5MLO	61.0±2.4	113.8±1.2	62.4±2.5
PBS+20ASF+3MLO	52.5±1.2	113.8±2.1	61.8±1.4
PBS+30ASF+4.5MLO	47.8±2.8	113.9±1.9	66.2±3.9
PBS+40ASF+6MLO	37.2±0.9	113.8±0.9	62.5±1.5
PBS+50ASF+7.5MLO	31.0±1.6	114.1±1.7	66.1±3.4

As it can be observed, a slight decrease in the melt peak temperature (T_m) from 119.1 °C down to 113-114 °C can be observed thus indicating that ASF favours crystallization as the crystal structure of cellulose in ASF acts as nucleant during crystallization [68]. Obviously, the normalized melt enthalpy (ΔH_m) decreases with the increasing ASF and MLO content. Nevertheless, taking into account the actual PBS mass in each PBS/ASF/MLO composite, calculation of the degree of crystallinity ($\% \chi_c$) leads to slightly higher values with increasing ASF content. So that, in addition to the nucleant effect of ASF, it allows developing higher percentage of crystallinity in combination with MLO, which provides increased chain mobility. For this reason, the $\% \chi_c$ changes from 57.7% for neat PBS up to values of 62-66% with different ASF content. Similar tendency has been found in some biopolyesters such as PLA and other semicrystalline polymers [34, 48]. In particular, similar findings were reported by Calabria *et al.* for PBS composites

with varying cotton fiber loading in the 0-40 wt% range. They reported a clear increasing tendency on crystallinity with increasing cotton fiber loading [68].

With regard to thermal degradation at high temperatures, thermogravimetric analysis – TGA gave the main degradation parameters, *i.e.* $T_{5\%}$ and T_{\max} which correspond to the temperature for a mass loss of 5% and the temperature for a maximum mass loss rate, respectively. **Figure III.3.5^(a)** shows the TGA degradation curves of PBS/ASF/MLO composites with increasing ASF content and **Figure III.3.5^(b)** shows the first derivative that allows identifying the temperature for the maximum mass loss rate. PBS degrades in a single step process and its $T_{5\%}$ is close to 338.1 °C, thus indicating high thermal stability. ASF, as other lignocellulosic fillers degrades in a complex process with several overlapping stages. The first stage is residual moisture removal at a temperature range of 80-100 °C. Over 250-270 °C, hemicellulose starts its degradation reactions followed by the more thermally stable cellulose domains. Degradation of cellulose and hemicellulose involves complex reactions comprised in the temperature range of 250-370 °C. Regarding lignin, it is worthy to note that its degradation occurs in a wider temperature range from 250 °C up to 450-500 °C [69,70]. In general, as ASF shows lower thermal stability than PBS matrix, the typical TGA curves are moved towards lower temperatures with increasing the ASF content as **Figure III.3.5^(a)** shows. As shown in **Table III.3.4**, the $T_{5\%}$ changes progressively from 338.1 °C for neat PBS down to values of 256.3 °C for the PBS/ASF/MLO composite containing 50 wt% ASF. The same tendency can be found for the temperature corresponding to the maximum mass loss rate (T_{\max}), which is represented in **Figure III.3.5^(b)** as the peak minimum which is moved towards lower temperature values as it can be quantified in **Table III.3.4**. In particular, the T_{\max} changes from 414.7 °C for neat PBS to values of 378.7 °C for the PBS/ASF/MLO composite with the highest ASF content (50 wt%). All composites (even that with the highest ASF content of 50 wt%) are thermally stable up to 250 °C which indicates processing can be carried out in a wide temperature window since the melt process of PBS is comprised between 100 – 120 °C. PBS shows high thermal stability as other polyesters but lignocellulosic particles degrade at lower temperatures. Nevertheless, as the melt process of PBS is moderate, it is usually processed at temperatures in the 130-140 °C. As it has been shown by TGA analysis, all composites show thermal stability up to 250 °C. So that, although ASF addition leads to decreased thermal stability, it does not compromise processing and applications of PBS/ASF composites which can find interesting applications in the automotive industry (interior

panels), construction and building (fencing, gates, panels, railings, and so on), outdoor furniture parts, etc. [71-73]

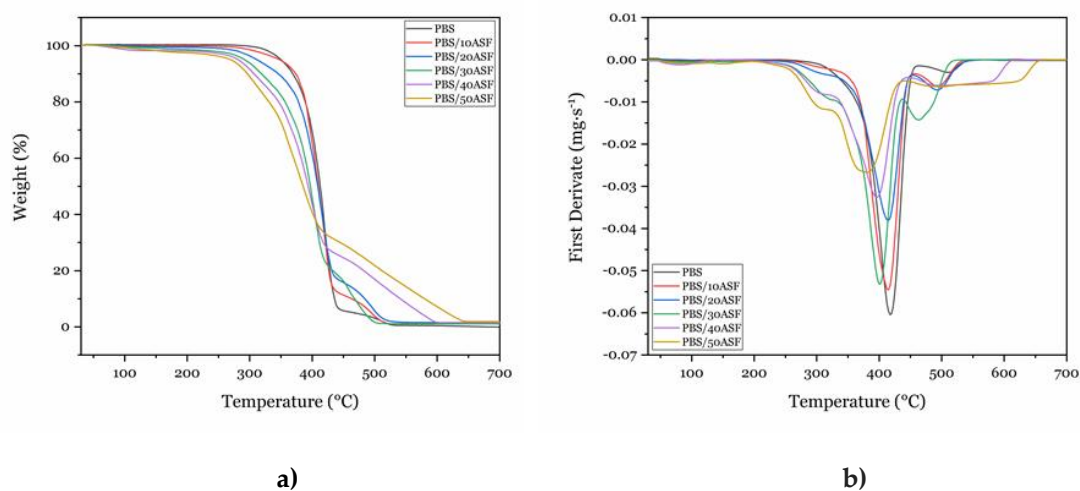


Figure III.3.5. a) thermogravimetric (TGA) degradation curves and b) first derivative (DTG) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.

Table III.3.4. Main thermal degradation parameters of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content, obtained by thermogravimetric analysis (TGA).

Sample code	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	Residual weight (%)
PBS	338.1	414.7	0.39
PBS+10ASF+1.5MLO	338.0	414.9	1.14
PBS+20ASF+3MLO	305.3	414.2	1.58
PBS+30ASF+4.5MLO	295.8	407.6	0.68
PBS+40ASF+6MLO	272.7	395.7	1.39
PBS+50ASF+7.5MLO	256.3	378.7	1.86

Thermomechanical properties of PBS/ASF/MLO composites.

Dynamic mechanical thermal characterization – DMTA was used to evaluate the influence of temperature on mechanical behavior of PBS/ASF/MLO composites. **Figure III.3.6^(a)** shows the plot evolution of the storage modulus (E') as a function of temperature for PBS/ASF/MLO composites with increasing ASF loading.

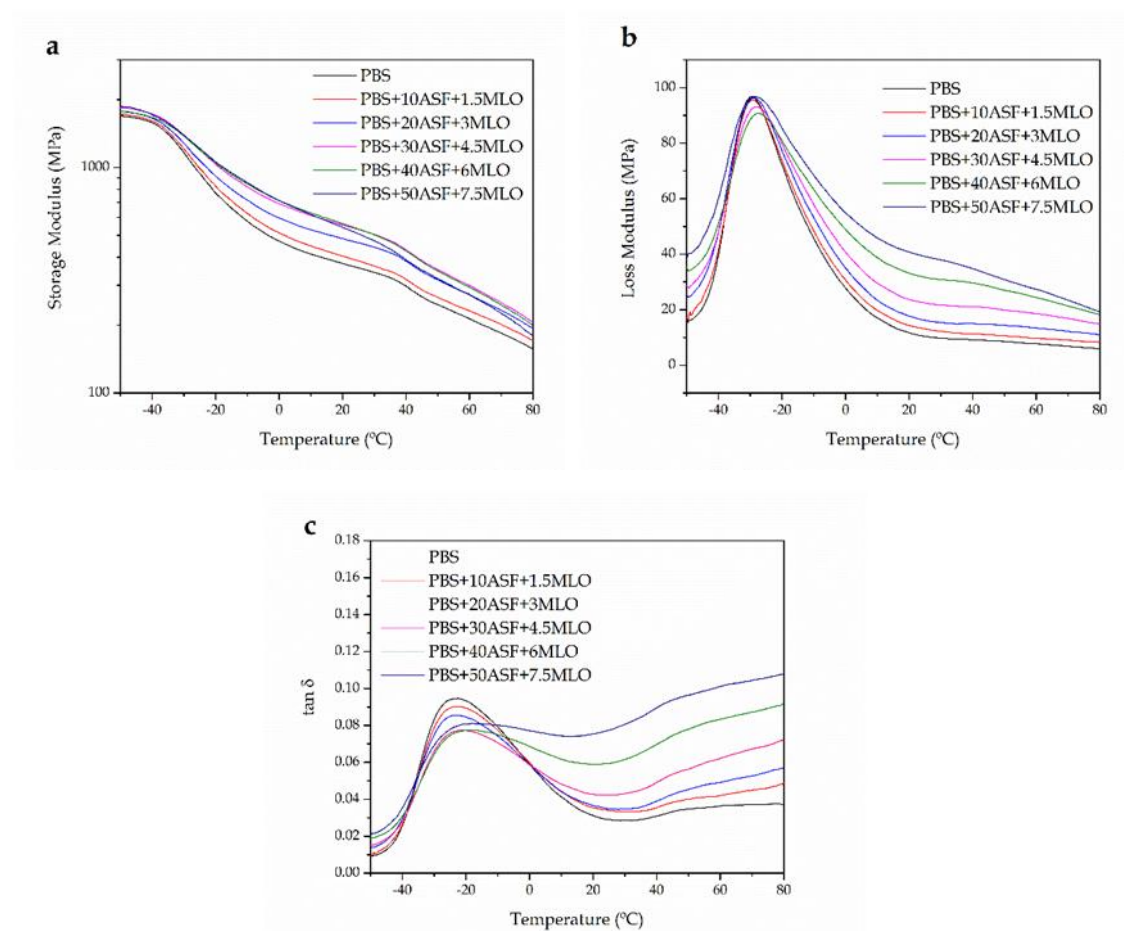


Figure III.3.6. Plot evolution of a) storage modulus (E'), b) loss modulus (E'') and c) damping factor ($\tan \delta$) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.

At low temperatures of -50 °C, all composites show similar storage modulus and the difference in behavior can be observed over the glass transition temperature, T_g (located in the $-40/-10$ °C range). At room temperature the material with the lowest

stiffness is neat PBS and, as the ASF increases, the characteristic DMTA curve is moved to higher E' values. This behavior is typical in dynamic tests with other polymer/natural filler composites [74]. PBS is a viscoelastic polymer and as the damping factor represents the ratio between the loss modulus (E'') to the storage modulus (E'), it is possible to see in **Figure III.3.6^(b)** that over the glass transition process, the loss modulus increases with increasing ASF due to internal friction between PBS polymer chains and ASF particles. For this reason, above the glass transition process, the damping factor also increases with the ASF content. Regarding the damping factor ($\tan \delta$), (**Figure III.3.6^(c)**), the maximum damping factor corresponds to PBS and decreases as the ASF content increases. The peak maximum corresponding to the damping factor, can be assigned to the glass transition temperature (T_g) of the PBS-rich phase. Neat PBS shows a T_g value of about -23 °C and this is slightly moved to -20 °C by the addition of MLO to PBS/ASF/MLO composites with up to 30 wt% PBS. This indicates somewhat interaction as observed by FESEM. Nevertheless, the change in T_g is not remarkable.

In addition to dynamic mechanical thermal characterization (DMTA), thermomechanical analysis was used to study the thermal stability of PBS/ASF/MLO composites. **Table III.3.5** summarizes the values of the coefficient of linear thermal expansion – CLTE both below and above the T_g .

Table III.3.5. Variation of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) below and above the glass transition temperature (T_g) of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF loading.

Sample code	CLTE ($\mu\text{m m}^{-1} \text{°C}^{-1}$) obtained by TMA		Thermal parameters obtained by DMTA	
	Below T_g	Above T_g	T_g (°C)	$\tan \delta$
PBS	84.4	222.3	-22.9	0.094
PBS+10ASF+1.5MLO	85.11	193.6	-22.8	0.090
PBS+20ASF+3MLO	81.8	166.9	-23.0	0.085
PBS+30ASF+4.5MLO	74.9	167.1	-21.6	0.077
PBS+40ASF+6MLO	83.5	168.0	-18.2	0.077
PBS+50ASF+7.5MLO	81.7	149.8	-17.9	0.081

Obviously, the CLTE values are lower below the T_g since the material behaves as rigid and temperature does not affect in a great extent to a change in dimension. On the other hand, the CLTE values measured above the T_g , are remarkably higher as the material behaves as a softened/plastic material. In particular, neat PBS possesses a CLTE of $84.4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $220.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ below and above the T_g , respectively. As it can be expected, the addition of a lignocellulosic filler leads to improved dimensional stability. Thus, for CLTE values measured below the T_g , all PBS/ASF/MLO composites show lower values compared to neat PBS. Nevertheless, the dimensional stabilization that ASF can provide to PBS/ASF/MLO composites is much evidence by analysing the CLTE values measured above the T_g that changes from $220.3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (neat PBS) down to values of $149.8 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for composites with 50 wt% ASF [75].

III.3.4. Conclusions.

In this work, high environmentally friendly composites with a poly(butylene succinate) – PBS matrix and a lignocellulosic waste from almond shell, were successfully manufactured by extrusion/compounding followed by injection moulding. Almond shell waste, in the form of powder (almond shell flour – ASF), was added in the 0 – 50 wt% range and, to improve polymer/particle interactions, a vegetable oil-derived compatibilizer, namely maleinized linseed oil – MLO, was used with a constant ratio regarding the ASF content. These composites offer a wood like color and can be used as wood plastic composites – WPCs. Composites containing 30 wt% ASF and 4.5 wt% MLO, offer the best balanced properties. In particular, it shows the maximum impact strength with balanced modulus and elongation at break. The obtained results suggest an ASF threshold of 30 wt%. Below this threshold MLO can provide improved PBS/ASF interactions as confirmed by field emission scanning electron microscopy – FESEM. Over 30 wt% ASF, composites are more brittle and interface phenomena are less intense thus leading to poor material cohesion, therefore indicating poor compatibilization of MLO due to high ASF content and MLO saturation. As PBS is a very flexible material, the PBS/ASF/MLO composites obtained in this work, represent an interesting technical solution to low-medium mechanical properties composites with potential uses as wood plastic composites.

III.3.5. Supplementary Information.

A1. Stress-strain curves of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.

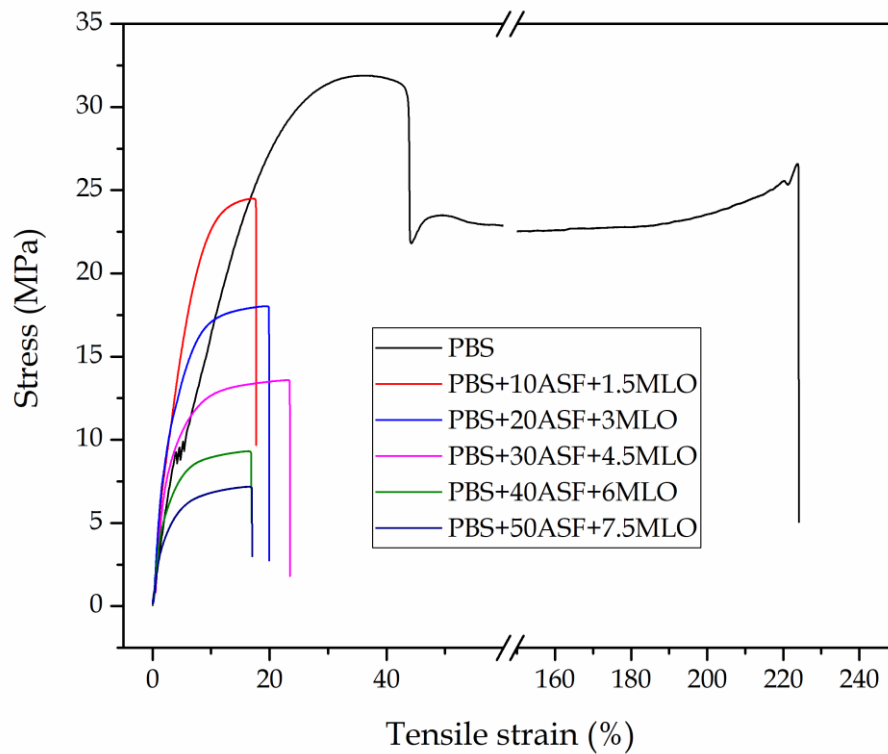


Figure III.3.S1. Comparative plot of the stress (σ)–strain (ϵ) curves of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.

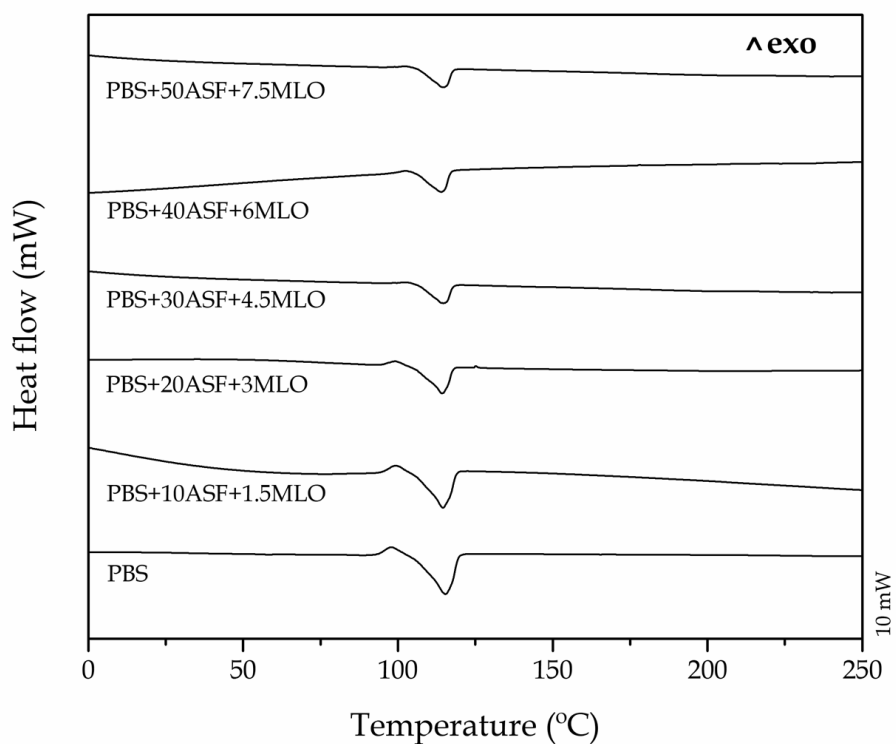
A2. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.

Figure III.3.S2. Comparative plot of the DSC thermograms of PBS/ASF/MLO composites with varying ASF content.

Acknowledgements.

This research was supported by the Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (MINECO) program number MAT2017-84909-C2-2-R. L.Q.-C. wants to thank Generalitat Valenciana (GV) for his FPI grant (ACIF/2016/182) and the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD) for his FPU grant (FPU15/03812).

References.

- [1] T.A. Hottle, M.M. Bilec, A.E. Landis, "Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment", *Resources Conservation and Recycling* (2017) **122**, 295-306.
- [2] M. Niaounakis, "Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal", (2013), Ed. Elsevier.
- [3] Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams, "Sustainable polymers from renewable resources", *Nature* (2016) **540**, 354-362.
- [4] A. Gandini, T.M. Lacerda, "From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances", *Progress in Polymer Science* (2015) **48**, 1-39.
- [5] S.J. Eichhorn, A. Gandini, "Materials from renewable resources", *MRS Bulletin* (2010) **35**, 187-190.
- [6] V. Fombuena, L. Sanchez-Nacher, M.D. Samper, D. Juarez, R. Balart, "Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2013) **90**, 449-457.
- [7] B. Ferrero, T. Boronat, R. Moriana, O. Fenollar, R. Balart, "Green composites based on wheat gluten matrix and *posidonia oceanica* waste fibers as reinforcements", *Polymer Composites* (2013) **34**, 1663-1669.
- [8] F. Kondratowicz, R. Ukielski, "Synthesis and hydrolytic degradation of poly (ethylene succinate) and poly (ethylene terephthalate) copolymers", *Polymer Degradation and Stability* (2009) **94**, 375-382.
- [9] M. Mochizuki, M. Hirami, "Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters", *Polymers for Advanced Technologies* (1997) **8**, 203-209.
- [10] T. Debuissy, E. Pollet, L. Averous, "Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4-and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties", *Polymer* (2016) **99**, 204-213.
- [11] M.K. Patel, A. Bechu, J.D. Villegas, M. Bergez-Lacoste, K. Yeung, R. Murphy, J. Woods, O.N. Mwabonje, Y.Z. Ni, A.D. Patel, J. Gallagher, D. Bryant, "Second-generation bio-based plastics are becoming a reality - Non-renewable energy and greenhouse gas (GHG) balance of succinic acid-based plastic end products made from lignocellulosic biomass", *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* (2018) **12**, 426-441.
- [12] Z. Huang, L. Qian, Q. Yin, N. Yu, T. Liu, D. Tian, "Biodegradability studies of poly(butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber", *Polymer Testing* (2018) **66**, 319-326.
- [13] M. Puchalski, G. Szparaga, T. Biela, A. Gutowska, S. Sztajnowski, I. Krucinska, "Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate

- (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions", *Polymers* (2018) **10**, 251.
- [14] T. Fujimaki, "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction", *Polymer Degradation and Stability* (1998) **59**, 209-214.
- [15] P. Cihal, O. Vopicka, K. Pilnacek, J. Poustka, K. Friess, J. Hajslova, J. Dobias, P. Dole, "Aroma scalping characteristics of polybutylene succinate based films", *Polymer Testing* (2015) **46**, 108-115.
- [16] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M.D. Rosa, "Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments", *Polymer Degradation and Stability* (2015) **119**, 35-45.
- [17] M. Gigli, M. Fabbri, N. Lotti, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, "Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review", *European Polymer Journal* (2016) **75**, 431-460.
- [18] H.H. Cheng, J. Xiong, Z.N. Xie, Y.T. Zhu, Y.M. Liu, Z.Y. Wu, J. Yu, Z.X. Guo, "Thrombin-loaded poly (butylene succinate)-based electrospun membranes for rapid hemostatic application", *Macromolecular Materials and Engineering* (2018) **303**, 1700395.
- [19] A.R. Costa-Pinto, A.M. Martins, M.J. Castelhana-Carlos, V.M. Correlo, P.C. Sol, A. Longatto-Filho, M. Battacharya, R.L. Reis, N.M. Neves, "In vitro degradation and in vivo biocompatibility of chitosan-poly (butylene succinate) fiber mesh scaffolds", *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* (2014) **29**, 137-151.
- [20] 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.
- [21] L. Peponi, V. Sessini, M.P. Arrieta, I. Navarro-Baena, A. Sonseca, F. Dominici, E. Gimenez, L. Torre, A. Tercjak, D. López, "Thermally-activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite", *Polymer Degradation and Stability* (2018) **151**, 36-51.
- [22] M.P.M. Dicker, P.F. Duckworth, A.B. Baker, G. Francois, M.K. Hazzard, P.M. Weaver, "Green composites: A review of material attributes and complementary applications", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2014) **56**, 280-289.
- [23] 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.
- [24] K.T. Lau, P.Y. Hung, M.H. Zhu, D. Hui, "Properties of natural fibre composites for structural engineering applications", *Composites Part B-Engineering* (2018) **136**, 222-233.
- [25] K.S. Chun, C.M. Yeng, S. Hussienyah, "Green coupling agent for agro-waste based thermoplastic composites", *Polymer Composites* (2018) **39**, 2441-2450.

- [26] S. Panthapulakkal, M. Sain, "Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2007) **38**, 1445-1454.
- [27] T. Vaisanen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review", *Waste Management* (2016) **54**, 62-73.
- [28] Y.H. Feng, Y.J. Li, B.P. Xu, D.W. Zhang, J.P. Qu, H.Z. He, "Effect of fiber morphology on rheological properties of plant fiber reinforced poly(butylene succinate) composites", *Composites Part B-Engineering* (2013) **44**, 193-199.
- [29] Z.N. Terzopoulou, G.Z. Papageorgiou, E. Papadopoulou, E. Athanassiadou, M. Reinders, D.N. Bikiaris, "Development and study of fully biodegradable composite materials based on poly(butylene succinate) and hemp fibers or hemp shives", *Polymer Composites* (2016) **37**, 407-421.
- [30] J.M. Lee, Z.A.M. Ishak, R.M. Taib, T.T. Law, M.Z.A. Thirmizir, "Mechanical, thermal and water absorption properties of kenaf-fiber-based polypropylene and poly(butylene succinate) composites", *Journal of Polymers and the Environment* (2013) **21**, 293-302.
- [31] V. Tserki, P. Matzinos, C. Panayiotou, "Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* (2006) **37**, 1231-1238.
- [32] F.S. Yen, H.T. Liao, C.S. Wu, "Characterization and biodegradability of agricultural residue-filled polyester ecomposites", *Polymer Bulletin* (2013) **70**, 1613-1629.
- [33] F.Z. El Mechtali, H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Bensalah, M. Jawaid, R. Bouhfid, A. Qaiss, "Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shells particles: impact of chemical treatments", *Journal of Bionic Engineering* (2015) **12**, 483-494.
- [34] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, R. Bouhfid, "Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties", *Materials & Design* (2013) **51**, 225-230.
- [35] A.M. Garcia, A.I. Garcia, M.L. Cabezas, A.S. Reche, "Study of the influence of the almond variety in the properties of injected parts with biodegradable almond shell based masterbatches", *Waste and Biomass Valorization* (2015) **6**, 363-370.
- [36] 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* (2018) **111**, 878-888.
- [37] A.V. Garcia, M.R. Santonja, A.B. Sanahuja, M.D.G. Selva, "Characterization and degradation characteristics of poly (epsilon-caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues", *Polymer Degradation and Stability* (2014) **108**, 269-279.

- [38] P. Liminana, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, N. Montanes, "Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers", *Composites Part B-Engineering* (2018) **144**, 153-162.
- [39] S.Y. Fu, X.Q. Feng, B. Lauke, Y.W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites", *Composites Part B-Engineering* (2008) **39**, 933-961.
- [40] H.S. Kim, B.H. Lee, S. Lee, H.J. Kim, J. Dorgan, "Enhanced interfacial adhesion, mechanical, and thermal properties of natural flour-filled biodegradable polymer bio-composites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2011) **104**, 331-338.
- [41] Y. Li, J. Zhang, P.J. Cheng, J.J. Shi, L. Yao, Y.P. Qiu, "Helium plasma treatment voltage effect on adhesion of ramie fibers to polybutylene succinate", *Industrial Crops and Products* (2014) **61**, 16-22.
- [42] R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso, F. Caputo, "Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites", *Composites Part B-Engineering* (2018) **133**, 210-217.
- [43] V. Shaniba, M.P. Sreejith, K.B. Aparna, T.V. Jinita, E. Purushothaman, "Mechanical and thermal behavior of styrene butadiene rubber composites reinforced with silane-treated peanut shell powder", *Polymer Bulletin* (2017) **74**, 3977-3994.
- [44] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A.M. Ishak, "Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites", *Express Polymer Letters* (2013) **7**, 340-354.
- [45] N.Q. Zhu, M. Ye, D.J. Shi, M.Q. Chen, "Reactive compatibilization of biodegradable poly(butylene succinate)/Spirulina microalgae composites", *Macromolecular Research* (2017) **25**, 165-171.
- [46] 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.
- [47] A. Orue, A. Eceiza, A. Arbelaiz, "Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers", *Industrial Crops and Products* (2018) **112**, 170-180.
- [48] 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.

- [49] 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.
- [50] A. Sarwono, Z. Man, M.A. Bustam, "Blending of epoxidised palm oil with epoxy resin: the effect on morphology, thermal and mechanical properties", *Journal of Polymers and the Environment* (2012) **20**, 540-549.
- [51] 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.
- [52] D. Garcia-Garcia, O. Fenollar, V. Fombuena, J. Lopez-Martinez, R. Balart, "Improvement of mechanical ductile properties of poly(3-hydroxybutyrate) by using vegetable oil derivatives", *Macromolecular Materials and Engineering* (2017) **302**, 1600330.
- [53] 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.
- [54] M. Ren, J. Song, C. Song, H. Zhang, X. Sun, Q. Chen, H. Zhang, Z. Mo, "Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate-co-adipate)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005) **43**, 3231-3241.
- [55] H.-M. Ye, X.-T. Chen, P. Liu, S.-Y. Wu, Z. Jiang, B. Xiong, J. Xu, "Preparation of poly(butylene succinate) crystals with exceptionally high melting point and crystallinity from its inclusion complex", *Macromolecules* (2017) **50**, 5425-5433.
- [56] Š. Barčík, M. Gašparík, E.Y. Razumov, "Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification", *Cellulose Chemistry and Technology* (2015) **49**, 789-798.
- [57] M.-F. Ostafi, F. Dinulică, V.-N. Nicolescu, "Physical properties and structural features of common walnut (*Juglans regia* L.) wood: A case-study/Physikalische Eigenschaften und strukturelle Charakteristika des Holzes der Walnuß (*Juglans regia* L.): Eine Fallstudie", *Die Bodenkultur: Journal of Land Management, Food and Environment* (2016) **67**, 105-120.
- [58] R.C.G. Luís, S. Nisgoski, R.J. Klitzke, "Effect of steaming on the colorimetric properties of *eucalyptus saligna* wood", *Floresta e Ambiente* (2018) **25**, e00101414.
- [59] J.d.O. Lopes, R.A. Garcia, J.V.d.F. Latorraca, A.M.d. Nascimento, "Color change of teak wood by heat treatment", *Floresta e Ambiente* (2014) **21**, 521-534.
- [60] H.-S. Yang, H.-J. Kim, H.-J. Park, B.-J. Lee, T.-S. Hwang, "Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites", *Composite Structures* (2006) **72**, 429-437.
- [61] X.-l. Xu, M. Zhang, Q. Qiang, J.-q. Song, W.-q. He, "Study on the performance of the acetylated bamboo fiber/PBS composites by molecular dynamics simulation", *Journal of Composite Materials* (2016) **50**, 995-1003.

- [62] C.-S. Wu, Y.-C. Hsu, H.-T. Liao, F.-S. Yen, C.-Y. Wang, C.-T. Hsu, "Characterization and biocompatibility of chestnut shell fiber-based composites with polyester", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 40730.
- [63] U. Saeed, M.A. Nawaz, H.A. Al-Turaif, "Wood flour reinforced biodegradable PBS/PLA composites", *Journal of Composite Materials* (2018) **52**, 2641-2650.
- [64] X. Luo, J. Li, J. Feng, T. Yang, X. Lin, "Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly(butylene succinate) composites", *Materials & Design* (2014) **57**, 195-200.
- [65] N. Ljungberg, B. Wesslen, "The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)", *Journal of Applied Polymer Science* (2002) **86**, 1227-1234.
- [66] L. Quiles-Carrillo, 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.
- [67] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, R. Balart, S. Torres-Giner, "Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour", *Composites Part B: Engineering* (2018) **147**, 76-85.
- [68] B.P. Calabria, F. Ninomiya, H. Yagi, A. Oishi, K. Taguchi, M. Kunioka, M. Funabashi, "Biodegradable poly (butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent", *Polymers* (2013) **5**, 128-141.
- [69] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, "Poly (butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers", *Industrial Crops and Products* (2013) **45**, 160-169.
- [70] J.M. Faulstich de Paiva, E. Frollini, "Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites", *Macromolecular Materials and Engineering* (2006) **291**, 405-417.
- [71] G. Wang, B. Guo, J. Xu, R. Li, "Rheology, crystallization behaviors, and thermal stabilities of poly(butylene succinate)/pristine multiwalled carbon nanotube composites obtained by melt compounding", *Journal of Applied Polymer Science* (2011) **121**, 59-67.
- [72] L. Dumazert, D. Rasselet, B. Pang, B. Gallard, S. Kennouche, J.-M. Lopez-Cuesta, "Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives", *Polymers for Advanced Technologies* (2018) **29**, 69-83.
- [73] G.X. Chen, J.S. Yoon, "Thermal stability of poly(L-lactide)/poly(butylene succinate)/clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability* (2005) **88**, 206-212.
- [74] B. Ferrero, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, "Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *Posidonia oceanica* seaweed", *Polymer Composites* (2015) **36**, 1378-1385.

- [75] M.A. Fuqua, V.S. Chevali, C.A. Ulven, "*Lignocellulosic byproducts as filler in polypropylene: Comprehensive study on the effects of compatibilization and loading*", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **127**, 862-868.



Article

The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly(Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO)

Patricia Liminana, Luis Quiles-Carrillo * , Teodomiro Boronat, Rafael Balart  and Nestor Montanes

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; patligre@mcm.upv.es (P.L.); tboronat@dimm.upv.es (T.B.); rbalart@mcm.upv.es (R.B.); nesmonmu@upvnet.upv.es (N.M.)

* Correspondence: luiquic1@epsa.upv.es; Tel.: +34-966-528-433

Received: 19 October 2018; Accepted: 1 November 2018; Published: 3 November 2018



Abstract: In this work poly(butylene succinate) (PBS) composites with varying loads of almond shell flour (ASF) in the 10–50 wt % were manufactured by extrusion and subsequent injection molding thus showing the feasibility of these combined manufacturing processes for composites up to 50 wt % ASF. A vegetable oil-derived compatibilizer, maleinized linseed oil (MLO), was used in PBS/ASF composites with a constant ASF to MLO (wt/wt) ratio of 10.0:1.5. Mechanical properties of PBS/ASF/MLO composites were obtained by standard tensile, hardness, and impact tests. The morphology of these composites was studied by field emission scanning electron microscopy—FESEM) and the main thermal properties were obtained by differential scanning calorimetry (DSC), dynamical mechanical-thermal analysis (DMTA), thermomechanical analysis (TMA), and thermogravimetry (TGA). As the ASF loading increased, a decrease in maximum tensile strength could be detected due to the presence of ASF filler and a plasticization effect provided by MLO which also provided a compatibilization effect due to the interaction of succinic anhydride polar groups contained in MLO with hydroxyl groups in both PBS (hydroxyl terminal groups) and ASF (hydroxyl groups in cellulose). FESEM study reveals a positive contribution of MLO to embed ASF particles into the PBS matrix, thus leading to balanced mechanical properties. Varying ASF loading on PBS composites represents an environmentally-friendly solution to broaden PBS uses at the industrial level while the use of MLO contributes to overcome or minimize the lack of interaction between the hydrophobic PBS matrix and the highly hydrophilic ASF filler.

Keywords: green composites; natural fillers; poly(butylene succinate) (PBS); almond shell flour (ASF)

1. Introduction

Over the last years, research on new polymer materials has attracted much research with the aim of minimizing the environmental impact of petroleum-derived polymers. These new polymers, also known as biopolymers, have demonstrated a clear contribution to decrease the carbon footprint in comparison to conventional plastics [1,2]. High environmentally-friendly polymers can be obtained from renewable resources and can potentially find interesting engineering applications. These biobased polymers include polysaccharides (cellulose, starch, chitosan, and so on), protein polymers (gluten, ovalbumin, soy protein, collagen, among others), and bacterial polymers such as poly(3-hydroxybutyrate), PHB, and other polymers obtained from biomass fermentation by different microorganisms [3–7]. Some polymers can be obtained from petroleum resources, but they show

C ONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

IV.1. RESPECTO A LA EFECTIVIDAD DE COMPATIBILIZACIÓN DE DIVERSAS FAMILIAS CON DISTINTA FUNCIONALIDAD EN COMPUESTOS PBS-ASF.

En relación a la efectividad de compatibilización de diferentes familias en los materiales compuestos obtenidos con poli(butilén succinato) – PBS y harina de cáscara de almendra (ASF), con cantidad fija de ASF (30% en peso), es posible realizar las siguientes consideraciones finales.

1. El PBS es un material muy flexible caracterizado por un elevado alargamiento a la rotura, $\% \varepsilon_b$, de 215,6%. La incorporación de un 30% en peso de ASF produce un efecto de concentración de tensiones debido a la falta de compatibilidad entre la matriz (altamente hidrofóbica) y la carga de ASF (altamente hidrofílica). En particular, el alargamiento se ve notablemente reducido hasta valores de 6,3% en los compuestos PBS-ASF.
2. En relación a la tensión de rotura, σ_b , el efecto de concentración de tensiones queda evidente ya que disminuye de forma importante desde 31,5 MPa (PBS) hasta valores inferiores a la mitad, 14,8 MPa para los compuestos PBS-ASF sin ningún agente compatibilizante.
3. La familia de compuestos acrílicos, representada por los monómeros de ácido acrílico (AA) y metil metacrilato (MMA), mejora ligeramente la tensión de rotura del compuesto PBS-ASF pero no mejora el alargamiento a la rotura. Los resultados demuestran que el MMA mejora la energía de impacto hasta valores de 3,2 kJ m⁻², valor notablemente superior al del compuesto no compatibilizado, con una resistencia al impacto de 1,8 kJ m⁻². No obstante, de forma global, los compuestos con funcionalidad acrílica no ofrecen una excelente compatibilización del PBS con la ASF.

4. En relación a los compuestos con funcionalidad epoxídica, en particular el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de soja epoxidado (ESBO), representan una alternativa de gran interés en la mejora de la compatibilidad en compuestos PBS-ASF. El análisis morfológico muestra una reducción del hueco existente entre la partícula y la matriz situada alrededor y, por otro lado, las propiedades mecánicas obtenidas muestran un buen equilibrio. El alargamiento a la rotura, $\% \epsilon_b$, incrementa hasta valores de 13-14% y la energía de impacto también se incrementa hasta valores de 3,4-3,6 kJ m⁻².

5. Los compuestos epoxidados sugieren diversos mecanismos de actuación en los compuestos PBS-ASF. Dada la reactividad de los grupos epoxi con los grupos hidroxilo, se posibilitan diversos fenómenos. Por un lado, los compuestos epoxidados pueden reaccionar con los hidroxilos presentes en la celulosa y, por otro lado, también lo pueden hacer con los grupos hidroxilo terminales presentes en el PBS, dando lugar a fenómenos de compatibilización, extensión de cadena e, incluso, ramificación y entrecruzamiento.

6. En cuanto al efecto de los agentes compatibilizantes con funcionalidad anhídrido, los resultados obtenidos tanto con el anhídrido dodecenil succínico (DDSA) y el aceite de linaza maleinizado (MLO), son interesantes en tanto en cuanto mejoran la ductilidad. No obstante, el MLO es, con diferencia, el que ofrece las mejores propiedades. En particular, el alargamiento a la rotura incrementa hasta valores del 25,9% y la energía de impacto alcanza el valor máximo de todos los compuestos compatibilizados, con un valor de 3,8 kJ m⁻².

7. Al igual que los grupos epoxi, los grupos anhídrido son altamente reactivos con los hidroxilos presentes tanto en el PBS (grupos terminales), como en la celulosa de la carga de ASF, dando lugar a fenómenos de compatibilización, extensión de cadena en PBS, así como reticulación y/o ramificación. Esta reticulación se aprecia con un ligero incremento de la T_g del PBS, observado mediante técnicas DMTA.

8. Todos los materiales desarrollados presentan un acabado similar a la madera que permite su utilización en aplicaciones del sector envase, construcción, jardinería, fabricación de carcasas, etc. Además, el coste del material base, PBS, se reduce notablemente con la incorporación de una carga lignocelulósica y, finalmente, el empleo de un compatibilizante derivado de aceite de linaza maleinizado (MLO), ofrece excelentes propiedades de mejora de la interacción polímero-partícula.

IV.2. RESPECTO A LA RATIO ÓPTIMA CARGA:COMPATIBILIZANTE EN COMPUESTOS PBS-ASF.

Una vez seleccionado el agente compatibilizante que ofrece el mejor balance de propiedades, la ratio carga:compatibilizante se ha optimizado en un segundo planteamiento. En relación a la optimización de la ratio carga compatibilizante, ASF:MLO, es posible realizar las siguientes consideraciones finales.

1. El rango de variabilidad de MLO, en relación al contenido de carga, comprende las siguientes ratios (en % en peso): 30:0; 30:2,5; 30:4,5; 30:7,5 y 30:10 (ASF:MLO). Estas ratios permiten un procesado adecuado de los compuestos de PBS-ASF con un 30% en peso constante de ASF mediante extrusión e inyección. A medida que aumenta el contenido en MLO, la fluidez del material se incrementa, requiriendo menor cizalla para el mezclado y posterior inyección.
2. A medida que aumenta el contenido de MLO en los compuestos PBS-ASF (ratios ASF:MLO crecientes), el alargamiento a la rotura experimenta un crecimiento paralelo. Así, el compuesto PBS-ASF sin compatibilizar, presenta un alargamiento a la rotura, $\% \epsilon_b$ de 6,3%, que prácticamente se triplica con la adición de 2,5% MLO hasta valores de 17,4%. Para contenidos de 4,5% de MLO y superiores (hasta 10%), el alargamiento incrementa hasta valores asintóticos en torno a 26%, lo cual evidencia que la efectividad máxima está en torno al 4,5% de MLO.
3. De manera paralela, con mayores contenidos de MLO, la tensión de rotura disminuye pasando de valores en torno a 14,8 MPa en el compuesto PBS-ASF sin compatibilizar hasta valores de 11,7 MPa en los compuestos compatibilizados con 10% de MLO (ratio 30:10). De nuevo, a partir de 4,5% MLO se observa una mayor reducción de la tensión de rotura, probablemente, debido al exceso de MLO en las formulaciones. Es importante resaltar que el compuesto PBS-ASF con un 4,5% de MLO, mantiene la tensión de rotura en torno a 14 MPa.

4. La energía de impacto es otro de los parámetros de gran relevancia en el comportamiento mecánico de los compuestos. El compuesto PBS-ASF sin compatibilizar, muestra una capacidad de absorción de impactos de $1,8 \text{ kJ m}^{-2}$. Con la simple adición de 2,5% MLO, esta energía incrementa hasta $2,5 \text{ kJ m}^{-2}$ y se estabiliza en valores cercanos a 4 kJ m^{-2} a partir del 4,5% MLO.

5. Los resultados calorimétricos demuestran una disminución creciente de la cristalinidad a medida que incrementa el contenido en MLO, probablemente relacionada con la reactividad del compuesto con los hidroxilos y los fenómenos de ramificación y/o reticulación.

6. La morfología de los compuestos sin compatibilizar, muestra un importante hueco entre las partículas de ASF y la matriz de PBS que las rodea. Este hueco, puede llegar a alcanzar valores de $2 - 3 \mu\text{m}$. Este hueco, empieza a reducirse con la incorporación de MLO en cantidades pequeñas. A partir de 4,5% de MLO, se observa que las partículas están completamente embebidas en la matriz de PBS sin prácticamente apreciar huecos u holguras. Ello contribuye a mejorar la continuidad en el material y, en consecuencia, a mejorar la cohesión, favoreciendo valores más altos de deformación plástica.

7. En relación a los efectos que produce el MLO en el compuesto PBS-ASF, el análisis DMTA pone de manifiesto un incremento de la temperatura de transición vítrea, T_g , de hasta $10 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto al PBS virgen o el PBS en el compuesto PBS-ASF sin compatibilizar. Esto demuestra la alta tendencia a la reacción del grupo anhídrido maleico presente en el MLO. Al tratarse de una molécula de aceite vegetal con 5 - 5 grupos anhídrido por triglicérido, es posible que se produzcan fenómenos de plastificación, ramificación de cadena de PBS e, incluso, algo de reticulación, de ahí el aumento en la T_g .

IV.3. RESPECTO A LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ASF EN COMPUESTOS PBS-ASF CON RATIO ASF:MLO OPTIMIZADA.

Una vez optimizada la ratio, se ha llevado a cabo un estudio y caracterización de compuestos de PBS-ASF con cantidad variable de ASF para ofrecer una gama de productos ecológicos con propiedades distintas, según las necesidades. En relación a la influencia del contenido de carga de harina de cáscara de almendra – ASF en el procesado y propiedades de los compuestos PBS-ASF, se pueden realizar las siguientes conclusiones.

1. Los materiales compuestos de PBS/ASF permiten altos niveles de carga hasta el 50% en peso, pero para procesar estos altos contenidos en ASF, se requiere de MLO como ayudante de proceso y, sobre todo, como agente compatibilizante.
2. Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica, sugieren la existencia de un umbral de carga, situado en 30% en peso de ASF. Por debajo de este umbral, el MLO es capaz de aportar un buen nivel de compatibilización. Por encima de dicho umbral, la cantidad de carga y el reducido contenido de matriz de PBS, conducen a un empeoramiento de las propiedades dúctiles, incluso con cantidades crecientes de MLO.
3. El efecto compatibilizante del MLO en los compuestos PBS/ASF es evidente a través de la observación de las imágenes FESEM. Para contenidos iguales o inferiores a 30% en peso de PBS, la holgura o hueco que queda alrededor de las partículas de ASF, es del orden varios cientos de nanómetros. Por encima de este umbral, el hueco se sitúa entre 1-2 μm .
4. Las propiedades térmicas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido – DSC y mediante análisis térmico mecánico dinámico – DMTA, sugieren baja miscibilidad entre el PBS y el MLO, hecho que se

refleja con una baja disminución de la temperatura de transición vítrea, T_g del PBS.

5. La compatibilización del MLO por debajo del umbral, se produce por reacción de los grupos anhídrido succínico anclados en el aceite vegetal durante el proceso de maleinización. Estos grupos anhídrido son altamente reactivos con los hidroxilos presentes tanto en los grupos terminales de las cadenas de PBS como en la celulosa/hemicelulosa de la ASF.

6. El color que se obtiene en los compuestos PBS/ASF/MLO es comparable al de diversas materias, pudiéndose emplear estos materiales como compuestos que imitan la madera o WPCs.

7. Los compuestos PBS/ASF/MLO representan una alternativa de gran interés tanto técnico como medioambiental en tanto en cuanto se consigue revalorizar los residuos de la industria de la almendra y, por otro lado, no se pierde el carácter ecológico de los compuestos con el empleo de compatibilizantes derivados del aceite de linaza maleinizado.

IV.4. CONCLUSIONES GENERALES.

De manera global, los resultados obtenidos en esta investigación ponen de manifiesto las siguientes conclusiones a nivel global.

1. Los compuestos de poli(butilén succinato) – PBS con cáscara de almendra en forma de harina (ASF), representan una opción interesante en la ampliación de las posibilidades de uso de PBS en diversos sectores industriales. La incorporación de carga hasta un 50% en peso, permite reducir notablemente los costes del material ya que, en general, el PBS es un polímero de coste elevado.
2. La diferencia de estructura química entre el PBS (altamente hidrofóbico) y la ASF (altamente hidrofílica), no permite una buena interacción entre ambos componentes en los compuestos PBS-ASF. Es por ello que se requiere el empleo de agentes compatibilizantes.
3. Considerando el marcado carácter medioambiental que presentan los compuestos PBS-ASF, es importante destacar que los compatibilizantes derivados de aceites vegetales ofrecen buenos niveles de compatibilización. Entre estos, destacan los aceites vegetales epoxidados como el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de soja epoxidado (ESBO), pero, por encima de ellos, el aceite de linaza maleinizado (MLO) es el que conduce a los resultados óptimos en términos de procesado y equilibrio de propiedades.
4. La cantidad de agente compatibilizante a utilizar (MLO), no debe ser arbitraria. Esta cantidad viene definida en función de la cantidad de residuo lignocelulósico. Así pues, la ratio ASF:MLO es un parámetro de vital importancia en la obtención de formulaciones con propiedades equilibradas, fundamentalmente, con mayor capacidad de deformación y absorción de impactos. La ratio óptima que se ha obtenido en esta investigación es de ASF:MLO 30:4,5.
5. Este tipo de compuestos admiten hasta un 50% en peso de ASF, obteniendo materiales con un acabado superficial muy distinto según el

contenido en ASF. Los acabados, similares a la madera, permiten el empleo de estos compuestos en sectores como la jardinería, construcción, muebles y utensilios, envases, bandejas, etc. con la ventaja de su biodegradabilidad (o desintegración en compost).

6. Finalmente, destacar que los compuestos de PBS-ASF con un contenido de ASF comprendido entre 10 y 50 % en peso, se pueden procesar sin grandes dificultades mediante procesos convencionales de extrusión e inyección. Además, la incorporación de los compatibilizantes, derivados de aceites vegetales, mejora la fluidez de las mezclas evitando, de esta manera, la necesidad de condiciones de procesamiento agresivas para un correcto mezclado.

7. Los compuestos PBS-ASF compatibilizados, amplían el abanico de materiales derivados de PBS ya que tanto desde un punto de vista técnico (propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas equilibradas) como desde un punto de vista económico (reducción de coste material base PBS al incorporar hasta un 50% de un residuo industrial), ofrecen alta rentabilidad.

