

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

## TESIS DOCTORAL

“Desarrollo de formulaciones de ácido poliláctico (PLA), basadas  
en la incorporación de derivados de la colofonia”

**Autor:**

Harrison de la Rosa Ramírez

**Dirigido por:**

Dra. M<sup>a</sup> Dolores Samper Madrigal

**Fecha de presentación**

Junio 2023



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALÉNCIA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**ITM**



**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**TESIS DOCTORAL**

“Desarrollo de formulaciones de ácido poli láctico (PLA), basadas  
en la incorporación de derivados de la colofonia”

**Harrison de la Rosa Ramírez**





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

La Dra. M<sup>a</sup> Dolores Samper Madrigal, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València (UPV), en calidad de directora de la Tesis Doctoral (modalidad Doctorado Internacional) presentada por D. Harrison de la Rosa Ramírez, con el título **“Desarrollo de formulaciones de ácido poli láctico (PLA), basadas en la incorporación de derivados de la colofonia”**.

CERTIFICA

Que la presente memoria, **“Desarrollo de formulaciones de ácido poli láctico (PLA), basadas en la incorporación de derivados de la colofonia”**, para aspirar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València, reúne las condiciones adecuadas para constituir la tesis doctoral de D. Harrison de la Rosa Ramírez (modalidad Doctorado Internacional).

Asimismo, certifica que la citada tesis doctoral se ha realizado en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de València y el Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale de la Univesità degli Studi di Perugia (Terni, Italia).

Y para que conste a los efectos oportunos, firma la presente en Alcoy a 26 de abril de 2023.

Fdo. M<sup>a</sup> Dolores Samper Madrigal



**A Francisco y Deyanire**  
**(*Mis padres*)**





*Todo el mundo trata de realizar algo grande, sin darse cuenta de que la vida se compone de cosas pequeñas.*

*Frank A. Clark*



## AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que merecen mención en este apartado, ya que el desarrollo y consecución de un trabajo como este no es fruto de una sola persona. Cualquier tesis doctoral es, sin dudas, el resultado de un gran esfuerzo y dedicación por parte de la persona que la realiza, pero a su vez está compuesta por la contribución y el apoyo académico, profesional y/o moral de aquellos que intervienen hasta conseguirlo. Por consiguiente, las personas aquí mencionadas merecen de tal reconocimiento.

Quiero agradecer, de forma especial, al catedrático Dr. Juan López Martínez por introducirme en la investigación en Ciencias de Materiales. Gracias Juan por confiar en mi trabajo, lo cual se traduce en hacerme participe de sus proyectos académicos y de empresas. Por sus consejos y su apoyo a lo largo de estos años.

Profundo agradecimiento a mi directora de tesis, la profesora Dra. M<sup>a</sup> Dolores Samper Madrigal. Gracias Mado por guiarme en el desarrollo de este trabajo y por todo lo que me has enseñado en cuanto a los procedimientos académicos.

A todo el personal del Instituto de Tecnología de Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) de la Universitat Politècnica de València; Profesores personal técnico, colaboradores y colegas, ¡Muchísimas gracias!

Al profesor Luigi Torre y a su grupo de investigación de la Università degli Studi di Perugia (Terni, Italia), especialmente a Franco Dominici, quien además de compañía en los laboratorios, también cuidó de mí durante mi estancia en Italia.

Al investigador Dr. José Miguel Ferri Azor “Pelayo”, por tu ayuda desinteresada, predisposición y colaboración extraordinaria. ¡Faltaría más parece!

A la Universitat Politècnica de València y al grupo de investigación DEMES por el apoyo a través del contrato predoctoral para la formación de personal investigador financiado por la estructura de investigación de la UPV – subprograma 2 (FPI-2018-S2-31946). Al Programa de Movilidad para estudiantes de doctorado de la Universitat Politècnica de València por la ayuda para “Estancias en Centros Extranjeros de Prestigio”.

A mis compañeros de laboratorios, doctores, futuros doctores y amigos, Vicent, Emilio, Dani, Miguel, Cris, Franciszek “Paco el Polaco”, Sandra, Diego, Antonio, Maicol Chal. Compañeros de estancias (dentro y fuera de la UPV) por compartir esta experiencia como estudiante de doctorado. Por hacer de esta trayectoria de estudios académico una aventura de intercambio cultural y una experiencia de vida.

A mi familia de origen, Francisco, Deyanire, Daya, Tanya, Frankjerlyss, Magali, José Rafael, Eduardo, Justin, Jeremy, Anna Lady, Junior, por su apoyo incondicional. Son ustedes fuente de inspiración.



## RESUMEN

### **“Desarrollo de formulaciones de ácido poliláctico (PLA), basadas en la incorporación de derivados de la colofonia”**

Este trabajo de investigación tiene como objetivo general el desarrollo de formulaciones sostenibles a base de ácido poliláctico (PLA) mediante la incorporación de resinas naturales, resina de colofonia y derivados de resina de colofonia como agentes modificadores.

La génesis de la presente tesis doctoral parte del interés de evaluar el efecto de los derivados de colofonia en las propiedades del PLA, tras observar los efectos positivos generados por estos aditivos en polímeros biodegradables de almidón termoplástico (TPS). Al tener como punto de partida los efectos positivos de los derivados de colofonia en el TPS, sería fácil continuar la evaluación de los mismos aditivos en el PLA. Sin embargo, como secuencia razonable se comenzó por analizar los efectos de la propia resina de colofonia, y un derivado simple, continuando posteriormente con el análisis de derivados más complejos. Para finalizar con el análisis de derivados de colofonia en las propiedades del PLA, se utilizó un derivado experimental con el doble de complejidad. Este es derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico. A diferencia de la resina de colofonia, los derivados de colofonia presentan mayor estabilidad térmica y mayor estabilidad frente a la oxidación al aire libre.

La evaluación de los efectos de la resina de colofonia y sus derivados en las propiedades del PLA se realizaron en cuatro estudios, compilados a su vez en tres grupos. Como epílogo de la investigación, se evaluó la posibilidad de incorporar la resina natural de la flor de *Clusia rosea* al ácido poliláctico. Esta flor es conocida como Copey o mamey silvestre, la cual es una planta endémica del Caribe. La evaluación del efecto de esta resina en el PLA se realizó como estudio número cinco, dando lugar a un último grupo, número cuatro.

- Grupo 1, uso de resinas de colofonia y un derivado común (ambos de bajo peso molecular).
  - Primer estudio
- Grupo 2, uso de dos derivados de colofonia (de alto peso molecular).
  - Segundo estudio
- Grupo 3, uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico.
  - Tercer estudio
  - Cuarto estudio
- Grupo 4, evaluación de resina natural de flor de *Clusia rosea*.
  - Quinto estudio

El procesado de los materiales se realizó por incorporación directa de los derivados de colofonia, mediante extrusión fundido. A continuación, las mezclas extruidas fueron trituradas en forma de grana o pellet, para posteriormente producir probetas normalizadas de ensayo mediante inyección por moldeo, las cuales se utilizaron en la caracterización.

**Primer estudio.** Perteneciente al primer grupo, sobre uso de resinas de colofonia y un derivado común (ambos bajo peso molecular). En este caso se evaluó la propia resina de colofonia (GR) y un derivado común, el cual consiste en un pentaeritritol éster de colofonia (PEGR), obtenido mediante esterificación de los grupos carboxílicos de los ácidos de la colofonia con alcohol pentaeritritol. Los análisis de este estudio se enfocaron en la evaluación del comportamiento mecánico de las formulaciones, así como la evaluación de la influencia de las propiedades hidrofóbicas de las resinas sobre la cinética de absorción de agua del ácido poliláctico. Además, se analizó el efecto de las resinas sobre el índice de fluidez y el comportamiento de degradación térmica del PLA. Tras los análisis, se comprueba que las propiedades de resistencia mecánica disminuyen al incorporar resina de colofonia de bajo peso molecular.

Por otro lado, el éster de colofonia aumentó la hidrofobicidad superficial de las formulaciones en base PLA, mientras que la resina de colofonia la disminuyó. También se observó que ambas resinas incrementaron en más de un 200% la fluidez de la masa fundida del PLA con tan solo 4,7 % en peso de resina añadida. Este comportamiento se considera como un efecto positivo el cual facilita la procesabilidad del material. Finalmente, se comprobó un aumento de la estabilidad térmica de las formulaciones de PLA con el éster de colofonia en un 2,4 %, al añadir un 13 % del derivado de colofonia. Por el contrario, la resina de colofonia redujo la estabilidad térmica del PLA en más de un 4 %, al añadir solo un 4,7 % .

**Segundo estudio.** Perteneciente al segundo grupo. Evaluación de derivados de colofonia más complejos. En este estudio se utilizaron dos ésteres de colofonia; un glicerol éster de colofonia (UTG), obtenido mediante esterificación de los ácidos de la colofonia y alcohol glicerol, y un pentaeritritol éster de colofonia (UTP) de mayor peso molecular que el utilizado en el primer estudio. En este estudio se analizó principalmente la procesabilidad de las formulaciones. De acuerdo con el incremento del índice de fluidez de las formulaciones desarrolladas en el primer estudio, se esperaba una mejora en la procesabilidad del material. Este hecho fue confirmado tras la producción de probetas normalizadas mediante inyección por moldeo.

En la producción de las probetas normalizadas se utilizó una máquina de inyección industrial con registro de parámetros continuo, el cual permitió grabar la trazabilidad de las condiciones de inyección. Durante el proceso de inyección se observó una disminución de la temperatura de inyección (en aproximadamente 20 °C), disminución de la presión de inyección (mayor al 27 %), y una disminución de la presión de compactación (mayor al 38 %), considerados efectos positivos en comparación con los parámetros de inyección registrados al inyectar las muestras de control de PLA puro. Además, por medio de análisis mecánico dinámico, se evaluó el efecto de los derivados de colofonia con mayor peso molecular, sobre las propiedades viscoelástica del PLA y por medio de espectroscopia infrarroja, se evaluó la posible interacción de las resinas con la matriz polimérica de PLA.

**Tercer estudio.** Perteneciente al tercer grupo. Evaluación de resina experimental de doble complejidad. Comprende el uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico (identificada como resina de colofonia modificada libre de fenoles, (UP)). El uso de esta resina se debió al interés por evaluar el efecto de otros derivados de colofonia en el PLA. Por tanto, también se realizan ensayos de caracterización térmica y mecánica en los materiales resultantes. Sin embargo, el interés por conocer la influencia de las propiedades antibacterianas de los derivados de colofonia sobre el PLA lleva a plantearse el realizar ensayos de biodegradación en condiciones de compostaje aeróbico. Los ensayos de biodegradación se realizaron sobre muestras de la resina UP y las formulaciones de PLA/UP. Para complementar los resultados de este ensayo, también se analizó la cinética de absorción de agua y el coeficiente de difusión.

Tras los resultados obtenidos, se confirma la resistencia a la descomposición bacteriana y por compostaje de la resina UP. También, se afirma que la incorporación de resina de colofonia modificada libre de fenoles no inhibe la biodegradabilidad del PLA. Sin embargo, por efecto de la incorporación del derivado de colofonia, la cinética de biodegradación del PLA ocurre en tiempos más prolongado, con tendencia a prolongarse aún más con el contenido creciente de derivado de resina añadida. Este hecho también se confirma por la reducción en la absorción de agua y la reducción del coeficiente de difusión generado por la resina de colofonia modificada libre de fenoles.

**Cuarto estudio.** Perteneciente al tercer grupo. Evaluación de resina experimental de doble complejidad. Comprende el uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico (identificada como resina de colofonia libre de fenoles, (UP)). La diferencia de este estudio con el estudio número tres, está en analizar el efecto de la resina UP en diferentes matrices de PLA.

En este estudio se incorporó solo un 3 % de resina UP a las diferentes matrices de PLA, el cual se identificó (en el estudio número tres) como la cantidad máxima eficiente de resina UP para mejorar las propiedades del PLA. En los análisis se emplearon dos matrices de PLA con estructura amorfa (uno de alto peso molecular, y uno de bajo peso molecular) y dos matrices de PLA con estructura semicristalina (uno de alto peso molecular, y uno de bajo peso molecular). Los efectos de la resina de colofonia modificada sobre las cuatro matrices de PLA, se evaluó mediante caracterización mecánica, térmica y reológica. Además, se realizó un análisis morfológico mediante microscopia electrónica. UP produjo un aumento de la tenacidad de los diferentes PLA en más de un 28 % respecto de las muestras de PLA puro tomadas como control. Por otro lado, se afirma que las resina UP no tuvo influencia sobre la estabilidad térmica del PLA independientemente de su peso molecular y de su estructura.

**Quinto y último estudio.** Pertenece al grupo cuatro. Evaluación de resina natural de flor de *Clusia rosea* (r-CR) en las propiedades del PLA. Este estudio se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se estudió el rendimiento de la extracción de la resina de flor de *clusia rosea* mediante extracción soxhlet a partir de la harina de flor de *clusia rosea* (h-CR). En la segunda etapa se incorporó la harina h-CR, la cual contiene resina r-CR, en el PLA. Generando así los bio-compuestos de PLA/h-CR. Posteriormente, los bio-compuestos de PLA/h-CR se caracterizaron mediante espectroscopia de rayos infrarrojos (FTIR), evaluación de la estabilidad térmica y comportamiento mecánico. Además, se determinó la diferencia total de color inducido por efecto de h-CR en las piezas inyectadas de PLA. Los resultados de este estudio indican que debido a la composición química y a los espectros obtenidos por FTIR, existe una posible interacción de la resina r-CR contenida en la harina h-CR con el PLA mediante puente de hidrogeno. Por otro lado, las propiedades mecánicas presentaron una tendencia a disminuir con el contenido creciente de h-CR. Además, se confirma una disminución de la estabilidad térmica en un 3 % al añadir 4,7 % de h-CR. Finalmente, el color de los bio-compuestos de PLA/h-CR se asemejan al color de la madera, que va desde amarillo pálido a marrón oscuro a medida que aumenta el contenido de h-CR en la mezcla.

Los resultados de la presente tesis doctoral indican que la influencia de la resina de colofonia y de los derivados de colofonia, sobre la matriz polimérica de plásticos biodegradable, puede variar dependiendo a la química del polímero empleado como matriz. Este hecho se corrobora con lo estudiado en el trabajo número tres, sobre la influencia de resina de colofonia modificada libre de fenoles sobre las propiedades de diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA).



## RESUM

### **“Desenvolupament de formulacions d'àcid polilàctic (PLA), basades en la incorporació de derivats de la colofònia”**

Aquest treball de recerca té com a objectiu general el desenvolupament de formulacions sostenibles a base d'àcid polilàctic (PLA) mitjançant la incorporació de resines naturals, resina de colofònia i derivats de resina de colofònia com a agents modificadors.

La gènesi de la present tesi doctoral part de l'interés d'avaluar l'efecte dels derivats de colofònia en les propietats de l'àcid polilàctic, després d'observar els efectes positius generats per aquests additius en polímers biodegradables de midó termoplàstic (TPS). En tindre com a punt de partida els efectes positius dels derivats de colofònia en el TPS, seria fàcil continuar l'avaluació dels mateixos additius en el PLA. No obstant això, com a seqüència raonable es va començar per analitzar els efectes de la pròpia resina de colofònia, i un derivat simple, continuant posteriorment amb l'anàlisi de derivats més complexos. Per a finalitzar amb l'anàlisi dels derivats de colofònia en les propietats del PLA, es va utilitzar un derivat experimental amb el doble de complexitat. Aquest és derivat de colofònia amb adducte d'anhídrid maleic. A diferència de la resina de colofònia, els derivats de colofònia presenten major estabilitat tèrmica i major estabilitat enfront de l'oxidació a l'aire lliure.

L'avaluació dels efectes de la resina de colofònia i els seus derivats en les propietats del PLA es van realitzar en quatre estudis, compilats al seu torn en tres grups. Com epílogue de la investigació, es va avaluar la possibilitat d'incorporar la resina natural de la flor de *Clusia rosea* a l'àcid polilàctic. Aquesta flor és coneguda com Copey o mamey silvestre, la qual és una planta endèmica del caribe. L'avaluació de l'efecte d'aquesta resina en el PLA es va realitzar com a estudi número cinc, donant lloc a un últim grup, número quatre.

- Grup 1, ús de resines de colofònia i un derivat comú (tots dos de baix pes molecular).
  - Primer estudi
- Grup 2, ús de dos derivats de colofònia (d'alt pes molecular).
  - Segon estudi
- Grup 3, ús de derivat de colofònia amb adducte d'anhídrid maleic.
  - Tercer estudi
  - Quart estudi
- Grup 4, avaluació de resina natural de flor de *Clusia rosea*.
  - Cinqué estudi

El processament dels materials es va realitzar per incorporació directa dels derivats de colofònia, mitjançant extrusió. A continuació, les mesclades extruïdes van ser triturades en forma de gransa o pèl·let, per a posteriorment produir provetes normalitzades d'assaig mitjançant injecció per emotlament, les quals es van utilitzar en la caracterització.

**Primer estudi.** Pertanyent al primer grup, sobre ús de resines de colofònia i un derivat comú (tots dos de baix pes molecular). En aquest cas es va avaluar la pròpia resina de colofònia (GR) i un derivat comú, el qual consisteix en un pentaeritritol èster de colofònia (PEGR), obtingut mitjançant esterificació dels grups carboxílics dels àcids de la colofònia amb alcohol pentaeritritol. Les anàlisis d'aquest estudi es van enfocar en l'avaluació del comportament mecànic de les formulacions, així com l'avaluació de la influència de les propietats hidrofòbiques de les resines sobre la cinètica d'absorció d'aigua de l'àcid polilàctic. A més a més, es va analitzar l'efecte de les resines sobre l'índex de fluïdesa i comportament de degradació tèrmica del PLA. Després de les anàlisis, es va comprovar que les propietats de resistència mecànica disminueixen en incorporar resina de colofònia de baix pes molecular.

D'altra banda, l'èster de colofònia va augmentar la hidrofobicitat superficial de les formulacions en base PLA, mentre que la resina de colofònia la va disminuir. També es va observar que totes dues resines van incrementar en més d'un 200% la fluïdesa de la massa fosa del PLA amb tan sols 4,7% en pes de resina afegida. Aquest comportament es considera com un efecte positiu que facilita la \*procesabilidad del material. Finalment, es va comprovar un augment de l'estabilitat tèrmica de les formulacions de PLA amb l'èster de colofònia en un 2,4%, en afegir un 13% del derivat de colofònia. Per contra, la resina de colofònia va reduir l'estabilitat tèrmica del PLA en més d'un 4%, en afegir només un 4,7% .

**Segon estudi.** Pertanyent al segon grup: avaluació de derivats de colofònia més complexos. En aquest estudi es van utilitzar dos èsters de colofònia; un glicerol ester de colofònia (UTG), obtingut mitjançant esterificació dels àcids de la colofònia i alcohol glicerol, i un pentaeritritol ester de colofònia (UTP) de major pes molecular que l'utilitzat en el primer estudi. En aquest estudi es va analitzar principalment la procesabilidad de les formulacions. D'acord amb l'increment de l'índex de fluïdesa de les formulacions desenvolupades en el primer estudi, s'esperava una millora en la procesabilidad del material. Aquest fet va ser confirmat després de la producció de provetes normalitzades mitjançant injecció per emotlament.

En la producció de les provetes normalitzades es va utilitzar una màquina d'injecció industrial amb registre de paràmetres continu, el qual va permetre gravar la traçabilitat de les condicions d'injecció. Durant el procés d'injecció es va observar una disminució de la temperatura d'injecció (en aproximadament 20 °C), disminució de la pressió d'injecció (major al 27%), i una disminució de la pressió de compactació (major al 38%), considerats efectes positius en comparació amb els paràmetres d'injecció registrats al injectar les mostres de control de PLA pur. A més, per mitjà d'anàlisi mecànica dinàmica, es va avaluar l'efecte dels derivats de colofònia amb major pes molecular, sobre les propietats viscoelàstiques del PLA i per mitjà d'espectroscòpia infraroja, es va avaluar la possible interacció de les resines amb la matriu polimèrica de PLA.

**Tercer estudi.** Pertanyent al tercer gru.: avaluació de resina experimental de doble complexitat. Comprén l'ús de derivat de colofònia amb adducte d'anhídrid maleic (identificada com a resina de colofònia modificada lliure de fenols, (UP)). L'ús d'aquesta resina es genera a causa de l'interés per avaluar l'efecte d'altres derivats de colofònia en el PLA. Per tant, també es realitzen assajos de caracterització tèrmica i mecànica en els materials resultants. No obstant això, l'interés per conèixer la influència de les propietats antibacterianes dels derivats de colofònia sobre el PLA porta a plantejar-se el realitzar assajos de biodegradació en condicions de compostatge aeròbic. Els assajos de biodegradació re van realitzar sobre mostres de la resina UP i les formulacions de PLA/UP. Per a complementar els resultats d'aquest assaig, també es va analitzar la cinètica d'absorció d'aigua i el coeficient de difusió. Després dels resultats obtinguts, es confirma la resistència a la descomposició bacteriana i per compostatge de la resina UP. També, s'afirma que la incorporació de resina de colofònia modificada lliure de fenols no inhibeix la biodegradabilitat del PLA. No obstant això, per efecte de la incorporació del derivat de colofònia, la cinètica de biodegradació del PLA ocorre en temps més prolongat, amb tendència a prolongar-se fins i tot més amb el contingut creixent de derivat de resina afegida. Aquest fet també es confirma per la reducció en l'absorció d'aigua i la reducció del coeficient de difusió generat per la resina de colofònia modificada lliure de fenols.

**Quart estudi.** Pertanyent al tercer grup: avaluació de resina experimental de doble complexitat. Comprén l'ús de derivat de colofònia amb adducte d'anhídrid maleic (identificada com a resina de colofònia lliure de fenols, (UP)). La diferència d'aquest estudi amb l'estudi número tres, està a analitzar l'efecte de la resina UP en diferents matrius de PLA.

En aquest estudi es va incorporar només un 3% de resina UP a les diferents matrius de PLA, el qual es va identificar (en l'estudi número tres) com la quantitat màxima eficient de resina UP per a millorar les propietats del PLA. En les anàlisis es van emprar dues matrius de PLA amb estructura amorfa (un d'alt pes molecular, i un de baix pes molecular) i dues matrius de PLA amb estructura semicristalina (un d'alt pes molecular, i un de baix pes molecular). Els efectes de la resina de colofònia modificada sobre les quatre matrius de PLA, es va avaluar mitjançant caracterització mecànica, tèrmica i reològica. A més, es va realitzar una anàlisi morfològica mitjançant microscòpia electrònica de rastreig per emissió de camp. L'efecte de la incorporació de resina UP en la diferents matrius de PLA va ser evident en les propietats mecàniques. UP va produir un augment de la tenacitat dels diferents PLA en més d'un 28% respecte de les mostres de PLA pur preses com a control. D'altra banda, s'afirma que les resina UP no va tindre influència sobre l'estabilitat tèrmica del PLA independentment del seu pes molecular i de la seua estructura.

**Cinqué i últim estudi.** Pertanyent al grup quatre: Avaluació de resina natural de flor de *Clusia rosea* (r-CR) en les propietats de l'àcid polilàctic. Aquest estudi es va dur a terme en dues etapes. En la primera etapa es va estudiar el rendiment de l'extracció de la resina de flor de clusia rosea mitjançant extracció soxhlet a partir de la farina de flor de clusia rosea (h-CR). En la segona etapa es va incorporar la farina h-\*CR, la qual conté resina r-CR, en el PLA. Generant així els bio-compostos de PLA/h-\*CR. Posteriorment, els bio-compostos de PLA/h-CR es van caracteritzar mitjançant espectroscopia infraroja per Transformada de Fourier (\*FTIR), avaluació de l'estabilitat tèrmica i comportament mecànic. A més, es va determinar la diferència total de color induït per efecte d'h-CR en les peces injectades de PLA. Els resultats d'aquest estudi indiquen que a causa de la composició química i als espectres obtinguts per FTIR, existeix una possible interacció de la resina r-CR continguda en la farina h-CR amb el PLA mitjançant ponts d'hidrogen. D'altra banda, les propietats mecàniques van presentar una tendència a disminuir amb el contingut creixent d'h-CR. A més, es confirma una disminució de l'estabilitat tèrmica en un 3% en afegir de 4,7% d'h-CR. Finalment, el color dels bio-compostos de PLA/h-CR s'assemblen al color de la fusta, des de groc pàl·lid fins al marró fosc a mesura que augmenta el contingut d'h-CR en la mescla. Els resultats de la present tesi doctoral indiquen que la influència de la resina de colofònia i dels derivats de colofònia, sobre la matriu polimèrica de plàstics biodegradable, pot variar depenent a la química del polímer empleat com a matriu. Aquest fet es corrobora amb l'estudiat en el treball número tres, sobre la influència de resina de colofònia modificada lliure de fenols sobre les propietats de diferents matrius d'àcid polilàctic (PLA).

## ABSTRACT

### **"Development of polylactic acid (PLA) formulations, based on the incorporation of rosin derivatives".**

This research aims to develop sustainable formulations based on polylactic acid (PLA) by incorporating natural resin, rosin resin, and rosin resin derivatives as modifying agents.

The genesis of this doctoral thesis is based on the interest in evaluating the effect of rosin resin derivatives on the properties of polylactic acid after observing the positive results generated by these additives in biodegradable polymers of thermoplastic starch (TPS). Having as a starting point the positive effects of rosin resin derivatives in TPS, it would be easy to continue evaluating the same additives in PLA. However, as a proper sequence, the evaluations were initiated by analyzing the effects of the rosin resin and a simple derivative, then continuing to investigate more complex derivatives. To finish with the analysis of rosin resin derivatives in the properties of PLA, an experimental rosin resin derivative with twice the complexity was used. This is a rosin resin derivative with maleic anhydride adduct. Unlike rosin resin, rosin resin derivatives exhibit higher thermal and oxidation stability.

The effects evaluation of rosin resin and its derivatives in the properties of PLA were carried out in four studies. They were compiled into three groups. As an epilogue to this research, the possibility of incorporating the natural resin of the *Clusia rosea* flower into polylactic acid was evaluated. This flower is called Copey or wild mamey, an endemic plant native to the Caribbean. This resin effect in the PLA was evaluated as study number five, giving rise to the last group, number four.

- Group 1, use of rosin resin and a common derivative (both of low molecular weight).
    - First study
  - Group 2, use of two rosin resin esters (high molecular weight).
    - Second study
  - Group 3, use of rosin resin derivative with maleic anhydride adduct.
    - Their study
    - Fourth study
- Group 4, evaluation of the natural resin from the *Clusia rosea* flower.
- Fifth study

The material was processed by directly incorporating the rosin resin derivatives by melt extrusion. Subsequently, the extruded mixtures were crushed as pellet to produce normalized testing samples through injection molding. These testing samples were then used in the characterization.

**The first study** belongs to the first group. Use of rosin resin and a derivative (both low molecular weight). The rosin resin (GR) and a common derivative were evaluated in this case. The derivative consists of a pentaerythritol ester of rosin resin (PEGR), obtained by the esterification of carboxylic groups from rosin acids with pentaerythritol alcohol. The analysis of this study focused on evaluating the mechanical behavior of the formulations and the influence of the hydrophobic properties of the resins on the kinetics of water absorption of polylactic acid. In addition, the rosin resin effect on the melt flow index and thermal degradation behavior were analyzed. After the analysis, it was found that the mechanical resistance properties decrease when incorporating low molecular weight rosin resin.

On the other hand, the rosin ester increased the surface hydrophobicity of PLA-based formulations, while the rosin resin decreased it. It was also observed that both resins increased the fluidity of the PLA by more than 200%, with only 4.7% by weight of the added resin. This behavior is considered a positive effect that facilitates the processability of the material. Finally, an increase in the thermal stability of the PLA formulations with the rosin ester was verified by 2.4% when adding 13% of the rosin derivative. In contrast, rosin resin reduced the thermal stability of PLA by more than 4%, adding only 4.7%.

**The second study** belongs to the second group. Evaluation of a more complex resin. Includes the use of rosin ester of high molecular weight. Two rosin esters were used in this study; a glycerol ester of rosin (UTG), obtained by esterification of the rosin acids with glycerol alcohol, and a pentaerythritol ester of rosin (UTP) of higher molecular weight than that used in the first study. In this study, the processability of the formulations was mainly analyzed.

According to the increment of the melt flow index from the formulations developed in the first study, an improvement in the processability of the material was expected. This was confirmed after the production of the normalized testing samples by injection molding. In the production of normalized testing samples, an industrial injection machine with continuous parameters recording was used, which allowed the recording of the traceability of the injection conditions.

During the injection process, a decrease in injection temperature (approximately 20 °C), a reduction in injection pressure (greater than 27%), and a drop in compaction pressure (greater than 38%) were observed. These are considered positive effects compared with the injection parameters registered when injecting the control samples of pure PLA. In addition, the effect of rosin derivatives with higher molecular weight on the viscoelastic properties of PLA was evaluated through dynamic mechanical analysis. The possible interaction of the resins with the PLA polymeric matrix was assessed through infrared spectroscopy.

**The third study** belongs to the third group. Evaluation of experimental resin of double complexity. It comprises the use of rosin resin derivative with maleic anhydride adduct (identified as phenol-free modified rosin resin, (UP)). The use of this resin is generated due to the interest in evaluating the effect of other rosin resin derivatives on PLA. Therefore, thermal, and mechanical characterization tests are also carried out on the resulting materials. However, the interest in evaluating the influence of the antibacterial properties of rosin resin derivatives on PLA led us to consider carrying out biodegradation tests under aerobic composting conditions. Biodegradation tests were performed on the UP resin samples and the PLA/UP formulations. To complement the results of the degradation test, the kinetics of water absorption and the diffusion coefficient were also analyzed. After the results, it was confirmed that UP resin resists bacterial and composting decomposition. Also, it is stated that incorporating phenol-free modified rosin resin does not inhibit the biodegradability of PLA. However, due to the incorporation of UP resin, the biodegradation kinetics of PLA occurs in a longer time, with a tendency to extend even more with the increasing content of added rosin resin derivative. This effect correlates with the reduction in water absorption and the reduction in the diffusion coefficient generated by UP resin.

**The fourth study** belongs to the third group. Evaluation of experimental resin of double complexity. It comprises the use of rosin resin derivative with maleic anhydride adduct (identified as phenol-free modified rosin resin, (UP)). The difference between this study and study number three is analyzing the effect of UP resin in different PLA matrices. In this study, only 3 % of UP resin was incorporated into the different PLA matrices, which was identified (in the study number three) as the maximum efficient amount of UP resin to improve the properties of PLA.

Two PLA matrices with an amorphous structure (one with a high molecular weight and one with a low molecular weight) and two PLA matrices with a semi-crystalline structure (one with a high molecular weight and one with a low molecular weight) were used in the analysis. The effects of the modified rosin resin on the four PLA matrices were evaluated by mechanical, thermal, and rheological characterization. In addition, a morphological analysis was performed using field emission scanning electron microscopy. The effect of the incorporation of UP resin in the different PLA matrices was evident in the mechanical properties. UP produced an increase in the toughness of the different PLAs by more than 28% compared to the pure PLA samples taken as controls. On the other hand, it is stated that the UP resin had no influence on the thermal stability of PLA regardless of its molecular weight and its structure.

**The fifth and last study** belongs to the fourth group. Evaluation of the natural resin from *Clusia rosea* flower (r-CR) in the properties of polylactic acid. This study was carried out in two stages. In the first stage, the yield of the *clusia rosea* flower resin extraction was evaluated by Soxhlet extraction from the *clusia rosea* flower flour (h-CR). In the second stage, the h-CR flour, which contains r-CR resin, was incorporated into the PLA. Thus, generating the bio-composites of PLA/h-CR. Subsequently, the PLA/h-CR bio-composites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermal stability, and mechanical behavior. In addition, the total color difference induced by the effect of h-CR in the injected pieces of PLA was determined. The results of this study indicate that due to the chemical composition and the spectra obtained by FTIR, there is a possible interaction of the r-CR resin contained in the h-CR flour with the PLA through hydrogen bonding. On the other hand, the mechanical properties presented a tendency to decrease with the increasing content of h-CR. In addition, a decrease in thermal stability of 3% is confirmed by adding 4.7% of h-CR. Finally, the color of the PLA/h-CR bio-composites resembles the color of wood, going from pale yellow to dark brown as the h-CR content increases.

The results of this doctoral thesis indicate that the influence of rosin resin and rosin resin derivatives on the biodegradable polymer can vary depending on the chemistry of the polymer used as matrix. This fact is corroborated by the analysis of study number three on the influence of phenol-free modified rosin resin on the properties of different polylactic acid (PLA) matrices.



## LISTA DE PUBLICACIONES GENERADAS

A continuación, se listan las publicaciones generadas a partir de la presente tesis doctoral.

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS

1. **de la Rosa-Ramírez H**, Aldas M, Ferri JM, et al (2020) Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: mechanical performance and hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science* 49346:1–15. <https://doi.org/10.1002/app.49346>.

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS EN REVISIÓN

2. **Harrison de la Rosa-Ramírez**, Franco Dominici, José Miguel Ferri, Francesca Luzi, Debora Puglia, Luigi Torre, Juan López-Martínez, María Dolores Samper, “Pentaerythritol and glycerol esters derived from rosin as a bio-based additives for the improvement of processability and thermal stability of polylactic acid”, *Journal of Polymers and the Environment*, Submission ID: b159b079-5b15-4c56-a248-1f947121f115.
3. **Harrison de la Rosa-Ramírez**, Miguel Aldas, José Miguel Ferri, Franciszek Pawlak, Juan López-Martínez, María Dolores Samper, “Control of poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions by Phenolic free modified rosin resin – PLA blends”, *Journal of Polymers and the Environment*, Submission ID: 73e07cf5-3d98-4651-9ac5-6dffa47d87b3.
4. **Harrison de la Rosa-Ramírez**, Franciszek Pawlak, Miguel Aldas, Juan López-Martínez, María Dolores Samper, “Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid)” *Journal of Applied Polymer Science*, Manuscript Number: app.20230084.

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS EN ELABORACIÓN

5. **Harrison de la Rosa-Ramírez**, Franco Dominici, Cristina Pavon, Marco Rallini, Debora Puglia, Luigi Torre, Juan López-Martínez, María Dolores Samper, “Influence of phenolic free modified rosin resin on thermomechanical behavior of poly (lactic acid) having different crystallinities and molecular weights”.

### ARTÍCULOS EN LIBRO DE ACTAS DE CONGRESOS

6. **de la Rosa-Ramírez, Harrison**; Aldas-Carrasco, Miguel Fernando; J. M. Ferri; Samper, María-Dolores (2018). “Pigmentos naturales para PLA derivados de resinas de pino con aplicación en impresión 3D”. VI Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. p. p 229 – 232. Universitat Politècnica de València, Julio 2018. Alcoy - España.

7. **de la Rosa-Ramírez, Harrison**; Pavón-Vargas, Cristina Paola; Pawlak, Franciszek; Samper, María-Dolores (2019). “Fruto de planta exótica como carga en materiales ecoeficientes”. VII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. p. p. 215 – 218. Universitat Politècnica de València, Julio 2019. Alcoy - España.
8. **de la Rosa-Ramírez, Harrison**; J. M. Ferri; López-Martínez, Juan; Samper, María-Dolores; Joaquín Hernández-Fernández (2021). “Extracción y Caracterización de resina floral de planta exótica para su uso como aditivo en materiales ecoeficientes”. VIII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. p. p. 179 – 182. p. p. 215 – 218. Universitat Politècnica de València, Julio 2021. Alcoy - España.
9. **de la Rosa-Ramírez, Harrison**; Pavón-Vargas, Cristina Paola; Samper, María-Dolores; López-Martínez, Juan (2022). “Use of exotic floral resin in the crystallization of biodegradable thermoplastic materials. 8th International Conference on Bio-based and Biodegradable Polymers (BIOPOL 2022). p. p. 147. Alicante, Spain: Universitat d'Alacant, noviembre 2022. Alicante - España.

### **Proyecto de desarrollo relacionado con la investigación de la tesis doctoral**

1. **de la Rosa-Ramírez, Harrison**. “Development and demonstration of innovative bio-resinbased polymers for industrial applications (DDBIORESIN) (114728)”. (07/06/21 - 05/06/23). Proyectos de investigación. Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial; Eureka Network; Agência Nacional de Inovação, Portugal.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1. BIOPOLÍMEROS, UNA ALTERNATIVA A LOS PLÁSTICOS CONVENCIONALES</b> .....	<b>3</b>
I.1.1. Clasificación de los biopolímeros .....	5
I.1.1.1. Biopolímeros de origen natural.....	5
<b>I.2. OVERVIEW OF POLY LACTIC ACID (PLA)</b> .....	<b>6</b>
I.2.1. Synthesis, chemical structure, and production of PLA.....	6
I.2.2. General properties of PLA.....	9
I.2.2.1. Thermal properties .....	9
I.2.2.2. Rheological properties.....	10
I.2.2.3. Mechanical properties, transformation, and processing of PLA .....	11
I.2.2.4. PLA Oxygen Permeability .....	12
I.2.2.5. PLA degradation .....	13
I.2.2.5.1. Thermal degradation .....	13
I.2.2.5.2. Hydrolytic degradation .....	14
I.2.2.5.3. Enzymatic and compost degradation .....	15
I.2.2.5.4. Photodegradation.....	16
I.2.3. Uses of poly lactic acid in industry .....	17
<b>I.3. PLA-BASED POLYMERIC FORMULATIONS THROUGH THE INCORPORATION OF ADDITIVES OF NATURAL ORIGIN</b> .....	<b>18</b>
<b>I.4. INTRODUCTION TO RESIN</b> .....	<b>20</b>
I.4.1. Rosin resin (gum rosin) .....	21
I.4.1.1. Obtaining rosin resin.....	21
I.4.1.2. Composition and chemical structure of rosin .....	22
I.4.1.3. Rosin properties .....	24
I.4.1.3.1. Thermal stability of rosin and oxidation .....	24
I.4.1.3.2. Antibacterial properties and toxicity.....	25
I.4.1.4. Chemical modification processes of rosin.....	25
I.4.1.4.1. Esterification.....	26
I.4.1.4.2. Hydrogenation .....	26
I.4.1.4.3. Dimerization .....	27
I.4.1.4.4. Disproportionation.....	27
I.4.2. Natural resin of <i>Clusia rosea</i> flower .....	28
<b>I.5. STATE OF THE ART</b> .....	<b>29</b>
I.5.1. Background and literature search.....	29
<b>II. PLANNING AND OBJECTIVES</b> .....	<b>33</b>
<b>II.1. OBJETIVES</b> .....	<b>35</b>
II.1.1. General objective .....	35
II.1.2. Specific objectives .....	35
<b>II.2. RESEARCH PLANNING</b> .....	<b>36</b>
<b>III. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>39</b>

<b>III.1. MATERIALS .....</b>	<b>41</b>
<b>III.2. PROCESSING TECHNIQUES .....</b>	<b>49</b>
III.2.1. Hot melt extrusion.....	49
III.2.2. Injection molding.....	51
<b>III.3. CHARACTERIZATION TECHNIQUES .....</b>	<b>53</b>
III.3.1. Thermal analysis.....	53
III.3.1.1. Thermo-gravimetric Analysis (TGA).....	53
III.3.1.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	56
III.3.1.3. Heat deflection temperature (HDT) .....	59
III.3.1.4. Vicat Softening Temperature (VICAT) .....	60
III.3.1.5. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).....	61
III.3.2. Rheological tests .....	63
III.3.2.1. Rotational Rheometer.....	63
III.3.2.2. Melt Flow index (MFI) .....	65
III.3.3. Mechanical analysis techniques .....	66
III.3.3.1. Tensile.....	67
III.3.3.2. Flexural.....	69
III.3.3.3. Charpy impact resistance.....	70
III.3.3.4. Hardness Shore D .....	72
III.3.4. Microstructural analysis.....	73
III.3.4.1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	74
III.3.4.2. Field Emission-Scanning Electron Microscope (FESEM) .....	75
III.3.5. Surface characterization and other techniques .....	77
III.3.5.1. Color measurement .....	77
III.3.5.2. Water contact angle (wettability) .....	79
III.3.5.3. Water absorption and diffusion coefficient .....	81
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>85</b>
<b>IV.1. MODIFICACIÓN DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE RESINA DE COLOFONIA Y DERIVADO DE COLOFONIA .....</b>	<b>89</b>
IV.1.1. Introducción.....	89
IV.1.2. Métodos específicos y procedimientos .....	90
IV.1.2.1. Materiales.....	90
IV.1.2.2. Preparación de las muestras.....	90
IV.1.2.3. Medidas del Índice de fluidez .....	91
IV.1.2.4. Humectabilidad y absorción de agua .....	92
IV.1.2.5. Medición de color .....	92
IV.1.2.6. Caracterización térmica .....	93
IV.1.2.7. Caracterización mecánica .....	93
IV.1.2.8. Caracterización termo-mecánica.....	94
IV.1.2.9. Estudio morfológico .....	94
IV.1.3. Resultados y discusiones.....	95

IV.1.3.1.	Medición del índice de fluidez.....	95
IV.1.3.2.	Análisis de humectabilidad y absorción de agua .....	96
IV.1.3.3.	Análisis de color .....	99
IV.1.3.4.	Propiedades térmicas .....	102
IV.1.3.5.	Propiedades mecánicas.....	107
IV.1.3.6.	Estudio morfológico .....	117
IV.1.4.	Conclusiones parciales .....	119
<b>IV.2. MEJORA DE LA PROCESABILIDAD DEL PLA MEDIANTE MEZCLA FÍSICA CON ÉSTERES DE COLOFONIA .....</b>		<b>120</b>
IV.2.1.	Introducción.....	120
IV.2.2.	Métodos específicos y procedimientos .....	121
IV.2.2.1.	Materiales.....	121
IV.2.2.2.	Preparación de las mezclas .....	122
IV.2.2.3.	Análisis del índice de fluidez .....	123
IV.2.2.4.	Análisis térmico y caracterización termo-mecánica .....	123
IV.2.2.5.	Propiedades de tracción .....	124
IV.2.2.6.	Microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM) .....	124
IV.2.2.7.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR) .....	125
IV.2.3.	Resultados y discusiones.....	125
IV.2.3.1.	Medida del índice de fluidez y evaluación de la procesabilidad .....	125
IV.2.3.2.	Evaluación térmica y mediciones de propiedades termo-mecánicas .....	127
IV.2.3.3.	Propiedades de tracción .....	137
IV.2.3.4.	Evaluación microestructural .....	139
IV.2.3.5.	Análisis por espectroscopia infrarroja.....	142
IV.2.4.	Conclusiones parciales .....	144
<b>IV.3. CONTROL DE LA BIODEGRADABILIDAD DEL PLA EN CONDICIONES DE COMPOSTAJE MEDIANTE LA MEZCLA CON RESINA DE COLOFONIA MODIFICADA LIBRE DE FENOLES ...</b>		<b>145</b>
IV.3.1.	Introducción.....	145
IV.3.2.	Métodos específicos y procedimientos .....	146
IV.3.2.1.	Materiales.....	146
IV.3.2.2.	Preparación de mezcla binaria .....	146
IV.3.2.3.	Análisis térmico .....	147
IV.3.2.4.	Desintegración en condiciones de compostaje.....	148
IV.3.2.5.	Absorción de agua y determinación del coeficiente de difusión .....	149
IV.3.2.6.	Propiedades mecánicas.....	150
IV.3.2.7.	Estudio morfológico .....	150
IV.3.3.	Resultados y discusiones.....	151
IV.3.3.1.	Degradación y caracterización térmica de las mezclas de PLA-UP .....	151
IV.3.3.2.	Biodegradabilidad en condiciones de compostaje.....	157
IV.3.3.3.	Análisis de absorción de agua y coeficiente de difusión.....	161
IV.3.3.4.	Propiedades mecánicas.....	163

IV.3.3.5.	Caracterización morfológica.....	168
IV.3.4.	Conclusiones parciales .....	170
<b>IV.4.</b>	<b>INFLUENCIA DE LA RESINA DE COLOFONIA MODIFICADA LIBRE DE FENOLES EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO DEL PLA EN FUNCIÓN DE SU GRADO DE CRISTALINIDAD Y PESO MOLECULAR .....</b>	<b>171</b>
IV.4.1.	Introducción.....	171
IV.4.2.	Métodos específicos y procedimientos .....	171
IV.4.2.1.	Materiales.....	171
IV.4.2.2.	Preparación de formulaciones.....	172
IV.4.2.3.	Análisis propiedades térmica.....	173
IV.4.2.4.	Análisis espectroscópico (FTIR) .....	174
IV.4.2.5.	Comportamiento mecánico .....	174
IV.4.2.6.	Propiedades reológicas .....	175
IV.4.2.7.	Evaluación morfológica.....	175
IV.4.3.	Resultados y discusiones.....	175
IV.4.3.1.	Comportamiento térmico.....	175
IV.4.3.2.	Análisis espectroscópico .....	183
IV.4.3.3.	Comportamiento mecánico .....	185
IV.4.3.4.	Análisis reológico.....	189
IV.4.3.5.	Evaluación morfológica.....	192
IV.4.4.	Conclusiones parciales .....	194
<b>IV.5.</b>	<b>EXTRACCIÓN DE RESINA FLORAL EXÓTICA Y APROVECHAMIENTO DE SU RESIDUO AGROFORESTAL EN EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS BIODEGRADABLES A BASE DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO).....</b>	<b>197</b>
IV.5.1.	Introducción.....	197
IV.5.2.	Métodos específicos y procedimientos .....	198
IV.5.2.1.	Materiales.....	198
IV.5.2.2.	Extracción de la resina floral y separación de compuestos .....	198
IV.5.2.3.	Preparación de bio-compuestos .....	200
IV.5.2.4.	Técnicas de caracterización .....	201
IV.5.3.	Resultados y discusiones.....	203
IV.5.3.1.	Extracción de la resina floral .....	203
IV.5.3.2.	Caracterización térmica.....	204
IV.5.3.3.	Análisis de espectroscopía infrarroja .....	209
IV.5.3.4.	Medición de las propiedades de color .....	213
IV.5.3.5.	Propiedades mecánicas.....	215
IV.5.3.6.	Evaluación morfológica.....	217
IV.5.4.	Conclusiones parciales .....	219
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>221</b>
<b>V.1.</b>	<b>GENERAL CONCLUSIONS .....</b>	<b>223</b>
<b>V.2.</b>	<b>SPECIFIC CONCLUSIONS .....</b>	<b>223</b>

V.2.1. Conclusion of Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: mechanical performance and hydrophobicity .....	223
V.2.2. Conclusion of Enhanced processability of poly (lactic acid) by fiscal blending with rosin esters .....	224
V.2.3. Conclusion of Control of PLA biodegradability under composting conditions by blending with Phenolic free modified rosin resin.....	225
V.2.4. Conclusion of Influence of phenolic free modified rosin resin on the thermal and mechanical behavior of PLA depending on its crystallinity degree and molecular weight .....	226
V.2.5. Conclusion of Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid) .....	226
<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>227</b>
<b>VII. APÉNDICES.....</b>	<b>255</b>
<b>VII.1. LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>257</b>
<b>VII.2. LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>262</b>





# **I. INTRODUCTION**



## **I.1. BIOPOLÍMEROS, UNA ALTERNATIVA A LOS PLÁSTICOS CONVENCIONALES**

La creciente demanda de los materiales de ingeniería con determinado conjunto de propiedades ha conllevado a un continuo proceso de investigación, desarrollo y producción de nuevos materiales en respuesta a las necesidades actuales. Estas necesidades incluyen, entre otras, la búsqueda por mitigar el alto impacto medioambiental que causan aquellos materiales cuyo ciclo de su vida es superior a la de su utilización. Tal es el caso, de los materiales poliméricos procedentes de fuentes petroquímicas (plásticos no degradables), cuya producción mundial en 2021 alcanzó los 352 millones de toneladas, un 3,6 % más que en 2020 [1]. Este aumento de la producción mundial de plásticos, y cada vez mayor, pone de manifiesto el alto consumo de este material sintético alrededor del mundo. Siendo utilizado en gran medida en la mayoría de los sectores industriales, tales como; envase y embalaje, bienes domésticos, construcción y edificación, automoción y aeronáutica, equipos eléctricos y electrónicos y en la agricultura.

A pesar del uso generalizado de los materiales plásticos en los diversos sectores de la industria, gracias a sus características y propiedades que le hacen ser materiales relativamente fácil de procesar y transformar, tras la finalización de su ciclo de vida útil la gran cantidad de residuos de materiales plásticos acumulado como consecuencia del alto consumo y de su lento proceso de degradación/desintegración, lo convierte en uno de los principales factores de la contaminación medio ambiental a nivel global. En consecuencia, distintas medidas han sido adoptadas para reducir la cantidad de residuos plásticos que se generan día tras día. En Europa, por ejemplo, se ha propuesto la prohibición de determinados artículos de plásticos de un solo uso y se han puesto en marcha diversas legislaciones para el tratamiento de los residuos plástico [2].

Se estima que cerca de 29,1 millones de toneladas de residuos plásticos, procedente del posconsumo, fueron recogidos y tratados en Europa en 2018, utilizando para ello la incineración, el envío a vertederos y el reciclado como medidas recurrentes para su desecho. No obstante, esta cifra solo representa un 56,8 % de los 51,2 millones de toneladas de plásticos consumidas por los transformadores europeos en ese año.[3] Además, estas medidas para deshacerse de los residuos plásticos llevan de la mano una serie de inconvenientes. Por un lado, están los problemas que dificultan su ejecución. Entre ellos, la diversidad de la materia prima y la falta de capacidad y tecnología en el proceso de reciclaje, así como la calidad y el precio de los materiales reciclados en comparación con su contrapartida virgen.

Por otro lado, están las consecuencias negativas que resultan de su realización, un ejemplo de ello es la gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera debido al proceso de incineración, lo cual resulta nocivo para el ecosistema.

Los retos que suponen la utilización de recursos naturales no renovables y de existencia limitada, como es el petróleo, para la producción de materiales plásticos, junto a la contaminación generada por la acumulación de sus residuos derivado del posconsumo y los problemas asociados al reciclaje y reutilización de estos materiales, ha impulsado en gran medida los trabajos de investigación con el interés de desarrollar materiales plásticos, que además de satisfacer las necesidades y requerimientos de los sectores industriales en los que se emplean habitualmente, también sean capaces de interactuar de forma más respetuosa y equilibrada con el medio ambiente. Estos materiales son conocidos como “biopolímeros o bioplásticos” y hace referencia al plástico procedente de materia orgánica no fósil químicamente sintetizado o enteramente sintetizado por seres vivos. Los biopolímeros están definidos por la Asociación Europea de Bioplásticos como un conjunto de materiales procedentes de recursos renovables o que son biodegradables, al igual que aquellos que reúnen ambas características.[4] Para que un material plástico se considere biodegradable o compostable debe cumplir con los criterios y especificaciones indicadas en las normativas que lo regulan, tales como ISO 17088, ASTM S-6400, EN 14995 o EN 13432.[5]–[7]

Se deben tener claros los conceptos “polímeros biodegradables” y “biopolímeros”, pues ambos términos son completamente diferentes. El término “polímeros biodegradables” se emplea para designar a los plásticos que, independientemente de su origen y bajo condiciones específicas o condiciones ambientales naturales, pueden llegar a descomponerse en los elementos químicos por los cuales están formados, en biomasa y nutrientes, debido a la acción metabólica de microorganismos y otros agentes biológicos. La biodegradación puede ocurrir tanto en condiciones aeróbicas como en condiciones anaeróbicas. En condiciones aeróbicas da lugar a la producción de dióxido de carbono, agua y sales minerales de cualquier otro elemento que se encuentre presente, mientras que, en condiciones anaeróbicas, además de dióxido de carbono y agua, también da lugar a la producción de metano y la generación de nueva biomasa.

En cambio, el término “biopolímeros” menciona aquellos polímeros de origen natural o no, pero que son biodegradables, al igual que los polímeros de origen natural que no son biodegradables.

### **I.1.1. Clasificación de los biopolímeros**

Desde el punto de vista de diversos criterios y valoraciones los biopolímeros se han clasificado en diferentes grupos, atendiendo a su composición química, método de sintetizado, capacidad de biodegradación o método de procesado. Sin embargo, para tener un enfoque general de la clasificación de estos biopolímeros, resulta más conveniente el dividirlos de acuerdo con el origen de su procedencia y método de producción. En este sentido, S. Ibrahim et al., (2019), hacen referencia a dos grupos: Biopolímeros de origen natural y Biopolímeros de origen sintético.

#### **I.1.1.1. Biopolímeros de origen natural**

Este primer grupo de biopolímeros se obtiene a través de recursos naturales sintetizados por los ser vivos, entre estos están: los biopolímeros extraídos de biomasa, los biopolímeros sintetizados a partir de bio-monómeros y los biopolímeros de origen microbiano. A su vez, este grupo de biopolímeros se subdivide en biodegradables y no biodegradables, ya que la biodegradabilidad no depende exclusivamente de la materia prima empleada, sino de la estructura química que lo compone. Por lo tanto, la composición química es la que determina la capacidad de descomposición de los polímeros, por la interacción del tipo de microorganismo y las condiciones controladas en las que se encuentre.

## **I.2. OVERVIEW OF POLY LACTIC ACID (PLA)**

### **I.2.1. Synthesis, chemical structure, and production of PLA**

Poly(lactic acid) is a biodegradable thermoplastic bio-polyester, it can be obtained by chemical synthesis or biotechnology. The chemical synthesis via includes the petrochemical-based procedure. The direct polymerization of lactic acid at a temperature not lower than 120°C (below this temperature it is required to be process in the presence of catalysts), or by ring-opening polymerization of L -lactide, which is another procedure used. For certain conditions, lactic acid is also oligomerized and then catalytically dimerized to form the monomer for ring-opening polymerization. PLA can be also produced by dehydrating azeotropic condensation [8]. On the other hand, the biotechnology via consists of the fermentation of substrates rich in carbohydrates, by means of bacteria or fungi, giving rise to the formation of optically active D (-) or L (+) enantiomers [9], which are known as levorotatory and dextrorotatory, respectively. These enantiomers are subjected to -H<sub>2</sub>O condensation process generating a polymer, later by catalytic depolymerization lactide (LL, DD) is obtained, which together with coupling agents finally give rise to PLA. The polymerization of PLA by condensation has the disadvantage of resulting in a low molecular weight polymer, since condensation is an equilibrium reaction and therefore presents limitations when eliminating H<sub>2</sub>O residues in the final stages of polymerization [10].

According to the content of the enantiomers D (-) or L (+), a different phase polymer can be obtained. The higher the L (+) enantiomer content, a semi-crystalline phase PLA is obtained, on the contrary, as the D (-) enantiomer content increases, an amorphous phase PLA results. It is considered that above 97% in L-isomer content, the PLA structure will be semi-crystalline, meanwhile, below 96 % in L-isomer content the PLA structure will be amorphous.

Different statements dispute the most efficient method for obtaining poly(lactic acid). However, these statements are made from different points of view. Some of them confirm that the most economically efficient method is the direct condensation polymerization, although this involves obtaining a low molecular weight material. To overcome this fact, researchers from different institutions have studied direct condensation by other routes, e. g. the direct condensation polymerization in solution, bulk or melt polycondensation, leading to obtain PLLA [11][12]. Moreover, it has been studied the use of isocyanate as chain extender [13].

Other statements, confirm that ring-opening polymerization is the most efficient route to produce PLA, since the polymerization chemistry can be controlled accurately, and thus, resulting in a polymer with a wide range of properties [12].

Key events that took place on different dates from 1932 to 2002 describe the beginnings and development of polylactic acid. In 1932 its first production is recorded, by Wallace Carothers (American chemist who is also credited with the invention of nylon) and some co-workers from the DuPont chemistry department. At the time, they were seeking to obtain a high molecular weight polymer. However, it was soon abandoned because of low stability due to susceptibility to hydrolytic degradation. But in the 1960s it became a subject of interest again, precisely for the same reasons that it had previously been ruled out, for having a hydrolysable structure considered useful for biomedical applications. In 1972, Ethicon introduced a high-strength, biocompatible thread for absorbable medical sutures. But the high cost of PLA and the way it was obtained restricted its commercial applications and it was not until the late 1980s when advances in fermentation techniques allowed an increase in world production and a substantial decrease in costs. And finally its outbreak in 2002 when the first industrial production was exposed and its applications transcended the textile and packaging sector [14].

## Production

Nowadays, polylactic acid is a highly demanded bio-polyester material with a worldwide production close to 240 KT per year, in comparison to the global production of 2017 (190 KT). According to the global production capacities of biopolymers in 2022, from the 51% of biodegradable ones, PLA represents a total production capacity over 20% globally [1]. It is considered that the implementation of international legislations, the awareness about the search for sustainable polymeric materials solutions, and the adoption of the circular economy model, contribute to the global market of PLA growth. Based on the characteristics of polylactic acid, the global market production is focused in covering the basis of product type for end users and applications. Into the product type, is the *injection molding, sheet, film* and *fiber* grade. Into the outlook of main applications, is the food and packaging applications, catering products, electronic and 3D printer consumables, and the biomedical and personal care applications.

Numbers of companies are currently involved in the synthesis and production of polylactic acid and the raw material from which PLA is made of (2-hydroxy propionic acid, lactic acid). One of the largest companies dedicated to PLA production is Total-Energies and Corbion, with more than 245 KT production capacity annually around the world. In April 2021, they announced the confirmation of the engineering design stage for its new production plant in Grandpuits (France), to be operational on 2024 with a total capacity of 100 KT annually [15], [16]. Another big company focus on PLA development and manufacturing is NatureWorks, with an annual capacity over 150 KT. In November of 2022, NatureWorks, owner of the Ingeo™ polymer technology, released the announcement of the construction of its new manufacturing complex facility in Thailand. It is expected that the new plant begins operations by the end of 2024, with a capability production of 75 KT per year [17], [18]. In addition to those large PLA and lactic acid producers, there are other industries working on the development of lactide polymer, such is the case of Futerro [19], Evonik [20], and Synbra Technology. This last one, mostly dedicates to the development of BioFoam® E-PLA foam from PLA. The main lactic acid producers in 2020–2022 are depicted in Table I.1 with a brief description of the outstanding projects incorporated by each producer.

**Table I.1.** Outstanding projects incorporated by Polylactic acid (PLA) producer until 2024.

<b>Main PLA Producers in 2020–2022</b>	<b>Production Plants Location</b>	<b>KT</b>	<b>Project incorporation</b>
TotalEnergies and Corbion	Thailand, Spain, USA, Netherlands, Brazil	245	New plant installation, France. 100 KT by 2024
NatureWorks	USA	Over 150	New plant installation, Thailand. 75 KT by the of 2024
Futerro	China	100	Planning of blinding new production facility in France, with 75 KT capacity. Current technical analysis in 2023
Evonik	Germany	40	Introduction of bioresorbable PLA-PEG triblock copolymers for medical devices
Shanghai TONGJIELIANG	China	40	Introduction of PLA spunlaced nonwoven. Mostly use in disposable medical supplies and anti-dust insulation cloth
Synbra Technology	Netherlands	10	Introduction of BioFoam PLA-based



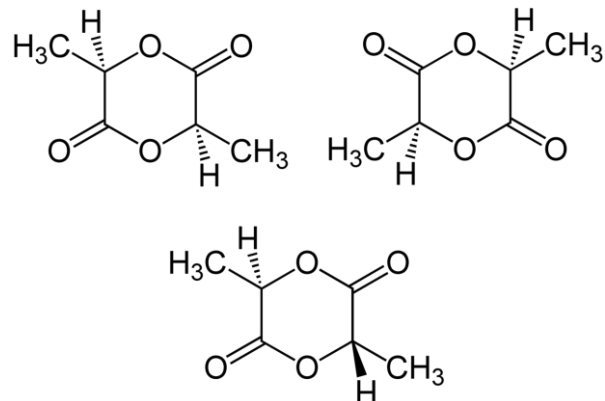
## I.2.2. General properties of PLA

Despite the unique biocompatible/bioresorbable, biodegradable, and eco-friendly qualities of polylactic acid, along, with its good transparency, high tensile strength and good processability, the widespread use of polylactic acid as a replacement for certain conventional plastics remains limited to determined applications. These limitations are directly ascribed to the intrinsic properties, characteristics and aspects that govern the behavior and appearance of polylactic acid, e. g. its low heat resistance and low ductility if compare with another biodegradable polymers. Below, is a brief description of the particularities that originate the specific qualities that characterize the polylactide acid.

### I.2.2.1. Thermal properties

According to Blackburn et al [21]., the glass transition temperature ( $T_g$ ) of PLA is normally between 55 °C – 65 °C, while the melting temperature ( $T_m$ ) of polylactide is between 160 °C – 180 °C. Nevertheless, it is well known that the thermal behavior of polylactic acid is dependent of its different stereoisomeric forms and molecular weight. The proportion of crystalline phase varies according to the content of both D-Lactic and L-lactic acid, the higher the percentage of L-lactide, the more the chains can be organized and crystallized. Thus, a semicrystalline PLA results with high  $T_g$  values (65 °C – 75 °C) due to the coexistence of a rigid and mobile fraction [22]. On the other hand, when decrease the percentage of L-lactide lead to the formation of amorphous PLA, with low  $T_g$  values (55 °C – 65 °C). R. Auras et al [23]., express that this melting point ( $T_m$ ) of PLA occurs between 130 °C and 180 °C according to the D-lactide content and the formation of different crystals type during crystallization process. It is also known that the crystallization process of PLA can occurs in two different ways, when heated at temperature higher of its glass transition temperature  $T_g$  (cold crystallization) and when cold form melt (melt crystallization) [24]. The presence of meso-lactide Fig. I.1 in the PLA structure induces a decrease in the melting temperature according to equation (I.1), where  $M_w$  is the fraction of meso-lactide in the matrix and 175 °C is the melting temperature of PLLA.

$$T_m(^{\circ}C) = 175 - 300M_w \quad (I.1)$$



**Fig. I.1.** The presence of Lactide in polylactic acid (R, R)-Lactide (left above), (S, S)-lactide (right above) and meso-lactide (below), adapted from [25].

### I.2.2.2. Rheological properties

An important parameter to bearing in mind when processing PLA, is its rheological properties. There are many factors that intervene in the rheological behavior of polylactide-based polymers. On the one hand, there are the properties that characterize PLA and that differentiate it according to the type and content of enantiomer by which it has been polymerized. In this context are involve the molecular weight, and the enantiomer D (-) and L (+), which are responsible for the formation of PLA final structure (semi-crystalline or amorphous). On the other hand, there are the external conditions that give rise to the transformation process, such as temperature, shear rate and the processing method itself. According to D. Garlotta [26]., depending on the weight average of molecular weight, the PLA polymer will be suitable for a determine processing method. It says that, for injection molding, the relative  $M_w$  is 100,000 g/mol and approximately 300,000 g/mol for cast film extrusion. Furthermore, L. Lim et. al [27]., says that in melt condition polylactic acid of high  $M_w$  act like a pseudoplastic. To the contrary, polylactic acid of low  $M_w$  behave like a Newtonian fluid when processing at typical condition of film extrusion. In addition, it states that under similar processing conditions both semi-crystalline and amorphous PLA will behave in completely different way, amorphous PLA tends to show lower shear viscosity than semi-crystalline PLA.

Numerous papers have been published in recent years related to the modification of PLA rheological properties [28]–[31]. Many of these works focused on improving the rheological behavior of PLA in order to adapt it to a specific processing condition. Such is the case reported by S. li et. al [32]., in which an enhanced foaming behavior of polylactic acid have been obtained, as a consequence of the improved rheological properties. The PLA modification was carried out by the incorporation of a hybrid fillers composites by graphene and carbon nanotubes. As a results, the improvements in rheology led to a better behavior of the foaming process, controlling the bubbles growth and avoid its collapse, together with an increase of the compressive strength of the final product.

### I.2.2.3. Mechanical properties, transformation, and processing of PLA

The behavior of polylactic acid in response to mechanical deformations are also linked to its stereochemistry (distribution and ratio of the enantiomers D (-) and L (+)). For semicrystalline PLA (high content of L-lactide), the crystalline fractions lead to high mechanical strength (60 - 70 MPa), high stiffness and low elongation at break ( $\leq 5\%$ ). However, the D-lactide produce different structure resulting in an amorphous polymer with reduce mechanical strength (45 - 60 MPa), but in return it does provide more ductility, and allows a greater possibility of the polymeric chains movement, leading into greater elongation at break and greater impact absorption energy due to the low rigidity of the polymer. The main mechanical properties that characterize both semicrystalline and amorphous PLA are depicted in Table I.2 Results from own experimental lab work.

**Table I.2.** Main mechanical properties of both semicrystalline and amorphous Polylactic acid (PLA).

Main mechanical properties	Unit	Semicrystalline	Amorphous
Tensile Strength	MPa	60-70	45-60
Tensile modulus	MPa	2200 - 2500	2100 -2200
Elongation at break	%	$\leq 5$	$\geq 10$
Hardness	Shore D	83	81
Charpy Impact energy	KJ/m <sup>2</sup>	30	37
Flexural strength	MPa	110 - 120	105 - 110
Flexural modulus	MPa	3250 - 3500	3000 - 3250

Poly(lactic acid) (PLA), as other thermoplastics, can be shaped and processed by means of techniques used in conventional polymers such as ABS, PP, PET, etc. However, a peculiarity of poly(lactic acid) is the need to be dry before its processing, to avoid its degradation. L. Lim et al., [27] writes about PLA processing technologies and details some of the most important ones such as the extrusion process, injection molding, blow molding, cast films and foil (film manufacturing), extrusion blown film (film manufacturing), thermo-forming, foaming process, manufacturing of spinning fiber, Electrospinning of ultrafine fibers, mixing process with other polymers, manufacturing of compounds, creation of nanoparticles, etc. He concludes his work by saying that new technologies for PLA processing, such as the use of supercritical processes for foam formation and electrospinning to produce nanofibers, will further expand the use of this polymer. In this regards, Faba et al. [33], described a propose method for the obtaining PLA-foam by supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>).

In addition, 3D printing and laser sintering [34], are included among the PLA processing techniques of most recently used. Numerous of research papers demonstrate the effectiveness with which poly(lactic acid) can be processed by the above-mentioned techniques [35]–[39], making possible to obtain high-quality products within their limitations, such as the high brittleness of PLA, which implies a low impact resistance.

#### **I.2.2.4. PLA Oxygen Permeability**

Barrier properties are commonly studied in polymeric materials to determine their permeability capacity, both for oxygen transmission and water vapor permeability, so that the polymeric materials can be selected according to their use and need. Regarding the transmission rate of oxygen, this indicates the diffusion of oxygen molecules through a material with a given surface unit. As Abdul et al. [40] mentioned, oxygen molecules have a diameter of approximately  $2.9 \times 10^{-8}$  cm, so a polymeric material with a smaller pore size would have a lower oxygen permeability capacity. Like other PLA properties, oxygen permeability is also governed by the content of L and D enantiomers, which leads to obtaining a specific morphology, whether amorphous or crystalline. Thus, an amorphous structure will have less packing of the polymer chains compared to a crystalline structure. Therefore, the free volume between polymer chains of a PLA with an amorphous structure will give rise to a polymer with low oxygen permeability.

Another factor that influences the oxygen permeability of PLA is the size of crystals and spherulites formed during the crystallization process [41]. Thus, enhancing PLA crystallinity is the most common route for increasing its gas barrier properties. Uniaxial stretch orientation [41] and incorporating nanocomposites [42] represent effective solutions. Arrieta et al. [43] have reported a typical oxygen permeability value of 44 ( $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ day}$ ) for PLA with a crystalline structure. In contrast, a higher value for PLA with an amorphous structure has been reported [44], compared with a petrochemical origin polymer (polyethylene terephthalate , PET ) between 1 and 5 ( $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ day}$ ) [45], commonly used in food packaging applications.

#### **I.2.2.5. PLA degradation**

When selecting a biodegradable polymer material, many aspects must be taken into consideration to ensure meeting the minimum structural required necessary by the end of its processing stage and avoid the intrinsic drawbacks that characterize natural polymers. Such is the case of the degradation behavior of polylactic acid, which can occur under the influence of different conditions: thermal degradation [27], hydrolysis [46], enzymatic degradation [47], photodegradation [48], etc. One thing in common between these different conditions that generate the PLA degradation, is the irrevocable changes that undergo the material and the loss of properties due to the weakening and cleavage of the polymeric chain. Some of these conditions are described below in order to understand the degradation pattern involved in each case and how they are generated.

##### **I.2.2.5.1. Thermal degradation**

By literature, the PLA thermal degradation is ascribed to different situation, some of them related to the processing conditions. In this case, processing parameters are involved, such as the temperature, the residence period inside the of the processing cylinder and the shear strength. This last one directly dependent of the changes in speed, pressure, screw shape, and nozzle type [49]. The degradation reaction occurs by the formation of acetaldehyde and other substance with the increasing temperature above 200 °C during processing, this produces the scission of the polymeric chain and, as consequence, loss of molecular weight. Moreover, L. Lim et. al [27]., describe that the thermal decomposition of PLA take place through an inter- and intramolecular ester exchange, also known as transesterification reaction.

With the purpose to enhance the thermal stability of PLA, different approaches have been examined. In this context, PLA have been modified by melt blending with other component from renewable and non-renewable resources. Most of them with higher thermal stability than the polylactic acid, as is the case of palm stearin [50]. Other authors, like N. Ainali et. al [51]., proposed the incorporation of Kraft lignin to improve the thermo-behavior of PLA. As a result, they reported increased thermal stability of the prepared nanocomposites in relation with the control samples (neat PLA). Additionally, F. Carrasco et al [52]., have studied the degradation kinetic of PLA and polyamide in combination with a modified oligomeric reactive agent. The evaluations were carried out by the examination of the activation energy, which have been also used for other authors with the same purpose [50][53]. As results they demonstrated that PLA thermal degradation happened by the random rupture of the macromolecular chain.

### **I.2.2.5.2. Hydrolytic degradation**

As reported by M. Elsayy et. al [46]., the hydrolysis degradation of PLA occurs by the random chain cleavage of the ester bond, and it does predominate on the amorphous region. Therefore, it is presumed that in similar conditions, a semicrystalline PLA will present lower hydrolytic degradation rate than an amorphous PLA. G. Schiliecker et al [54]., affirm that PLA hydrolysis depend of the amount of water absorbed, diffusion coefficient and the solubility parameter. In contrast, N. Zaaba et. al [55]., mention that PLA degradation rate also depend of pH, exposition time, oxygen and shape-size of the material. Besides, they describe that once the ester groups get in contact with water (humidity), the backbone chain of PLA split resulting in a reduction of the molecular weight, and as a consequence, a release of soluble oligomers and monomers occurs. An effective explanation to this effect is the well-known condition of esters groups, which are polar molecules, and so they can shape hydrogen bonds throughout its oxygen atoms to the hydrogen atoms of water molecules [56][57]. Also, this behavior is connected to the fact that during PLA degradation it decomposes into different component, such as  $\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , lactide and residual subtract or organic matter [57].

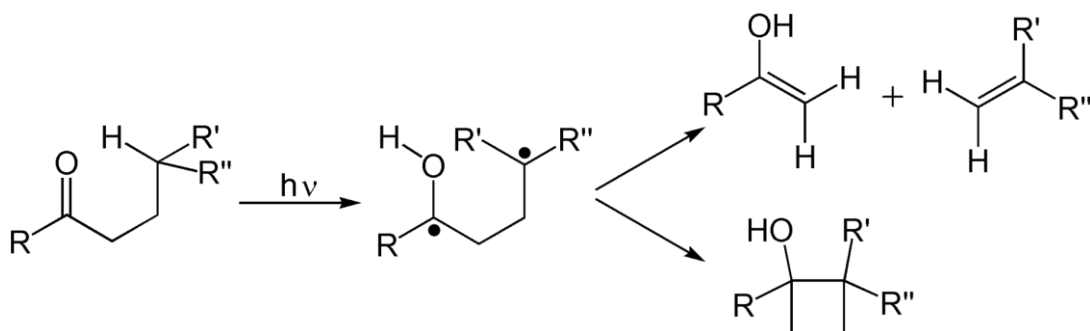
### **I.2.2.5.3. Enzymatic and compost degradation**

The degradation process of PLA occurs as a combined action of different conditions, passing from one state to another in which a first degradation condition must occur before, as a prelude to the others, e. g. as polylactic acid is a linear aliphatic bio-polyester, its ester groups are easily hydrolysable, which lead to its weakness and breakage. Once the ester bonds are broken, the enzymatic degradation take place by the action of esterase, alcalase, protease, and lipase [57], [58]. Esterase is defined by N. Gopalan et. al [59]., as enzymes that accelerate the hydrolysis of ester bonds. In addition, in biotic degradation, enzymes also act to catalyze the oligomers until they are degraded, to the contrary, in abiotic degradation simple hydrolysis of the ester bond without requiring the presence of enzymes to catalyze occurs [60]. Numerous of publication papers have reported the enzymatic degradation of PLA via different enzymes, together with the corresponding schematic representation of the degradation behavior via microorganisms [61]–[63]. A noticeable work is the reported by L. Cui et. al [64]., in which they analyze the effect of various factors of the enzymatic degradation rate, using proteinase K as catalyst, by means of approximation kinetic models. As a result, they demonstrate that proteinase K led to an effective and faster degradation rate of PLA. They also state that a more convenient way to activate the action of the enzyme, is by frequently adjusting the pH of the medium.

One of many particularities of PLA degradation involve the need of a controlled or especial environment condition to be effective, as it is the case of the enzymatic degradation itself and the degradation under composting. Some author state that PLA biodegradation initiate on the surface of the material and rapidly spread into the whole structure. This statement is well related to the combined factors that involved in degradation under composting conditions. On one side, is the action of the chemical and/or enzymatic hydrolysis, and from the other side, is the action of the microorganisms that coexist in the aerobic reactor compost [65], [66]. Due to the action of microorganisms, lactide acid is digested, therefore, PLA is mainly decomposed into water, and organic material. As reported by Goto et al. [67], the decomposition in lactic acid lead to modify the pH of the subcontract/soil. Other particularity of PLA degradation is that under composting, the degradation rate varies according to the aerobic or anaerobic conditions. Under aerobic conditions the rate of degradation tends to be relatively higher than in anaerobic conditions, because in the presence of oxygen the degree of hydrolyzed esters is higher [67].

#### I.2.2.5.4. Photodegradation

Photodegradation is a factor that, in a general sense, affects polymeric materials in relation to their applications in outdoor conditions. As well as in other polymeric materials, the photodegradation of polylactic acid occur due to absorption of the ultraviolet (UV) rays, from the solar radiation and other via, by the polymer backbone chain, as a consequence, an oxidation and aging effect take place. Several studies have explained the mechanism of PLA photodegradation from different points of view. The first one is proposed by Norrish et. al [68], which they describe as the reaction by which a 1,4-biradical is produced, from an excited carbonyl group, which absorbs a  $\gamma$ -hydrogen in an intramolecular photochemical way, as shown in Fig. I.2 [69]. However, another study carried out by S. Bocchini et. al [70]., state that PLA photodegradation occurs with the radical mechanisms, in which after the UV exposure, a radical formation take place by attracting a tertiary hydrogen atom from a polylactic acid polymer chain, subsequently peroxide is form by the reaction with oxygen, turning immediately into hydroperoxide. This last one responsible for the breakage of PLA chain and finally its decomposition. In addition, PLA have been reported to be mixed with nucleating agent [71], and even copolymerized with cyclic xanthate monomer [72], in order to evaluate the UV degradation behavior. In both cases it was observed an acceleration of the degradation rate of modified PLA compared to neat PLA.



**Fig. I.2.** Photochemical degradation of polylactic acid (PLA).



### **I.2.3. Uses of poly lactic acid in industry**

Due to its versatility, biodegradability and biocompatibility, the applications of PLA in the industry have considerably increased. Beyond the medical and pharmaceutical use, as well, it can be found in the food industries, textile [73], agriculture and disposable items [74]. Both in the medicine field and in the pharmaceutical sector, PLA, since its early years, has been used in the manufacture of surgical sutures and the nanoparticles obtaining for the implementation of devices for controlled drugs release [75]–[78]. In addition, its potential for bioabsorbable implants production has been studied, due to its characteristics of being able to be assimilated by the biological system [79]–[81]. Due to its excellent barrier properties to flavors and sealing capacity, PLA has been oriented to the production of packaging films and packaging containers [82]. In the textile industry, according to Lunt et. al [83], PLA fibers are stable to UV light, which allows to obtain fabrics with little discoloration.

However, recent study made by Qiu et. al [84], state that during a prolonged time of exposure to light, polylactic acid undergoes chemical changes. In contrast, Gupta et. al [85], explain that because of PLA chemistry it is easy to control some of its fiber properties, leading to obtain suitable fibers with a low specific weight, compared to other natural fibers, therefore, lighter products are obtained (nonwoven and filament structure), which can be efficiently used in technical application, such as the manufacturing of apparel and high performance clothing. Besides, they suggest that the low refraction index, allows PLA fibers to generate a more intense color when dyed. In the agricultural sector, PLA has been studied for different purposes. Such is the case of the study in which they evaluate two different approaches to modify PLA surface hydrophobicity, to be used in the prevention of microbial growth by reducing the suitable condition of its development [86].

Other study is the reported by Finkenstadt et. al [87], in which they successfully obtained a modified PLA product to be use as mulch film. They described its comparable mechanical behavior with the already existing mulch film on the market and evaluate its disintegration process by both aerobic and anaerobic conditions. Moreover, due to the high filament quality and the fact that it does not release toxic gases when melted, PLA is ideal for its application in techniques of deposition molding techniques and powder-based manufacturing processes, such as the obtaining parts by 3D printing and manufacturing by laser sintering [34].

### **I.3. PLA-BASED POLYMERIC FORMULATIONS THROUGH THE INCORPORATION OF ADDITIVES OF NATURAL ORIGIN**

During the last five years, numerous of high relevant papers have been published regarding the incorporation of additives from natural origin to polylactic acid (PLA), such as modified vegetable oils, polysaccharides, carbohydrates, magnesium particles, natural rubbers, agroforestry residues, proteins, etc., [88]–[91][92]. A common aspect of these works is the intention to modify the properties of PLA without compromising its characteristics as an eco-friendly and biocompatible material. Split by the final purpose of those investigations, and maybe, sorted by the highest impact and influence at the industrial level, we can find works focused on the modification of PLA characteristics for its use in the biomedical sector, the use in food packaging applications, and disposable products, as well as in the agriculture industry. Among the publications of the last three years, some papers have been randomly chosen by each of the sectors mentioned above to give an overview of the most recent works performed.

Several authors have reported the successful development of methods and combined materials for biomedical applications for drug carriers, orthopedic implants, tissue engineering, and wound healing applications. Such is the case reported by Stipa et al. [93], who implemented a computational method to simulate the interaction of PLA and other biopolymers used as drug delivery systems with the potential drugs. Tests were made experimentally and then compared with the computational assessment. Among the several drugs used in the experiment, some were found to have strong interaction with the polymers' cores, confirming the difficulties of some biopolymers as efficient vehicles for specific drugs. In addition, Mundel et al. [94] speak of the disadvantage of traditional medication methods against cancer and how to overcome some of its drawbacks, like the decomposition of the encapsulation before arriving at the desired site, by implementing targeted drug delivery.

They study the possibility of using a biomaterial copolymer based on PLA to treat the issue accurately. Moreover, green-Composite, based on PLA and a natural filler, has been reported to be used for the artificial implant and a fully bioabsorbable film for tissue regeneration [88], [95].

The case of studies on the modification of polylactic acid using natural additives for its use in the food packaging sector is, in a certain sense, more frequent if compared with the cases of studies in which the modification of PLA is focused on being used in the biomedical sector. Many of these cases evaluate the possibility of incorporating essential oils, both modified and unmodified, to increase the antibacterial activity in the formulations [96][97], enhance the mechanical and barrier properties [98], as well as enhance the processability of PLA for specific application and the compatibilization with other biopolymers [99].

When it comes to using polylactic acid in the manufacturing of disposable products, many concerns arise regarding its low heat resistance due to those applications in which heat resistance containers are needed, e.g., tea and coffee cups, plates, and spoons. However, different approaches have been evaluated in this aspect. Wu et al. [100] describe the development of a ternary bio-composite composed of PLA, silica aerogel, and bamboo fiber in powder form. As a result, they obtained a bio-composite material with higher ductility, water resistance, and hence water vapor transmission rate. Another research work is reported by Zhao et al. [101], in which reinforced PLA with fiber and nanoparticles are studied. They concluded that the grafting method and cross-linking effectively enhance PLA heat resistance using an inorganic nucleating agent. Nevertheless, the development of eco-friendly nucleating agents that accelerates the crystallization of PLA is one of the keys to enhancing its heat resistance.

Different approaches have been presented in developing flexible materials for their use in agriculture, specifically crop protection. Some of them imply the combination of other materials -including non-biodegradable ones. However, due to the environmental impact that represents leaving these materials littered in the landscape [87], the efforts focus on using biodegradable materials. PLA is one of the potential biopolymers employed for this purpose. Consequently, its use in developing biobased mulch films with the incorporation of industrial vegetable waste [102], natural fibers [103], and blending with other biobased polymers [104].

Reduce costs and providing specific characteristics to the biopolymer matrix are some of the reasons for which these materials have been used, such as the case reported by Merino et al. [102]; their study focuses on the use of PLA as a thermoplastic matrix with the incorporation of tomatoes, spinach stems and cocoa shells waste in powder form. As a result, they obtained a bio-based composite film with fertilizer properties.

#### I.4. INTRODUCTION TO RESIN

Depending on the context in which it is used, the word *resin* can be applied to different definitions. In a general sense, resin is considered to be a complex substance with a pasty, sticky, transparent or translucent appearance, which solidifies in contact with air [105] and/or by curing process through chemical activity of cross-linking system [106]. Resins are amorphous and highly combustible products; they are characterized by gradually softening with increasing temperature and have limited mobility between their glassy molecules. Also, they present thermoset behavior, depending on the type of resin. They can be easily dissolved in alcohol and ethers, to the contrary, they are resistant to dissolving in water. Its production takes place through plant origin extraction from trees [105][107] and artificial origin through polymerization reactions [108][109].

According to its origin and obtaining method, resin can be classified in to two groups:

- **Synthetics resin**, which can be produced from polymerization processes [110], with specific characteristics based on different requirements of flexibility, elasticity, transparency, resistance to torsion, to chemical compounds, UV light, resistance to mechanical force, etc. It is important to note that these types of resins are thermosetting materials, so it is not possible to melt or soften them after crosslinking [111], therefore, they cannot be reshaped from the initial form [112].
- **Natural resin** are usually complex organic secretions obtained by exudation from various plants, mostly from coniferous trees [113], among which it can be found pines, junipers (common or Savin) and firs. This secretion is produced by the trees for wound healing and, as a reserve substance. Other sources of natural resin obtaining, is the one identified from the secretion of small insects attached to certain types of trees, as it is the case of the resin shellac [107][114].

To the purpose of this work, a detailed description of natural resin from coniferous trees (***gum rosin***) is given below. As well as a brief description of the natural resin from ***Clusia flower***, identified as a potential floral resin to be used as natural additive.

### **I.4.1. Rosin resin (gum rosin)**

Rosin resin, also known as colophony, or simply gum rosin is usually extracted from the pine trees. It is semi-transparent and ranges from yellow to black, depending on the source and the method used for the extraction (fact that also allows to obtain different types of substrates), such as *gum rosin* (harvested from living trees) [115], *wood rosin* (solvent extraction from aged pine stumps) [116] and *tall-Oil rosin* (obtained as a by-product from conversion of esters and carboxylic acids of rosin into a liquid form by kraft process)[117]. Gum rosin becomes sticky when hot and consists of the residue obtained after the distillation of oleoresin.

Nowadays its applications can be found in activities and sectors ranging the use in the industry in general, for the production of printing inks, emulsifiers, surface coatings, etc., to the medicine, cosmetics, agriculture and artistic and sports activities. An example of these last two applications are the rosin cubes used to rub violin bows and anti-slip powders used by dancers and athletes [39]. These applications of rosin in various areas have been possible thanks to the chemical modifications and the use of its derivatives.

#### **I.4.1.1. Obtaining rosin resin**

It all begins with the collection of the viscous substance exuded by the pine tree. Rosin extraction takes place by different methods, procedures, and techniques, including:

- The resination or tapping method.
- Solvent extraction
- Kraft process

The resination or tapping method consist in the resin extraction by incision of the living pine (while trees are still standing), this method involves two different techniques:

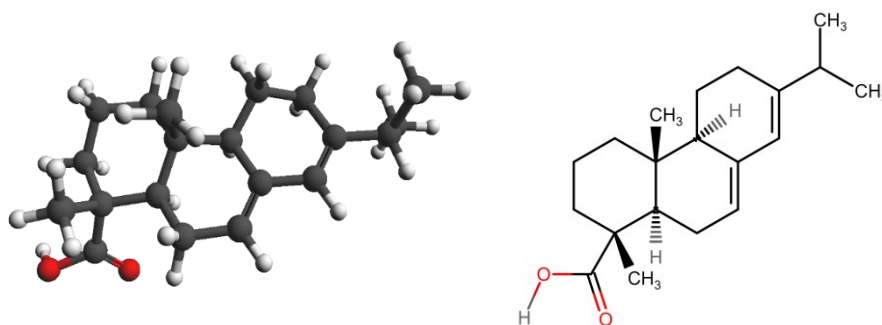
- Bark Streak Tapping with solvent stimulation.
- Bark Streak Tapping without solvent, it is called Hughes system.

The resination principle consists of making incisions in the tree trunk. These wounds cause the supuration of the resin, which flows through the incision and slips through the trunk where it is collected in a container.

The incisions are moistened with 30% sulfuric acid to stimulate the tree in resin exudation and prevent coniferous channels from stopping its flow. In addition, potassium, benzoic acid, and naphthalene acetic acid, are also used to this purpose [118]. The incisions, for resin tapping “pikes”, start at the bottom of the trunk and annually extend towards the top for five years (estimated time in which the resin is considered exhausted), then another side of the trunk is chosen until five grooves are made around the trunk. When the exit of the resin is produced, outside this is liquid and transparent with a characteristic smell and sour taste, but by increasing the exposure time to the outside becomes viscous and opaque, due to an oxidation effect [119]. Because of the high interest in pine resin as a product in the forestry chemical industry, different ways are used to process the oxidized resin and produce derivatives [120]. Currently, rosin derivatives are the most used in the industry, instead of crude rosin.

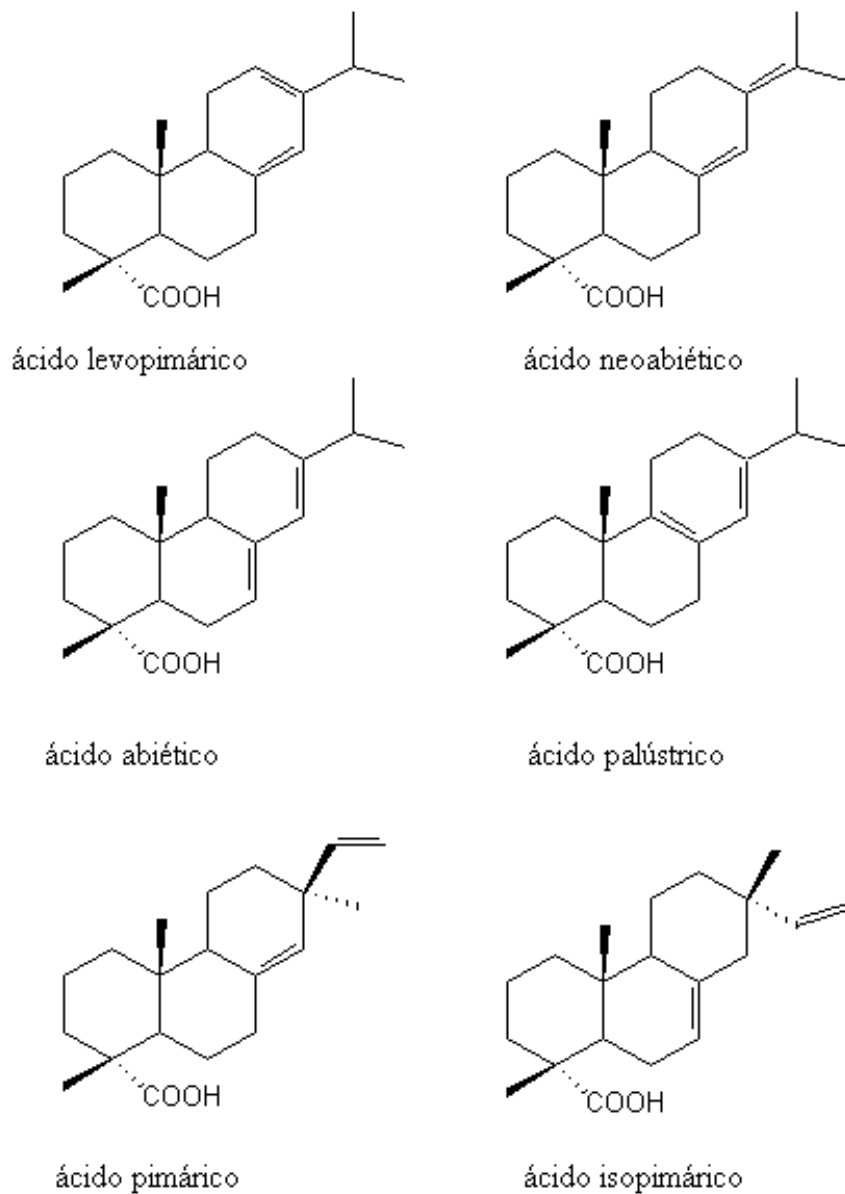
### I.4.1.2. Composition and chemical structure of rosin

Pine resin is constituted in variable proportions of a volatile fraction, the essence of turpentine, and a solid fraction (rosin). Theoretical composition values are 72-78 % rosin and 15-20 % turpentine. However, the composition may vary depending on the extraction or collection method and the kind of the pine trees from which it is exudate. Moreover, the resin yield depends also of factors, such as the climate, season and chemical stimulant [118]. The rosin is composed of a mixture of terpenes, neutral components and resin acids, mainly abietic acid (15-20 %) [121], neoabietic acid (15-20 %), levopimaric acid (30-35 %) and pimaric acid (16% ), proportions that can vary depending on the separation method, either by distillation of the resin or if the acids are obtained from the tall-oil obtained in the Kraft process, responsible for the reactivity of the product [122]. The molecular structure of rosin resin is shown in Fig. I.3.



**Fig. I.3.** Molecular structure of Rosin resin or gum rosin.

According to Kugler et. al [123], rosin acids represents more than 95 wt.% of rosin, meanwhile, the neutral compounds are present in quantity of a few percent. These neutral compounds are made up of a complex mixture of high molecular weight alcohols, acid anhydrides, aldehyde esters, sterols, terpenes, some hydrocarbons and amorphous recenes. These neutral components have a strong effect on the properties of rosins. Fig. I.4 shows the main rosin acids present in rosin.



**Fig. I.4.** Rosin acids, the main constituents of rosin.

### **I.4.1.3. Rosin properties**

Specific rosin properties are conditioned by various factors -including its chemical composition and extraction method. However, regardless of its source, rosin has intrinsic properties which characterize it as a material extracted from pine trees. On the other hand, when it comes to modified rosins or derivatives, their properties are strictly governed by the type of modification and determined by the type of application for which they will be used.

According to the literature, four properties determine the quality of modified and unmodified rosin: the acid value, saponification value, color, and softening point [124]. The value of each of these parameters determines the physical or chemical state of the rosin resin. Furthermore, changes in these parameters are associated with the behavior of the rosin under external conditions and are usually identified by thermal stability and oxidation level. Other important parameters are the crystallinity, viscosity, antibacterial, and toxicity properties.

#### **I.4.1.3.1. Thermal stability of rosin and oxidation**

According to the literature, the rosin resin's thermal and oxidation stability is governed solely by the resin acids, which present a high susceptibility to react in the presence of oxygen. This susceptibility to react in the presence of oxygen is due to the conjugated double bonds in levopimaric and abietic acids. However, according to different studies, the behavior of rosin resin with temperature differs according to the conditions to which it is subjected [125]. Under a nitrogen atmosphere, rosin resin remains stable when heated up to 200 °C, while in an oxygen atmosphere, the thermal stability of the rosin resin decreases considerably.

On the other hand, modified rosins exhibit greater thermal stability because of different modification processes, such as esterification and hydrogenation, that can remove the conjugated unsaturation of resin acids. In addition, the color changes of the rosin are also associated with the oxidation reaction [126][127]. For example, hydrogenation and disproportionation can induce lighter color to the resultant rosin resin because of the reduction of turpentine during the modification process [128].



#### **I.4.1.3.2. Antibacterial properties and toxicity**

Different studies have demonstrated the antibacterial properties of rosin resin [129][130]. If we remember the origin of the rosin resin, we can understand its antibacterial effects. Rosin is produced as an exudate from pine trees when an incision is made; therefore, the exudation protects the tree to help with its regeneration. As reported by Kanerva et al. [131], the antibacterial effects of rosin resin are mainly due to acids of the abietic type. However, pimaric acid exhibits antibacterial activity only to a lesser extent [132].

In addition, according to a report issued by the H4R Consortium in 2019 (An organization open to Producers and Manufacturers of Chemical Products from pine resin) [133], different experts have questioned whether or not rosin resin and its derivatives have toxicological activity. On the one hand, the fact that disproportionate rosin resins have an aromatic ring is questioned, creating doubts about their innocuousness. However, it is known that the resin acids in rosin have two reactive sites: the double bonds and the carboxylic groups. In esterification, the carboxylic groups react with different alcohols, giving rise to the well-known rosin esters [134][135], which are commonly used as food additives [116]. In the hydrogenation process, the double bonds are eliminated. Therefore, in both cases, the reactive sites of the rosin acids remain neutral.

Other studies have been conducted concerning the effects of allergies by direct contact with the skin of pine resin and tall oil [8][9]. In one of these cases, it was evaluated by patch tests in patients, in which they concluded that rosin resins made from such tall oil are less allergic than rosin made from gum rosin [136].

#### **I.4.1.4. Chemical modification processes of rosin**

Rosin resin is known to be a natural product, relatively easy to obtain and economically affordable. The use of the chemical characteristics of this natural resin is widely employed in different industrial sectors, such as coating [137], road marking [138], printing inks [139], soldering fluxes [140], pharmaceutical [141], etc. The use of rosin resin in these sectors is mainly due to its excellent hydrophobic properties, generated by the abietic acid in its skeleton with one carboxylic acid group [142], the good properties as binder and vehicle for pigment dispersion [143] and the microbiological prevention [144].

However, some of the main drawbacks of this natural resin is the low sliding resistance [142], the quick and progressive oxidation of the rosin acids, due to the present of conjugated double bonds [145][146], and the low stability due to its active chemical properties [147], which is why rosin resin is mostly used after chemical modification. Esterification, hydrogenation [148] dimerization [149], disproportionation, polymerization and saponification [113] are some of the most advantageously modification made to rosin acids. In addition, other processes have been used to obtain rosin derivatives with a higher degree of complexity, such as adduct formation [150] with the carboxylic acids present in rosin resin acids and self-polymerization [151]–[153]. Rosin derivatives comprise various modified rosin, the most common are esters, phenol-based modified rosin resins, and maleic anhydride modifications.

### **I.4.1.4.1. Esterification**

Esterification is the reaction between an alcohol and an acid, resulting in ester plus water. These reactions can occur in the presence or absence of a catalyst depending on the desired objective (softening point, acidity value, color, etc.) and the processing time one is interested in [154]. The esterification of rosin resin occurs in the formation of esters from the reaction of the carboxylic groups ( $-\text{COOH}$ ) of resin acids, mainly abietic acids, with the hydroxyl groups ( $-\text{OH}$ ) of different alcohols. From the esterification of the rosin resin, rosin derivatives with variable contents of ester groups can be obtained (depending on the type of alcohol and the hydroxyl groups it contains). Among the primary alcohols used in the esterification of rosin resin are methanol, triethylene glycol, glycerol, and pentaerythritol. An essential factor in obtaining rosin ester for specific uses is the selection of the most appropriate alcohol, considering that the greater the reactive groups in the alcohol used, the more significant number of rosin esters will be formed during the reaction. Therefore, the resin derivative obtained will be more thermally stable and resistant to oxidation and water [155].

### **I.4.1.4.2. Hydrogenation**

Unlike the esterification reaction, which occurs from the abietic acid carboxylic groups of the rosin resin, the hydrogenation of rosin resin occurs from the conjugated double bonds present in the rosin acid backbone. Rosin hydrogenation consists of incorporating hydrogen molecules into the double bonds of resin acids. This reaction can occur through various catalysts such as ruthenium [156] or nickel [157] nanoparticles.

Among the primary purposes of the hydrogenation of rosin resin is the reduction of allergenic effects caused by the rapid oxidation of the resin [158] and obtaining rosin derivatives of greater transparency for pharmaceutical use [159].

#### **I.4.1.4.3. Dimerization**

In addition to the hydrogenation reaction, dimerization also occurs from the double bonds of the rosin acids. According to Lui et al. [149], from rosin acids, the only one that can undergo a dimerization process is the abietic acid because the other acids compose rosin, such as pimaric, levopimaric, neoabietic, etc., have a volume of the molecule that influences chemical reaction. This influence of a molecule volume in a chemical reaction has been described as a steric hindrance [160], which decreases the efficiency of the reaction in the matter. The main benefit of rosin dimerization is that it increases both the softening point and the molecular weight of rosin. Moreover, due to the reduction of the double bonds, there is an improvement in the stability of oxidation. Although other rosin resin modification methods, such as esterification, can result in liquid resins [161], the improved product resulting from dimerization is generally a brittle, solid resin.

After dimerization, the rosin resin can be subjected to other modification methods, such as esterification and polymerization. However, according to the bibliography, this last one is still theoretical due to the difficulties presented by the rosin resin molecules after dimerization to approach again for a new reaction to occur.

#### **I.4.1.4.4. Disproportionation**

Through the dimerization process, a less brittle rosin derivative can be obtained. Due to the high temperatures (200 – 240 °C) at which this process occurs, the turpentine oils are removed from the rosin, resulting in a product with greater thermal resistance than unmodified rosin resin [162][125].

Dimerization is defined as the catalytic hydrogen exchange reaction between molecules in the double bonds of rosin acids and which can occur in the presence of different organic catalysts [163]. One of the purposes for which dimerized rosin is produced is to later use it as an emulsifier in the manufacture of synthetic rubber [164].

### I.4.2. Natural resin of *Clusia rosea* flower

The *Clusia rosea* is an ornamental plant of the Clusiaceae family, which receives various names depending on its origin; copey and mamey silvestre are some of the terms used in the Caribbean region to identify this plant [165]. *Clusia rosea*, like other species, have been studied at a taxonomic and chemical level [166], aiming to order them in the corresponding plant group and know the composition of the resin concentrated in their flower. However, the absence of a bibliography shows that this plant, its flower, and floral resin have not been previously studied as a component of mixtures, either in developing composite materials for industry application.

The Clusiaceae family includes a diversity of genera of flowering plants of more than 1.200 species, the most common being *Clusia rosea* or Copey. This ornamental plant is endemic to the West Indies and belongs to one of the four genera capable of producing floral resin [167]. *Clusia rosea* is an evergreen tree occurring around the Central America region from the south of Colombia, through the Dominican Republic, up to Florida, which grows in the form of an epiphytic tree [165], [168]. It is characterized by dark green leaves and green fruit with 5-8cm diameter red seeds. The floral resin of *Clusia rosea* (FRCR) is constituted mainly of nemorosone, a polyisoprenylated benzophenone with antibacterial properties [169]. However, it appears to be an ecosystem's unique and important substance. Furthermore, the plant can be a rich source of secondary metabolites such as xanthenes, triterpenoids, flavonoids, lactones, or organic acids [166], [170]. Some authors have described the *Clusia rosea* plant as an invasive species whose only potential use is as firewood, especially firewood for drying tea [171]. However, in a very particular way, other authors have identified the resin of the *Clusia rosea* flower as a sap capable of helping waterproof the deck of boats [172]. On the other hand, the study of the *Clusia rosea* plant has focused on the photosynthetic routes, both of its leaves and the plant itself [173]. An interesting case reported in 2012 by Díaz-Caraballo et al. [174] described the study of 7-epi-nemorosone from *Clusia rosea* as a potential antitumoral agent. Polyisoprenylated benzophenones are extracted from the methylated floral resins of *Clusia* species, including *Clusia rosea*. Depending on the isolation method presence of plukenetione acetate, clusianone, or nemorosone may result in a slightly different bicyclic structure of the resin [175].

Modification of the structure and ring alkylation usually result in bicyclic or tricyclic systems with high complexity. An extracted resin is similar to the color of wood due to the presence of bronianone, a yellowish pigment in stem Wood [170].

Despite being a little-known plant, its characteristics and properties make it a plant with relevant uses. Moreover, due to this extract's sticky, viscous, and hydrophobic characteristics, it is collected by different insects, mainly bees, to construct nests [176]. Therefore, due to the characteristics of the *Clusia rosea* floral resin, it is considered a potential component of renewable origin for use as a binding agent in eco-efficient polymeric compounds.

## **I.5. STATE OF THE ART**

### **I.5.1. Background and literature search**

As in any research project, the starting point of this research work has been the bibliographic search and inquiry about previous works related to the proposed topic. In such a way, that it would allow to know whether the subject in question has been reported in an earlier study, or if there was any similar research in terms of content or objectives pursued. To this fact, to guide and give a precise approach to this research work, various sources and Library service and Scientific documentation records were explored, including the one offered by the Universitat Politècnica de València, in which several research works related to the use of natural additives for the modification of polylactic acid were found at the beginning of the planning of the present study [177], [178], [187], [179]–[186], but none of them focused on the use of rosin resin and its derivatives by that time. Most of these publications have used modified and unmodified natural oils from different seeds, fatty acids, and agroforestry waste. However, in a recent bibliographic search, two research works were found related to the use of rosin resin in the development of sustainable thermoplastic materials, but none of them refer to the use of polylactic acid as a thermoplastic matrix. Both works are mainly focused on the use of thermoplastic starch (TPS) and Polybutylene adipate terephthalate (PBAT) as the thermoplastic matrices, respectively [188][189].

Expanding the sources of consultation, electronic databases that allow access to information and bibliographic data of scientific papers, published in notable and significant journals, across numerous disciplines, was used. Among which stand out:

- Web of science
- Scopus
- Latindex
- SciELO
- ScienceDirect
- Russian Science Citation Index

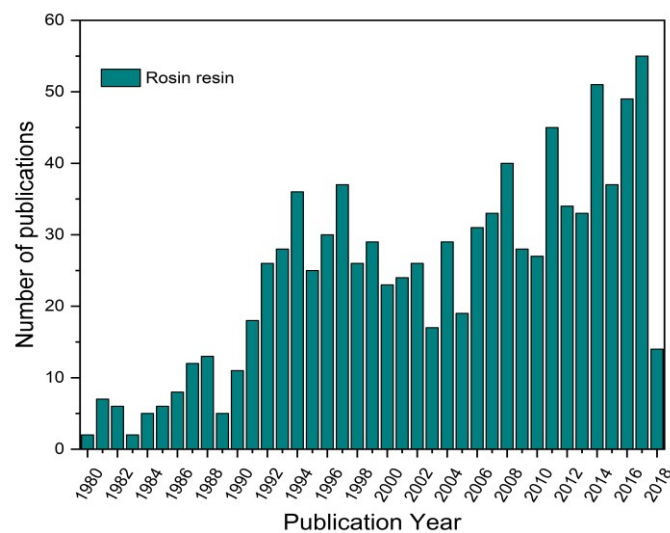
In order to keep the references on scientific publications and academic papers related to the topic proposed in this doctoral thesis updated, the bibliographic search was divided into three search phases. In each of these phases, keywords related to the research topic in question were used, referring to these words in both English and Spanish.

The **first** phase of the bibliographic search, in which the keywords refer to the materials used in this doctoral thesis, was limited to a period of 48 years, at that moment including the current year in which the search was made, from 1980 to 2018. Due to the diversity of research papers published in English, which is considered the lingua franca of the scientific community [190], the search was carried out mainly in this language. These keywords are:

- Rosin resin, Colophony, Gum rosin
- Biopolymer
- Polylactic acid

Due to the different terms used by the authors when proposing the title of their research papers, the words referring to the material obtained from conifers, "rosin resin", "gum rosin", and "colophony", were searched in combination by the conjunction "OR".

As search results, a total of 947 publications were found in reference to the material extracted from the conifers. The year 2017 was the most relevant in research on this material, with a total of 55 publications. Fig. I.5 shows the statistical analysis of the number of publications made per year from 1980 to 2018.

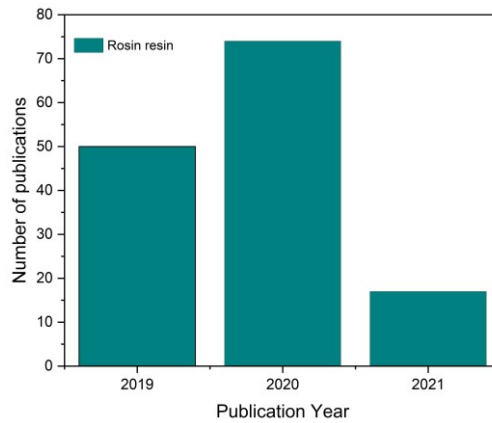


**Fig. I.5.** Statistical analysis of the publications number made per year from 1980 to 2018 of rosin resin keyword.

Moreover, the keywords “rosin” and “biopolymer” were combined in the search. As a result, interesting topics regarding the use of rosin resin and derivatives in biopolymer modification were found. One of the topics is related to the study of rosin derivatives for pharmaceutical coating [191]. Meanwhile, others topics are focused on the invitro degradation and tissue compatibility of glycerol ester of polymerized rosin [192] and the polylactic acid protection from UV by the rosin incorporation [193].

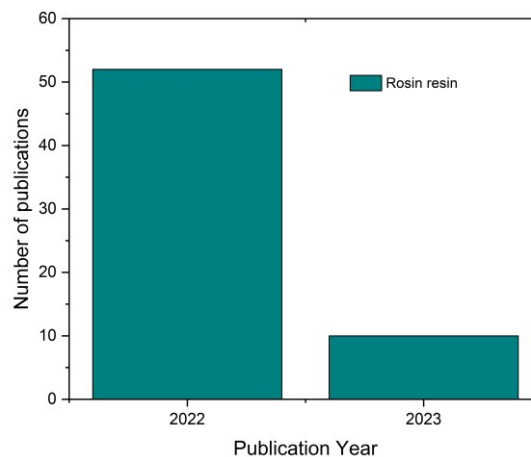
The **second** phase of search was delimited to a period of 2 years, at that moment including the last year in which the search was made, from 2019 to 2021. The keywords used were the same one implemented in the first phase of search (combination of "rosin resin", "gum rosin", and "colophony" keywords). As a result, a total of 141 publications. The year 2020 was found to be the period with the highest number of publications (74) related to the topic of rosin resin and its derivatives, which represents 35% more publications, compared to the number of publications made on this topic in 2017 (the most relevant year of publication from 1980 to 2018). Fig. 1.6 shows the statistical analysis of the number of publications made per year from 2019 to 2021.

In addition, from the “rosin” and “biopolymer” keywords combination, from 2019 to 2021 only 5 publications were found. Specifically, these publications are related to the development of antibacterial polymer fibers [194], composites polymer for green packaging [195] , preparation of composite materials form rosin nanoparticles [196], reinforcement of green biopolymer with rosin hybrid component [197] and the development of a bio-epoxy resin from rosin powder [198]. From these works, 2 of them were published in 2019 and the others were published in 2020.



**Fig. I.6.** Statistical analysis of the publications number made per year from 2019 to 2021 of rosin resin keyword.

Finally, the **third** phase of search was delimited from 2022 to the current year 2023. For the combination of "rosin resin", "gum rosin", and "colophony" keywords, it found a total of 62 publications regarding the study of this natural resin. At the time of this research work, the number of publications on this topic remains below 12. However, due to the growing demand in consumption and research on natural resources of renewable origin, it is expected that by the end of the year 2023 the number of works published on this subject will increase considerably compared to the previous one, where the number of publications was only 52 works. shows the statistical analysis of the number of publications made per year from 2019 to March 2023.



**Fig. I.7.** Statistical analysis of the publications number made per year from 2021 to March 2023 of rosin resin keyword.



## **II. PLANNING AND OBJECTIVES**



## II.1. OBJECTIVES

### II.1.1. General objective

This research work aims the development of sustainable polylactic acid-based formulations incorporating natural resins, rosin resin and rosin resin derivatives as modifying agents.

### II.1.2. Specific objectives

To achieve the general objective of this research work, the following specific objectives have been set:

- Evaluate the effect of gum rosin and a gum rosin derivative in polylactide polymer, by analyzing its mechanical and thermal performance, morphology, hydrophobicity and melt flow index.
- Evaluate the evolution of the processability behavior of poly (lactic acid) and rosin esters blends during testing sample production by the injection molding process. Also, to study the interfacial adhesion of PLA/rosin esters blends by means of infrared spectroscopy and microstructural analysis, and the study of their physical properties by means of thermal and mechanical performance.
- Study the potential of a phenolic-free modified rosin resin to control the poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions. Also, to study the effect of the rosin additive on the mechanical behavior, thermal stability, microstructure, water absorption capacity, and diffusion coefficient of the polymeric matrix.
- Study the influence of a phenolic-free modified rosin resin on the thermal, mechanical, and rheological behavior of poly (lactic acid) as a function of its crystallinity degree and molecular weight.
- Evaluate an approach to analyze the performance of obtaining the exotic floral resin of *clusia rosea* flower by Soxhlet extraction and the influence of *clusia rosea* floral resin and its agroforestry residue on the properties of polylactide-based composites materials through the study of its thermal and mechanical behavior, microstructure, and color change.

### II.2. RESEARCH PLANNING

With the aim to analyze the effect of rosin resin (gum rosin) and its derivatives on the properties of polylactic acid (PLA), different activities were carried out concerning the development of the planned formulations. These activities were divided into several phases.

**First** the types of materials to be used in the development of thermoplastic formulations were defined. On the one hand, the types of rosin resin and derivatives to be used as additives in the formulations were selected, starting from the rosin resin itself to more complex derivatives in terms of chemical modification. Also, as an additional additive, it was selected a natural resin from an ornamental plant of the *Clusiaceae* family, with the aim of evaluating the possibility of using other types of natural resins to modify PLA properties. On the other hand, the kind of polylactic acid were selected as the base polymer of the formulations according to their affordability and study interest. The selected materials are listed below:

- Polylactic acid (PLA).
- Rosin resin or Gum Rosin (GR).
- Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR). Low molecular weight
- Glycerol ester of gum rosin (UTG). Low molecular weight
- Pentaerythritol ester of gum rosin (UTP). High molecular weight
- Phenolic-free modified rosin resin (UP). High complex modified rosin resin.
- Natural resin from *Clusia Rosea* flower (r-CR).

The specific characteristics of each material used are detailed in the material section III.1, with the Experimental chapter III.

In the **second** phase, the quantity of additives to be incorporated into the lactic acid polymer matrix was determined according to the case study. Moreover, in this phase the characterization techniques used and the tests to carried out in each case of study were determined.

The Fig. II.1 summarizes schematically, the planning of the research work carried out in this doctoral thesis.

“Desarrollo de formulaciones de ácido poliláctico (PLA), basadas en la incorporación de derivados de la colofonia”

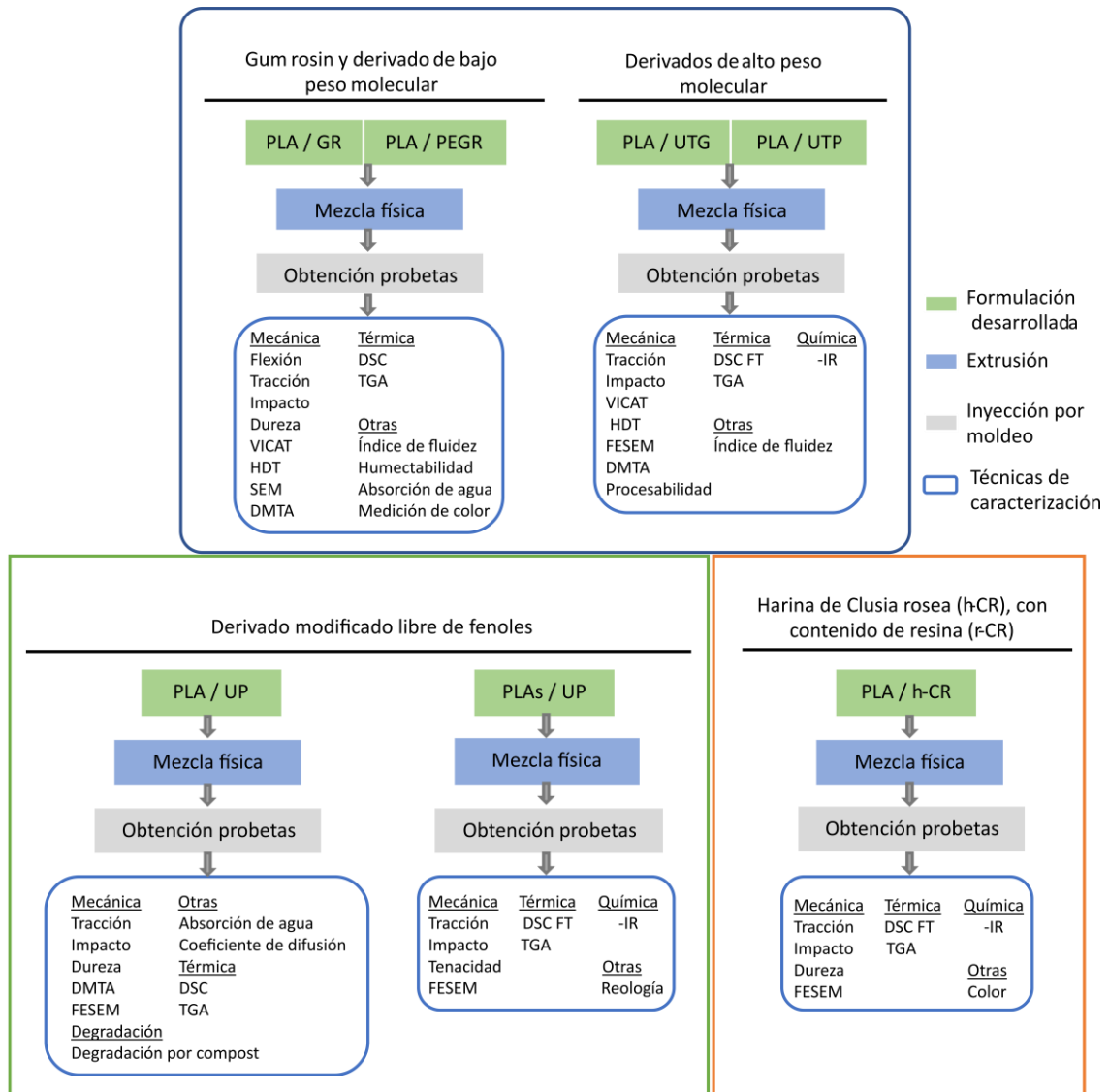


Fig. II.1. Schematic representation, planning of the research work carried out in this doctoral thesis.



### **III. EXPERIMENTAL**





### III.1. MATERIALS

From the economic and environmental point of view, the materials described below have been identified as feasible materials for the development of this research work. First of all, they are materials available on the market and economically affordable. Second, they are natural origin materials from renewable sources and biodegradables. The specific characteristics of each material used are detailed below, and they are divided according to each case of study. These materials are:

- Polylactic acid (PLA). Produced by polymerization of the lactic acid, obtained from the fermentation of corn starch and other sources.
- Gum Rosin (GR). Also known as rosin or Colophony, obtained from harvesting resin from pine trees.
- Glycerol ester of gum rosin (UTG). Obtained by esterification of the carboxylic groups of rosin acids with Glycerol.
- Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR). Obtained by esterification of the carboxylic groups of rosin acids with Pentaerythritol.
- Phenolic-free modified rosin resin (UP). High complex modified rosin resin.
- Clusia Rosea flower. It is a botanical species of flowering plant in the Clusiaceae family. Just four of its kind produces resin.

The molecular structures of these materials are shown in Table III.6, and

Table III.7 shows their visual appearance.

### Materials used in the evaluation work regarding PLA with gum rosin and gum rosin derivative.

- Poly (lactic acid) (PLA) Ingeo Biopolymer™, commercial grade 6201D obtained from NatureWorks-LLC (Minnetonka, USA) was used as the thermoplastic matrix. This grade contains 98% L-lactic acid (*semicrystalline structure*). It is characterized by having a density of 1.24 g cm<sup>-3</sup> and a melt flow index (MFI) in the range of 15-30 g/10 min (210 °C, 2.16 kg).

As additives, gun rosin (colophony) and a derivative were used. The main characteristics of both additives are depicted in Table III.1.

- Gum rosin (GR) obtained from Sigma-Aldrich (Móstoles, Spain) [199].
- Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR), under the trade name Unik Print™ P100.

**Table III.1.** Main characteristics of Gun Rosin (GR) and Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR).

Characteristics	Unit	GR	PEGR
Physical appearance	-	Dark yellow in solid fragments	Light yellow in solid fragments
Type of modification	-	Unmodified	Bulky Esters
Softening point Ring & Ball	°C	40 - 50	50 – 60
$T_g$ (°C)	°C	40	56
Melting Temperature	°C	66 - 94	96 -100
Density	g cm <sup>3</sup>	1.034	1.06
Molecular formula	-	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-
Level of purity	%	99	97
Molecular weight	g/mol	302	1469
Maximum acid value	-	165	15
CAS Number	-	8050-09-7	8050-26-8
Commercialized by	-	Sigma-Aldrich	United Resins

### Materials used to evaluate the evolution of PLA/rosin esters blends processability behavior.

- A commercial grade of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) Purapol LX-175, supplied by Corbion Purac (Amsterdam, Netherlands) was used to prepare the blends. This PLA contains 96% of L-isomer (*amorphous structure*), its melt flow index (MFI) is on the range of 3-5 g/10 min (190 °C, 2.16 kg) and its density is 1.24 g cm<sup>-3</sup>.

As additives, two rosin esters were used. The main characteristics of both additives are depicted in Table III.2.

- Glycerol ester of gum rosin (UTG), under the trade name Unik Print™ G88.
- Pentaerythritol ester of gum rosin (UTP), under the trade name Unik Print™ P120.

**Table III.2.** Main characteristics of Glycerol ester of gum rosin (UTG), and Pentaerythritol ester of gum rosin (UTP).

Characteristics	Unit	UTG	UTP
Physical appearance	-	Light yellow in solid fragments	Light yellow in solid fragments
Type of modification	-	Bulky Esters	Bulky Esters
Softening point Ring & Ball	°C	86-90	110-115
$T_g$ (°C)	°C	42	63
Molecular weight	g/mol	945-1100	2074
Maximum acid value	-	8	15
CAS Number	-	8050-31-5	8050-26-8
Commercialized by	-	United Resins	United Resins

**Materials used to study the potential of a phenolic free modified rosin resin to control the poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions.**

- Polylactic acid (PLA) Purapol LX175, obtained from Corbion Purac (Amsterdam, Netherlands) was used as thermoplastic matrix. This commercial grade is characterized by having a 4% of D-isomer (*amorphous structure*), a density of 1.24 g cm<sup>-3</sup>, and a melt flow rate (MFR) of 8 g/10 min (210 °C, 2.16 kg).

As additives, Phenolic-free modified rosin resin. The main characteristic of the additive is depicted in Table III.3.

- Phenolic-free modified rosin resin (UP), under the trade name Unik Print™ UP3340.

**Table III.3.** Main characteristics of the Phenolic-free modified rosin resin (UP).

<b>Characteristics</b>	<b>Unit</b>	<b>UP</b>
Physical appearance	-	Dark brown in solid fragments
Softening point Ring & Ball	°C	135
Viscosity	Pa·s	15-30
Maximum acid value	-	<35
CAS Number	-	8050-26-8
Commercialized by	-	United Resins

**Materials used to study the influence of a phenolic free modified rosin resin on behavior of poly (lactic acid) as function of itself crystallinity degree and molecular weight.**

- Four commercial grades of biodegradable polylactide polymer with different molecular weight between 59 Kg mol<sup>-1</sup> and 245 Kg mol<sup>-1</sup> [200]–[203] in pellet form were used as polymer matrix to run the experiments: The mean physical properties and respective molecular weights of selected PLA are shown in Table III.4.

As additives, Phenolic-free modified rosin resin. The main characteristic of the additive is depicted in Table III.3.

- A complex phenolic-free modified rosin resin under the trade name Unik Print™ 3340 (UP).

**Table III.4.** Mean characteristics and physical properties of the different PLA grades.

<i>Commercial Name</i>	<i>Luminy® LX-175</i>	<i>Luminy® L130</i>	<i>Ingeo™ 2003D</i>	<i>Ingeo™ 6201D</i>
<b>Physical properties</b>				
Molecular weight (Kg mol <sup>-1</sup> )	245 <sup>b</sup>	170 <sup>b</sup>	120 <sup>b</sup>	59 <sup>b</sup>
Density (g/m <sup>3</sup> )	1.24 <sup>a, b</sup>	1.24 <sup>b</sup>	1.24 <sup>a, b</sup>	1.24 <sup>b</sup>
Melting temperature $T_m$ DSC (°C)	155 <sup>a</sup>	175 <sup>a</sup>	145-160 <sup>a</sup>	155-170 <sup>a</sup>
Glass transition temperature $T_g$ DSC (°C)	60 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>	55-60 <sup>a</sup>	55-60 <sup>a</sup>
MFI (210 °C/2.16Kg) (g/10 min)	8 <sup>b</sup>	23 <sup>a</sup>	6 <sup>a, b</sup>	15-30 <sup>b</sup>
MFI (190 °C/2.16Kg) (g/10 min)	3 <sup>b</sup>	10 <sup>b</sup>	Not detailed	Not detailed
Stereochemical purity (% L-isomer)	96 <sup>a</sup>	min. 99 <sup>a</sup>	95.7 <sup>b</sup>	98.6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> provided by the supplier in the product technical data sheet.

<sup>b</sup> literature information [203], [204]

### Materials used for the previous work, carried out with the *clusia rosea* flower and its floral resin.

- The *clusia rosea* flowers were collected from local market, in San Juan de la Maguana, in the western region of the Dominican Republic. The floral resin of *clusia rosea* (FRCR) was extracted and the *clusia rosea* flower flour (CRFF) was used in the mixture with PLA.
- A commercial grade of biodegradable poly (lactic acid) with molecular weight of 59 Kg mol<sup>-1</sup> [200]–[203] in pellet form was used as polymer matrix to run the experiments obtained from NatureWorks LLC (Minnetonka, USA). The main physical properties of PLA are shown in Table III.5.
- 99.6% GLR acetone was obtained from Labbox (Barcelona, Spain).

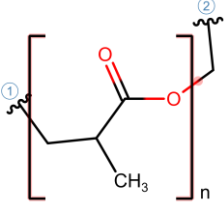
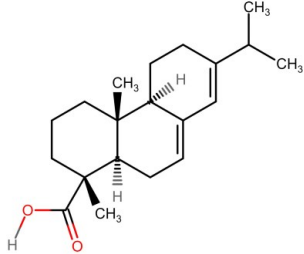
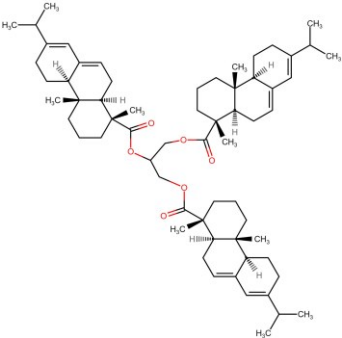
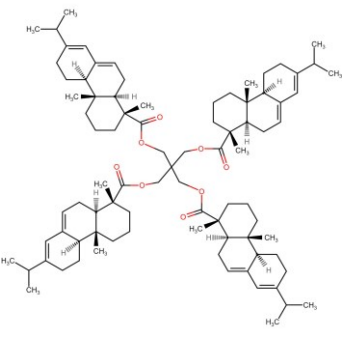
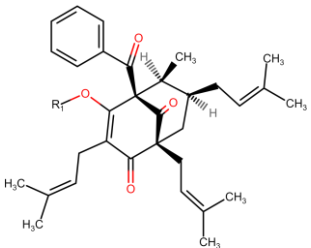
**Table III.5.** Main characteristics and physical properties of PLA.

<i>Commercial Name</i>	<i>Ingeo™ 6201D</i>
<i>Physical properties</i>	
Molecular weight (Kg mol <sup>-1</sup> )	59 <sup>b</sup>
Density (g/m <sup>3</sup> )	1.24 <sup>b</sup>
Melting temperature $T_m$ DSC (°C)	155-170 <sup>a</sup>
Glass transition temperature $T_g$ DSC (°C)	55-60 <sup>a</sup>
MFI (210 °C/2.16Kg) (g/10 min)	15-30 <sup>b</sup>
MFI (190 °C/2.16Kg) (g/10 min)	Not detailed
Stereochemical purity (% L-isomer)	98.6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> provided by the supplier in the product technical data sheet.

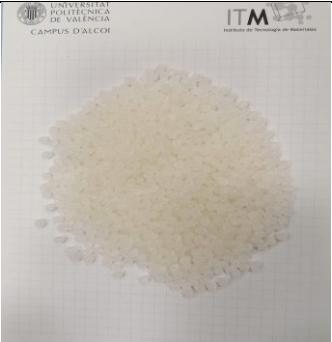







<sup>b</sup> literature information [203], [204]

**Table III.6.** Molecular structures of Polylactic acid (PLA), Gum Rosin (GR), Glycerol ester of gum rosin (UTG), Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR) and Clusia rosea floral resin (r-CR).

Name	Molecular structure	Source of obtaining
Polylactic acid (PLA)		Polymerization of the lactic acid, obtained from the fermentation of corn starch and other sources.
Gum Rosin (GR)		Also known as rosin or Colophony, obtained from harvesting resin from pine trees
Glycerol ester of gum rosin (UTG)		Obtained by esterification of the carboxylic groups of rosin acids with Glycerol
Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR)		Obtained by esterification of the carboxylic groups of rosin acids with Pentaerythritol
Clusia rosea floral resin (r-CR)		It is a botanical species of flowering plant in the Clusiaceae family. Just two of its kind produces resin.

### III. Experimental

**Table III.7.** Visual appearance of Polylactic acid (PLA), Gum Rosin (GR), Glycerol ester of gum rosin (UTG), Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR), Phenolic-free modified rosin resin (UP), Clusia rosea flower flour (h-CR) and Clusia rosea floral resin (r-CR).

	
<p>Polilactic Acid (PLA)</p>	<p>Gum Rosin (GR)</p>
	
<p>Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR), P100 Low molecular weight</p>	<p>Pentaerythritol ester of gum rosin (UTP), P120 High molecular weight</p>
	
<p>Glycerol ester of gum rosin (UTG)</p>	<p>Phenolic-free modified rosin resin (UP). High complex modified rosin resin.</p>
	
<p>Clusia rosea flower flour (h-CR)</p>	<p>Floral resin of clusea rosea (r-CR)</p>



## III.2. PROCESSING TECHNIQUES

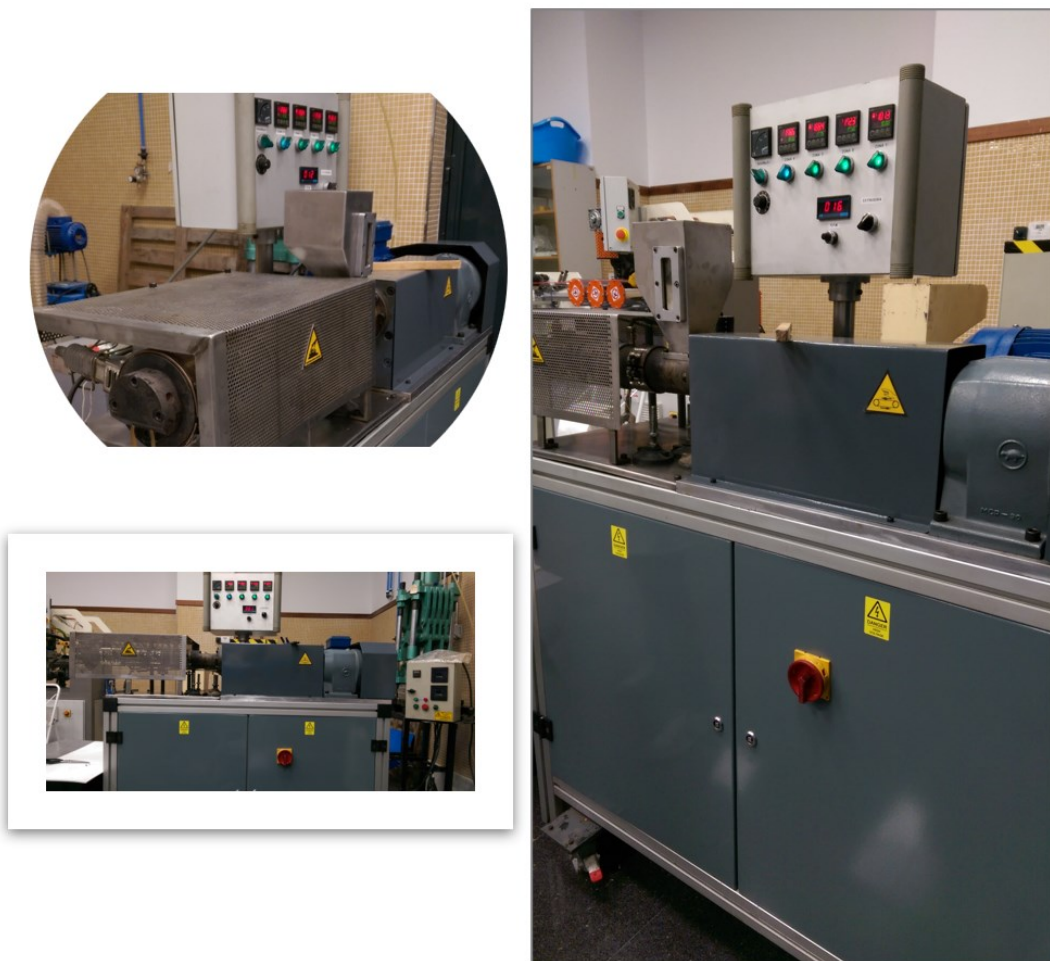
### III.2.1. Hot melt extrusion

In order to obtain homogeneous formulations, the materials used in the present research work were processed into a co-rotating twin screw extruder (Dupra S.L). Also, a Haake Rheocord 9000 system was used in specific activities. Dupra extruder has a spindle speed control and four temperature control zones, which were programmed at specific speeds and temperatures to carry out the extrusion process. Under normal extrusion processing conditions, polylactic acid suppliers recommends using a temperature range between 163 and 190 °C, which is also dependent of the type of PLA. In Table III.8 it is shown the programmable parameters of the Dupra extruder, and Fig. III.1 shows the equipment image.

As described by Nelson [205], hot melt extrusion is the process where polymeric materials get into a molten state by the combination of Temperature and friction, then forced to flow through a determined geometry at the end of a mixing cylinder. This concept should not be confused with the concept given by S. Blackburn et. al [206], who describe the extrusion process that can occurs in different conditions without a mixing stage. In general, melt extrusion is the method used, at industrial and academia level, for the preparation of mixtures of different materials, which involves at least one thermoplastic polymeric matrix among all components. The type of extruder and its configuration can be according to the purposes, the most used are the tween and single screw [207]. The procedure takes place under a certain temperature profile and programmed speed conditions according to the needs and requirements of the materials to be processed. These processing conditions are usually associated with the intrinsic properties of the polymeric matrix. The molten polymer is then collected as a solid fiber or shaped into pellets. In both cases, the material is previously subjected to a cooling stage. In the case of collecting in solid fiber form, a water bath is used where the fiber or wire is then cut into pellets for a separate cutting unit. However, in the case of shaped into pellets, the material is cooled right after being cut by an automatic cutting unit attached to the end of the extruder.

**Table III.8.** Programmable parameters of the Dupra extruder.

Programmable parameters of Dupra extruder		
Spindle area	Maximum Temperature (°C)	Maximum screw speed (rpm)
Zone 1	380	55
Zone 2	380	
Zone 3	380	
Zone 4	380	



**Fig. III.1.** Dupra extruder image.

### III.2.2. Injection molding

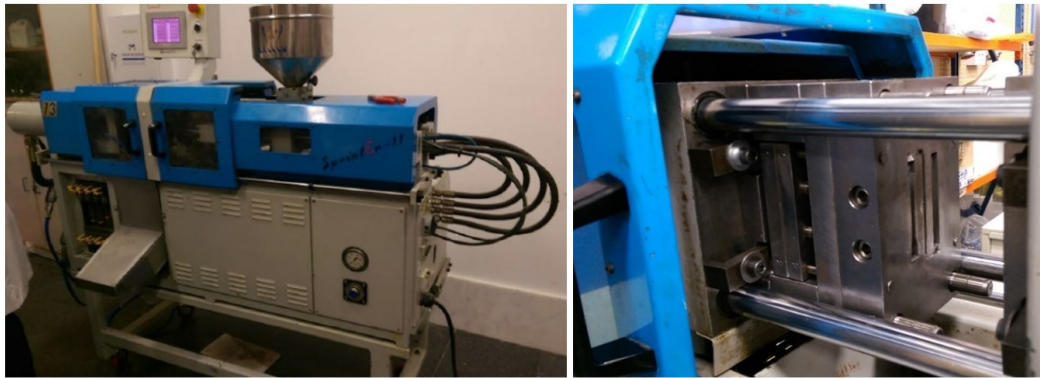
The use of this manufacturing method represented an important stage in the conception of this work, since the normalized testing sample for characterization were manufactured by this method. The equipment used for such purposes was an injection molding machine Sprinter 11t-Erinca S. L. (Barcelona, España). Two cavities mold was installed on this equipment, in which two types of testing samples were obtained for each injection cycle. In Table III.9 it is shown the programmable parameters of the Sprinter injection molding machine, and Fig. III.2 shows the injection molding equipment and mold images.

- A normalized testing sample type 1BA (dumbbell shape) used in the tensile tests according to the standard ISO 527-2.
- A normalized testing sample type 1, sizing (80×10×4 mm<sup>3</sup>) used in different analysis tests, such flexural, Charpy impact resistance and heat deflection temperature (HDT).

Injection molding has been defined as a manufacturing process by which it can be easily produced on a large-scale different polymer component. Among the advantages of this method, it distinguishes its versatility due to the type of pieces that can be manufactured from tiny pieces to complex geometries, the precision, and the particularity that the lower cost becomes at mass-production. The principles of injection molding consist of subjecting a thermoplastic material to a narrow range of temperatures until it reaches the molten state. This temperature range is set above its crystallization temperature but below its degradation temperature. The molten material is then forced into a closed metal mold containing the shape of the final product to be obtained by the action of the automatic pressure of the machinery [208]. Different variables intervene in the injection molding process, which is also related to the type of material that is processed. When making materials formulation, it is quite difficult to define the appropriate processing conditions of the new formulated compound. However, by the help of the characterization techniques this drawback is solved. Moreover, injection molding, it is not just a manufacturing method, but also a method to evaluate the behavior and processability patter of new material if compared to known one.

**Table III.9.** Programmable parameters of the Sprinter injection molding machine.

	Temperatures (°C)	Times (s)		Material loading (cm <sup>3</sup> )
Plasticization	185	Injection	2.8	
Chamber	180	Cooling	18	25,6
Outlet needle	175	Expulsion	0.5	



**Fig. III.2.** Sprinter injection molding machine and mold images

### III.3. CHARACTERIZATION TECHNIQUES

#### III.3.1. Thermal analysis

Thermal analysis tests can be considered as qualitative or quantitative methods, which allow to evaluate the physical or chemical changes of a material based on a certain temperature program and exposure time, as well as the heating or cooling rate that is adjusted [209]. Among the different areas of knowledge, polymer technology is highly dependent on these analytical methods due to its great utility both in the measurement in quality control during production, and in the comparison of behaviors during the development stage [210].

Among the most useful and common analytical methods are:

- Thermo-gravimetric Analysis (TGA)
- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

In addition, there are other techniques, which despite having the influence of other factors, such as applied forces, they also depend on temperature to be performed, these are:

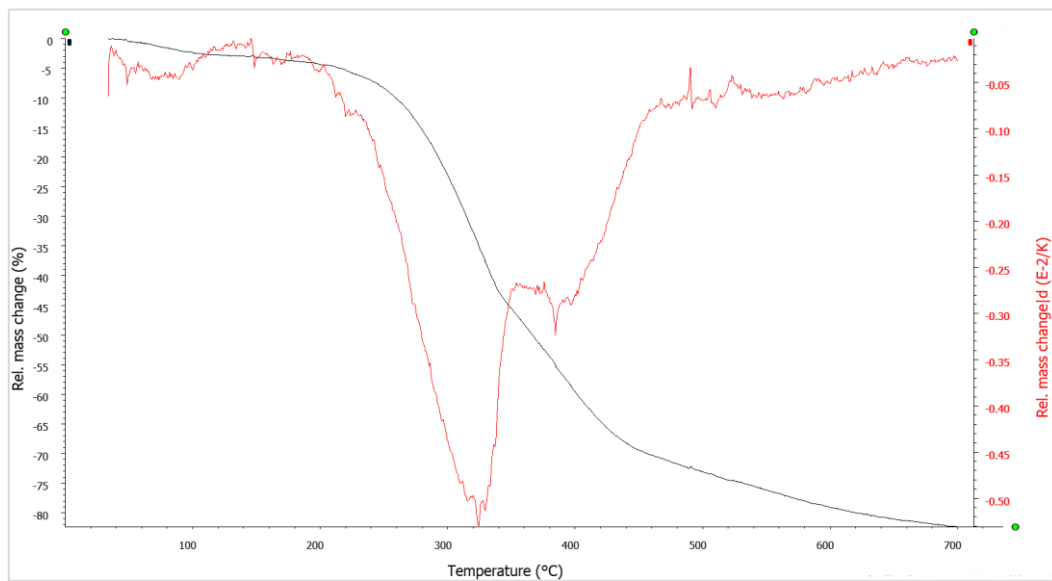
- Heat deflection temperature (HDT)
- Vicat softening temperature (VICAT)

##### III.3.1.1. Thermo-gravimetric Analysis (TGA)

The thermal degradation and stability of the formulated materials from the present research work were evaluated in a Linseis TGA PT1000 (Selb, Germany). Also, a Seiko Exstar 6300 analyzer (Tokyo, Japan) was used for this purpose. The tests were mostly conducted from room temperature (25 °C) to 700 °C to analyse the behaviour of the samples from their state at room temperature until reach the char residue state. The heating rate was set at 10 °C min<sup>-1</sup>, in an inert nitrogen atmosphere with a gas flow of 30 mL min<sup>-1</sup>.

In general terms, TGA is defined as one of the most common methods for polymer characterization, in which the weight loss of a sample material is monitored in a determined period of time as a function of temperature [211]. This technique allows recording the decomposition behavior against the temperature of solid or liquid samples. Usually, the dynamic analysis is carried out in an inert atmosphere, such as nitrogen, argon, or helium, controlled at constant flow to avoid the oxidation or combustion reaction of the sample when it comes into contact with the oxygen molecules in the air. Nevertheless, the measurement is also performed in air atmosphere depending on the purpose of the analysis [212].

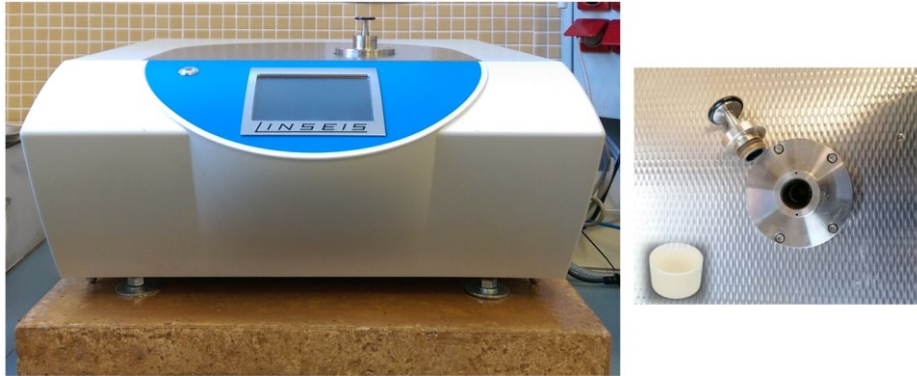
To carried out the measurement an initial mass samples between 13-15 mg is placed in standard alumina crucibles, it is then introduced into the equipment furnace cavity in the top of a microbalance, which must be previously tared with an empty crucible until the stability of the microbalance is achieved (this step is done manually through the software that controls the equipment). This analytical technique allows to quantify the volatile fraction of a sample, loss of plasticizer, pyrolysis [213], weight % filler, weight % char residue, as well as identify the possible composition of the tested sample [214][215], in the case of polymer mixtures and/or products formulated with different components, where the weight loss corresponding to the decomposition of the different components allows to obtain a quantitative measurement of all of them, by means of the typical decomposition curves obtained from the analysis, which must be then interpreted. At the end of the test or during its performance, the software analysis integrated in the equipment provide two types of thermogram as shown in Fig. III.3, which are displayed in X and Y axes, the X-axis (abscissa) displayed temperature (°C) and the Y-axis (ordinate) displayed weight (mg) or weight percentage (%). One of the thermograms correspond to the thermogravimetry measurement (TGA) (black curves) and indicate the weight changes occurs in the sample during temperature exposure. From left to right, the descending TGA curves indicate a weight loss is taking place. The other thermograms correspond to the first derivative of the TGA curves (DTG, red curve) and indicate the peaks at which the maximum thermal activity is occurring. In Table III.10 it is shown the main characteristics of the Linseis TGA PT1000 analyzer, and Fig. III.4 shows the TGA PT1000 analyzer image.



**Fig. III.3.** Thermograms curves from Thermogravimetric Analysis (TGA). Thermogravimetry measurement (Black curve) and first derivative of the TGA curve (DTG, red curve).

**Table III.10.** Main characteristics of the Linseis TGA PT1000 analyzer.

MODEL	TGA PT 1000
Design:	Top-loading
Temperature range:	RT up to 1100°C
Heating and Cooling rates:	0.001 bis 250°C/min
Sample mass:	max. 5 g
Resolution:	0.1 µg
Gas atmosphere:	Inert, oxid., red., vacuum
Vacuum:	up to 10E <sup>-3</sup> mbar
Gas Dosing:	built-in MFC block with 3 gases (one Purge gas and two reactive gases)
Cool down speed:	< 12min (1100°C – 100°C)
Sample Carriers:	TGA
Sample robot:	1 position
Crucible:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alumina)



**Fig. III.4.** The Linseis TGA PT1000 analyzer and crucible images.

#### III.3.1.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The calorimetric analysis performed on the formulated materials in the present research work was conducted following the specification gathered in the standard ISO 11357, using a Mettler-Toledo-821 DSC (Schwerzenbach, Switzerland). Different test conditions according to the specific parameters to evaluate in the formulated prepared. The main parameters evaluated were the glass transition temperature ( $T_g$ ), which is defined as the phenomenon in which a material goes from a rigid state to a more rubbery state, due to the macromolecular mobility experienced by the amorphous regions [216][217].

Another thermal parameter evaluated by DSC was the process in which the formation of crystals or solid regions is formed. This is known as crystallization process and is identified by the exothermic peak obtained from the DSC thermal curves, named crystallization temperature. Depending on the event's direction, it can be identified as cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) or recrystallization [218]. In addition, the melting Temperature ( $T_m$ ) was also evaluated, representing the temperature at which the crystal region exhibits a change from a solid state to a more fluid state. Finally, the crystallinity degree ( $X_c$ ) was evaluated, even though part of the polymer matrix involved in this research was amorphous. However, the interest on identifies the effect of the tested additive on the amorphous polymer matrix led to calculating this parameter by using the equation (III.1).



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

Where:

- $\Delta H_m$  is the thermodynamic melting enthalpy ( $\text{Jg}^{-1}$ ) of each sample taken from the thermal-curves of the reheat cycle.
- $\Delta H_{cc}$  is the cold crystallization enthalpy ( $\text{Jg}^{-1}$ ).
- $\Delta H_m^0$  is considered as the theoretical melting enthalpy of a 100% crystalline PLA, *i. e.*,  $93.0 \text{ (Jg}^{-1}\text{)}$  [219].
- $(1 - w)$  corresponds to the weight fraction of PLA in the samples.

In general, the dynamic thermal programs were settled in three steps:

- (1) An initial heated cycle, mostly starting from  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  to at least  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  above the formulation's melting point studied. This step was carried out in all formulated materials reported here, aiming to eliminate the thermal history dragged from the processing stages.
- (2) A cooling cycle from the last temperature programmed in the first cycle, to  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  to evaluate the behavior at low Temperatures.
- (3) A reheat cycle up to  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  to evaluate the behavior after reaching the molten state with a continuo heating rate.

Moreover, the tests were carried out in a nitrogen atmosphere with a stream rate of  $30 \text{ mL min}^{-1}$  to avoid reaction with the oxygen molecules from the air.

The DSC technique allows determining the difference in heat flow between a sample to be tested compared to an inert reference material. The sample to test and the reference material are kept at the same temperature by a controlled thermal program. Any difference in energy supply towards the sample and the reference is recorded against the temperature [220]. During the test, curves are shown above or below a baseline, which corresponds to an exothermic or endothermic process, depending on whether it has been necessary to provide more or less energy to the sample to be tested compared to the reference material to keep them at the same temperature [221], As it is depicted in Fig. III.5.

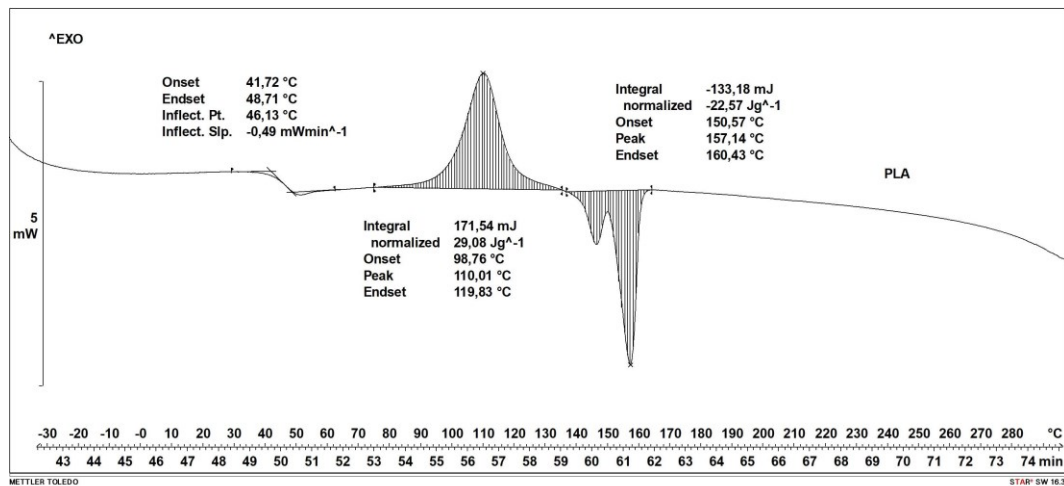


Fig. III.5. Thermogram curve from DSC test. Typical DSC curve of Polylactic acid (PLA).

DSC equipment basically consist of two cells; one containing the sample to be tested and one containing the reference material. Both cells are equipped with a temperature sensor and an independent heating resistance. These resistances permit keeping both cells at the programmed temperature. The instantaneous temperatures of each cell are measured and compared with the value of the programmed temperature. The difference in the required energy to maintain both cells at the programmed temperature is the amount represented in the thermogram as a function of temperature. In Table III.11 it is shown the main characteristics of the Mettler-Toledo-821 DSC equipment, and Fig. III.6 shows the DSC analyzer and sample holder images.

Table III.11. Main characteristics of the Mettler-Toledo-821 DSC equipment.

Model	Mettler-Toledo-821 DSC
Temperature range:	-170 °C a 600 °C
Temperature accuracy:	± 0,2 °C
Temperature reproducibility:	± 0,1 °C
Heat rate	0°C min <sup>-1</sup> (isothermal conditions) to 100°C min <sup>-1</sup>
Maximum cooling speed:	20°C min <sup>-1</sup> a 0°C y 10°C min <sup>-1</sup> a -150°C
Precision in enthalpy measurement:	± 2%
Sensor type:	Ceramic
Signal time constant:	2,3 s



Fig. III.6. The Mettler-Toledo-821 DSC and sample holder images.

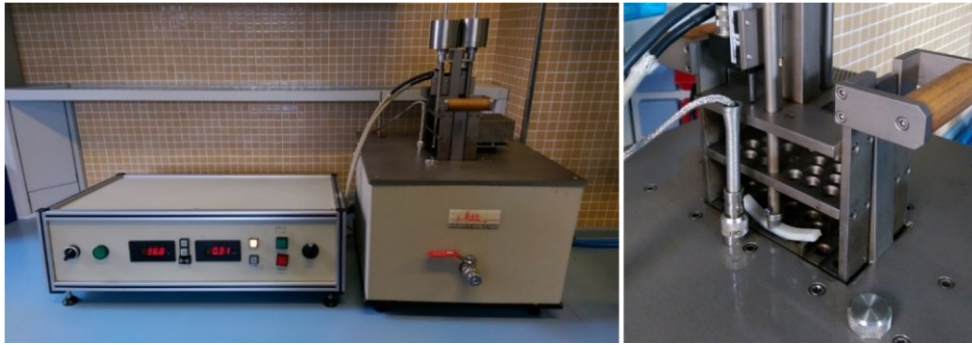
### III.3.1.3. Heat deflection temperature (HDT)

The heat deflection temperature is understood as the temperature at which a bending deformation occurs in a normalized testing sample subjected to a force at two support points, in which the applied force is exerted on the opposite side of the support points [222]. The teste condition and procedure are ruled under the guideline of the standard ISO 75, which can be performing following different method. Previous investigation has reported the used of HDT as an effective characterization method for thermoplastic materials [223]. To the purpose of this research work, the tests to determine this thermal parameter were carried out under the method **A**, using a measurement equipment VICAT/HDT-DEFLEX 68-7A2, from Metrotec S. A. This equipment has a heating bath of silicone oil, which heats up at a certain temperature rate depending on the measurement to be performed. Pervious to test performance special loading adapter was installed. According to the standard ISO 75 the loading force is given by the type of testing samples to be tested. To this fact, testing samples in rectangular shape, type 1, and sizing ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) obtained from the injection molding process were used. The applied force ( $F$ ) to carry out the measurement was 3.5N, calculated by the equation (III.2). The heating rate was settled at 120 K/h. The HDT equipment with special adapter can be seen in Fig. III.7.

$$F = \frac{2\sigma_f \cdot b \cdot h^2}{3L} \quad \text{(III.2)}$$

Where:

- $\sigma_f = 1.8 \text{ MPa}$  (is the bending stress, according to method **A**).
- $b = 9.9 \text{ mm}$  (is width of the normalized testing samples).
- $h = 4 \text{ mm}$  (is the thickness of the normalized testing samples)
- $L = 80 \text{ mm}$  (is the length of the testing sample).



**Fig. III.7.** The VICAT/HDT equipment and the special adapter for HDT test.

#### **III.3.1.4. Vicat Softening Temperature (VICAT)**

According to the ISO 360:2015 standard vicat softening temperature test is based on the determination of the temperature at which a standard indenter, with a circular flat-tipped needle, penetrates to a depth of 1 millimeter into the surface of a plastic testing sample under the action of a perpendicular and specific load. The applied load and the heating rate of the silicone bath will depend on the method used to carry out the test [224]. The vicat softening temperature has been reported by different authors as an efficient technique for polymer characterization, in specific, the evaluation of phase behavior of polymer blends [225], miscibility analysis [226] and the comparison study of bio-composite materials reinforced with different natural fibers [227]. To carry out this test on the different formulated materials under study, method B50 was selected, as recommended by the standard for thermoplastic materials. This method indicates using a 50 N as a perpendicular load and a heating rate of 50 k/h. The test was carried out by placing two testing samples in the sample holder simultaneously. The samples used were rectangular shape sizing  $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . Four measurements were then made for each formulation, and the average and deviation were reported. A VICAT equipment with adaptation of flat-tipped needles can be seen in Fig. III.8.



**Fig. III.8.** The VICAT/HDT equipment and the flat-tipped needles adapter for VICAT test.

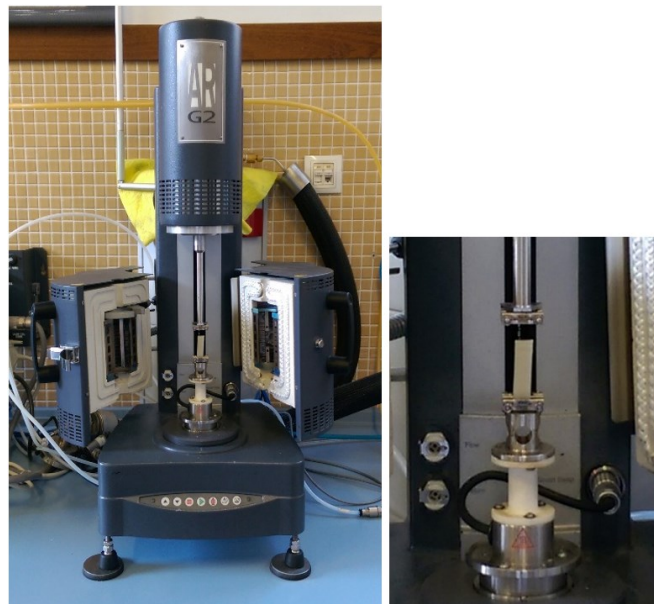
### III.3.1.5. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

The mechanical dynamic analysis carried out on the formulations developed in this research work, was performed in torsion mode, using an AR-G2 oscillatory rheometer from TA Instruments (New Castle, USA) with special clamps for holding the testing samples ( $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ). The test temperature was programmed from  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , at a heating rate of  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and a frequency of  $1 \text{ Hz}$  with a maximum deformation ( $\gamma$ ) of  $0.1 \%$ . The technique is based on the application of a sinusoidal stress or deformation that allows to determine the mechanical properties from the existing phase lag between the stimulus and the response of the material, as well as the determination of the modulus of elasticity and the damping values by applying an oscillating force on the sample [228].

Through the DMTA test, the viscoelastic behavior of polymeric materials can be understood as a function of temperature, time, and frequency, studying their relaxation process considering their molecular structure [229][230]. In other words, this technique allows to study the structural relaxation of plastics. It should bear in mind that some parameters obtained by DMTA could vary from the one obtained by other techniques, e. g. the modulus of elasticity obtained from tensile test in the linear region of the stress-strain curve [231]. DMTA analysis represent an important technique in polymer technology to evaluate solid-state rheological properties. Different authors have reported the used of this powerful tool to study the viscoelastic behavior of polymers [232][233], also in natural fiber composite [234]. In Table III.12 it is shown the main specifications of the AR-G2 oscillatory rheometer, and Fig. III.9 shows the AR-G2 oscillatory rheometer equipment and the holding clamps images.

**Table III.12.** Main characteristics and specifications of the AR G2 oscillatory rheometer.

<b>Model</b>	<b>AR-G2 oscillatory rheometer</b>
Minimum Torque Oscillation CR:	0.003 $\mu\text{N.m}$
Minimum Torque Oscillation CS:	0.003 $\mu\text{N.m}$
Minimum Torque Steady CR:	0.01 $\mu\text{N.m}$
Minimum Torque Steady CS:	0.01 $\mu\text{N.m}$
Maximum Torque:	200 mN.m
Torque Resolution:	0.1 nN.m
Motor Inertia:	18 $\mu\text{N.m.s}$
Angular Velocity Range CS:	0 to 300 rad/s
Angular Velocity Range CR:	1.4E-9 to 300 rad/s
Frequency Range:	7.5E-7 to 628 rad/s
Displacement Resolution:	25 nrad
Step Change in Velocity:	7 ms
Step Change in Strain:	30 ms
Thrust Bearing:	Magnetic
Normal/Axial Force Range:	0.005 to 50 N
Environmental Test Chamber (ETC):	-160 to 600 $^{\circ}\text{C}$
Electrically Heated Plate (EHP):	-70 to 400 $^{\circ}\text{C}$



**Fig. III.9.** The AR-G2 oscillatory rheometer and holding clamps for DMTA test.

### III.3.2. Rheological tests

Within the polymer technology, rheological test plays an important role in the product quality control. Different parameters are evaluated through this test, such as elasticity recovery of polymer in molten state, shear stress and viscosity [235]. At the academic and industrial level, different methods and equipment have been used in order to evaluate the rheological properties of diverse materials, such as polymer or substances in the food process ( jams, pastas, etc.) [236].

Some of those method employed to determine and evaluate rheological properties in molten polymer and other materials, are:

- Small Amplitude Oscillatory Shear
- Rotational rheometer
- Capillary rheometer

Some authors also associate the Melt flow index as a basic measurement of a rheological test [237].

#### III.3.2.1. Rotational Rheometer

The operating principle of a rotational rheometer is simple. According to K. Walters et. al [238], in the parallel-plate rheometer, the test fluid is contained between two parallel plates mounted vertically; one plate is free to move in the vertical direction, meanwhile the other plate is static. The determination of the viscosity and rheological property are determined by the movement of one plate respect to the other in rotation mode (to determination of viscosity as a function of rotational speed). This procedure also involves the intervention of the torque and temperature. The rheological properties understanding is important in polymer technology for the develop and design of new materials as well as for optimizing and following the quality control of processing conditions of known polymers.

To the purpose of this research work, the rheological properties of the formulated materials were obtained by an Ares N2 rheometer from Rheometric Scientific (Reichelsheim, Germany), with parallel plates geometry (25 mm diameter). Small discs of solid samples were loaded into the equipment at 1.5 mm gap.

A dynamic temperature ramp was programmed from 160 °C to 250 °C with a heating rate of 3°C min<sup>-1</sup>, a frequency of 1 Hz and a maximum strain ( $\gamma$ ) maintained at 3 %. The maximum strain was previously verified to be in the linear regime of the viscoelastic response of the materials. The verification of the linear regime was carried out by a dynamic strain sweep test, performed at 185 °C covering the strain range of 0.5-8 % with a strain increment of 0.5%. In Table III.13 it is shown the main specifications of the Ares N2 rotational rheometer, and Fig. III.10 shows the Ares N2 rotational rheometer equipment and the parallel plates geometry images.

**Table III.13.** Main characteristics and specifications of the Ares N2 rotational rheometer.

Model	Ares N2 rheometer
Angular frequency	0.001-500 rad/s
Torque 2kN FRT transducer	Torque 2kN FRT transducer
Temperature	-150°C < T < 350°C
Temperature controller	Liquid N2 /Peltier/Water bath/Air
Tools	Parallel plate, cone-plate (0.04 rad), Torsion, Couette, extensional viscosity, fiber



**Fig. III.10.** The Ares N2 rotational rheometer (adapted from Forschungszentrum Jülich, GmbH) and the parallel plates geometry.



### III.3.2.2. Melt Flow index (MFI)

The measurement of melt flow index (MFI) was carried out in a METROTEC extrusion plastometer, ARS-FA-AR model, under the guideline of ISO 1133:2001 standard. The MFI of the formulated materials were determined from crushed injected specimens. However, the MFI of the neat PLA was measured from the pellets obtained from supplier. To determine this parameter, 5 measurements were taken at an interval of 20 s, the average and deviation were then calculated. In order to compare the MFI values from the different formulations with the value obtained for neat PLA, the tests were done under the same conditions, at a temperature of 190 °C with a nominal load of 2.16 kg. The MFI was calculated by means of equation (III.3) described in the section of “results presentation” from ISO 1133:2001 standard.

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \times m}{t} \quad (III.3)$$

Where:

- $T$  is the test temperature in degrees Celsius.
- $m_{nom}$  is the mass, in kilograms exerted by the nominal load.
- 600 is the factor to convert grams per second to grams per 10 minutes (600 s).
- $m$  is the measured mass of the cuts in grams.
- $t$  is the cut interval in seconds.

Melt flow index is a basic rheological test performed on thermoplastic polymer to determine its flow capacity in the molten state through a given die or geometry [239]. This is measured in g/10 min and is defined as the amount of material that flows through an orifice of a 1 mm diameter capillary die in 10 min, under standardized conditions of constant pressure (load) and temperature [240]. Fig. III.11 shows the extrusion plastometer images.



**Fig. III.11.** The extrusion plastometer for melt flow index (MFI) test.

#### **III.3.3. Mechanical analysis techniques**

The literature indicates that mechanical properties are physical characteristics that a determine material exhibits in response to external forces [241]. Studying materials' mechanical properties is crucial to deciding their potential application. To this fact, polymer technology is not the exception. From the use conditions perspective and depending on the final applications, the different physical characteristics of polymer materials are evaluated through diverse techniques, which can be employed experimentally and theoretically (by simulation in computer programs) [242]. Among of the popular and frequently used are:

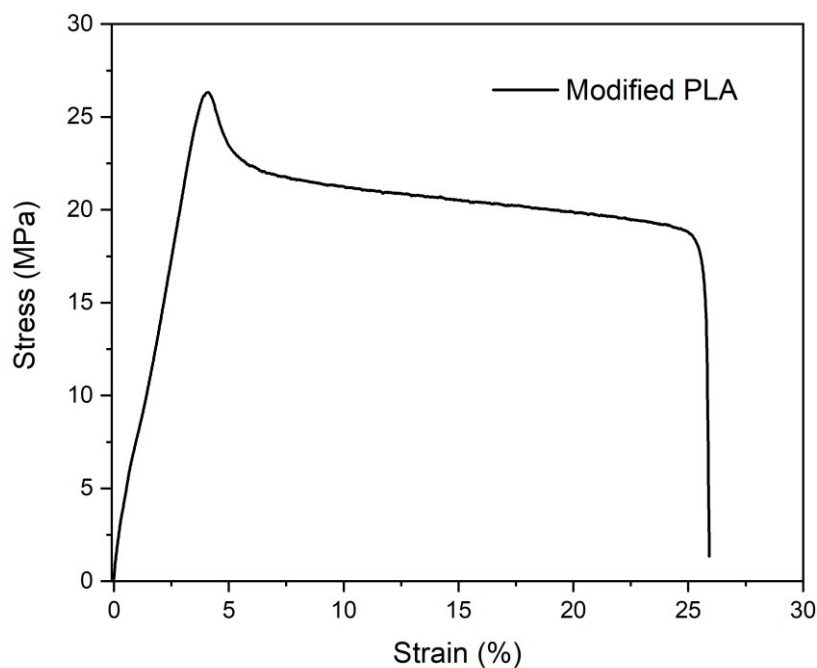
- Tensile
- Flexural
- Charpy impact resistance
- Hardness

Although theoretical predictions require experimental data to ensure their accuracy and effectiveness, however this is only one step until adjusting the appropriate simulation conditions. The quantitative data obtained from mechanical tests are used as parameters to define the proper use of materials, as well as a starting point for the development of new materials. Mechanical tests are part of the group of destructive tests.

### III.3.3.1. Tensile

According to different descriptions, tensile test is considered the most elementary test within the mechanical tests carried out on a material, due to the information of high practical interest that it provides. The test measures the deformation and/or elongation of a normalized testing sample, which stretches up to a breaking point [243][244]. The testing samples are held at both ends by specific clamps depending on the testing sample type, and a stretching force is applied a normalized speed. The obtained stress-strain curve, as shown in Fig. III.12, allows quantifying the elastic and plastic response of the material as a function of the applied force or stress. These parameters are tensile resistance, tensile or elastic modulus and elongation at break.

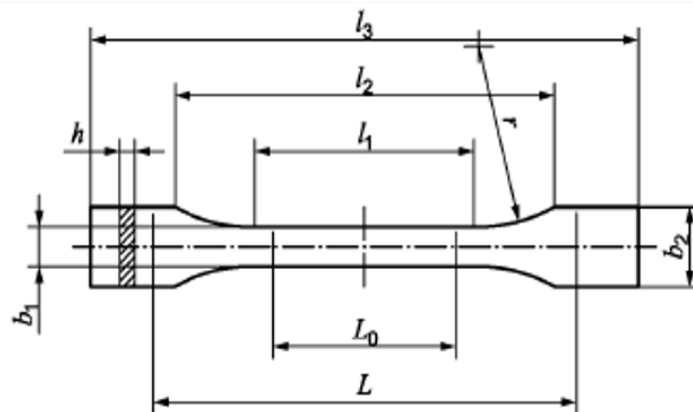
For this case of study, an IBERTEST electromechanical universal testing machine model ELIB-30 was used, following the guideline of ISO 527:2012 standard. Based on previous work, testing speed was  $10 \text{ mm min}^{-1}$ , done at room temperature and using a 5 kN load cell. In Fig. III.13 it is shown the tensile tester equipment with adaptable clamp for tensile test and Fig. III.14 shows the specifications of the normalized testing sample.



**Fig. III.12.** Typical stress-strain curve obtained from tensile test, stress-strain curve of a modified Poly(lactic acid) (PLA).



**Fig. III.13.** IBERTEST electromechanical universal testing machine and adaptable clamp for tensile test.



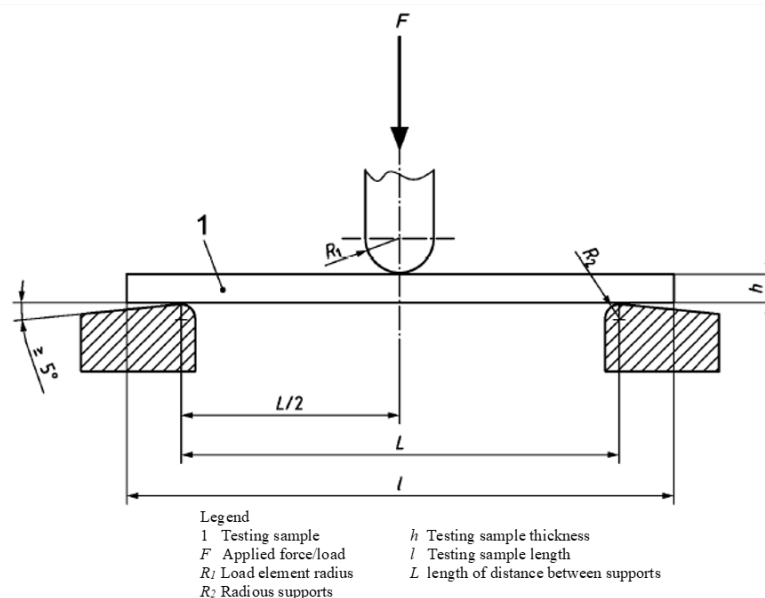
	Type of testing sample	1BA
$l_3$	Total length	$\geq 75$
$l_1$	Length of the narrow part of the parallel faces	$30.0 \pm 0.5$
$r$	Radius	$\geq 30$
$l_2$	Length of the wide part of the parallel faces	$58 \pm 2$
$b_2$	End part widths	$10.0 \pm 0.5$
$b_1$	Narrow part width	$5.0 \pm 0.5$
$h$	Thickness	$\geq 2$
$L_0$	Reference length	$25.0 \pm 0.5$
$L$	Initial length between clamps	$l_2 + 2.0$

**Fig. III.14.** Normalized testing sample for tensile test, according to ISO 527 standard.

### III.3.3.2. Flexural

Flexural strength is defined as the ability of a material to withstand forces applied perpendicularly to its longitudinal axis [245]. This test aims to determine the mechanical properties of the materials related to stresses and deflections (strains), as , which allow obtaining the maximum point of resistance before breaking, and elastic modulus in flexion, considering the separation between supports [246]. A representative schematic of flexural test is shown in Fig. III.15.

For the flexural tests carried out in this research, normalized testing samples were used, sizing of  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  as specified in section 6.1.2 of the ISO 178 standard, and following method A, which was taken as a reference during the performance of the tests. The method establishes that the same deformation speed must occur throughout the entire test. For the evaluation, a rate of  $5 \text{ mm min}^{-1}$  with a 5 kN load cell and a distance between support points of 64 mm was selected, considering the conditions reported in previous work. To this purpose, an IBERTEST electromechanical model ELIB- 30 universal testing machine was used, placing two supports and a central load element in a perpendicular direction to the longitudinal axis of the testing samples. In Fig. III.16 it is shown the flexural tester equipment with the adaptable clamp for flexural test.



**Fig. III.15.** Representative schematic of flexural test.

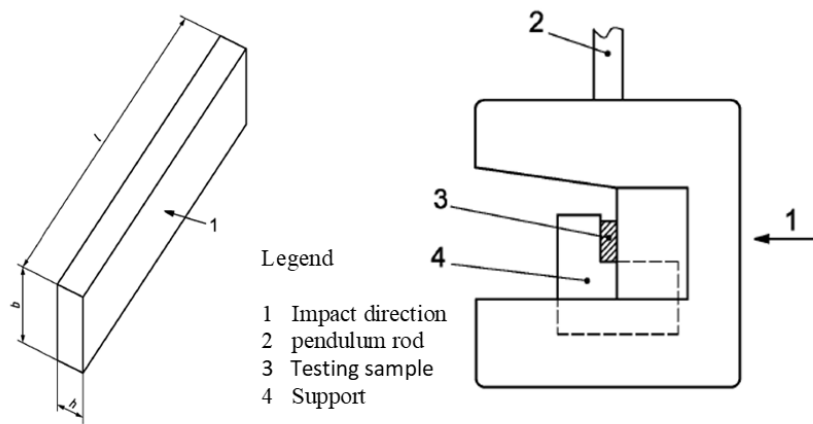


**Fig. III.16.** IBERTEST electromechanical universal testing machine and adaptable clamp for flexural test.

### III.3.3.3. Charpy impact resistance

The Charpy impact test allows estimating the brittleness and toughness of a material under specific conditions, through the impact resistance. The impact resistance value will be equal to the quotient of dividing the impact energy absorbed in the fracture by the cross-sectional area of the testing sample. The test consists of breaking a standardized testing sample, supported at two points break by means of the oscillation of a pendulum, so that the pendulum hits the central part of the tested sample [247]. In Fig. III.17 shows the Charpy impact test schematically.

To the purpose of this work, the test was carried out according to the ISO 179 standard. Providing the impact of the Charpy test on the wide face of the testing sample (type 1,  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ), with a regulated mass pendulum and an energy range of 6 joules. The tests were done in triplicate for each material evaluated, with the aim to calculate average values and deviation. A Charpy impact equipment (Metrotec, S. A, San Sebastián, Spain) was used. Due to the brittleness of the tested materials, it was not necessary to notch them. In Fig. III.18 it is shown the Charpy impact tester equipment.



**Fig. III.17.** Representative schematic of Charpy impact test.



**Fig. III.18.** Charpy impact tester equipment.

**III.3.3.4. Hardness Shore D**

The hardness of a material refers to the resistance that it offers to plastic deformation, either by scratching or by penetration, which depends on the modulus of elasticity of the material, its crystalline structure, and its viscoelastic properties [248]. The hardness test consists of applying an indenter under the action of a normalized force to the test material, where its hardness will be determined by the size and depth of the mark produced by the indenter in the material.

In accordance with the ISO 868 standard, depending on the type of plastic to be tested, a type A durometer or a type D durometer must be used: softer materials and harder materials, respectively. The aforementioned standard also mentions the characteristics of the testing samples, which must be at least 4 mm thick, with a flat surface and a minimum radius of 6 mm. Therefore, the testing samples size were 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>. The determination of this parameter was carried out at room temperature, making three measurements for each material evaluated, using the type D durometer from Instruments J. Bot S.A model 673-D. The value of the hardness of the materials under study was obtained by means of a pressure gauge incorporated into the durometer. In Table III.14 it is shown the main specifications of the 6-73-D durometer, and Fig. III.19 shows the durometer image.

**Table III.14.** Main characteristics and specifications of the 6-73-D durometer.

Model	Durometer 673-D
Indenter:	Cone 30°, Ø1,40 mm
Notch depth:	0 – 2,5 mm
Test pressure:	≈ 50 N
Measurement of the spring force:	0,55 – 44,5 N
Display Range Scale:	0 – 100
N.º:	18579





**Fig. III.19.** The 6-73-D durometer equipment.

#### **III.3.4. Microstructural analysis**

The microstructural analysis of a material or a sample refer, but not only, to the examination of the visual characteristics of their composition, which can be on a micro or nanometric scale. Also, it can be defined as the evaluation of a material composition by means of the collected information through different equipment that allows to understand and reveal the internal interaction of the material itself. Most of the information regarding to the microstructural analysis of a material is associated to qualitative assessment of their visual appearance, physical interaction of particles shape. Nevertheless, it could also include the analysis of particles size and phase changes. With the aim of carry out this evaluations, numbers of authors have reported the use of different techniques capable of revealing information about phase separation in polymer blends [249] [250], interfacial adhesion [251], or chemical bonding between the component of the formulation [252]. Within the most common techniques are:

- Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- Field Emission-Scanning Electron Microscope (FESEM)

#### III.3.4.1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) is used as compound identification analysis in a given sample, either solid, gas, or liquid [253]. This identification of inorganic and organic compounds occurs through the incidence of infrared light on the sample, being able to perform the scan or incidence at a specific wavelength range. As every compound exhibit a characteristic pattern of absorption bands due to their particular molecular groups then is easy to identify the material by mean of the spectrum data that is automatically given by the software [254][255].

The spectrum is shown in absorption or transmission peaks corresponding to the frequency of the different functional group's vibration. The spectrum is represented in X and Y axis. In the abscissa- X, it will be found the wavelength range in which the analysis was performed. On the other hand, in the ordinate-Y will be the transmittance or absorbance intensity [256]. The FTIR analysis can be performed in different mode, such as diffuse reflectance (DRS) or attenuated total reflectance (ATR). The difference between the two methods is that the ATR allows the sample, solid or liquid, to be analyzed directly without the need for prior preparation, whereas for analysis using the DRS method, a sample preparation is required. In this last method the sample requires a matrix transparent to infrared light (e.g., potassium bromide, KBr), small amount of the sample material to be tested is then mixed.

For this research, Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in the wave number region between 4000 to 600  $\text{cm}^{-1}$  (118 scans, at 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution) over injected-molded pieces by ATR mode, in a JASCO 615 plus spectrometer (Easton, MD, USA). Tests measurements were overwritten in a background spectrum, previously recorded to compensate the moisture effect and presence of carbon dioxide in the air. Moreover, a Perkin-Elmer infrared spectrometer BX (Madrid, Spain) was also employed to examine part of the materials used in this research work. In this occasion the spectra were recorded by the diffuse reflectance, using KBr discs (each disc was prepared with 90 mg of KBr and 0.3 mg of the material to be analyzed). In Fig. III.20 it is shown the JASCO 615 plus spectrometer equipment and the ATR tools.



**Fig. III.20.** A JASCO 615 plus spectrometer equipment and the ATR tools.

#### **III.3.4.2. Field Emission-Scanning Electron Microscope (FESEM)**

The FESEM technology is based on the information obtained from the electron's emission produced by the equipment. The electrons bounce off the surface of a sample, capable of producing high-resolution images of the sample's surface using electron-material interactions, by shining an electron beam at great speed on the sample. This is one of the most versatile techniques for the visualization and analysis of the microstructural characteristics of solid samples, mainly due to its high resolution power, around 3 nm, and its great depth of field, which allows a three-dimensional display [257][258].

Some authors have reported about the advantages of FESEM technology over other technique (e. g., Scanning electron microscope, SEM), such as higher resolution images and low voltage use [259] and increased magnification to observe fine features [260], to the point that, it has been reported the possibility to detect presence of proteins [261]. An important stage in this technique is the samples preparation. Before evaluation, the samples must be cut and organized according to the specification and design of the equipment. However, a general step involves the procedure of making the sample surface conductive. To this fact, several coating layers are used to this purpose, which could be gold, palladium, or a gold /palladium alloy and is made under vacuum conditions. Generally, the coating layer is in the nanometer scale.

For this research, the microstructure of the cross-section of the broken impact testing samples were observed and characterized by a field emission scanning microscope (FESEM), using a microscope ZEISS ULTRA 55 from Oxford Instruments (Oxfordshire, United Kingdom) operated at 2 kV. Sample were coated with a gold-palladium alloy to increase their surface conductivity, on a Sputter Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, UK). In Fig. III.21 it is shown the ZEISS ULTRA 55 microscope and Fig. III.22 shows the Sputter Coater equipment image.



**Fig. III.21.** Field Emission Scanning Microscope (FESEM) ZEISS ULTRA. (Source: Electron Microscopy Service, UPV).



**Fig. III.22.** Sputter Coater equipment Emitech SC7620.

### III.3.5. Surface characterization and other techniques

#### III.3.5.1. Color measurement

From a technical aspect, in the color measurement, the intensity with which a radiation of an electromagnetic spectrum is transmitted or reflected when it hits an object is measured. In general, this spectrum is in the visible wavelength region [262]. The visible spectrophotometer measures the spectral reflectance and transmittance factors, comparing the radiant flux reflected or transmitted by the tested material at each wavelength. A source emits light to a monochromator system that disperses it by transmitting a narrow band of wavelengths through an exit slit, which hits on the object to be measured. There is a detector system that receives the radiant flux reflected or transmitted by the object and from a pattern, generating a proportional signal that is transmitted to the computer for the calculation of results through the coordinates of the color space. These colors are represented mathematically by various methods.

For this research, the mathematical method based on colorimetric magnitudes with scale or color space "CIE L\*a\*b\* (CIELAB)" was used, which it is a color model commonly used to describe all the colors that can be perceived by the human eye [263]. It was developed specifically for this purpose by the Commission Internationale d'Eclairage (International Commission on Illumination), reason why it is abbreviated CIE. The asterisks (\*) that follow each letter are part of the name, since they represent L\*, a\* and b\*, from L, a, and b [264].

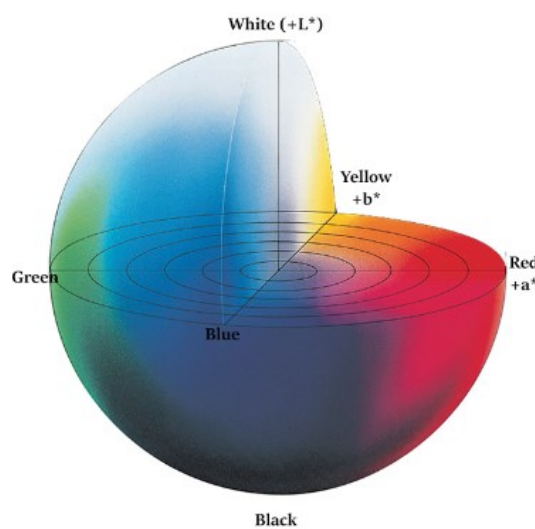
The color characteristic was evaluated using a Konica-Colorflex-DIFF2 colorimeter from Hunter Assoc. Laboratory, Inc. (Reston, USA). To calibrate the instrument, a white standard tile was used. The color assessment was performed by calculating the average of 3 different measurements for each sample, using the CIE-Lab\* model.

This model refers to the three-dimensional color space, where the color coordinates are represented by  $L^*$  or Luminosity coordinate refers to the amount of perceived light that a material reflects or transmits and takes values between 0 and 100 (lightness, from black to white),  $a^*$  coordinate measures the saturation and defines the deviation of the achromatic point corresponding to the luminosity  $L^*$ , towards red ( $a^* > 0$ ) or towards green ( $a^* < 0$ ) (from red to green), and  $b^*$  coordinate, which is a hue angle, skews  $L^*$  toward yellow ( $b^* > 0$ ) or toward blue ( $b^* < 0$ ) (from yellow to blue) [265], [266].  $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$  coordinates were reported and used to determine the total-colour-difference ( $\Delta E$ ) induced by the incorporation rosin derivatives in the injected-molded samples when compared to the control material (pure PLA) by using equation (III.4) [267]. Also, the yellowness index was specified. In Fig. III.23 it is shown the CIELAB CIE  $L^*a^*b^*$  color space and Fig. III.24 shows the Konica-Colorflex-DIFF2 colorimeter image.

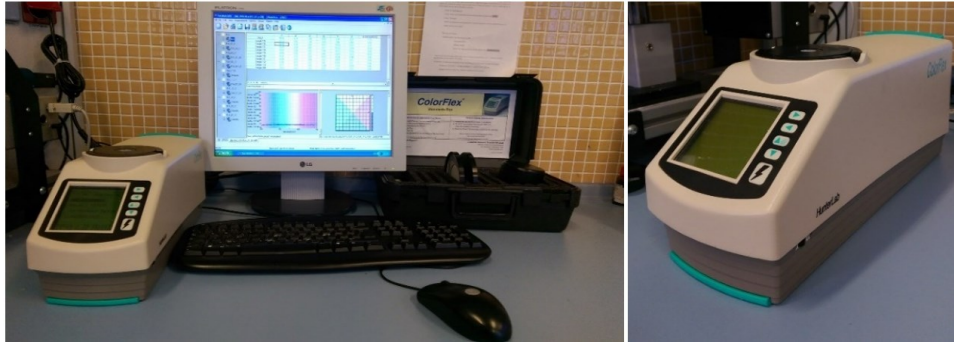
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(III.4)}$$

Where:

- $\Delta E$  is the total colour difference.
- $\Delta L^*$  is  $L^*$  sample value minus  $L^*$  control value
- $\Delta a^*$  is  $a^*$  sample value minus  $a^*$  control value
- $\Delta b^*$  is  $b^*$  sample value minus  $b^*$  control value



**Fig. III.23.** CIELAB CIE  $L^*a^*b^*$  color space. (Source: Hunter Lab, Reston, VA).



**Fig. III.24.** Konica-Colorflex-DIFF2 colorimeter.

### III.3.5.2. Water contact angle (wettability)

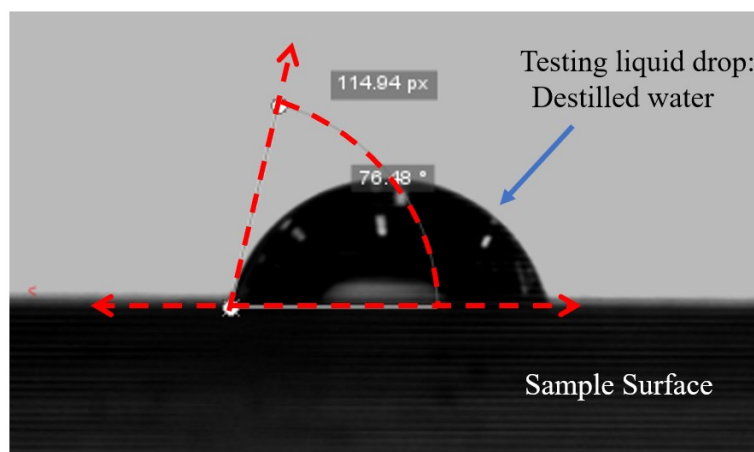
The wettability concept refers to the tendency of a liquid to spread and penetrate a solid surface. For most substrates, it is measured through the contact angle ( $\theta$ ) between the testing liquid and the solid sample's surface. The relationship between the contact angle and the surface energy is inversely proportional. The contact angle decreases with increasing surface energy [268][269]. A high contact angle means that the testing liquid does not spread over the solid sample's surface. On the contrary, if the contact angle is low, the testing liquid expands on the surface of the solid sample, giving rise to a high wettability and surface energy. The aim of this test is to evaluate whether the surface has hydrophilic or hydrophobic behavior [270]. An example of a testing liquid on the solid sample's surface is shown in Fig. III.25.

According to the literature, If the testing liquid is strongly attracted to the solid sample surface (e. g. water on a hydrophilic solid) the drop will spread completely through the solid sample and the contact angle will be approximately  $0^\circ$ . For solids that are less hydrophilic, the contact angle can vary between  $0^\circ$  and  $30^\circ$ . If the surface of the solid sample is hydrophobic, the contact angle will be greater than  $90^\circ$ . On highly hydrophobic surfaces, the angle can be greater than  $150^\circ$  and even close to  $180^\circ$ . In these cases, the water rests on the surface but does not wet it nor does it spread over it [270][271].

This technique is mainly used to analyze surface reactivity after a previous treatment [272] and the characteristics of a substrate [273]. However, different approaches try to replace this technique with other tools, such as predictive modeling with infrared spectroscopy [274].

For this research, the contact angle measurements were carried out following the guideline of ISO 828:2013 standard. Measurements were done on the surface of injected testing samples (type 1, according to ISO 527-2:2012 standard) at room temperature by the sessile drop method. An Easy Drop Standard goniometer FM140 (KRÜ SS GmbH, Hamburg, Germany) equipped with a stroboscopic camera and an analyzer program (Drop Shape Analysis SW21; DSA1) was employed. Distilled water was used as testing liquid on the sample's surface with a micro syringe. After depositing a drop of distilled water (between 2  $\mu\text{L}$  – 6  $\mu\text{L}$ ), an average time of 40 s was waited to take the first measurement, and then three additional measures were taken in intervals of 10s. This step was done in triplicate, in random positions of each sample surface.

The operating principles of the goniometer to determine the contact angle is simple, a micro syringe is used for dosing the drop, and a testing sample holder, integrated in the equipment, is used to hold the samples. Both syringe and testing sample holder are incorporated into the equipment. The equipment also has a tool for level adjustments (horizontal and vertical) to position it correctly aligned so that the drop is dosed perpendicular to the surface of the sample and the images appear centered in the visual space of the camera. By dosing the drop on the testing sample surface, the camera is adjusted, and a baseline is established with the help of the goniometer software for calculating the contact angle, which can be manually or automatically adjusted by software detection. In Fig. III.26 it is shown an Easy Drop Standard goniometer image.



**Fig. III.25.** Testing liquid on the solid sample's surface.





**Fig. III.26.** Easy Drop Standard goniometer.

### III.3.5.3. Water absorption and diffusion coefficient

#### Water absorption

According to the literature, the water absorption is define as the amount of water that an specific material can take form a medium when expose to a controlled conditions, generally temperature, moisture and time [275]. The analysis aim is the determination of the water percentage that a given material can absorb, which it is affected by the morphology of the tested sample in terms of porosity, internal imperfections and hydrophilic or hydrophobic characteristics. This technique have been used to different materials, such as textile fibers [276], construction materials [277] and polymer composites [278].

For this research, the water absorption evaluation, also known as water uptake, was performed following the ISO 62:2008 standard, under water soaking conditions, by immersing rectangular shape testing specimens ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) into distilled water (at  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Before the soaking test, all samples were dried at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h; then, cooled to room temperature, and right after, initial samples weight ( $m_0$ ) were measured using an electronic AG245 analytic balance from Mettler Toledo Inc. (Schwerzenbach, Switzerland) with a precision of  $\pm 0.1 \text{ mg}$ . The evolution of water absorption was followed periodically by taking out the samples and removing the residual water from their surface with secant paper and then measuring the wet weight ( $m_1$ ). This procedure was repeated for a total period of 15 weeks, setting the weight changes assessment periods every 1 hour during the first 10 hours of immersion.

Then, it was increased to every 24 hours until completing the first week of immersion, and then, weight changes assessment was established weekly. The materials water absorption (c) was calculated by using the following equation (III.5).

$$c = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad \text{(III.5)}$$

Where:

- $M_f$  is the weight after a certain immersion period.
- $M_i$  corresponds to the initial weight of the dry sample before immersion.

Diffusion coefficient

From the water absorption information, in specific from the saturation weight ( $W_s$ ), estimated in the linear region of the weight gain graph, ISO 62:2008 standard allows the application of Fick's first law to determine the diffusion coefficient ( $D$ ) by using the following equation (III.6) [279]–[281]. The Diffusion coefficient is described as the quantity of specific component that diffuses across a determine area under the influence of a gradient unit [282].

$$\frac{W_t}{W_s} = \frac{4}{d} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.6)}$$

Where:

- $D$  is the diffusion coefficient.
- $d$  is the initial thickness of the sample (mm).
- $W_s$  is the saturation weight in the linear region.

A graph representation of  $W_t/W_s$  versus  $t^{1/2}$  permits an estimation of the diffusion coefficient by calculating the slope ( $\theta$ ). Therefore, the diffusion coefficient ( $D$ ) can be determined following equation (III.7).

$$D = 0.0625 \pi d^2 \theta^2 \quad (\text{III.7})$$

Where:

- $d$  is the initial thickness of the sample (mm)
- $\vartheta$  is the slope of  $W_t/W_s$  versus  $t^{1/2}$  graph.

Equation (III.7) is valid for the diffusion coefficient calculation of films as soon as it is one dimensional shape. However, equation (III.8) considers different corrections to make this equation suitable for the three-dimensional shapes [280]. This equation assumes that the diffusion rates are the same for all direction [180], [283].

$$D_c = \left(1 + \frac{d}{h} + \frac{d}{w}\right)^{-2} \quad (\text{III.8})$$

Where:

- $D_c$  is corrected diffusion coefficient, considering the three-dimensional geometry.
- $h$  is the total length (mm).
- $w$  is the width (mm).
- $d$  is the sample thickness (mm).



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



En este capítulo se compone de cinco apartados, en los cuales se engloban las particularidades de cada uno de los casos de estudio del presente trabajo de investigación. A continuación, se listan los cinco casos de estudios tratados en este capítulo:

- IV.1 Modificación de poli (ácido láctico) mediante la incorporación de resina de colofonia y derivado de colofonia.
- IV.2 Mejora de la procesabilidad del PLA mediante la incorporación de ésteres de colofonia.
- IV.3 Control de la biodegradabilidad del PLA en condiciones de compostaje mediante la mezcla con resina de colofonia modificada libre de fenoles.
- IV.4 Influencia de la resina de colofonia modificada libre de fenoles en el comportamiento térmico y mecánico del PLA en función de su grado de cristalinidad y peso molecular.
- IV.5 Extracción de resina floral exótica y aprovechamiento de su residuo agroforestal en el desarrollo de materiales compuestos termoplásticos biodegradables a base de poli(ácido láctico).

En específico, cada apartado se divide en cuatro secciones:

- En primer lugar, una **introducción** del tema abordado.
- Seguido de los **procedimientos específicos** relacionados con los métodos y técnicas empleada para la evaluación de los materiales. Así como las condiciones en la que se han realizados los ensayos.
- Posteriormente, se presenta una sección de **resultados y discusiones**, donde se detalla el comportamiento de los materiales desarrollados en función de los ensayos y técnicas empleadas para la caracterización.
- Por último, se exponen **conclusiones parciales** en base a los resultados obtenidos.

Cabe destacar que, no en todos los casos de estudios se han empleado las mismas técnicas de caracterización o ensayos de análisis.





## **IV.1. MODIFICACIÓN DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE RESINA DE COLOFONIA Y DERIVADO DE COLOFONIA.**

### **IV.1.1. Introducción**

La génesis de la tesis deriva de los buenos resultados que se produjo en el almidón termoplástico (TPS) por la adición de derivados de colofonia, lo que origino el investigar si en el caso del ácido poliláctico (PLA) se producía el mismo efecto.

Por tanto, la secuenciación lógica fue analizar el efecto de derivados de colofonia en las propiedades de polímero de ácido poliláctico. Se comenzó con la propia resina de colofonia y un derivado común, se continuo con derivados más complejos y por último un derivado realizado con fines experimental para la tesis, donde además se comprobó que se lograba el objetivo de biodegradabilidad. Como epilogo, se presenta un capítulo donde se estudia la posibilidad del uso de otras resinas naturales.

En este primer capítulo se inició el estudio de la modificación del ácido poliláctico (PLA) por medio de la incorporación de la resina de colofonia (Gum Rosin, GR) y un derivado de colofonia muy común, el Pentaeritritol Ester de Gum Rosin (PEGR). El cual es un ester de uso común en la fabricación de tinta, adhesivos, paper, etc., y el cual resulta del proceso de esterificación de los ácidos de la colofonia con alcohol pentaeritritol. Este es un sólido de bajo punto de reblandecimiento y de peso molecular relativamente bajo. Para el estudio, se realizaron formulaciones de PLA con resina de colofonia sin modificar (GR) y con resina de colofonia modificada, con contenido variable de resina hasta aproximadamente un 13 % en peso. Inicialmente se estudió la influencia de las resinas en la modificación de la viscosidad del polímero, ya que se prepararon probetas normalizadas por inyección con el fin de determinar una serie de propiedades de uso.

Los materiales resultantes fueron evaluados mediante análisis termogravimétrico para conocer la cinética de degradación térmica después de ser modificados. Además, considerando la diferencia entre ambas resinas, se evaluó el efecto de su incorporación en la matriz de PLA mediante la realización de ensayos de rendimiento mecánico y de absorción de agua, estudio de la temperatura de reblandecimiento VICAT y la determinación de la temperatura de flexión bajo carga. A su vez, se evaluó la morfología de las mezclas y la humectabilidad superficial mediante la técnica de ángulo de contacto.

## IV.1.2. Métodos específicos y procedimientos

### IV.1.2.1. Materiales

Como matriz termoplástica se seleccionó Poli (ácido láctico) (PLA) del grado comercial 6201D semicristalino en forma de granza, obtenido de Ingeo Biopolímero, NatureWorks LLC (Minnetonka, EE. UU.). Este grado contiene 2% de ácido D-láctico. Se caracteriza por tener una densidad de  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$  y un índice de fluidez (MFI) en el rango de los 15–30 g/10 min (210 C, 2,16 kg).

Como aditivos se emplearon:

La *GR*, colofonia sin modificar con un punto de reblandecimiento entre 40 °C y 50 °C. Posee una temperatura de fusión entre 66 °C y 93 °C a una presión aproximada de 1103 hPa y se caracteriza por tener una densidad relativa de  $1,034 \text{ g cm}^{-3}$  a 20 °C [199]. Su aspecto físico es de color amarillo oscuro en forma de fragmentos sólidos a temperatura ambiente. La misma se obtuvo de Sigma-Aldrich (Móstoles, España). Esta resina posee un nivel de pureza del 99%, tiene un peso molecular de 302 g/mol y su fórmula molecular es  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ .

Además, se empleó la resina *PEGR*, la cual es una resina de colofonia modificada químicamente. Esta modificación consiste en la conversión de los grupos carboxilo, presentes en la colofonia de goma, en un éster (proceso de esterificación) a través de la reacción química con alcohol de pentaeritritol. Esta modificación aumenta el peso molecular, así como el punto de reblandecimiento y temperatura de fusión de la resina. *PEGR* se caracteriza por tener un peso molar de 1469 g/mol, una densidad relativa de  $1,034 \text{ g cm}^{-3}$ , con un punto de reblandecimiento está entre 50 °C y 60 °C y una temperatura de fusión está entre los 96 °C y 100 °C. Esta resina fue suministrada por United Resins - Produção de Resinas S. A. (Figueira da Foz, Portugal).

### IV.1.2.2. Preparación de las muestras

Previo al procesamiento, la granza de PLA fue premezclada con los contenidos variables de GR y PEGR, de acuerdo con la composición de cada formulación, mediante agitación manual en bolsas de plástico. Posteriormente, los materiales se almacenaron en un horno deshumidificador modelo MDEO de Industrial Marsé (Barcelona, España) durante 12 h a 40 °C para reducir el nivel de humedad.

Para obtener mezclas homogéneas, las diferentes formulaciones fueron procesadas en una extrusora de doble husillo co-rotativo, con una relación de longitud-diámetro de L/D 24, de Dupra, S.L. (Alicante, España). El perfil de temperatura programado desde la tolva de alimentación hasta la boquilla de salida de material fue de 150, 160, 170 y 180 °C, con una velocidad de rotación de 20 rpm. En la Table IV.1 se muestran las etiquetas y la composición de las formulaciones extruidas. Para la caracterización de las diferentes formulaciones, primero fueron triturados en forma de granza y posteriormente fueron moldeados en probetas normalizadas de ensayo mediante moldeo por inyección en una máquina inyectora Sprinter 11t de Erinca S. L. (Barcelona, España). El perfil de temperatura de inyección fue de 175 °C (cámara) y de 185 °C (en la boquilla de inyección), con un tiempo de llenado y enfriamiento fijado en 2 s y 16 s, respectivamente.

**Table IV.1.** Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de resina de colofonia y derivado de colofonia.

Matriz polimérica	resina	Contenido de resin (phr)		
		5	10	15
PLA	GR	PLA/GR_5	PLA/GR_10	PLA/GR_15
	PEGR	PLA/PEGR_5	PLA/PEGR_10	PLA/PEGR_15

Dos tipos de probetas normalizadas se obtuvieron mediante el moldeo por inyección. El primer tipo de probetas en forma de mancuerna identificadas como "1BA", las cuales fueron utilizadas en la caracterización de las propiedades de tracción según la norma ISO 527 [284], y el segundo tipo de probetas en forma rectangular ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) utilizadas en la caracterización de las propiedades de flexión.

#### IV.1.2.3. Medidas del Índice de fluidez

Las mediciones del MFI se realizaron en un plastómetro modelo Ars-Faar de Metrotec (Lezo, España), según la norma ISO 1133 [285] a una temperatura de 190 °C, bajo una carga nominal de 2,16 kg. Para las mediciones del MFI se utilizó material triturado, el mismo que se empleó en la inyección de las probetas normalizadas.

#### **IV.1.2.4. Humectabilidad y absorción de agua**

La humectabilidad se evaluó midiendo el ángulo de contacto en la superficie de las probetas rectangulares moldeadas por inyección. Las pruebas fueron realizadas en condiciones ambientales (24 °C y humedad relativa del 35%) mediante el método de gota sésil, con un goniómetro Easy Drop Standard FM-140 de Krüss GmbH (Hamburgo, Alemania), equipado con una cámara monocromática y un software de evaluación y control de medida (Analizador de forma de gota SW21; DSA1). Después de depositar una gota de agua destilada (volumen entre 2  $\mu$ L y 5  $\mu$ L) con una micro- jeringa, se dejó pasar un tiempo promedio de 60 s antes de realizar la primera medición, posteriormente se realizaron cuatro mediciones adicionales a intervalos de 10 s. Este paso se realizó por triplicado, en posiciones aleatorias en la superficie de la muestra.

Además, la absorción de agua del PLA puro y de las formulaciones de PLA con contenidos variables de GR y PEGR se determinó de acuerdo con lo especificado en la norma ISO 62 [286], utilizando probetas normalizadas. Para obtener valores medios de absorción de agua, el ensayo se realizó por triplicado para cada formulación. Antes de iniciar, las probetas se almacenaron por 48 h a 45 °C en un horno deshumidificador modelo MDEO de Industrial Marsé (Barcelona, España) con el fin de reducir la humedad y obtener pesos constantes. Posteriormente, las probetas se sumergieron en agua destilada en condiciones ambientales (24 °C y humedad relativa del 35%) por un periodo de 4 semanas. El cambio de peso fue monitoreado y registrado cada 2 días durante la primera semana, posteriormente, el cambio de peso se registró de forma semanal hasta completar el periodo de finalización del ensayo. El cambio porcentual de masa (c), debido a la absorción de agua, se calculó usando la ecuación (III.5).

#### **IV.1.2.5. Medición de color**

Las propiedades de color se evaluaron utilizando un Colorflex- Espectrofotómetro DIFF2-45/0 de Hunter Asociate Laboratorio, Inc. (Reston, USA). En la medición se utilizaron probetas rectangulares de tamaño 80 × 10 × 4 mm<sup>3</sup>. El instrumento se calibró con un mosaico estándar blanco. Seguidamente, el valor medio de tres mediciones, tomadas en posiciones al azar sobre la superficie de las probetas fue calculado. Las coordenadas de color L\* (luminosidad), a\* (rojo-verde) y b\* (amarillo-azul) fueron utilizadas para determinar la diferencia total de color ( $\Delta E$ ) inducida por la presencia de GR y PEGR en las muestras inyectadas, en comparación con el PLA puro. La  $\Delta E$  fue calculada mediante la ecuación (III.4).

#### IV.1.2.6. Caracterización térmica

##### DSC Análisis y degradación térmica

La caracterización térmica de los materiales se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo (821) (Schwerzenbach, Suiza). Para examinar las principales transiciones térmicas del PLA puro y de las formulaciones de PLA con contenidos variables de GR y PEGR, los análisis se programaron en tres ciclos: (a) calentamiento inicial de 25 °C a 180 °C, (b) enfriamiento de 180°C a -50 C, y (c) segundo calentamiento de -50 °C a 350 °C. Para evaluar los aditivos GR y PEGR, el análisis térmico fue programado con un calentamiento inicial de 30 °C a 90 °C, un enfriamiento de 90 °C a 30 °C y un segundo calentamiento de 30 °C a 130 °C. Ambos análisis térmicos se realizaron a una tasa de calentamiento-enfriamiento de 10 C min<sup>-1</sup>, en una atmósfera de nitrógeno (30 ml min<sup>-1</sup>) usando un peso de muestra promedio de 6 a 8 mg colocados en crisoles de aluminio con una capacidad de volumen de 40 µl. El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA puro y de las formulaciones de PLA con GR y PEGR, se calcularon con la ecuación (III.1).

La descomposición térmica de las muestras se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA), realizado en un analizador Linseis (PT1000) (Selb, Alemania). El perfil de descomposición del PLA puro y de las formulaciones de PLA se hizo mediante análisis dinámico, con una velocidad de calentamiento de 10 C min<sup>-1</sup>, de 40 °C a 600 °C, en atmósfera de nitrógeno (30 ml min<sup>-1</sup>) usando un peso de muestra promedio de 18 a 20 mg colocados en crisoles de alúmina (70 µl). Las temperaturas de degradación inicial ( $T_{5\%}$ ) se determinaron al 5% de la pérdida de masa. Por otro lado, las temperaturas de máxima descomposición ( $T_{max}$ ) se calcularon a partir de la primera derivada de las curvas TGA (DTG).

#### IV.1.2.7. Caracterización mecánica

Las propiedades de tracción y flexión se determinaron bajo las normas ISO 527 e ISO 178, [284] [246], respectivamente, utilizando una máquina de ensayo universal de Ibertest modelo EL-IB30 (Madrid, España). Los ensayos tracción se realizaron a una velocidad de 10 mm min<sup>-1</sup> y célula de carga de 5 kN. Para los ensayos de flexión, la velocidad fue de 5 mm min<sup>-1</sup>, celda de carga de 5 kN y una separación de 64 mm entre los puntos de apoyo. En ambos ensayos se utilizaron cinco probetas por cada formulación, para el cálculo de la media y la desviación.

La resistencia al impacto se determinó en probetas normalizadas sin entallas ( $80 \times 10 \times 4$  mm<sup>3</sup>), usando un péndulo Charpy 6J en una máquina de prueba de impacto de Metrotec, S. A. (San Sebastián, España), bajo la norma ISO 179 [287]. La dureza Shore D de los materiales se determinó por triplicado utilizando un durómetro 67-6D de Instruments J.Bot SA (Barcelona, España), en condiciones ambientales (24 °C y relativa humedad del 35%).

### **IV.1.2.8. Caracterización termo-mecánica**

El análisis DMTA en modo de torsión se realizó en un reómetro oscilante AR-G2 de TA Instruments (New Castle, USA). La temperatura de ensayo fue programada de 30 °C a 150 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 C min<sup>-1</sup>, con una deformación máxima ( $\gamma$ ) de 0,1% y una frecuencia de 1 Hz.

Las temperaturas de reblandecimiento Vicat (VST) y la temperatura de flexión bajo carga (HDT), se midieron en un Vicat/HDT Deflex 68-7A2, Metrotec S. A. (Sebastián, España), en baño calefactor con aceite de silicona. Los valores VST se determinaron utilizando el método B-50 de ISO 306 [224]. Las medidas HDT se obtuvieron según el método A de ISO 75 [222].

### **IV.1.2.9. Estudio morfológico**

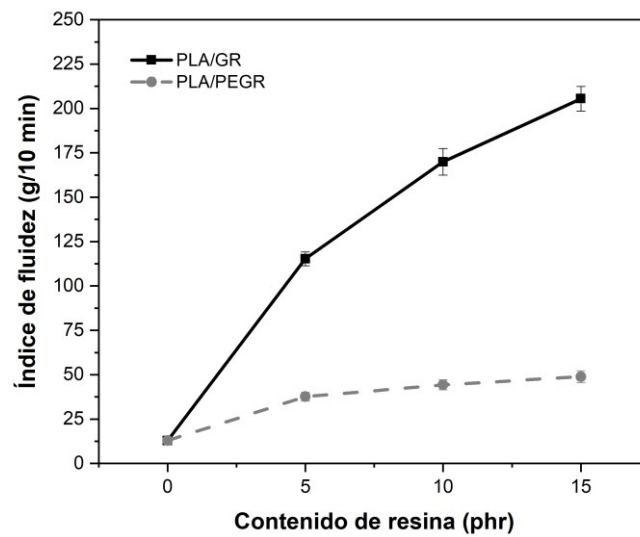
La morfología de los materiales se observó a través de la microestructura en la superficie de fractura de las probetas ensayadas por impacto charpy. Un microscopio electrónico de barrido (SEM) se utilizó para evaluar la dispersión de las resinas en el matriz polimérica de PLA. Se empleó un microscopio PHENOM de FEI Company (Eindhoven, Países Bajos) con una aceleración de voltaje de 5 kV. Antes de la evaluación microscópica, todas las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de aleación oro-paladio para hacer que las superficies sean conductivas, utilizando un Sputter Coater Emitech SC-7620 de Quorum-Technologies (Este Sussex, Reino Unido).

### IV.1.3. Resultados y discusiones

#### IV.1.3.1. Medición del índice de fluidez

Se partió de un PLA para inyección de 13 gr/min, incorporándose hasta 15 partes de aditivo por 100 de polímero base (phr), lo que supone cerca de un 13% en peso. Los resultados mostrados revelan la disminución ocurrida en la viscosidad de las formulaciones, resultando en una tendencia creciente de los valores de MFI, a medida que el contenido de GR y PEGR aumenta en la matriz polimérica del PLA. Como se puede observar, la adición de GR produjo un incremento de los valores del índice de fluidez en mayor proporción comparados con los valores obtenidos tras la adición de PEGR. Para una concentración de 5 phr de GR, el MFI experimenta un incremento cerca del 790% (115,3 g/10 min), mientras que la adición de PEGR, en el mismo contenido, aumenta el MFI en aproximadamente un 193% (37,6 g/10 min), en comparación con el valor MFI del PLA puro (13 g/10 min). Tal incremento en los valores de MFI podría estar relacionado con un efecto lubricante producido por las resinas en el PLA, el cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas [288], [289].

Además, el notable aumento de los valores de MFI en las formulaciones de PLA con GR se asocia con la baja estabilidad de GR debido a su insaturación (falta de enlaces de hidrógeno). Esta insaturación hace que GR sea susceptible a la temperatura, presentando un bajo punto de reblandecimiento (en el rango de 40 °C – 50 °C) y también un bajo peso molecular (en el rango de 296 - 302 g/mol) [290], en comparación con PEGR. Estos factores producen una baja viscosidad de la masa fundida y, por lo tanto, influyen en los valores de MFI. Por el contrario, PEGR tiene un punto de reblandecimiento más alto (en el rango de 50 °C – 60 °C y posee un peso molecular mayor (en el rango de 1469–1480 g/mol) debido a su modificación química, la cual a su vez le confiere mayor viscosidad en el estado fundido [291]–[293]. Estos resultados se aprecian en la Fig. IV.1.



**Fig. IV.1.** Influencia de la resina de colofonia y derivado de colofonia en el índice de fluidez del ácido poliláctico.

Como conclusión, se puede observar la elevada influencia de los aditivos en el MFI del ácido poliláctico, aspecto que debe considerarse en uso.

#### IV.1.3.2. Análisis de humectabilidad y absorción de agua

Mediante la medición del ángulo de contacto, se evaluó si la adición de GR y PEGR podría tener algún efecto positivo sobre las propiedades de humectabilidad del PLA. PLA puro presenta un ángulo de contacto ligeramente superior a los  $77^\circ$ . Como consecuencia de la incorporación de GR en el PLA, los valores del ángulo de contacto disminuyeron, mostrando una tendencia decreciente a medida que aumenta la cantidad de GR incorporado. Por ejemplo, para la formulación de PLA con 5 phr de GR, el valor del ángulo de contacto disminuyó por debajo de los  $72,5^\circ$  (representando una disminución del más 6%).

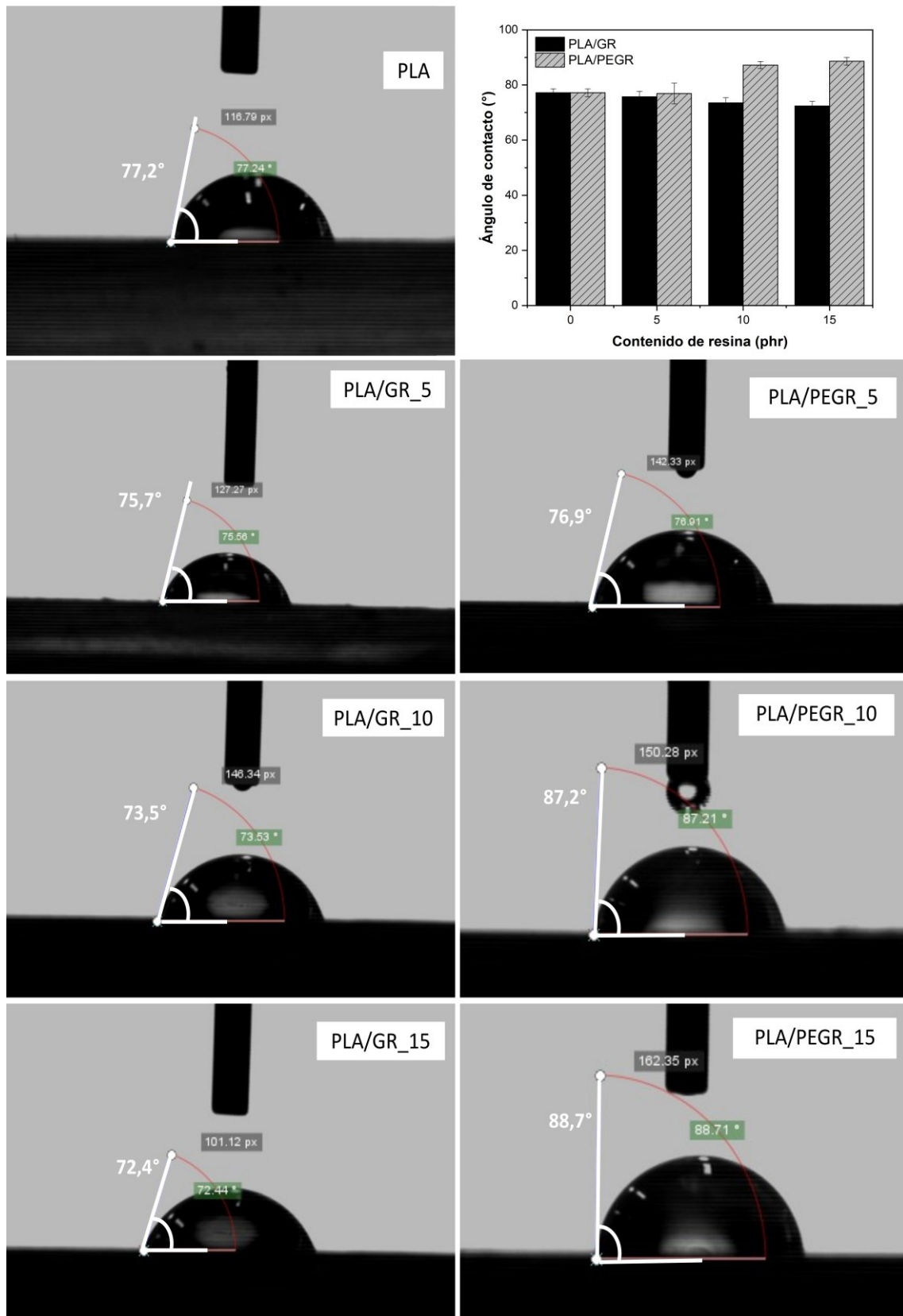
Sin embargo, la adición de PEGR condujo a obtener una superficie con mayor carácter hidrofóbico en el material resultante. Esto evidenciado por el aumento del ángulo de contacto por encima de los  $88,5^\circ$  en la formulación de PLA con 15 phr de PEGR.



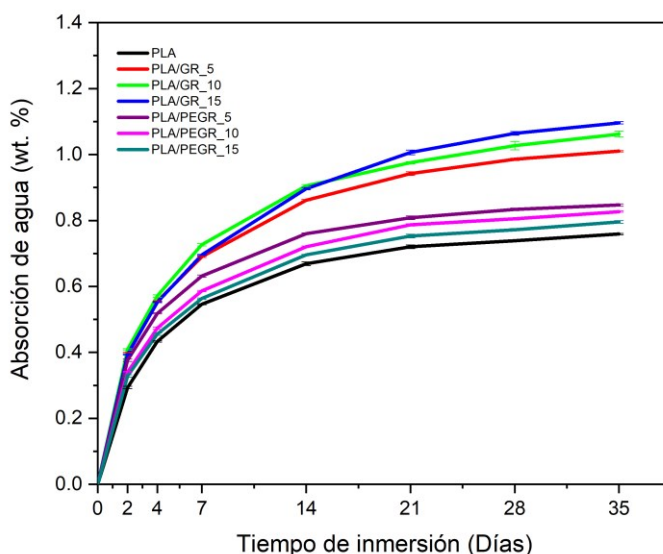
El efecto hidrofóbico producido por PEGR en el PLA podría ocurrir debido a los grupos ésteres (-C=O-) presentes en PEGR, los cuales se han formado mediante el proceso de esterificación al reaccionar los grupos carboxilo presentes en ácido de colofonia con alcohol pentaeritritol. De acuerdo con S. Siddiki et. al [294], los ésteres presentan limitaciones en la formación de puentes de hidrógeno, por lo tanto, son más hidrófobos que los ácidos carboxílicos y los alcoholes.

Por otra parte, se realizó la evolución de la absorción de agua del PLA puro y de las formulaciones de PLA con contenidos variables de GR y PEGR. Por un lado, la incorporación de GR al PLA aumentó significativamente la capacidad de absorción de agua de sus formulaciones en comparación con el PLA puro. Este comportamiento se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua y los ácidos carboxílicos presentes en GR. Es bien sabido que los ácidos carboxílicos son polares y no se dimerizan en agua, pero debido a la presencia del hidroxilo en el grupo carboxilo, son capaces de formar puentes de hidrogeno con las moléculas del agua [295], [296].

Por otro lado, el aumento de la capacidad de absorción de agua de las formulaciones de PLA con GR, en comparación con el PLA puro, podría deberse a la baja compatibilidad de GR y la matriz polimérica. Su interacción podría genera defectos internos en las probetas y, por tanto, se absorbe una mayor cantidad de agua. Cuanto mayor es el contenido de GR en el PLA, más hidrofílico se vuelve (tal como se observa en las medidas del ángulo de contacto). En comparación, también se observó que la incorporación de PEGR aumentó la capacidad de absorción de agua del PLA. Sin embargo, estos valores son inferiores a los observados en las formulaciones de PLA con GR. Por tanto, se asume que el aumentó la capacidad de absorción de agua de las formulaciones de PLA con PEGR están relacionadas con posibles defectos generados por la saturación de PEGR en la matriz del PLA. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.2 y Fig. IV.3



**Fig. IV.2.** Valores del ángulo de contacto de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia.



**Fig. IV.3.** Evolución de la absorción de agua de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia.

Los análisis de ángulos de contacto y absorción de agua permiten concluir que la resina de colofonia y el derivado de colofonia aumentan la hidrofobicidad superficial del ácido poliláctico. Sin embargo, en condiciones de inmersión y tiempo prolongado estos aditivos conllevan a la retención de agua, posiblemente por las imperfecciones internas del material luego de su mezcla.

#### IV.1.3.3. Análisis de color

Los valores de color obtenidos para los materiales estudiados, basados en el sistema CIELab\*, así como las diferencias de color total ( $\Delta E$ ) y el índice de amarillo (YI), confirman que la adición de GR y PEGR al PLA aumentan el brillo en todas las formulaciones, especialmente en las mezclas con PEGR, ya que los valores de  $L^*$  tienden a aumentar de 38 (PLA puro) hasta 85 (PLA/PEGR\_15). Además, cabe señalar que el aumento de los valores en la coordenada  $L^*$  para PLA/PEGR\_10 y PLA/PEGR\_15, junto con la disminución de los valores de la coordenada  $b^*$ , podría deberse al color lechoso que muestran estas formulaciones (Fig. IV.4). Los valores negativos de la coordenada  $a^*$  significa claramente que no hay presencia de color rojo en las formulaciones.

Sin embargo, la evidente tendencia creciente de los valores de la coordenada  $b^*$ , a medida que aumenta el contenido de GR añadido, confirman la tonalidad amarillenta en las probetas inyectadas. Por ejemplo, para la formulación PLA/GR\_15 el valor de la coordenada  $b^*$  alcanzó un valor superior a los 29, en comparación con el valor obtenido del PLA puro ( $b^* = 2,4$ ).

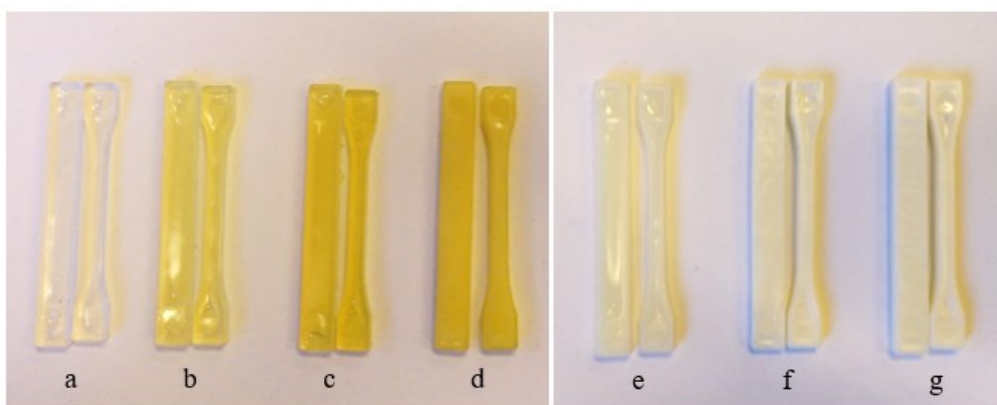
Con respecto a la diferencia de color total  $\Delta E$ , todas las muestras mostraron un cambio significativo por la adición de GR y PEGR, con tendencia a incrementar a medida que aumenta la cantidad de GR y PEGR añadida. Las muestras con GR muestran valores en el rango de 9 - 37, mientras que las muestras con PEGR muestran valores en el rango de 30 – 50. Los resultados del índice de amarillo (YI) muestran que los valores más altos (de 27 a 60) corresponden a los materiales que contienen GR como aditivo.

Este efecto se debe al color amarillo intenso de GR, también confirmado con el aumento de los valores de la coordenada  $b^*$ . Los valores más bajos de YI, en el rango de 10 a 18 para las mezclas con PEGR, sugieren que esta resina tiene una menor influencia en el tono amarillo en comparación con GR.

Debido al color que producen los aditivos estudiados en el PLA, GR y PEGR podrían ser considerados como pigmentos naturales o colorantes para la fabricación de *masterbatch* a nivel industrial. En algunos casos, los materiales coloreados son necesarios en aplicaciones específicas, por ejemplo, la protección de sustancias frente a la luz. Por lo tanto, el uso de GR y PEGR podría ser considerado una opción viable para modificar el color de los materiales termoplásticos. Y más específicamente, en la modificación del color de los termoplásticos biodegradables, donde el interés por preservar las características de un material ecoeficiente demanda el uso de aditivos que provengan de origen renovable. Los valores del cambio de color, según la escala CIELAB, se muestran en la Table IV.2.

**Table IV.2.** Medidas de color de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia.

Muestras	L*	a*	b*	$\Delta E$	YI
PLA	38,2 $\pm$ 0,3	-0,2 $\pm$ 0,1	2,4 $\pm$ 0,4	0	8,9 $\pm$ 1,6
PLA/GR_5	42,3 $\pm$ 0,5	-3,3 $\pm$ 0,1	9,9 $\pm$ 0,5	9,1 $\pm$ 0,5	27,1 $\pm$ 1,8
PLA/GR_10	43,1 $\pm$ 0,5	-3,5 $\pm$ 0,2	17,6 $\pm$ 0,4	16,1 $\pm$ 0,7	48,3 $\pm$ 1,2
PLA/GR_15	63,1 $\pm$ 0,3	-3,6 $\pm$ 0,4	29,8 $\pm$ 0,4	37,1 $\pm$ 0,6	60,0 $\pm$ 1,8
PLA/PEGR_5	68,4 $\pm$ 0,6	-4,2 $\pm$ 0,1	6,3 $\pm$ 0,4	30,7 $\pm$ 0,7	10,7 $\pm$ 0,8
PLA/PEGR_10	85,1 $\pm$ 0,7	-2,7 $\pm$ 0,1	9,4 $\pm$ 0,2	47,4 $\pm$ 0,7	16,6 $\pm$ 0,5
PLA/PEGR_15	85,1 $\pm$ 0,7	-2,4 $\pm$ 0,1	9,7 $\pm$ 0,9	47,5 $\pm$ 1,0	17,4 $\pm$ 0,7

**Fig. IV.4.** Aspecto visual de las probetas inyectadas, obtenidas de las de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia. (a) PLA puro; (b) PLA/GR\_5; (c) PLA/GR\_10; (d) PLA/GR\_15; (e) PLA/PEGR\_5; (f) PLA/PEGR\_10, and (g) PLA/PEGR\_15.

Se puede concluir que la incorporación de colofonia y derivado de colofonia al ácido poliláctico, genera un cambio de color de la matriz. Dado este cambio de color, la colofonia y el derivado de colofonia podrían utilizarse como pigmentos naturales en el ácido poliláctico. Las tonalidades podrían variar de amarillo claro hasta amarillo oscuro, con el uso de colofonia y de color lechoso blanquecino hasta bloco opaco con el uso de derivados de colofonia.

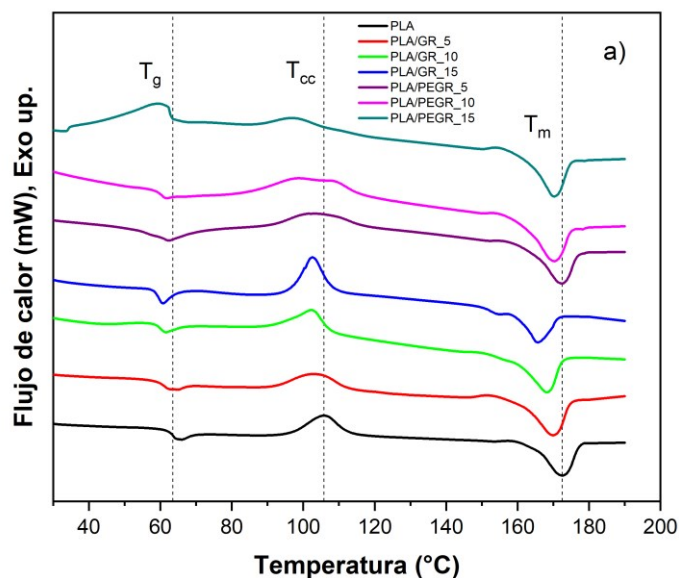
#### IV.1.3.4. Propiedades térmicas

##### Análisis DSC

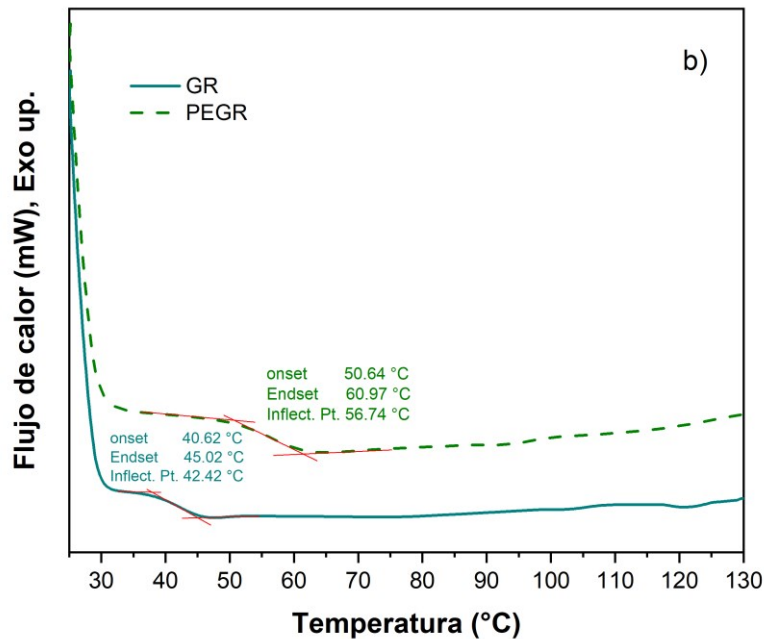
Las curvas DSC correspondientes al segundo calentamiento, obtenidas del PLA puro y de las formulaciones de PLA con contenido variable de GR y PEGR, revelan que la incorporación de GR y PEGR disminuyen ligeramente el valor de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PLA puro (63,5 °C), mostrando una tendencia a disminuir con el aumento del contenido de GR (hasta una reducción de 4 °C para la formulación PLA/GR\_15). Mientras que PEGR disminuyó el valor de la  $T_g$  del PLA en no más de 3 °C (formulación PLA/PEGR\_10). Esta leve disminución de la  $T_g$  se atribuye a un efecto lubricante producido por el GR y PEGR en la matriz del PLA, la cual induce a una mayor movilidad de sus cadenas poliméricas. Según bibliografía, una disminución de los valores de  $T_g$  está directamente relacionado con mayor movilidad de las cadenas poliméricas a temperaturas más bajas de lo habitual [200], [297]. Por otro lado, se observó que la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) presenta una tendencia decreciente similar a la observada en los valores de  $T_g$ . P. ej., el pico exotérmico ubicado alrededor de los 106 °C, correspondiente a la cristalización en frío del PLA puro, se desplaza ligeramente a temperaturas más bajas en todas las formulaciones, alcanzando valores de 98 °C para la formulación PLA/PEGR\_15. Este comportamiento podría estar asociado con el efecto de lubricación producido por PEGR, el cual les permite a las cadenas poliméricas reordenarse con mayor facilidad y rapidez. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.5.

Respecto al grado de cristalinidad ( $X_c$ ), el PLA puro exhibe un  $X_c = 9,6 \%$ , la cual disminuye gradualmente tras la incorporación de las resinas GR y PEGR hasta llegar a valores de 7,3 % y 6,3 %, respectivamente. Este efecto es más evidente en las formulaciones de PLA con PEGR, y puede estar asociado a la reducida formación de cristales durante el proceso de cristalización en frío. El cual independientemente de tener una rápida reorganización de las cadenas poliméricas, podría estar afectado por la presencia de las resinas dificultando el crecimiento de cristales.

Las curvas DSC de las resinas GR y PEGR muestran un comportamiento diferente entre ambas resinas. GR presenta un salto de línea base situado a temperatura inferior a la obtenida para PEGR. Ambos saltos de línea base están asociados con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de GR y PEG o temperatura de reblandecimiento, los cuales ocurren sin acompañamiento de ningún proceso exotérmico o endotérmico a lo largo del perfil de temperatura hasta los 130 °C. Para GR, el salto de línea base ocurre en el rango de los 40 °C – 45 °C, mientras que para PEGR el salto de línea base se encuentra en el rango de los 50 °C – 61 °C. La curva DSC muestra aproximadamente 15 °C de diferencia entre la temperatura del punto de inflexión de GR (42,4 °C) y la temperatura del punto de inflexión de PEGR (56,7 °C). Este valor para GR se encuentra en conformidad con el valor del punto de reblandecimiento de la colofonia reportado por T. Cabaret et al., [298] en un estudio previo. Como se mencionó con anterioridad, PEGR es un éster de colofonia con mayor estabilidad térmica, por lo tanto, se esperaba un valor de  $T_g$  mayor para PEGR respecto a GR. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.6, y en la Table IV.3 se resumen los valores de las principales transiciones térmicas. Cabe destacar que, la colofonia es una mezcla natural compleja, la cual se obtiene a partir de la oleoresina de los pinos y sus propiedades térmicas pueden variar dependiendo del método y proceso de extracción.



**Fig. IV.5.** Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia.



**Fig. IV.6.** Curvas DSC de los aditivos de colofonia (Gum Rosin, GR) y el derivado de colofonia pentaeritritol ester de gum rosin (PEGR).

En conclusión, los aditivos de colofonia producen un efecto lubricante en las cadenas poliméricas del ácido poliláctico, conllevando a un ligero aumento de su movilidad reduciendo la interacción entre estas.

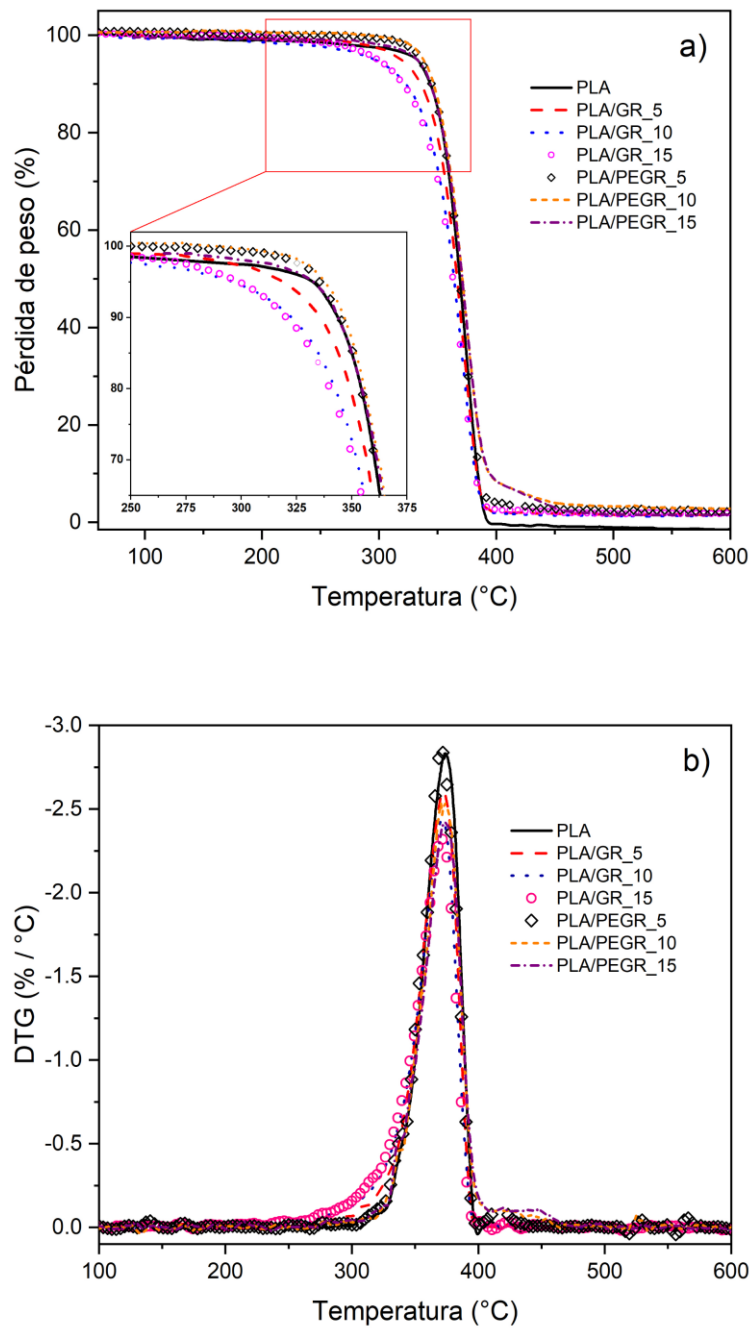
#### Ensayos de termogravimetría

En lo relacionado con la evaluación de la estabilidad térmica, se conoce que la descomposición térmica del PLA puro tiene lugar en un único paso de descomposición, presentando el inicio de esta en torno a los 332 °C, en conformidad con lo reportado anteriormente por J. Ferri et. al [299]. En comparación, al incorporar GR en la matriz polimérica del PLA se produjo una notable reducción de la temperatura de inicio de degradación, con tendencia a disminuir con la cantidad creciente de GR en la formulación, p. ej., para el contenido más bajo de GR (PLA/GR\_5), la  $T_{5\%}$  se redujo en aproximadamente 4%, hasta llegar a reducirse en más de un 10 % para la formulación con el mayor contenido de GR ((PLA/GR\_15).



Por otro lado, la incorporación de PEGR condujo a un ligero aumento de la temperatura de inicio de degradación del PLA, con tendencia a aumentar con la cantidad creciente de PEGR en la formulación, llegando a valores de 337 °C (PLA/PEGR\_10) y 340 °C (PLA/PEGR\_15). Estos resultados sugieren que la adición de PEGR mejora la estabilidad térmica del PLA, ya que retrasa el proceso de inicio de degradación/descomposición a mayor temperatura. Además, se asume que este comportamiento está asociado con la característica térmica intrínseca de PEGR, la cual presenta mayor estabilidad térmica que GR debido a su modificación química (esterificación). Un comportamiento similar fue observado por observado por Aldas et al., al incorporar GR y derivados de GR a un bio-compuesto basado en almidón y poliésteres alifáticos/aromáticos [300]. A pesar de la influencia de GR y PEGR sobre la temperatura de inicio de degradación del PLA, estas no produjeron efecto significativo en los valores de la temperatura de descomposición máxima. Las curvas termogravimétricas de pérdida de peso y descomposición máxima en función de la temperatura se muestran en la Fig. IV.7 y en la Table IV.3 se resumen los valores de temperatura de inicio de descomposición térmica de ( $T_{5\%}$ ), determinado al 5% de la pérdida de masa. Además, también se muestran los valores de la temperatura en la cual ocurre la tasa máxima de descomposición ( $T_{max}$ ), calculada de la primera derivada de las curvas TGA .

Analizando los picos máximos de las curvas DTG, las cuales representan el punto de degradación máxima, se observó que estos se encuentran en el rango de los 370 °C - 374 °C, valores similares al presentado por el PLA puro ( $\approx 375$  °C). Este último comportamiento se atribuye a la característica de la matriz polimérica (PLA), la cual no es significativamente afectada por la cantidad de GR y PEGR añadido, de manera que mantiene el valor de máxima tasa de descomposición en un rango relativamente estrecho. Sin embargo, otros aditivos – p. ej., los extensores de cadena pueden causar grandes cambios en temperatura de descomposición máxima del PLA [301]. Este comportamiento se muestra en la Fig. IV.7b.



**Fig. IV.7.** Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia: **a)** Pérdida de peso y **b)** DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.

**Table IV.3.** Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia.

Muestras	DSC						TGA	
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
PLA	63,5	105,8	17,9	172,5	26,8	9,6	332,3	374,3
PLA/GR_5	61,1	103,6	21,3	170,1	28,7	8,4	319,3	372,6
PLA/GR_10	60,1	102,3	24,6	168,2	31,3	7,9	300,6	371,3
PLA/GR_15	59,5	102,5	26,4	168,0	32,2	7,3	298,4	370,8
PLA/PEGR_5	61,0	103,5	24,7	172,2	31,0	7,0	335,0	371,8
PLA/PEGR_10	60,4	99,8	28,9	170,2	34,6	6,7	337,9	373,5
PLA/PEGR_15	62,6	98,0	19,2	170,1	24,3	6,3	340,0	373,8

En conclusión, la incorporación de colofonia mejora la estabilidad térmica del ácido polilactico, mientras que el derivado de colofonia acelera su descomposición térmica.

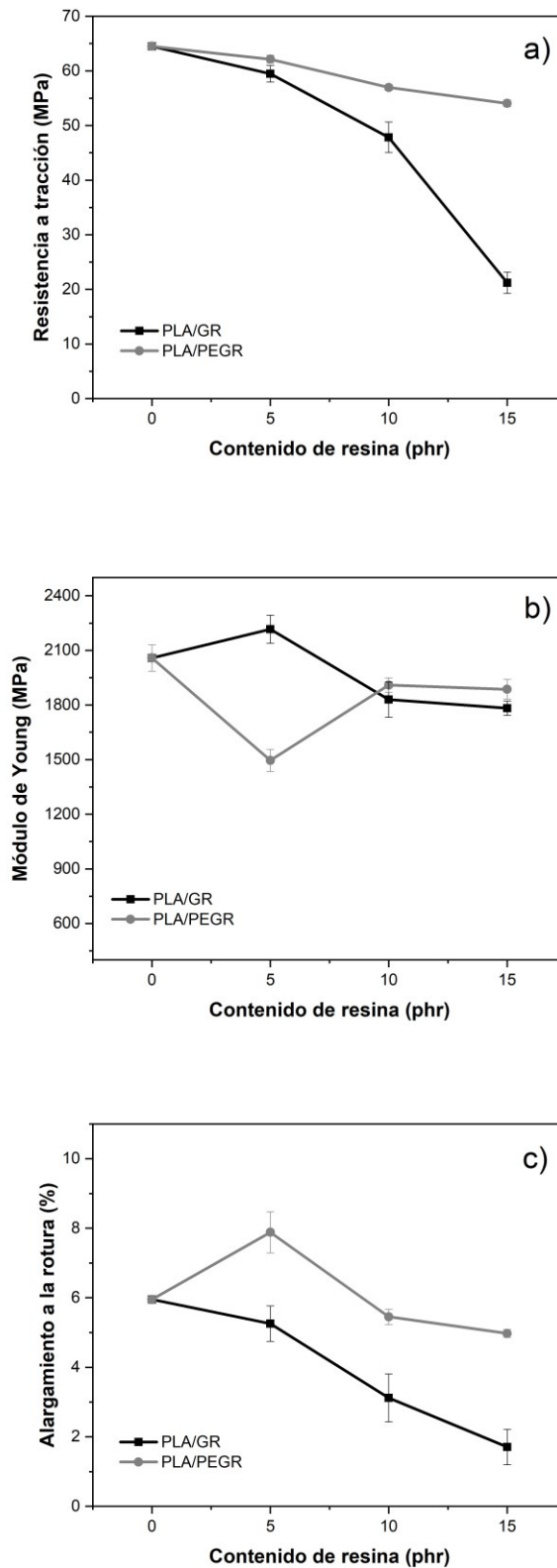
#### IV.1.3.5. Propiedades mecánicas

##### Tracción

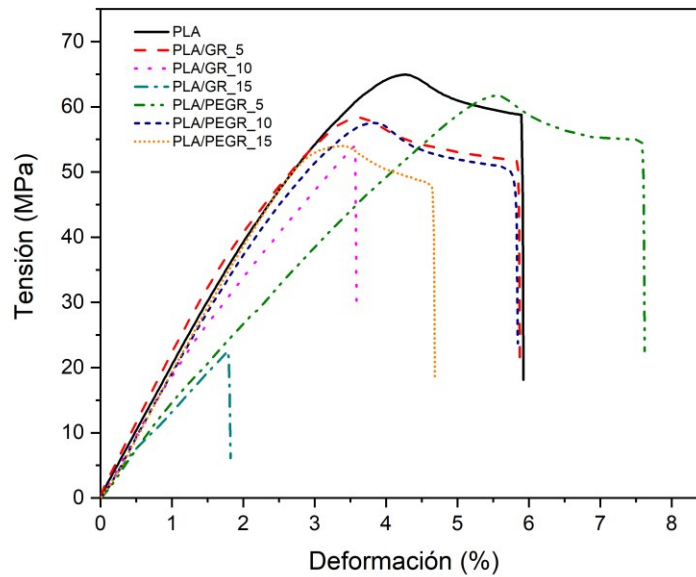
El comportamiento de la resistencia a tracción de las formulaciones PLA/GR y PLA/PEGR es similar en ambos casos. La incorporación de GR y PEGR conduce a una disminución los valores de resistencia a tracción con respecto al PLA puro. La adición de GR disminuye en mayor proporción los valores de resistencia a tracción en comparación con la adición de PEGR. Por ejemplo, para contenidos iguales de GR y PEGR (5 phr) los valores de resistencia a la tracción disminuyen hasta 59,5 y 62,3 MPa, respectivamente, con una diferencia de unos 3 MPa entre ellos. Sin embargo, a medida que el contenido de GR y PEGR aumentan, la diferencia entre sus valores de resistencia a la tracción es más notables. Para la formulación PLA/GR\_15 se produjo un descenso hasta los 21 MPa (una disminución porcentual del 66,8%), mientras que para la formulación PLA/PEGR\_15 la reducción de la resistencia a tracción fue de un 15,6% (54 MPa), ambos respecto a la resistencia del PLA puro (64 MPa). Esta caída en la resistencia a tracción se atribuye un inicio de separación de fases en las mezclas que contienen GR y PEGR por encima de 5 phr debido a un efecto de saturación, el cual debilita el polímero generando concentración de tensiones [297] [300].

Kaavessina et. al [302], reportaron en un estudio previo sobre el efecto plastificante de GR en la matriz de PLA cuando se agrega en contenidos más bajos. Por lo tanto, por encima de 5 phr el efecto de saturación es posible. Probablemente se podría hablar de un efecto plastificante en el caso exclusivo de la formulación PLA/PEGR\_5, donde destaca la disminución del módulo de tracción hasta 1495, así como un ligero aumento del alargamiento a la rotura hasta aproximadamente un 8 %, ambos comparados con los valores de resistencia a tracción y alargamiento a la rotura obtenidos para el PLA puro (2060 MPa) y (6 %), respectivamente. J. Ferri et al [185], han reportado un efecto de plastificación mediante el uso de ester de ácido graso epoxidado sobre el PLA, describiendo el fenómeno de la misma manera (un incremento en el alargamiento en ruptura y una reducción en el módulo y la resistencia a tracción de las formulaciones de PLA). Cabe destacar que, el alargamiento a la rotura de las formulaciones de PLA con 10 y 15 phr en contenido de GR, disminuyen considerablemente en torno a los 3 % y 1,7%, respectivamente. Este comportamiento podría explicarse debido al hecho de que 5 phr es la cantidad máxima de GR asimilado por la matriz polimérica antes de iniciar la saturación. En comparación, C. Pavon et. al [303], evaluaron el efecto de GR sobre la matriz de policaprolactona (PCL), obteniendo un buen efecto plastificante y mayor estabilidad térmica de PCL debido a la incorporación de GR. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.8.

Un análisis más amplio de las curvas de tensión-deformación, muestra las características de deformación del PLA puro y de las formulaciones PLA con GR y PEGR. La adición de GR redujo la capacidad de resistencia del PLA, evidenciada por la reducción de la resistencia a tracción [304]. Sin embargo, a pesar de que el PLA con 5 phr en contenido de GR se vio afectado por la reducción de resistencia y elongación a la rotura, este aumentó ligeramente su rigidez, de acuerdo con el ligero incremento del módulo de tracción. Este comportamiento podría explicar la pérdida de resistente al impacto. Ver Fig. IV.9.



**Fig. IV.8.** Valores de las propiedades de tracción de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia: **a)** resistencia a tracción, **b)** módulo de tracción y **c)** alargamiento a la rotura.



**Fig. IV.9.** Curvas de tensión-deformación de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia.

Como conclusión de las propiedades de tracción, la adición de resina de colofonia y de derivado de colofonia al ácido poliláctico producen un efecto negativo al disminuir su resistencia a tracción. Este efecto es más notable en la incorporación de derivado de colofonia. Sin embargo, de forma positiva, en concentraciones igual al 5phr (aproximadamente un 4,7 %), la adición de colofonia y de derivado de colofonia reducen su rigidez como consecuencia de la disminución de los valores del módulo de tracción

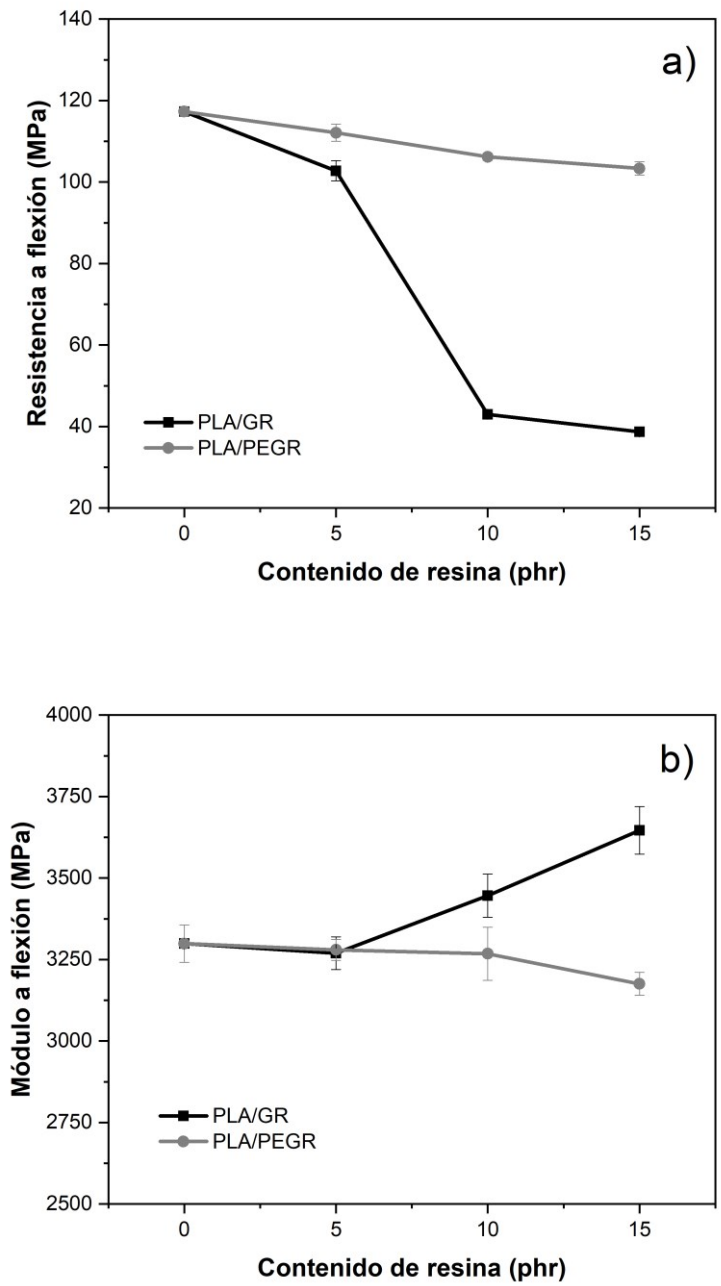
#### Flexión

El PLA se caracteriza por tener una resistencia y módulo a flexión cercano a los 117 MPa y 3299 MPa, respectivamente. Tras la incorporación de GR y PEGR en la matriz polimérica de este, se produjo una tendencia decreciente en valores de resistencia a flexión. Las formulaciones de PLA/PEGR presentan una disminución casi lineal de la resistencia a flexión a medida que aumenta el contenido de PEGR. Esta disminución se produjo en porcentajes aproximados de 5 % y 12 % ( respecto del PLA puro) en las formulaciones con mayor cantidad del derivado de colofonia (PLA/PEGR\_5 y PLA/PEGR\_15), respectivamente.

Por otro lado, la incorporación de GR condujo a una mayor pérdida de la resistencia a flexión comparado con PEGR. Para las formulaciones con contenidos de 5 y 15 phr de resina GR (PLA/GR\_5 y PLA/GR\_15) la pérdida de resistencia a flexión ocurrió en porcentajes superior a los 12 % y 67 %, respectivamente.

En cuanto al módulo de flexión, por encima de 5 phr en contenidos de GR y PEGR el comportamiento es completamente diferente. GR conllevó a aumentar ligeramente los valores del módulo a flexión, mientras que PEGR conllevó a disminuirlo. Según G. Odian et. al [305], la rigidez de un polímero está asociada con el módulo y el nivel de resistencia del polímero a deformarse. Por otro lado, J. A. Sauer et. al [306], sostienen que las regiones cristalinas dan rigidez y resistencia a los polímeros. En consecuencia, se confirma que la adición de GR condujo a aumentar ligeramente la rigidez y fragilidad del material resultante y, por lo tanto, a disminuir la resistencia a flexión del PLA, especialmente por encima de los 5 phr en contenidos de resina añadida. Además, se asume que las saturaciones de GR en la matriz polimérica del PLA fueron determinantes en la disminución de la resistencia a flexión, provocando la pérdida de la resistencia en más de un 67% (PLA/GR\_15, resistencia a flexión = 38,5 MPa). Estos resultados se muestran en la Fig. IV.10.

En conformidad con el comportamiento de las propiedades a tracción y la disminución del grado de cristalinidad de las formulaciones. Se justifica el descenso de la resistencia a flexión de las formulaciones con bajo contenido de resina de colofonia y de derivado de colofonia. Efecto positivo frente a un polímero cuyas aplicaciones a nivel industrial están limitadas principalmente por ser un polímero de alto nivel de rigidez, comparado con un polímero convencional como el polietileno.



**Fig. IV.10.** Valores de las propiedades de flexión de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: **a)** resistencia a flexión, **b)** módulo de flexión.



A partir de los resultados de resistencia al impacto Charpy de las formulaciones estudiadas, es posible confirmar que el PLA puro se caracteriza por tener una baja capacidad de absorción de energía de impacto, cercano a los  $38 \text{ kJ m}^{-2}$ . A su vez, se confirma el aumento de la rigidez de las formulaciones de PLA con GR y PEGR, en concentración superior a los 4,7 %. Esto evidenciado nuevamente, por la notable disminución en los valores de resistencia al impacto. A excepción de la formulación PLA/PEGR\_5, la cual mostró una resistencia al impacto de  $38,5 \text{ kJ m}^{-2}$  (valor similar al obtenido para el PLA puro). La disminución de la resistencia al impacto, en las formulaciones de PLA/GR y PLA/PEGR (a partir de los 5phr en contenido de PEGR), está estrechamente relacionada con una baja miscibilidad entre los componentes debido a la saturación de las resinas, lo cual conduce a una clara separación de fases y debilitamiento del material, tal como se muestra en los resultados del estudio morfológico. Además, según los resultados de las propiedades de tracción, la adición de GR al PLA redujo su resistencia a tracción y a la elongación a la rotura. Por consiguiente, era de esperarse una notable disminución en los valores de resistencia al, debido a la fragilidad.

Por otra parte, a pesar de la disminución de los valores de resistencia al impacto de las formulaciones PLA/PEGR\_10 y PLA/PEGR\_15, el comportamiento de la formulación PLA/PEGR\_5 (con resistencia al impacto similar al del PLA puro) podría estar vinculado una mayor cohesión de PEGR con el PLA a bajas concentraciones. Un comportamiento similar fue reportado por M. Aldás et. al [300]., quienes utilizaron GR y derivados de GR para modificar las propiedades de un almidón termoplástico (TPS) comercial, y en el cual describen una buena interacción química entre el TPS y la resina GR modificada, así como una alta cohesión entre las moléculas de ambos materiales por efecto de la modificación de GR. Estos parámetros se muestran en la Table IV.4.

En lo relacionado con la medición de dureza Shore D, no se observaron cambios significativos, ya que los valores de este parámetro estuvieron entre los 83 y 84 Shore D para todas las formulaciones, valores similares al mostrado por el PLA puro (83). Por consiguiente, se asume que GR y PEGR no tienen ninguna influencia en las propiedades de dureza del PLA. Ver Table IV.4.

En lo concerniente a la VST, el PLA puro mostró un valor cercano a 58 °C. En comparación, los valores de VST para las formulaciones de PLA/GR presentaron una tendencia a disminuir con la cantidad creciente de GR añadido, llegando a valores de 53 °C en la formulación con máximo contenido de GR (PLA/GR\_15). Mientras que para las formulaciones de PLA/PEGR los valores de VST permanecieron en torno a los 57 °C. Este comportamiento de las formulaciones de PLA/GR confirma lo supuesto en el apartado de la medición del índice de fluidez, en lo concerniente a la susceptibilidad de GR a la temperatura debido a su instauración. De manera que, al aumentar su contenido en la matriz del PLA provoca una mayor movilidad de las cadenas poliméricas a menor temperatura, permitiendo así un reblandecimiento del material a temperaturas más bajas que la del PLA puro (58 °C) y cada vez más cercana a la temperatura de reblandecimiento de GR (40 °C – 50 °C). Por el contrario, PEGR no influye notablemente en el punto de reblandecimiento del PLA, lo cual se atribuye a la estabilidad térmica de PEGR y mayor punto reblandecimiento (50 °C – 60 °C).

**Table IV.4.** Valores de la resistencia al impacto, dureza, Vicat y HDT de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia.

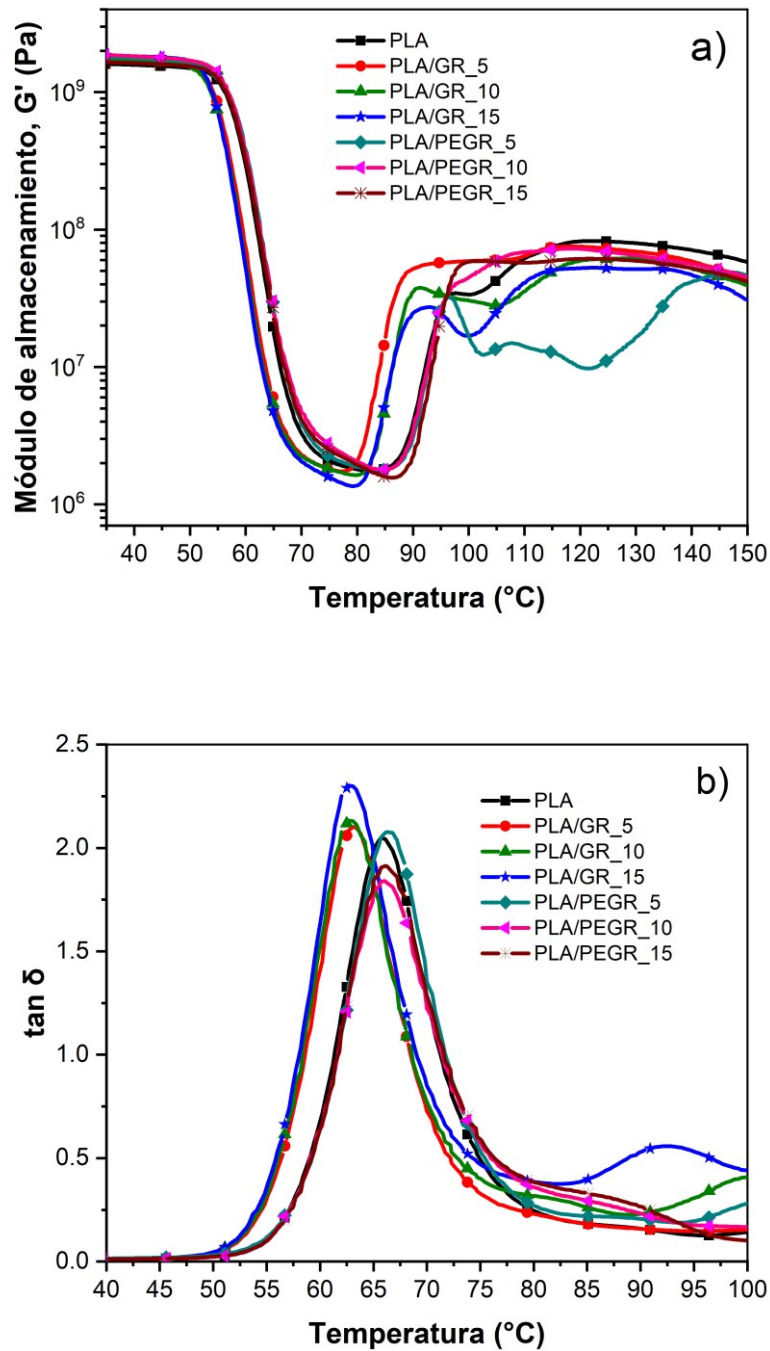
Muestras	Resistencia de impacto Charpy (kJ m <sup>-2</sup> )	Dureza Shore D	Temperatura de reblandecimiento, VST (°C)	Temperatura de flexión bajo carga, HDT (°C)
PLA	37,6 ± 0,1	83 ± 0,6	57,9	58,6
PLA/GR_5	21,8 ± 1,6	83 ± 1,0	55,0	57,0
PLA/GR_10	13,9 ± 0,6	84 ± 0,6	54,5	56,4
PLA/GR_15	6,3 ± 1,0	84 ± 0,6	53,8	56,0
PLA/PEGR_5	38,5 ± 0,6	84 ± 1,0	57,6	57,5
PLA/PEGR_10	23,3 ± 0,9	83 ± 1,2	56,9	58,0
PLA/PEGR_15	17,4 ± 0,4	83 ± 1,0	57,7	57,7

En conclusión, la resina de colofonia y su derivado no influyen en la dureza de PLA. Sin embargo, conforme se aumenta el contenido de estos aditivos se pierde capacidad de absorber energía de impacto, y las formulaciones disminuyen en resistencia térmica.

### Propiedades termo-mecánicas

Dado que el tipo de PLA utilizado para este estudio es semicristalino, el comienzo de las curvas de  $G'$  presentan valores elevados (alrededor de 2 GPa). En el intervalo de la transición vítrea, el módulo se reduce significativamente a valores alrededor de 55 MPa, y después de 90 °C el módulo de almacenamiento experimenta un aumento debido al proceso de cristalización en frío. Al inicio de las pruebas, las formulaciones de PLA/GR presentan valores de  $G'$  similares al obtenido para el PLA puro, sin embargo, estos valores comienzan a decrecer antes que en el PLA puro, lo cual indica que la transición vítrea ( $T_g$ ) está teniendo lugar en temperatura más baja debido a la incorporación de GR. Posteriormente, los valores del módulo de almacenamiento aumentan de nuevo alrededor de 60 MPa, a partir de 80 °C, esto debido al proceso de cristalización, el cual comienza a temperaturas más bajas que el PLA puro, a medida que aumenta el contenido de GR.

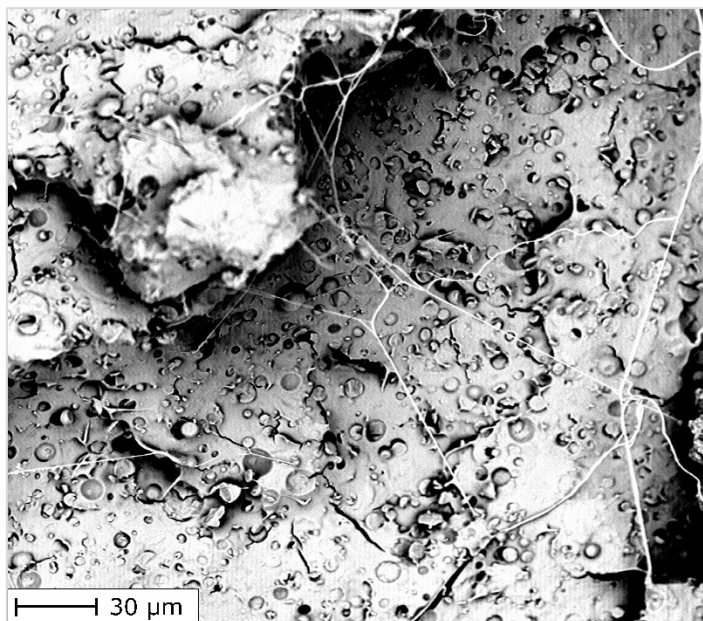
La  $T_g$  se determinó por el pico de  $\tan \delta$ , el cual se muestra en . Como se puede confirmar, la  $T_g$  disminuyó ligeramente por la incorporación de GR en las muestras de PLA, disminuyendo de aproximadamente 65,7 °C a 63 °C en la formulación de PLA/GR\_5. Para las formulaciones de PLA/GR\_10 y PLA/GR\_15 la  $T_g$  descendió hasta los 62 °C. El mismo comportamiento de la reducción de la  $T_g$  se observó también en la evaluación DSC, donde el valor de la  $T_g$  disminuyó a medida que el contenido de GR aumentó. Para muestras de PLA/PEGR no se observaron cambios significativos, ya que las transiciones térmicas se produjeron de forma similar a la del PLA puro. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.11.



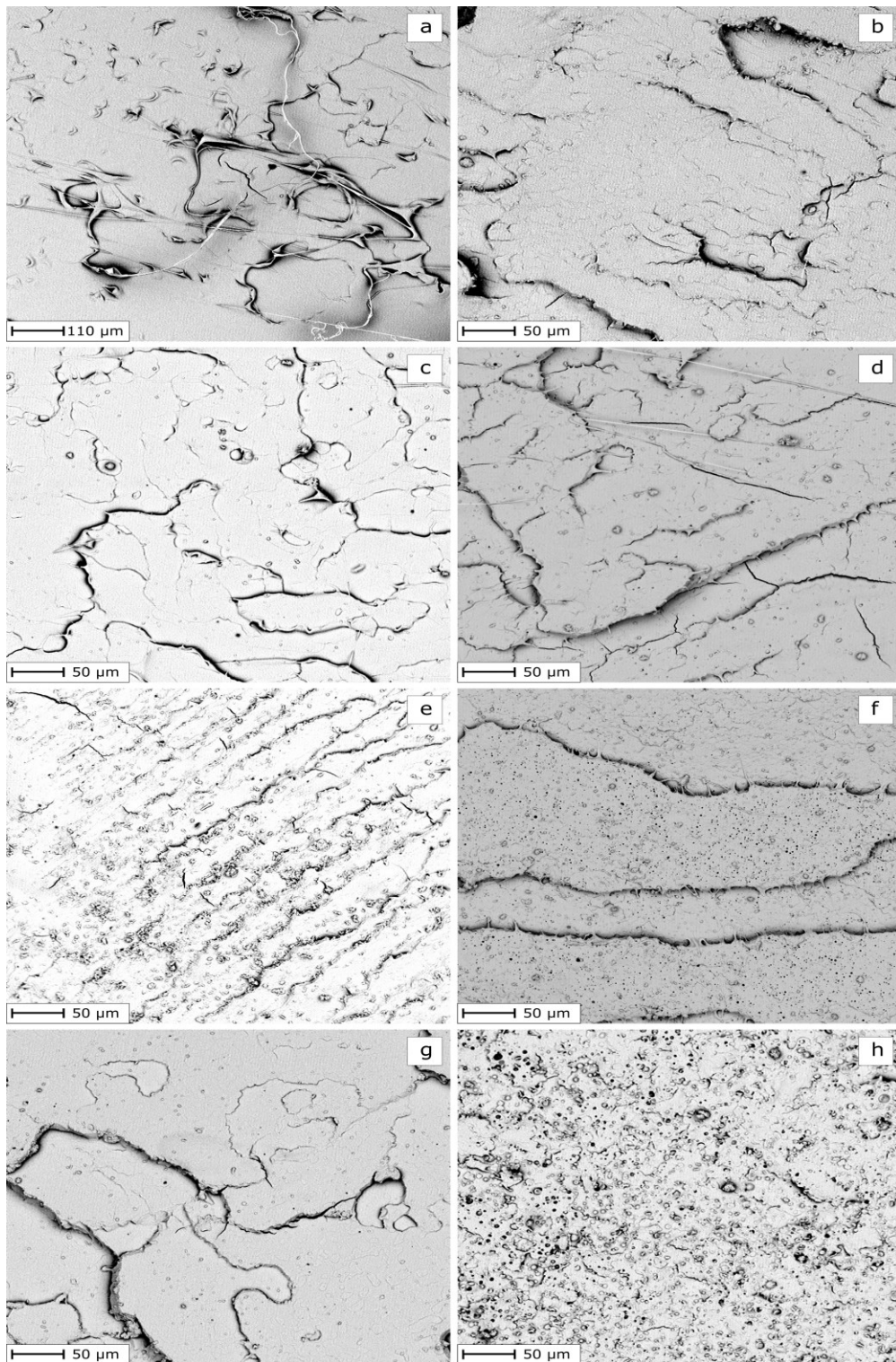
**Fig. IV.11.** Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a) Módulo de almacenamiento y b)  $\tan \delta$ , ambos en función de la temperatura.

#### IV.1.3.6. Estudio morfológico

El análisis SEM del PLA puro, presentó una fractura típica con una superficie parcialmente lisa debido a la baja deformación plástica sufrida, hecho que caracteriza al PLA como un polímero relativamente frágil. La formulación de PLA/GR\_5 presenta pequeñas formaciones granulares correspondiente a la resina GR añadida (fase dispersa en el polímero matriz de PLA). El número de gránulos aumenta con el contenido creciente de GR añadido. A diferencia de la morfología mostrada por las formulaciones de PLA/GR, las formulaciones de PLA/PEGR muestran un claro incremento en el tamaño de los gránulos de la fase dispersa, formada por la saturación de PEGR. Esta saturación aumenta a medida que aumenta la cantidad de PEGR añadido. De manera que, la resina saturada en la formulación actúa como concentrador de tensiones, provocando la disminución en las propiedades mecánicas del PLA, como fue observado en los resultados de la caracterización mecánica. Finalmente, los cráteres y gránulos formados por la resina PEGR no generan buena cohesión en la matriz polimérica, lo que confirma la saturación de la resina en el PLA. Las imágenes SEM que confirman este comportamiento se muestran en la Fig. IV.12 y Fig. IV.13.



**Fig. IV.12.** SEM imagen de la formulación PLA/PEGR\_15 a 3200x de aumento, saturación de la resina de derivado de colofonia en el ácido poliláctico, en concentración aproximada de 13%.



**Fig. IV.13.** Imágenes SEM de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: **a** and **b**) PLA puro a 1000x y 2000x; **c**) PLA/GR\_5; **d**) PLA/PEGR\_5; **e**) PLA/GR\_10; **f**) PLA/PEGR\_10; **g**) PLA/GR\_15; **h**) PLA/PEGR\_15, a 2000x de aumentos.


#### IV.1.4. Conclusiones parciales

La incorporación de colofonia y derivados de colofonia como aditivos en el ácido poliláctico incrementa la fluidez del material en estado fundido.

Los análisis de ángulos de contacto y absorción de agua permiten concluir que la resina de colofonia y el derivado de colofonia aumentan la hidrofobicidad superficial del ácido poliláctico. Sin embargo, en condiciones de inmersión y tiempo prolongado estos aditivos conllevan a la retención de agua, posiblemente por las imperfecciones internas del material luego de su mezcla.

La incorporación de colofonia y derivado de colofonia al ácido poliláctico, genera un cambio de color de la matriz, lo cual podría ser interesante para uso como pigmentos naturales. Por otro lado, la incorporación de colofonia mejora la estabilidad térmica del ácido poliláctico, mientras que el derivado de colofonia acelera su descomposición térmica.

Los resultados obtenidos en este apartado se publicaron en la revista Journal of Applied Polymer Science, el artículo se titula: Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: mechanical performance and hydrophobicity. <https://doi.org/10.1002/app.49346>.

Received: 9 December 2019	Revised: 3 April 2020	Accepted: 5 April 2020	
DOI: 10.1002/app.49346			
<b>ARTICLE</b>		<b>Applied Polymer</b> WILEY <small>SCIENCE</small>	
<b>Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: Mechanical performance and hydrophobicity</b>			
Harrison De La Rosa-Ramírez <sup>1</sup>   Miguel Aldas <sup>1,2</sup>   José Miguel Ferri <sup>1</sup>   Juan López-Martínez <sup>1</sup>   María Dolores Samper <sup>1</sup>			
<sup>1</sup> Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Alicante, Spain <sup>2</sup> Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador		<b>Abstract</b> The modification of PLA by melt compound with gum rosin (GR) and pentaerythritol ester of GR (PEGR) was investigated by studying the mechanical and thermal performance, blends morphology, wettability, and water absorption. Standard testing specimens for characterization were made at a variate resin content of 5, 10, and 15 part per hundred resin (phr) and manufactured by injection molding. It was found that GR and PEGR had a lubricating effect in PLA polymeric chains, resulting in a remarkable increase of 790 and 193% in melt flow index with only 5 phr GR and PEGR contents, respectively. A significant change in more than 10° of increasing water contact angle was observed for PLA with 15 phr PEGR. Thermogravimetric analysis reveals that PEGR led to delayed PLA degradation/decomposition process to higher temperature, increasing the onset temperature ( $T_{5\%}$ ) in more than 7°C for PLA with 15 phr PEGR.	
<b>Correspondence</b> Harrison de la Rosa Ramirez, María Dolores Samper Madrigal, Laboratorio CIL2, Universitat Politècnica de València, Instituto Tecnológico de Materiales, Campus Alcoy, Plaza Ferrándiz y Carbonell n° 1, 03801 Alcoy (Alicante), Spain. Email: harrison.dr@hotmail.com; hardela@epsa.upv.es; masammad@upvnet.upv.es		<b>KEYWORDS</b> colophony, gum rosin, pentaerythritol ester of gum rosin, poly (lactic acid)	
<b>Funding information</b> Generalitat Valenciana; Ministry of Economy and Competitiveness, Grant/Award Number: MAT2017-84909-C2-2-R			

## **IV.2. MEJORA DE LA PROCESABILIDAD DEL PLA MEDIANTE MEZCLA FÍSICA CON ÉSTERES DE COLOFONIA**

### **IV.2.1. Introducción**

A partir de la evaluación del efecto de la resina de colofonia sin modificación o gum rosin (GR) y un pentaeritritol ester de gum rosin (PEGR) en el PLA, realizado en el primer apartado, se decidió continuar con la evaluación de los derivados de colofonia en la matriz del PLA .

En este segundo apartado se analizan dos ésteres de colofonia, con la diferencia de que vamos aumentando la complejidad de los ésteres. Estos dos ésteres son un glicerol éster de gum rosin (UTG), que resulta del proceso de esterificación de los ácidos de la colofonia con alcohol glicerol, y un pentaeritritol ester de gum rosin (UTP) de mayor peso molecular que el evaluado en el primer apartado. Este mayor peso molecular le confiere a la resina mayor viscosidad y estabilidad térmica.

Por tanto, la investigación en este apartado se centra en analizar los dos ésteres de colofonia utilizados como aditivos para el ácido poliláctico (PLA), con el fin de modificar su procesabilidad. Para este estudio, se realizaron mezclas de polímero de ácido poliláctico de fase amorfa con cantidades variables de éster de glicerol y éster de pentaeritritol mediante proceso de extrusión, en concentraciones de 1, 3 y 5 partes por cien resinas (phr), cantidad máximas aproximada de resina de 4,7 %. Cabe destacar que, en el presente apartado se reduce la cantidad de aditivos incorporado en la matriz del PLA, esto se debe a que en el estudio morfológico del apartado anterior se observó una saturación de la resina gum rosin y del derivado de gum rosin en concentraciones superior a los 4,7 %.

Además de la comparación del rendimiento de la procesabilidad del PLA y sus mezclas con derivado de colofonia, durante la fabricación de las probetas normalizadas mediante el proceso de moldeo por inyección, en este apartado se evaluó la degradación térmica, la microestructura de las nuevas formulaciones, el índice de fluidez y el comportamiento mecánico. También se utilizó la técnica de espectroscopia de rayos infrarrojos para evaluar la posible interacción de los aditivos con la matriz de PLA a nivel químico.



## IV.2.2. Métodos específicos y procedimientos

### IV.2.2.1. Materiales

En este estudio se usó un grado comercial de poli(ácido láctico) biodegradable (PLA) Purapol LX-175, suministrado por Corbion Purac (Ámsterdam, Países Bajos). Este PLA contiene un 4% de isómero D, su índice de fluidez (MFI) está en el rango de 3-5 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y su densidad es de 1,24 g cm<sup>-3</sup>. Para las formulaciones, se utilizaron dos ésteres de colofonia como aditivos: **UTP**, un pentaeritritol éster de colofonia con un punto de reblandecimiento entre 110 - 115 °C y un índice de acidez máximo de 15) y **UTG**, un glicerol éster de colofonia con un punto de reblandecimiento entre 86-90 °C y un índice de acidez máximo de 15). La Fig. IV.14 muestra las estructuras moleculares típicas de los productos de colofonia modificada después de la esterificación [307]–[310]. Ambos ésteres de colofonia fueron proporcionados por United Resins. Produção de Resinas S. A (Figueira da Foz, Portugal).

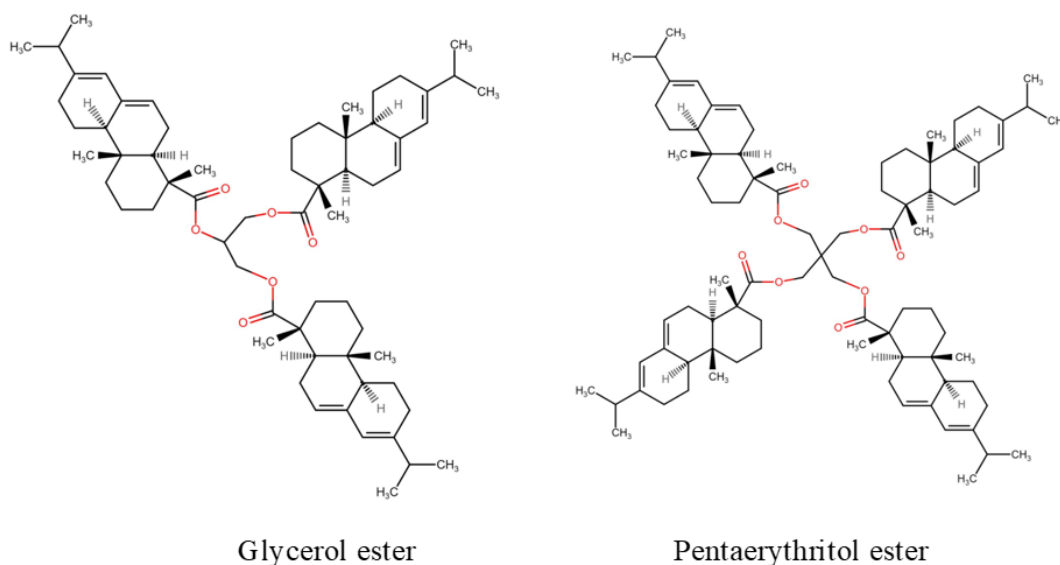


Fig. IV.14. Estructuras moleculares de ésteres de colofonia.

#### IV.2.2.2. Preparación de las mezclas

Antes del procesamiento, los ésteres de colofonia UTP y UTG se rompieron en pequeños fragmentos utilizando un mortero de porcelana. Luego, se tamizaron en una criba vibratoria RP09 CISA® (Barcelona, España) para ser utilizados en forma de grano (tamaño de partícula entre 3 y 5 mm). Los granos de resina se mezclaron con PLA en concentraciones de 1, 3 y 5 partes por cien resinas (phr). La identificación de las formulaciones se indica en la Table IV.5.

Antes de procesar las formulaciones, los gránulos de PLA y los granos de UTP y UTG se sometieron a un proceso de secado a 50 °C durante 12 horas en un horno deshumidificador modelo D-82152 de MMM Medcenter. GmbH (München, Alemania) para reducir la humedad residual. Posteriormente, los materiales fueron premezclados en bolsas plásticas mediante agitación manual de acuerdo con cada formulación preparada. Posteriormente, la premezcla de los materiales formulados se dosificó mediante un alimentador gravimétrico de un solo tornillo K-QX2, de K-Tron GmbH (Niederlenz, Suiza), en una extrusora de dos tornillos con una relación de longitud a diámetro de 25 mm (L/D), de Haake Rheocord 9000 (Karlsruhe, Alemania) con un perfil de temperatura de 60/160/165/170/175/180/180 °C desde la tolva de alimentación hasta la boquilla de salida del material, a una velocidad de tornillo de 20 rpm. A continuación, los materiales fundidos se moldearon por inyección en muestras normalizadas para su caracterización en una máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu-&Solé (Barcelona, España), obteniendo probetas rectangulares y en forma de mancuerna de acuerdo con las normas ISO 527-2 [284] e ISO 179-1 1 [287], respectivamente.

**Table IV.5.** Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de los ésteres de colofonia.

Etiqueta para UTP	Etiqueta para UTG	Contenido de resina (phr)
PLA		-
PLA-1UTP	PLA-1UTG	1
PLA-3UTP	PLA-3UTG	3
PLA-5UTP	PLA-5UTG	5

#### IV.2.2.3. Análisis del índice de fluidez

La determinación del índice de fluidez (MFI) se realizó bajo los lineamientos de la norma ISO 1133 [285], a una temperatura de 190 °C con carga nominal fija de 2,16 Kg, utilizando un equipo de medición Mod. 452 de MP Strumentti (Bussero, Italia), equipado con un troquel normalizado con boquilla de 2 mm de diámetro y 8 mm de longitud.

#### IV.2.2.4. Análisis térmico y caracterización termo-mecánica

Como técnicas de evaluación se emplearon el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el objetivo de verificar el efecto de los ésteres de colofonia (UTP y UTG) sobre la estabilidad térmica y las principales transiciones de fase del PLA. Estas transiciones de fase se definen como: el cambio de un estado vítreo a gomoso, proceso de cristalización, y punto de fusión, los cuales se determinan a través de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ), respectivamente.

La estabilidad térmica se determinó utilizando un equipo TGA modelo PT1000 de Linseis Inc. (Selb, Alemania), mediante el monitoreo de los cambios de peso de las muestras (15-18 mg), ejecutando un ciclo de calentamiento dinámico de 30 a 700 °C, a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min en presencia de atmósfera de nitrógeno (30 mL min<sup>-1</sup>). La descomposición térmica inicial ( $T_{5\%}$ ) de las muestras se determinó al 5% de su pérdida de masa, mientras que las temperaturas de máxima tasa de degradación ( $T_{max}$ ) se obtuvieron a partir del pico máximo de la primera derivada de las curvas TGA (DTG).

Por medio de Calorimetría diferencial de barrido se evaluaron principales transiciones térmicas, empleando un calorímetro Q200 de TA Instruments (New Castle, EE. UU.). Las muestras (7-10 mg) se colocaron en crisoles de aluminio estándar sellados (40 µl), luego se sometieron a un programa térmico dinámico con una rampa de calentamiento/enfriamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, establecidos en tres pasos: (i) calentamiento de 30 °C a 190 °C, (ii) un paso de enfriamiento de 190 a -30 °C, y (iii) un paso de recalentamiento hasta 200 °C en presencia de atmósfera de nitrógeno (caudal de 30 mL min<sup>-1</sup>). El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA puro y las mezclas de PLA con éster de colofonia se calcularon utilizando la ecuación (III.1).

La caracterización termo-mecánica del PLA puro y las mezclas de PLA con éster de colofonia se llevó a cabo en un reómetro oscilante AR G2 de TA Instruments (New Castle, EE. UU.). Los ensayos se realizaron sobre probetas de tamaño  $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , con un programa de temperatura de 30 a 130 °C, a una rampa de calentamiento de  $2 \text{ °C min}^{-1}$ , deformación máxima ( $\gamma$ ) de 0,1% y una frecuencia de 1 Hz. Además, se evaluaron las temperaturas de reblandecimiento Vicat (VST) y la temperatura de deflexión bajo carga (HDT). Ambos ensayos se realizaron en un equipo compacto Vicat/HDT Deflex 687-A2 de Metrotec S. A (Sebastián, España), en un baño calefactor con aceite de silicona. Los valores de VST se obtuvieron mediante el método B50 de ISO 306, con una aguja normalizada de punta plana. Las medidas HDT se obtuvieron según el método A de ISO 75. Ambos ensayos se realizaron con probetas rectangulares moldeadas por inyección de tamaño  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ .

### **IV.2.2.5. Propiedades de tracción**

Las propiedades de tracción de las mezclas de PLA con ésteres de colofonia se obtuvieron de acuerdo con las pautas ISO 527-2 [284] realizadas en muestras de prueba normalizada (tipo "1BA" en forma de mancuerna) como se indica en la norma. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos de tracción universal ELIB-30 de S.A.E. Iberstest (Madrid, España) utilizando una velocidad de carga de  $10 \text{ mm min}^{-1}$ , con una célula de carga de 5 kN. Se probaron cinco muestras para cada formulación y se informaron los valores promedio de la resistencia a la tracción calculada (MPa), el módulo de tracción (MPa) y el alargamiento a la rotura (%).

### **IV.2.2.6. Microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM)**

La evaluación de la microestructura de las mezclas de PLA con éster de colofonia se realizó en un microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM) ZEISS Ultra-55 de Oxford-Instruments (Oxfordshire, Reino Unido) operado a 2 kV. La grabación de las imágenes fue tomada a aumentos entre 500x y 2000x en las superficies de muestras rotas en las pruebas de impacto charpy. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en un porta muestras con cinta adhesiva de carbón conductor y recubiertas con una capa delgada de aleación de oro y paladio para una mejor conductividad, empleando un Sputter-Coater Emitech SC7620 de Quorum Technologies. (Sussex Oriental, Reino Unido).

#### **IV.2.2.7. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en la región entre 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (118 escaneos, a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ ) por ATR, sobre piezas moldeadas por inyección. Se utilizó un espectrómetro JASCO 615 plus (Easton, MD, EE.UU). Las pruebas realizadas se sobrescribieron en un espectro de fondo, previamente registrado para compensar el efecto de la humedad y la presencia de dióxido de carbono en el aire.

#### **IV.2.3. Resultados y discusiones**

##### **IV.2.3.1. Medida del índice de fluidez y evaluación de la procesabilidad**

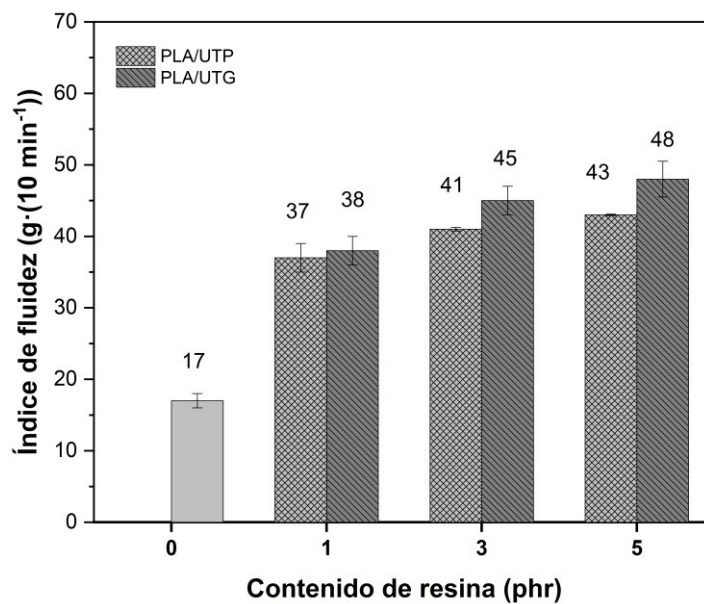
Inicialmente, se realizó la medición del índice de fluidez (MFI) del PLA puro y se obtuvo un valor de 17 g/10 min (mucho más alto que el valor de MFI indicado en la ficha técnica del proveedor, 3 g/10 min). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las hojas de datos técnicos dan valores de propiedades típicas, los cuales se sugiere que no se interpreten como especificaciones. Posteriormente, se realizó la medición del MFI de las mezclas de PLA con éster de colofonia bajo las mismas condiciones de prueba; baja velocidad de cizallamiento bajo carga constante. Los obtenidos indican que la adición de éster de colofonia incrementa el MFI del PLA, con tendencia a aumentar a medida que aumenta el contenido de éster de colofonia añadido. Este comportamiento facilita el movimiento de las cadenas del polímero en estado fundido.

Cabe destacar que ambos ésteres de colofonia son compuestos con puntos de reblandecimiento relativamente bajos, entre 86 °C y 115 °C. Debido a esto, el incremento de los valores de MFI podría atribuirse a una acción lubricante [134] proporcionada por la incorporación de los ésteres de colofonia, reduciendo la fricción interna en la interacción polímero-polímero y permitiendo que el material fluya más fácilmente [311].

Además, se observó que la adición de UTG provoca un incremento ligeramente mayor en los valores de MFI en comparación con el incremento provocado por UTP. Esto podría explicarse dado que UTG es un glicerol éster de colofonia con un peso molecular más bajo y un punto de reblandecimiento menor (tal como se muestra más adelante en el análisis DSC, sección IV.2.3) en comparación con el pentaeritritol éster de colofonia (UTP). Por lo tanto, esos factores también influyen en el comportamiento de pegajosidad y viscosidad de los ésteres de colofonia. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.15.

Por otro lado, después de la incorporación de los ésteres de colofonia, se observó un cambio notable en los parámetros de moldeo por inyección. Las probetas normalizadas de PLA puro se inyectaron a una temperatura promedio de 180 °C, mientras que las mezclas de PLA con éster de colofonia se inyectaron a una temperatura promedio de 20 °C más baja. Esto, en conformidad con el incremento de los valores de MFI, lo cual indica que 160 °C fue suficiente para lograr fundir el material por completo y alcanzar la fluidez adecuada en el proceso de moldeo por inyección.

Durante el proceso de moldeo también se observó que, la presión de inyección requerida para las muestras de PLA puro (110 bar) disminuyó en más del 30 % durante la inyección de las mezclas de PLA con éster de colofonia (70 bar), en consecuencia, la presión de compactación también disminuyó en aproximadamente un 38 %. Desde el punto de vista técnico, el uso de ésteres de colofonia como aditivos lubricantes en polímeros de polilactida podría ser de gran interés para aplicaciones industriales, esto se debe a las excelentes propiedades lubricantes que brinda en el polímero fundido, reduciendo el desgaste de los equipos y el consumo de energía [312]. Estos parámetros se muestran en la Table IV.6. Por otra parte, cabe destacar que los ésteres de colofonia están basados en recursos renovables, lo cual les convierte en un material de mezcla idóneo para la modificación de las propiedades de los biopolímeros, permitiendo conservar sus características como material ecoeficiente.



**Fig. IV.15.** Influencia de los ésteres de colofonia en el índice de fluidez del ácido poliláctico.

En conclusión, como efecto positivo del aumento del índice de fluidez del ácido poliláctico inducido por la incorporación de ésteres de colofonia, es posible disminuir la temperatura de procesamiento del PLA en más de 15 °C. Esto permite reducir el consumo de energía y la prevención del desgaste de los equipos a nivel industrial.

**Table IV.6.** Influencia de los ésteres de colofonia en parámetros de moldeo por inyección del ácido poliláctico.

Parámetros de moldeo por inyección	Muestras						
	PLA	PLA-1UTP	PLA-3UTP	PLA-5UTP	PLA-1UTG	PLA-3UTG	PLA-5UTG
Temperatura de Inyección (°C)	170	160	160	160	160	160	160
Tasa de Inyección (cm <sup>3</sup> /s)	20	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15
Presión de Inyección (Bar)	110	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80
Presión de compactación (Bar)	105	65	65	65	65	65	65
Tiempo de compactación (s)	25	14	14	14	14	14	14
Volumen de dosificación (cm <sup>3</sup> )	35	45	45	45	45	45	45

#### IV.2.3.2. Evaluación térmica y mediciones de propiedades termo-mecánicas

##### Estabilidad térmica

Para evaluar el efecto de los ésteres de colofonia (pentaeritritol ester, UTP y glicerol ester UTG) sobre la estabilidad térmica del PLA, se realizó un análisis termogravimétrico. Inicialmente se realizó una caracterización de los ésteres de colofonia. Ambos ésteres mostraron un proceso de degradación en dos pasos. Tal como fue reportado previamente por M. Aldas et al [300]. El inicio de la descomposición térmica ( $T_{5\%}$ ) de UTP se ubicó alrededor de los 316 °C, con un pico máximo de degradación ( $T_{max}$ ) a los 445 °C y un segundo paso de degradación térmica a los 570 °C.

Mientras que para UTG, el inicio de descomposición térmica  $T_{5\%}$  se ubicó alrededor de los 310 °C, con un  $T_{max}$  a 416 °C y un segundo paso de degradación térmica a 550 °C. A pesar de la pequeña diferencia de alrededor 6 °C en  $T_{5\%}$ , entre los ésteres de colofonia, los resultados corroboran la información encontrada en la literatura con respecto a la mayor estabilidad térmica del éster de colofonia a partir de pentaeritritol (UTP) (debido a su estructura química), en comparación con el éster de colofonia a partir de glicerol (UTG) [313], [314].

Por otro lado, la evaluación gráfica de las curvas TGA, revelan que la presencia de ésteres de colofonia en la matriz del PLA produjo un ligero incremento, unos 3 °C, la temperatura de inicio de degradación del PLA. A su vez, las mezclas de ésteres de colofonia con PLA mostraron el mismo patrón de descomposición térmica observado en el PLA puro (un único paso de descomposición). En concreto, el PLA puro exhibió un  $T_{5\%}$  a los 341 °C con una tasa máxima de descomposición a los 370 °C, mientras que las mezclas de ésteres de colofonia con PLA presentaron un  $T_{5\%}$  en el rango de los 342-344 °C, unos 3°C de diferencia. Estos resultados sugieren que la incorporación de ésteres de colofonia al PLA no produce cambios significativos en la estabilidad térmica del polímero de ácido láctico, considerando el grado de PLA utilizado para realizar el experimento.

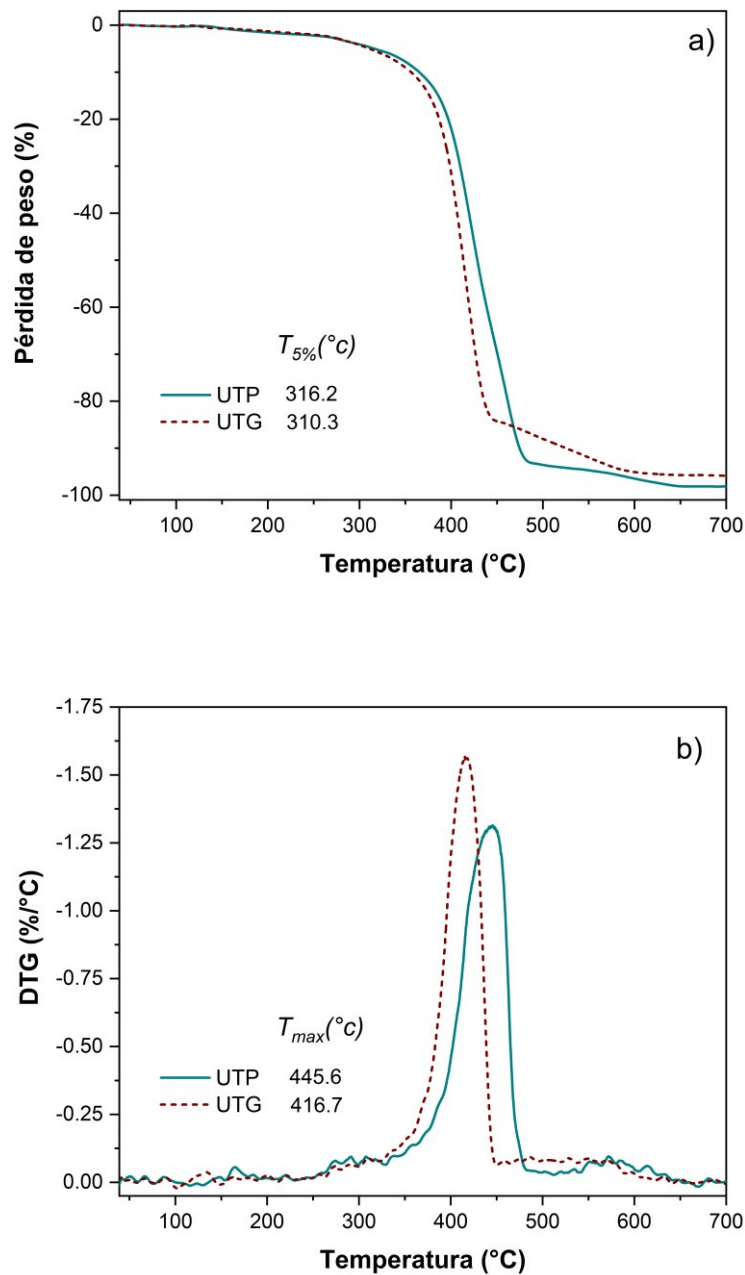
Probablemente se podría haber esperado una reducción de la estabilidad térmica de las mezclas de ésteres de colofonia con PLA debido al  $T_{5\%}$  presentado por los ésteres de colofonia, aproximadamente 25 °C más bajo, en comparación con el  $T_{5\%}$  de PLA puro. Sin embargo, la cantidad de ésteres de colofonia utilizados en las formulaciones parece tener una buena interacción con la matriz polimérica, lo que no permite que las moléculas de ésteres de colofonia se degraden dentro de su rango de temperatura típico (310 - 316 °C). En cambio, durante el proceso de degradación, predomina el comportamiento térmico intrínseco del PLA. Este comportamiento también se observó en la máxima tasa de degradación, donde las temperaturas se mantuvieron en el rango de 368-373°C, asociado al bajo impacto producido por las cantidades de ésteres de colofonia incorporados (1-5 phr).

Cabe mencionar el efecto contrario observado por C. Pavon et. al [266], quienes utilizaron el éster de colofonia a partir de pentaeritritol para modificar el polibutileno de adipato tereftalato (PBAT), describiendo la mejora exitosa de la estabilidad térmica de PBAT al aumentar su  $T_{5\%}$  en al menos 10 ° C, con la adición de tan solo 5 phr de éster de colofonia a partir de pentaeritritol. Debido al efecto del éster de colofonia a partir de pentaeritritol en el biopolímero PBAT, se puede afirmar que, dependiendo de la química de la matriz polimérica, el éster de colofonia de pentaeritritol tendrá un efecto positivo o negativo.

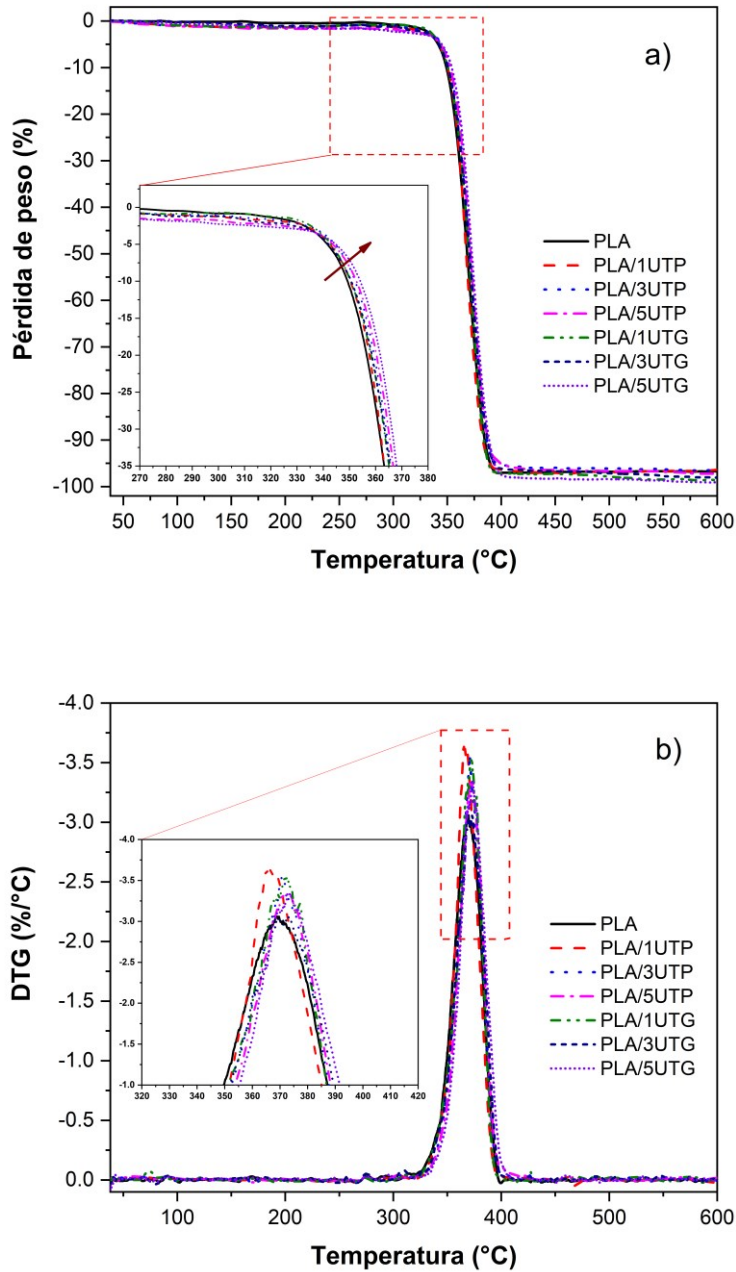
Los parámetros térmicos de TGA obtenidos del ciclo de calentamiento dinámico se resumen en la Table IV.7, mientras que las curvas de pérdida de peso (TGA) y las curvas de la primera derivada de TGA (DTG) de los ésteres de colofonia y las mezclas con PLA y el PLA puro, se muestran en la Fig. IV.16 y Fig. IV.17, respectivamente.



Como conclusión del efecto de los ésteres de colofonia en la estabilidad térmica del PLA, se afirma que a medida que aumenta la cantidad de aditivos añadidos, aumenta ligeramente la estabilidad térmica del PLA. Llegando a aumentar hasta 3 °C con la adición de aproximadamente 4,7 de éster de colofonia.



**Fig. IV.16.** Curvas del análisis termogravimétrico de los ésteres de colofonia: a) Pérdida de peso y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.



**Fig. IV.17.** Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: **a)** Pérdida de peso y **b)** DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.

### Calorimetría diferencial de barrido

El efecto de los ésteres de colofonia en las principales transiciones térmica del PLA se investigó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como análisis previo, se realizó un DSC de los ésteres de colofonia. Los análisis muestran un salto de línea base a los 53,3 °C para el éster de glicerol (UTG), mientras que el éster de pentaeritritol (UTP) presenta un salto de línea base a los 62,6 °C, esto confirma la mayor susceptibilidad de UTG frente a la temperatura en comparación con UTP, en conformidad con los resultados de TGA informados anteriormente.

Por otro lado, el PLA puro mostró una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) característica cercana a los 62 °C, claramente identificada por el cambio de pendiente en la curva de flujo de calor. Así mismo, se identificó el pico exotérmico ubicado alrededor de los 131 °C asociado al proceso de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y el pico endotérmico a 159 °C, relacionado con la temperatura de fusión ( $T_m$ ). Estos resultados son valores típicos del polímero de polilactida amorfo, similares a los informados previamente por otros estudios [315]–[317].

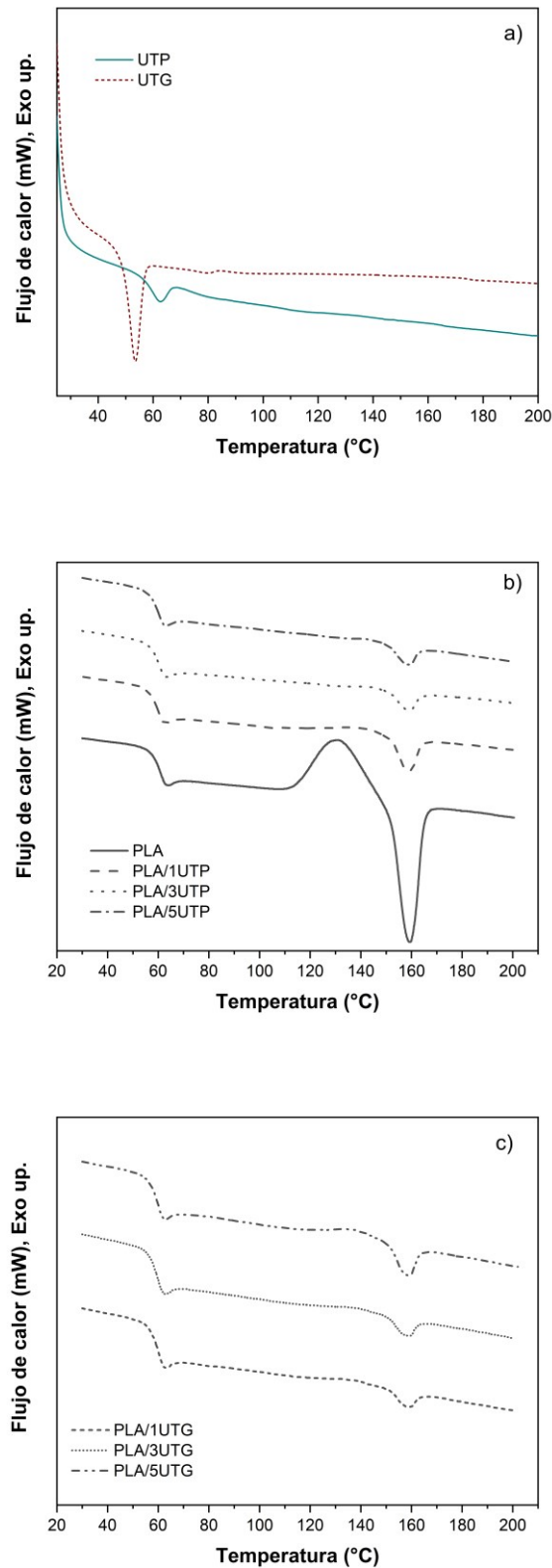
Después de la incorporación de los ésteres de colofonia, no se observaron cambios significativos en la  $T_g$  y  $T_m$  de las formulaciones de PLA. Sin embargo, y a pesar de que la matriz polimérica utilizada para llevar a cabo el experimento es un PLA amorfo y de bajo índice de fluidez, se identificaron valores más bajos de entalpía de cristalización ( $\Delta H_{cc}$ ) y de fusión ( $\Delta H_m$ ) en todas las formulaciones, en comparación con los valores correspondientes para el PLA puro ( $\Delta H_{cc} = 20,7 \text{ Jg}^{-1}$ ;  $\Delta H_m = 22,1 \text{ Jg}^{-1}$ ), alcanzando valores de hasta  $\Delta H_{cc} = 0,6 \text{ Jg}^{-1}$  para PLA/5UTP y  $\Delta H_m = 0,6 \text{ Jg}^{-1}$  para PLA/3UTG. Los resultados sugieren que la presencia de ésteres de colofonia en el PLA amorfo no conduce al crecimiento de nuevos cristales, sino que previene la formación de cristales al ralentizar la tasa de cristalización, por lo cual reduce los valores de  $\Delta H_{cc}$  y  $\Delta H_m$  durante la rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Adicionalmente, se puede suponer que la disminución de la velocidad de cristalización produce una formación de cristales retardada, y como consecuencia aumenta ligeramente la temperatura de cristalización en frío en todas las formulaciones, alcanzando valores de hasta 142,2 °C, tal como se presenta en la formulación PLA/5UTP.

La reducción de los picos de cristalización en frío y los picos de fusión después de la incorporación de ésteres de colofonia, no influyó significativamente en el grado de cristalinidad de las formulaciones finales, ya que los valores obtenidos siguen siendo representativos de un ácido poliláctico amorfo. Cabe destacar que el grado de cristalinidad depende de la relación entre la entalpía de cristalización y la entalpía de fusión. Resultados diferentes fue reportado por O. Mysiukiewicz et. al [318], durante el estudio de la cristalización de compuestos basados en ácido poliláctico, observaron una tendencia decreciente de los picos de cristalización en frío sin reducción en los picos de fusión. Ellos atribuyeron este fenómeno a los cambios en la nucleación de los cristalitos, en los que la mayor cantidad de centros de nucleación activos se forman durante el enfriamiento en lugar del ciclo de calentamiento. Sin embargo, se destaca que, en el presente estudio no se observó evidencia de un proceso de cristalización en estado fundido durante la rampa de enfriamiento. Las curvas DSC del PLA puro y de PLA con ésteres de colofonia, tomados de la segunda rampa de calentamiento, se representan en la Fig. IV.18. Además, los parámetros térmicos se resumen en la Table IV.7.

**Table IV.7.** Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico.

Muestras	DSC (rampa de calentamiento/enfriamiento de 10 °C min <sup>-1</sup> )						TGA		
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residuo de carbón (%) (at 600 °C)
PLA	61,8	131,5	20,7	159,3	22,1	1,5	341,7	370,2	3,3
PLA/1UTP	61,2	138,9	3,6	158,8	4,9	1,4	342,0	368,5	3,6
PLA/3UTP	61,0	142,1	0,7	158,8	2,2	1,7	343,6	370,6	3,5
PLA/5UTP	61,0	142,2	0,6	158,2	2,2	1,7	344,6	371,5	2,7
PLA/1UTG	61,6	138,9	1,5	158,1	1,8	0,3	342,0	372,0	1,0
PLA/3UTG	61,4	138,7	1,5	158,0	1,7	0,3	342,4	373,0	1,0
PLA/5UTG	61,3	132,4	3,2	158,0	3,3	0,1	342,9	372,0	1,0

En conclusión, se observa como la capacidad de cristalización del PLA se reduce debido a la incorporación de los ésteres de colofonia, evidenciados por la reducción de los picos de cristalización en frío y de fusión. Como consecuencia, la baja cristalinidad produce un polímero con estructura interna más desorganizada.



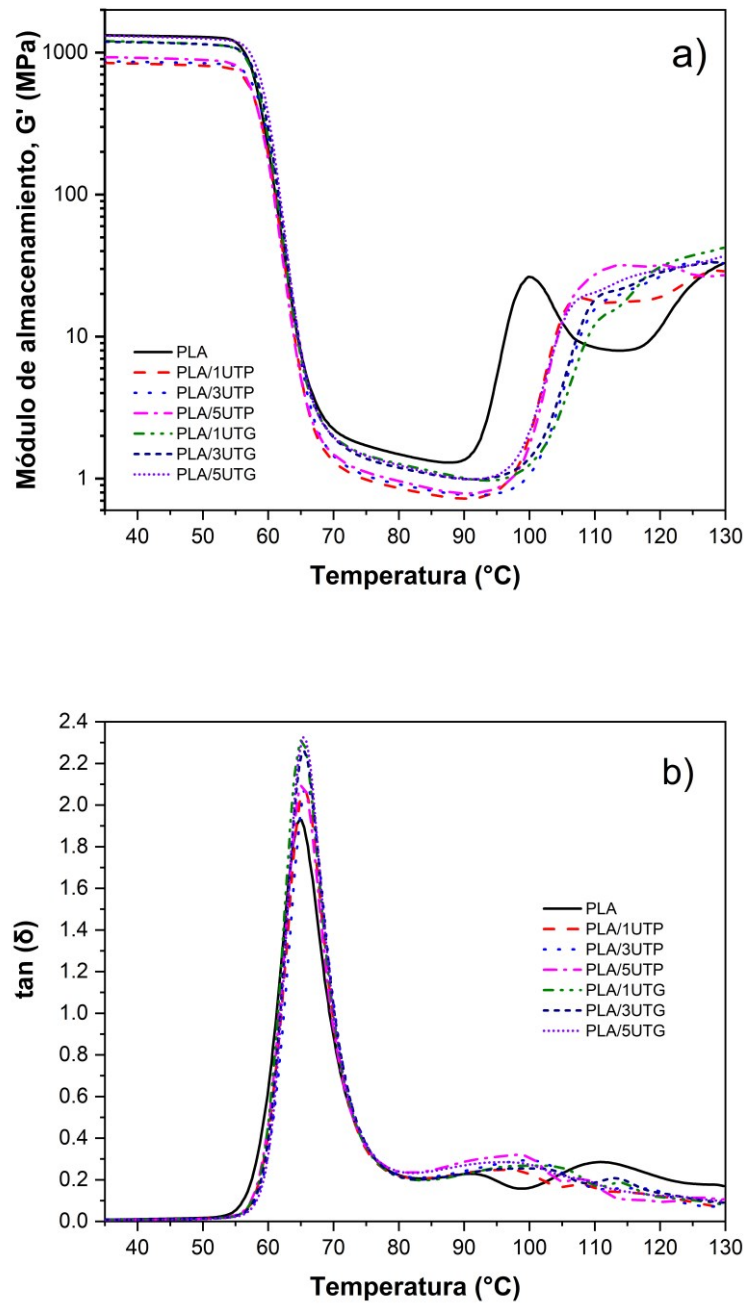
**Fig. IV.18.** Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: **a)** ésteres de colofonia, **b)** PLA con pentaeritritol ester (UTP) y **c)** PLA con glicerol ester (UTG).

##### Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Para comprender mejor el efecto de los ésteres de colofonia en la rigidez del PLA y la respuesta viscoelástica de las mezclas de ésteres de colofonia con PLA, se llevó a cabo un análisis térmico-mecánico dinámico y se comparó con el PLA puro. Según literatura, el PLA presenta un alto valor de  $G'$  en estado vítreo a temperatura ambiente debido a su rigidez intrínseca como material basado en ácido láctico. Al inicio del análisis se observó una notable reducción de los valores de  $G'$  de 30 a 90 °C. Esta reducción de los valores de  $G'$ , para las mezclas de ésteres de colofonia con PLA, podrían estar asociada con un efecto positivo de los ésteres de colofonia, el cual inducen una disminución de la rigidez del material. Se presume que este comportamiento, a su vez, facilita la procesabilidad del material al hacer que sea menos difícil forzarlo a través del tornillo y la boquilla de una extrusora [319].

Además, la caída repentina de los valores de  $G'$  entre los 60 °C y 70 °C (atribuida a la relajación de las cadenas poliméricas durante el intervalo de transición vítreo) también muestra la baja capacidad de los ésteres de colofonia para plastificar el PLA, ya que las curvas no se desplazaron significativamente a temperatura más baja (indicando que no hay una reducción significativa de la  $T_g$ ) en conformidad con el análisis DSC anteriormente descrito. Adicionalmente, se observó un ligero incremento de  $\tan \delta$  después de la incorporación de los ésteres de colofonia en el PLA.  $\tan \delta$  es otro enfoque para identificar la  $T_g$ , por medio de la localización del pico máximo [320]. En un estudio previo J. Ferri et. al [182], atribuyen el incremento de los valores de  $\tan \delta$  a la movilidad de la fase amorfa en la matriz polimérica. Por lo tanto, se presume que el ligero incremento de los valores de  $\tan \delta$  está asociado con una capacidad mejorada de las mezclas de ésteres de colofonia con PLA para disipar la energía de deformación elástica durante la deformación, en comparación con el PLA puro. Estos resultados sobre la variación de los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) (las cuales representan las propiedades elásticas) y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) (que representa la capacidad de disipación de energía de deformación elástica), ambos en función de la temperatura, se muestran en la Fig. IV.19.

Como conclusión, se confirma el efecto positivo de los ésteres de colofonia en la reducción del módulo de almacenamiento del PLA, el cual se traduce en una disminución de la rigidez del PLA, debido a que facilita el movimiento de las cadenas poliméricas, y por tanto facilita la procesabilidad del material al hacer que sea menos difícil forzarlo al ser procesado.



**Fig. IV.19.** Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) Módulo de almacenamiento y b)  $\tan \delta$ , ambos en función de la temperatura.

La determinación de la temperatura de ablandamiento Vicat (VST) y la temperatura de flexión bajo carga (HDT) fueron complementarias para corroborar el efecto de los ésteres de colofonia en el comportamiento térmico del PLA. Específicamente, HDT fue útil para correlacionar los resultados obtenidos por análisis DSC. Según bibliografía, una forma de mejorar la resistencia al calor del PLA es aumentando su cristalinidad [223], [321]. Y. Liu et. al [322], reportaron la mejora de la cristalinidad de PLA mediante la adición de un agente de nucleación. En consecuencia, el PLA exhibió una mayor resistencia al calor, evidenciada por un incremento considerable la temperatura de flexión bajo carga.

En este estudio, sin embargo, como se informó en la sección de análisis de DSC, el grado de cristalinidad del PLA se vio poco afectado por la incorporación de ésteres de colofonia. Por lo tanto, no se esperaban cambios notables en los valores de HDT. Los resultados muestran una variación insignificante de 1 °C, lo cual corrobora que no ha habido mejora de la cristalinidad en las formulaciones, ya que no se observó mejora en la resistencia al calor del PLA después de la incorporación de ésteres de colofonia. Este comportamiento está estrechamente asociado con la pérdida del módulo de almacenamiento que se observa en los resultados DMTA, dado que la fase amorfa desordenada y enredada no puede soportar el estrés de carga. Además, los valores de VICAT también permanecieron sin cambios significativos. Estos resultados se muestran en la Table IV.8.

**Table IV.8.** Valores la temperatura de ablandamiento (Vicat) y temperatura de flexión bajo carga (HDT) de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico.

Muestras	Temp, de ablandamiento Vicat, VST (°C)	Temp, de flexión bajo carga, HDT (°C)
PLA	57,1	54,7
PLA/1UTP	56,3	54,4
PLA/3UTP	56,1	54,3
PLA/5UTP	56,0	54,3
PLA/1UTG	56,1	54,5
PLA/3UTG	56,0	54,2
PLA/5UTG	55,9	54,0

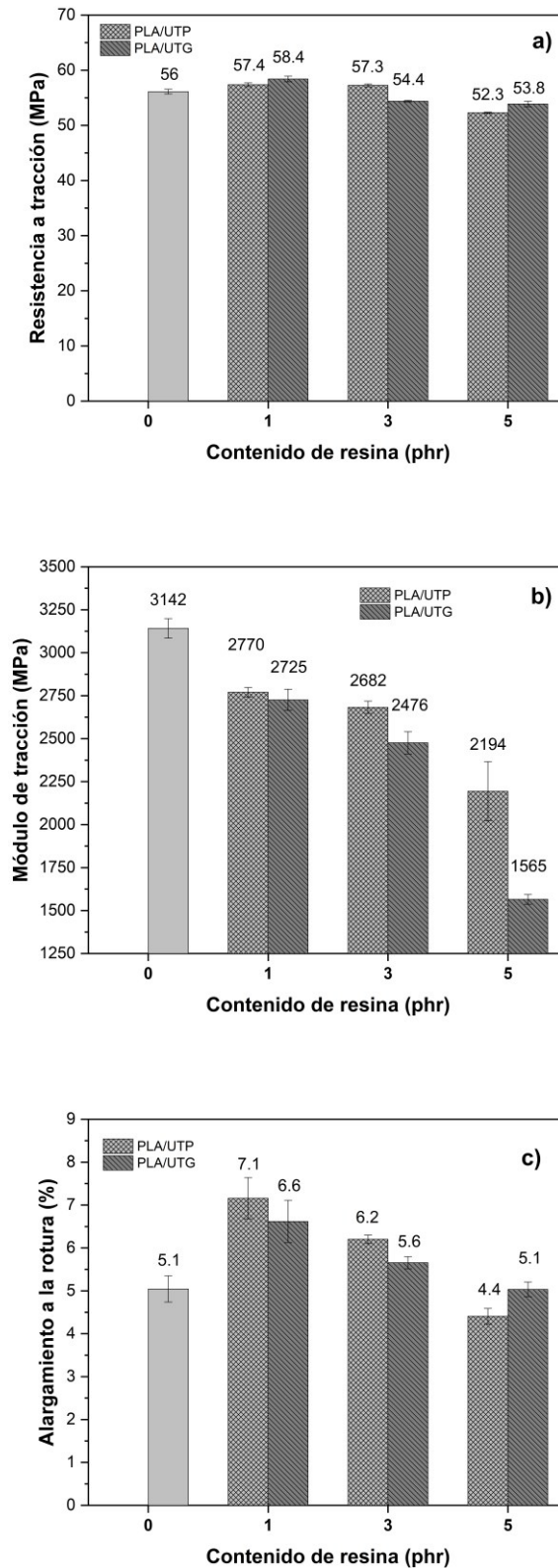


### IV.2.3.3. Propiedades de tracción

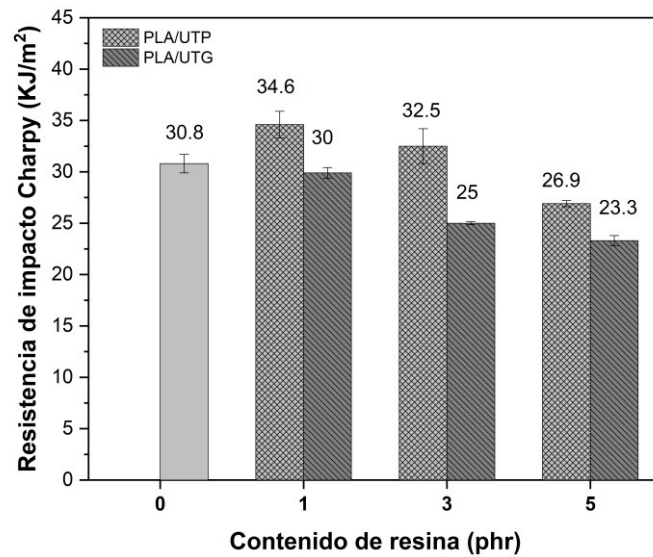
Además de la caracterización termo-mecánica, las mezclas de ésteres de colofonia con PLA fueron evaluadas en términos de comportamiento mecánico al ser sometidas a fuerzas de tracción e impacto.

Tras los ensayos de tracción se observó que los valores de resistencia a la tracción del PLA se mantuvieron sin cambios relativamente apreciables. Sin embargo, se produjo una notable tendencia decreciente en el módulo de tracción con el aumento del contenido de ésteres de colofonia. Esta reducción o pérdida del módulo de tracción fue aún más pronunciada en el caso de la adición de UTG en comparación con UTP, especialmente a partir de contenidos superiores a los 3 phr. Por ejemplo, el módulo de tracción disminuyó desde 3142 MPa (PLA puro) hasta 2194 MPa (disminución aproximada del 30%) y 1565 MPa (disminución aproximada del 50%) con 5 phr de contenido de UTP y UTG, respectivamente. Es bien sabido que un proceso de plastificación conduce al cambio de la respuesta mecánica de un polímero dado, al disminuir la resistencia a la tracción y el módulo, acompañado del incremento de la deformación plástica [184], [185], [323], [324]. Curiosamente, los resultados informados en este apartado muestran la reducción típica del módulo de tracción, sin embargo, los valores de resistencia a la tracción se mantienen relativamente estables, con una ligera variación de solo 4 MPa. Este comportamiento podría explicarse por una posible acción escasamente plastificante de los ésteres de colofonia y una miscibilidad parcial con la matriz de PLA.

En primer lugar, este efecto puede ser evidenciado por el ligero incremento del alargamiento a la rotura que muestran las formulaciones con bajo contenido de ésteres de colofonia (de 1 a 3 phr ), y, en segundo lugar, debido al incremento de la absorción de energía de impacto que muestran estas formulaciones. Además, la disminución abrupta del módulo de tracción, el alargamiento a la rotura y la absorción de energía de impacto que muestran las formulaciones con contenido de 5 phr de UTP y UTG, se atribuye a una saturación de los ésteres de colofonia en la matriz del PLA, tal como se detalla más adelante en la sección de la evaluación microestructural. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.20 y Fig. IV.21, donde es posible comparar la evolución de las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas por inyección de PLA en función del contenido variable de ésteres de colofonia.



**Fig. IV.20.** Valores de las propiedades de tracción de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: **a)** resistencia a tracción, **b)** módulo de tracción y **c)** alargamiento a la rotura.



**Fig. IV.21.** Valores de resistencia de impacto Charpy de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico

En conclusión, el ester de pentaeritritol induce mayor efecto de plastificación sobre la matriz del PLA en comparación con el ester de glicerol. Esto evidenciado por el aumento del alargamiento a la ruptura y la resistencia de impacto charpy inducido por el ester de pentaeritritol (UTP), en mayor proporción comparado con el ester de glicerol (UTG)

#### IV.2.3.4. Evaluación microestructural

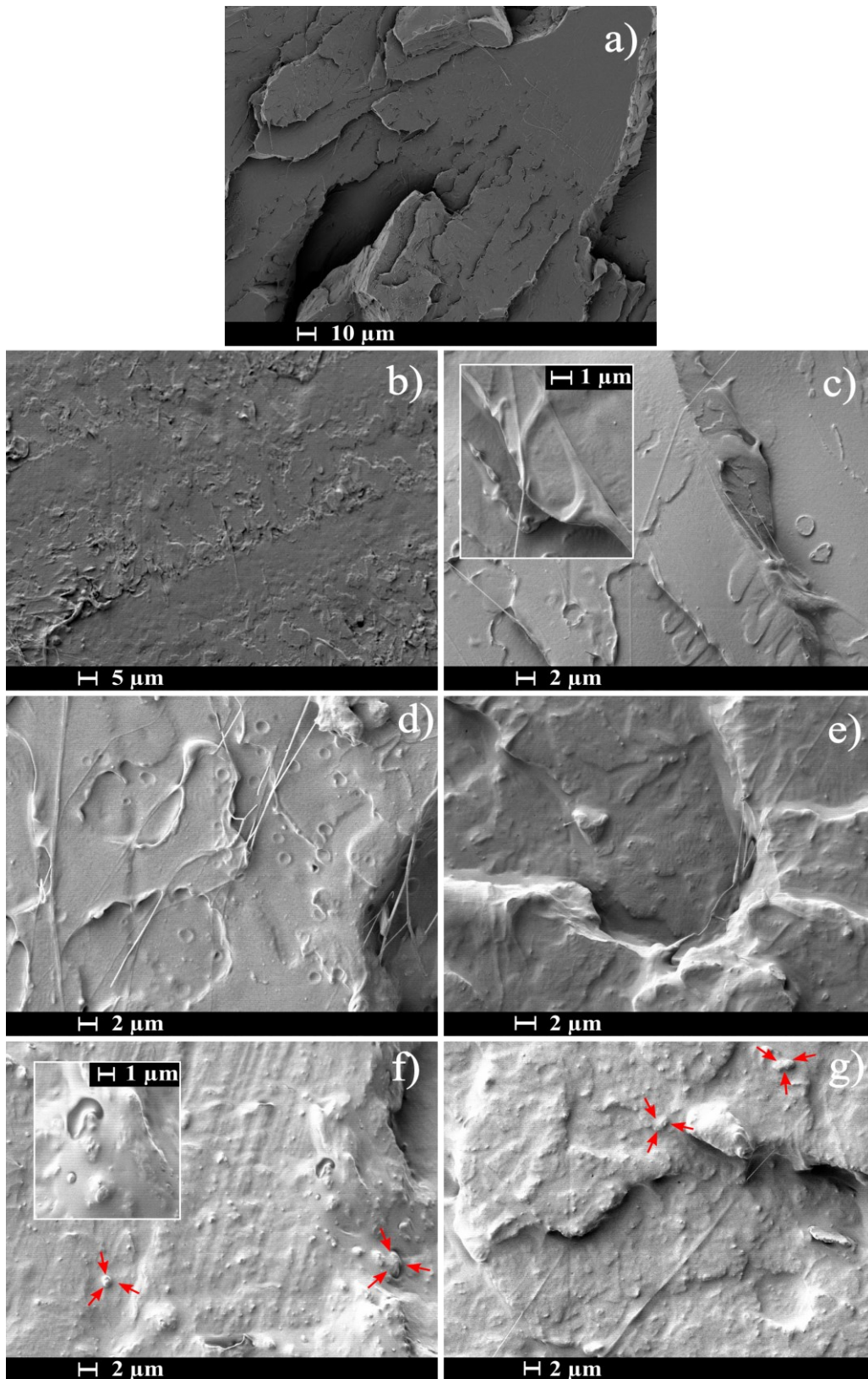
La evaluación microestructural se realizó con el fin de comprender con mayor precisión el grado de interacción de los ésteres de colofonia con la matriz del PLA, además de poder corroborar el comportamiento mecánico observado en las formulaciones.

La micrografía revela la fractura frágil típica del PLA puro con superficie lisa y grietas agudas debido a su fragilidad inherente [183], [325]. Estas grietas agudas indican que una vez que se produjo el inicio de las fisuras, las mismas se expandieron repentinamente provocando una ruptura abrupta del material. Sin embargo, con el aumento del contenido de ésteres de colofonia en el PLA, comienza a aparecer rugosidad en la micro superficie fracturada de las mezclas binarias. Por un lado, las formulaciones con 1 phr de contenido de ésteres de colofonia muestran pequeños hilos, que indican desgarro del material durante la ruptura.

Mas aun, a medida que aumenta el contenido de ésteres de colofonia en las mezclas, la cantidad de hilos y la rugosidad son más notables. Esto sugiere que el material ha sufrido un mayor nivel de desgarramiento durante la ruptura y, en consecuencia, una mayor deformación.

Por otro lado, las formulaciones con 5 phr de contenido de ésteres de colofonia mostraron una morfología completamente diferente. En este caso, se observó la escasa dispersión de las partículas de ésteres de colofonia dentro de la matriz de PLA, haciéndose menos uniforme a medida que aumenta el contenido de ésteres de colofonia. Esto, evidenciado por la formación de pequeños grumos con formas irregulares (resaltados con flechas rojas), dando lugar a una clara inmiscibilidad y por tanto una separación de fases. Se asume que la formación de los grumos está asociada a una saturación de los ésteres de colofonia en la matriz PLA, la cual se aglomeran en pequeños micro dominios, *Por lo tanto, se asume que la cantidad máxima de ésteres de colofonia asimilados por PLA es cercana a 3 phr*, Además, se observó que los micro dominios, señalizados con flechas rojas, no están rodeados de espacios vacíos, por lo cual se sugiere que los micro dominios no están completamente separados de la matriz polimérica, y por lo tanto se presume que ha ocurrido alguna adhesión interfacial entre los ésteres de colofonia y la matriz PLA, en conformidad con los análisis de espectroscopia infrarroja (FT-IR), sección IV.2.6. De acuerdo con las propiedades mecánicas, se podría afirmar que la incorporación de UTP tuvo una mejor interacción con el PLA en comparación con UTG. Resultados similares en la interacción de componentes fueron reportados por M. Aldas et. al [326]. Las imágenes de la microestructura del PLA puro y las mezclas de ésteres de colofonia con PLA se muestran en la Fig. IV.22.

En conclusión, las imágenes FESEM sirve como confirmación de los efectos inducidos por los esterios de colofonia al PLA. Por un lado, a baja concentraciones ocurre un efecto plastificante, mientras que a concentraciones más altas se distinguen aglomeración de aditivos poco dispersos en la matriz polimérica del PLA. Por otro lado, se distingue la interacción entre la fase dispersa y la fase matriz.



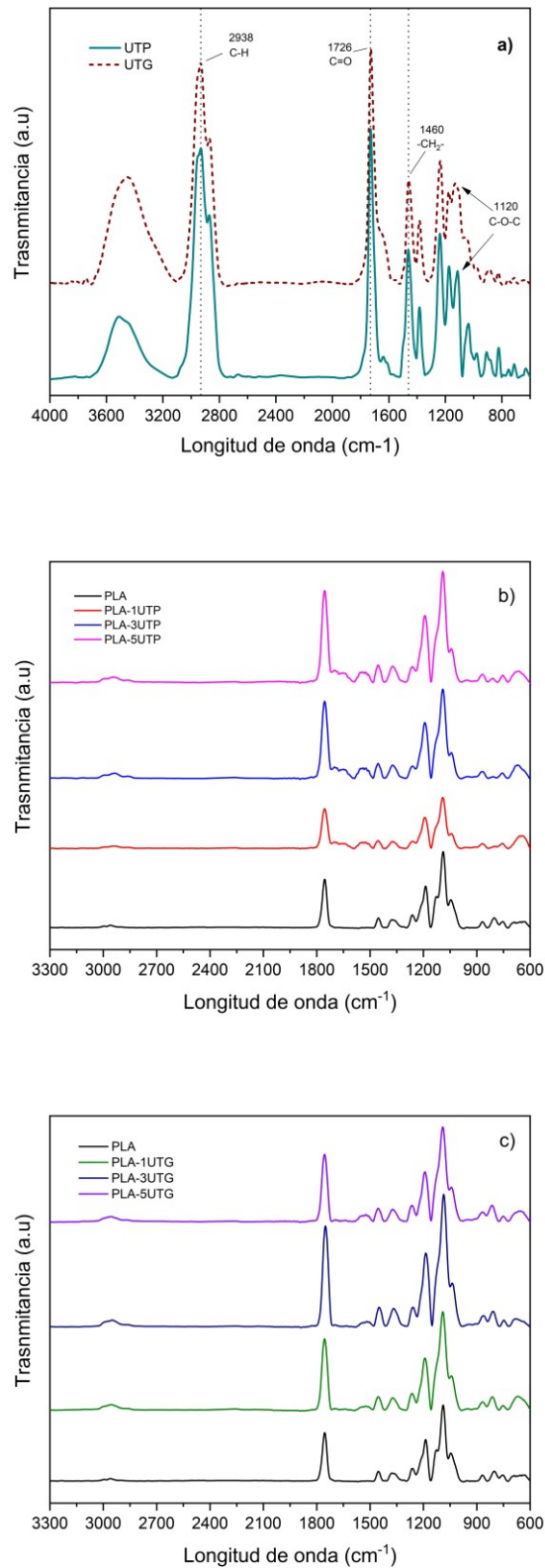
**Fig. IV.22.** Imágenes FESEM de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) PLA at 500x, b) PLA/1UTP at 2000x, c) PLA/1UTG at 2000x, d) PLA/3UTP at 2000x, e) PLA/3UTG at 2000x, f) PLA/5UTP at 2000x and g) PLA/5UTG at 2000x.

#### IV.2.3.5. Análisis por espectroscopia infrarroja

Mediante el análisis por espectroscopia infrarroja se identificaron diversos picos de gran importancia, entre ellos el pico exhibido a los  $1726\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del grupo éster (C=O), el cual ocurre después de la reacción de esterificación [135], [313]. Este proceso de esterificación se derivada de los ácidos de colofonia y los grupos hidroxilo -OH del pentaeritritol (cuatro grupos hidroxilo) y del glicerol (tres grupos hidroxilo), en conformidad con lo reportado anteriormente por M. Aldas et. al [326], quienes observaron que en un éster de colofonia de pentaeritritol los grupos característicos se encuentran en los  $1727\text{ cm}^{-1}$ , representativos del estiramiento del grupo éster (-C=O-). En el espectro de PLA puro, el estiramiento típico del grupo carbonilo (C=O) de la polilactida se ubica a los  $1757\text{ cm}^{-1}$  como un pico de alta intensidad [317]. El estiramiento asimétrico y simétrico del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) se observa como una banda con doble pico a los  $2992\text{ cm}^{-1}$  y  $2957\text{ cm}^{-1}$ . La flexión asimétrica y simétrica de las bandas del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) se ubican en  $1455\text{ cm}^{-1}$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, la vibración de estiramiento del enlace -C-O se encuentra como picos de baja intensidad a los  $1040\text{ cm}^{-1}$  y  $1256\text{ cm}^{-1}$  [327], [328].

Al analizar los espectros de absorción de rayos infrarrojos de las mezclas de ésteres de colofonia con PLA, no se observaron diferencias significativas con respecto al espectro del PLA puro, Sin embargo, se observó una intensidad creciente de la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del PLA. Esto podría atribuirse a una incorporación exitosa de los ésteres de colofonia en la matriz de PLA, ya que los grupos característicos de la colofonia se encuentran en el mismo rango de vibración de estiramiento del grupo carbonilo de PLA.

Por tanto, la intensidad creciente del pico a los  $1757\text{ cm}^{-1}$  con el aumento del contenido de ésteres de colofonia en las mezclas, se presume estar asociado a la adhesión interfacial de los ésteres de colofonia con la matriz de PLA, tal como se observó en el análisis de la microestructura de las mezclas, al formarse dominios esféricos sin espacio vacío circundante entre la matriz y los dominios de los ésteres de colofonia. Estos espectros de absorción de rayos infrarrojos de los ésteres de colofonia (UTP y UTG) se muestran en la Fig. IV.23, así como los espectros FTIR de PLA puro y mezclas de ésteres de colofonia con PLA.



**Fig. IV.23.** Espectros FT-IR de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: **a)** ésteres de colofonia, **b)** PLA con pentaeritritol ester (UTP) y **c)** PLA con glicerol ester (UTG).

#### IV.2.4. Conclusiones parciales

Por un lado, los resultados del análisis espectral confirman la modificación de ambos de derivados de colofonia como *ésteres de colofonia*. Además, la incorporación de ésteres de colofonia al PLA, permiten mejorar su procesabilidad, induciendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, lo cual facilita su fluidez.

A bajas concentraciones, no mayor al 4,7 % los ésteres de colofonia son capaz de inducir efecto de plastificación en la matriz polimérica del PLA. Sin embargo, más allá de este porcentaje resulta en saturación de la resina, provocando la disminución de las propiedades mecánicas y el empeoramiento de las mezclas.

Una vez evaluado el efecto de los ésteres de colofonia sobre la matriz del PLA, y en especial el éster de pentaeritritol de alto peso molecular, se cierra este apartado. Dando lugar al estudio de un derivado de colofonia más complejo, en el próximo apartado.

Los resultados obtenidos en este apartado se enviaron a la revista Journal of Polymers and the Environment, el artículo se titula: Pentaerythritol and glycerol esters derived from rosin as a bio-based additives for the improvement of processability and thermal stability of polylactic acid.

SPRINGER NATURE  
**SNAPP** | Journal of Polymers and the Environment [My account](#)

**Pentaerythritol and glycerol esters derived from rosin as a bio-based additives for the improve...**

**CURRENT STATUS**

**Your submission has passed the technical checks and is now in peer review**

We will now find the most suitable editor to manage the next steps of your submission. If your submission is successful, they will invite reviewers to peer review your work. This process can take a few weeks.

We will email [hardela@epsa.upv.es](mailto:hardela@epsa.upv.es) if there are any revisions you need to make.

**Need help?**

If you have any questions about this submission, you can [email the Editorial Office](#).

For general enquiries, please look at our [support information](#).

**Progress so far**

- Submission received
- Initial technical check
- Peer review

**Your submission**

Title  
Pentaerythritol and glycerol esters derived from rosin as a bio-based additives for the improvement of processability and thermal stability of polylactic acid

Type  
Research

Journal  
Journal of Polymers and the Environment

Submission ID  
b159b079-5b15-4c56-a248-1f947121f115



### **IV.3. CONTROL DE LA BIODEGRADABILIDAD DEL PLA EN CONDICIONES DE COMPOSTAJE MEDIANTE LA MEZCLA CON RESINA DE COLOFONIA MODIFICADA LIBRE DE FENOLES**

#### **IV.3.1. Introducción**

Una vez analizado el efecto de los ésteres de colofonia de uso común en las propiedades del PLA, se continuó con el análisis de un derivado de colofonia de modificación compleja. Se trata de un derivado de colofonia libre de fenoles, en lo adelante identificado como (UP). Este grado de derivado de colofonia se obtiene mediante la esterificación de poli-ftalato y el aducto de anhídrido maleico al ácido abiético de la colofonia mediante la reacción pericíclica de cicloadición, conocida como Diels-Alder [329]. Esta resina tiene potencial uso en la fabricación de productos especiales empleados en la señalización vial, por ejemplo, las pinturas de pavimentos.

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) en el proceso de biodegradabilidad del PLA en condiciones de compostaje. El interés por el uso de esta resina, además de las conocidas características hidrofóbicas y antibacterianas de las resinas de colofonias y sus derivados, se debe a su modificación química, la cual le confiere características ecoeficientes de menor riesgo para la salud.

En ese sentido, los biocompuestos se prepararon en diferentes contenidos hasta un máximo de 15 partes de aditivo por 100 de polímero base (pbr), lo que supone cerca de un 13% en peso. Específicamente, se preparan concentraciones de 1, 3, 5, 10 y 15 partes por cien de resina (pbr) utilizando técnicas convencionales de procesamiento de plásticos (mezcla por extrusión y moldeo por inyección).

Para estudiar el efecto de la resina UP sobre la matriz del PLA, se realizaron distintos ensayos y análisis de caracterización. Específicamente, se realizaron ensayos de biodegradación en condiciones de compostaje, siguiendo las pautas de la norma ISO-20200. Además, se evaluó el comportamiento mecánico, la estabilidad térmica y el porcentaje de absorción de agua y el coeficiente de difusión de los materiales resultantes siguiendo las pautas de la norma ISO 62:2008 y la primera ley de Fick. Por último, se realizó un análisis microestructural.

### **IV.3.2. Métodos específicos y procedimientos**

#### **IV.3.2.1. Materiales**

En esta investigación se utilizó como matriz termoplástica ácido poliláctico (PLA) Purapol LX175, obtenido de Corbion Purac (Amsterdam, Países Bajos). Este grado comercial se caracteriza por tener un 96% de L-isómero (termoplástico de fase amorfa), una densidad de 1,24 g cm<sup>-3</sup> y una tasa de fluidez (MFR) de 8 g/10 min (210 °C, 2,16 kg). Para preparar las formulaciones de compuestos binarios, se utilizó una resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP), proporcionada por United Resins - Produção de Resinas S. A (Figueira da Foz, Portugal). UP es resina de colofonia modificada, con un punto de reblandecimiento de 135 °C, índice de acidez <35 mL KOH/g y su viscosidad está en el rango de los 15-30 Pa·s (23 °C, 25 s<sup>-1</sup>).

#### **IV.3.2.2. Preparación de mezcla binaria**

Para un mejor manejo, UP se utilizó en forma de polvo. Se molió a mano en un mortero de porcelana y luego se procesó en una criba vibratoria RP09 CISA® (Barcelona, España) para obtener el polvo (tamaño máximo de partícula de 250 µm). Antes del procesamiento de los materiales (granza de PLA y el polvo de UP), estos se almacenaron durante 12 horas a 50 °C en un horno deshumidificador modelo D-82152 de MMM Medcenter GmbH (München, Alemania) para reducir la humedad y evitar la degradación del PLA durante el proceso de extrusión (ya que el PLA es susceptible a la degradación hidrolítica). Posteriormente, ambos materiales, PLA y UP en polvo, se dosificaron en una extrusora de doble husillo (relación L/D de 25) Haake Rheocord 9000 system (Karlsruhe, Alemania) para obtener un material con mezclado homogéneo. Las mezclas se designaron como se describe en la Table IV.9. El PLA fue dosificado por un alimentador gravimétrico mono-husillo K-QX2, de K-Tron GmbH (Niederlenz, Suiza), mientras que el polvo de UP fue dosificado por un alimentador gravimétrico de polvo de doble husillo K-SFS-24, de K-Tron GmbH (Niederlenz, Suiza). El perfil de temperatura en el proceso de extrusión fue de 60, 160, 165, 170, 175, 180 y 180 °C (desde la tolva de alimentación hasta la boquilla de salida del material), con una velocidad de tornillo de 20 rpm.

Los materiales extruidos se enfriaron en un baño de agua a 20 °C y se trituraron en forma de gránulos utilizando una unidad de cuchilla rotatoria Haake D-76227 (Karlsruhe, Alemania). Antes de obtener las probetas de ensayo (forma de mancuerna “1BA” y probetas rectangulares de 80×10×4 mm<sup>3</sup>) para la caracterización, los pellets se secaron durante 12 horas a 50 °C en un horno deshumidificador modelo MDEO de Industrial Marsé (Barcelona, España). Luego las probetas de ensayos fueron producidas en una máquina de inyección Sprinter 11t de Erinca S.L (Barcelona, España) con un perfil de temperatura de 175 °C (cámara) y 185 °C (boquilla de inyección). Tiempo de llenado y enfriamiento establecido en 2 s y 30 s, respectivamente.

**Table IV.9.** Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de la resina de colofonia modificada libre de fenoles.

Polymeric matrix	Resin derivative	Resin content (phr)					
		0	1	3	5	10	15
PLA	UP	PLA	PLA-1UP	PLA-3UP	PLA-5UP	PLA-10UP	PLA-15UP

#### IV.3.2.3. Análisis térmico

La degradación térmica se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se realizó en un equipo Linseis TGA PT1000 (Selb, Alemania), colocando un peso de muestra promedio de 15 mg en crisoles estándar de alúmina (70 µl). La prueba se realizó desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 700 °C.

Las principales transiciones térmicas de los materiales procesados se determinaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Suiza), programando tres ciclos térmicos dinámicos; un calentamiento inicial de 25 a 180 °C, luego un enfriamiento de 180 a -50 °C y un segundo ciclo de calentamiento de -50 a 350 °C. El peso medio de la muestra utilizada fue de 6 mg colocados en crisoles de aluminio estándar de 40 µl. El TGA se realizó a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, mientras que la evaluación por DSC se realizó a velocidades de 5 °C min<sup>-1</sup> y 10 °C min<sup>-1</sup>. Ambas pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno inerte (30 mL min<sup>-1</sup>). El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de las muestras se calculó utilizando la ecuación (III.1).

#### IV.3.2.4. Desintegración en condiciones de compostaje

La tasa de desintegración en condiciones controladas de compostaje del PLA, la resina UP y mezclas de PLA-UP se evaluó siguiendo los lineamientos de la norma ISO-20200. El compost sintético húmedo se preparó mezclando 40% de aserrín, 10% de compost maduro, 30% de alimento para conejos, 10% de almidón de maíz, 5% de azúcar, 4% de aceite de maíz y 1% de urea. Adicionalmente, se mezcló con agua en una proporción de 45:55. Se prepararon muestras de tamaño 25 x 25 x 1 mm<sup>3</sup> en una prensa hidráulica de platos calientes, Prensa manual MP170. La temperatura de prensado se ajustó a 160 °C para el PLA puro y las mezclas de PLA-UP. En cambio, para las muestras de resina UP la temperatura fue de 100 °C. Posteriormente, las muestras se almacenaron en una estufa deshumidificadora modelo MDEO a 50 °C durante 48 h, con el fin de estabilizar su peso por medio del secado. Luego, cada muestra fue pesada en una balanza analítica de presión, ( $\pm 0,1$  mg) AG245 de Mettler Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza), y registrado su peso inicial antes de ser incorporadas en el reactor de compostaje. Sucesivamente, las muestras fueron colocadas en una malla textil para permitir tanto el acceso de la humedad y el contacto con los microorganismos del compost, como la fácil remoción del compost al final de cada periodo de evaluación.

Posteriormente, se enterraron a unos 5 cm de profundidad en el reactor preparado en una caja plástica perforada (300 x 200 x 100 mm<sup>3</sup>) conteniendo el compost sintético húmedo. Todas las muestras se sumergieron inicialmente en agua destilada antes de colocarlas en el compost aeróbico. Para garantizar las condiciones aeróbicas, el reactor se introdujo en un horno de circulación de aire a 58 °C durante un total de 91 días y el compost sintético húmedo se mezcló periódicamente de acuerdo con lo establecido en la norma ISO-20200. Se extrajo una muestra de cada formulación (mezclas PLA-UP y PLA) del reactor de desintegración a los 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 y 56 días de la prueba; mientras que las muestras de resina UP se extrajeron a los 3, 7, 14, 21, 28, 35, 49, 63, 70, 77, 84 y 91 días. Después de la extracción, las muestras se limpiaron suavemente con agua destilada, se secaron en una estufa a 40 °C durante 24 horas y finalmente se volvieron a pesar. Además, para seguir la evolución durante el proceso de desintegración, se tomaron imágenes ópticas de todas las muestras tras su extracción del reactor. Para evaluar el grado de desintegración (D), se normalizó el peso de las muestras a diferentes días de incubación, al peso inicial mediante la ecuación (IV.1).

$$D = \left[ \frac{W_i - W_r}{W_i} \right] \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Donde:

- $W_i$  es la masa seca inicial de la muestra de prueba.
- $W_r$  es la masa seca de la muestra de prueba residual recuperada del tamizado.

#### IV.3.2.5. Absorción de agua y determinación del coeficiente de difusión

La evaluación de la absorción de agua se realizó en condiciones de remojo en agua, sumergiendo especímenes de prueba de forma rectangular ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) en agua destilada  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Antes de la prueba de remojo, todas las muestras se secaron a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h; luego se enfrió a temperatura ambiente y acto seguido se tomó el peso inicial de las muestras ( $m_0$ ) utilizando una balanza analítica electrónica AG245 de Mettler Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza) con una precisión de  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . La evolución de la absorción de agua se siguió periódicamente extrayendo las muestras y retirando el agua residual de su superficie con papel secante y midiendo luego el peso húmedo ( $m_1$ ). Este procedimiento se repitió por un período total de 15 semanas, fijando los períodos de evaluación de los cambios de peso cada 1 hora durante las primeras 10 horas de inmersión. Luego, se aumentó a cada 24 horas hasta completar la primera semana de inmersión. Posteriormente, se estableció la evaluación de los cambios de peso de forma semanal. La absorción de agua de los materiales (c) se calculó utilizando la ecuación (III.5).

A partir de los datos de absorción de agua, y en específico del peso de saturación ( $W_s$ ) (estimado en la región lineal del gráfico de ganancia de peso), la norma ISO 62:2008 permite la aplicación de la primera ley de Fick para determinar el coeficiente de difusión ( $D$ ) utilizando la ecuación (III.6) [279]–[281]. Una representación gráfica de  $W_t/W_s$  frente a  $t^{1/2}$  permite una estimación del coeficiente de difusión mediante el cálculo de la pendiente ( $\theta$ ). Por lo tanto, el coeficiente de difusión ( $D$ ) se puede determinar siguiendo la ecuación (III.7). Sin embargo, la ecuación (III.7) es válida para el cálculo del coeficiente de difusión de láminas (films) ya que es una forma unidimensional. Por otro lado, la ecuación (III.8) considera diferentes correcciones para que esta ecuación sea adecuada para formas tridimensionales [280]. Esta ecuación supone que las tasas de difusión son las mismas para todas las direcciones [180], [283].

#### **IV.3.2.6. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas del PLA y las mezclas de PLA-UP se evaluaron mediante ensayos de tracción siguiendo los lineamientos de la norma ISO 527, utilizando una máquina de ensayos universal electromecánica Ibertest modelo ELIB-30 (Madrid, España), equipada con una célula de carga de 5 kN. Los ensayos de tracción se realizaron a una velocidad de 10 mm min<sup>-1</sup>. Además, se estudió la resistencia al impacto Charpy y la dureza de los materiales procesados. La absorción de energía de los materiales se determinó utilizando un péndulo Charpy de 6 Julio en una máquina de ensayo de impacto de Metrotec, S. A, (San Sebastián, España), bajo la norma ISO 179. Se emplearon cinco especímenes para las pruebas de resistencia a la tracción y cinco especímenes para las pruebas de absorción de energía al impacto, respectivamente. La dureza Shore D se midió por triplicado bajo los lineamientos de la norma ISO 868, en condiciones ambientales (24 °C y humedad relativa del 35%), utilizando un durómetro 676-D de Instruments J. Bot SA (Barcelona, España). En todas las pruebas se reporta la media y la desviación estándar.

Además, se realizó un análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) en modo de torsión del PLA y de las mezclas de PLA-UP. El análisis se realizó en un reómetro oscilante AR G2 de TA Instruments (New Castle, USA). Se adaptaron abrazaderas específicas para la sujeción de las probetas ensayadas (dimensiones aproximadas de probetas de 40 × 10 × 4 mm<sup>3</sup>). Los ensayos se realizaron de 30 °C a 130 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C min<sup>-1</sup>, con una frecuencia de 1 Hz y una deformación máxima ( $\gamma$ ) de 0,1 %.

#### **IV.3.2.7. Estudio morfológico**

La microestructura de la sección transversal de las probetas rotas en el ensayo de impacto se observó y se caracterizó mediante un microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM), utilizando un microscopio ZEISS ULTRA-55 de Oxford Instruments (Oxfordshire, Reino Unido) operado a 2 kV. Antes de la observación, todas las muestras se recubrieron con una aleación de oro y paladio para aumentar su conductividad superficial, en un Sputter Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

### IV.3.3. Resultados y discusiones

#### IV.3.3.1. Degradación y caracterización térmica de las mezclas de PLA-UP

Mediante análisis termogravimétrico (TGA), se evaluó el intervalo de descomposición y la estabilidad térmica tanto de la resina UP como de las mezclas de PLA-UP y posteriormente fueron comparadas con el perfil de descomposición térmica del PLA puro. Tras la realización de los análisis, se obtuvo una curva característica de descomposición térmica del PLA puro, la cual ocurre en un único intervalo de descomposición, con un inicio de degradación térmica ( $T_{5\%}$ ) alrededor de los 342 °C y un pico de degradación máxima ( $T_{max}$ ) localizado alrededor de los 371 °C, valores similares a los reportados con anterioridad por otros estudios [330]–[332]. En cuanto a la resina UP, se obtuvo un valor de inicio de degradación térmica ligeramente inferior al PLA puro, entorno a los 332 °C, mientras que la  $T_{max}$  se identificó a una temperatura superior cercano a los 411 °C. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.24.

Al analizar las curvas TGA correspondientes a las mezclas de PLA-UP se observó que estas se encuentran más a la izquierda en la escala de temperatura, en comparación con la curva TGA del PLA puro, lo que significa que el proceso de degradación de las mezclas PLA-UP ocurre a una temperatura más baja que el PLA puro. Aunque la temperatura de inicio de degradación de las mezclas de PLA-UP permanece en valores altos (en torno a los 340 °C) para un contenido de UP igual o inferior a 3 phr, más allá de este contenido se reduce notablemente el  $T_{5\%}$ , cayendo hasta 294 °C para PLA con 15 phr en contenido de UP, alrededor de 47 °C de diferencia en comparación con PLA puro ( $T_{5\%} = 341,7$  °C). Esta pérdida de masa a temperatura más bajas de las mezclas de PLA-UP, en comparación con el PLA puro, podría explicarse debido al comienzo de la degradación de las moléculas de UP, las cuales también se manifiesta con la aparición de pequeños picos en las curvas DTG alrededor de 330 °C. Estos resultados se muestran en la Fig. IV.24b y en la Fig. IV.25a.

Además, pudiera estar relacionado con la degradación de algún componente de las moléculas de UP, en específico el ácido fumárico [333], en conformidad con el valor de  $T_{5\%}$  de la resina UP. A pesar de este comportamiento de degradación anticipada de las moléculas de UP, según el valor  $T_{max}$ , la resina UP muestra una tasa de degradación máxima a temperaturas más altas que el PLA puro, (PLA  $T_{max} = 370,8$  °C, UP  $T_{max} = 410,5$  °C).

Sin embargo, al incorporar UP al PLA en un contenido superior a los 10 phr, la resina UP provoca una reducción considerable en la  $T_{max}$ , alrededor de 5 y 10 °C para PLA-10UP y PLA-15UP, respectivamente.

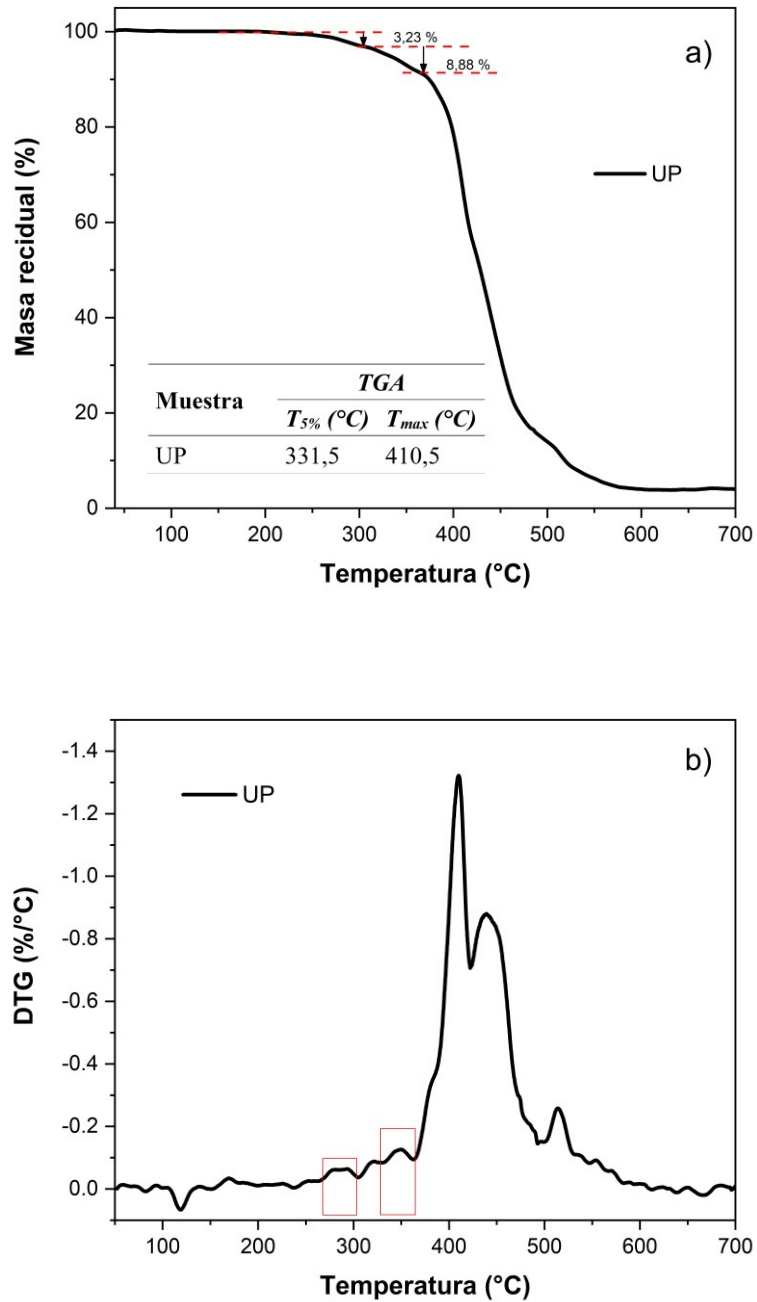
Según estudios previos, la degradación térmica del PLA depende de los grupos hidroxilo al final de su cadena y está asociada con la escisión no radical y la transesterificación intermolecular, debido a la susceptibilidad de los grupos éster a la degradación térmica [182], [334], [335]. En este estudio, la reducción de la estabilidad térmica del PLA podría explicarse por el hecho de que la adición de UP disminuye la energía de activación de la reacción de transesterificación, induciendo a que la degradación térmica ocurra a una temperatura más baja y, por lo tanto, fomentando la escisión de la cadena de PLA cuando se agrega UP en contenidos igual o superior a los 5 phr.

En un trabajo previo I. Valentina et. al [333], informaron que el ácido fumárico mejora la estabilidad térmica del PLA, aumentando su temperatura de degradación de inicio en más de 20 °C con solo un 1% de adición. Sin embargo, la adición de UP al PLA produjo un efecto contrario. Debe tenerse en cuenta que, aunque la UP es una resina de colofonia modificada con ácido fumárico, la UP contiene otros componentes que podrían aumentar la degradación térmica del PLA.

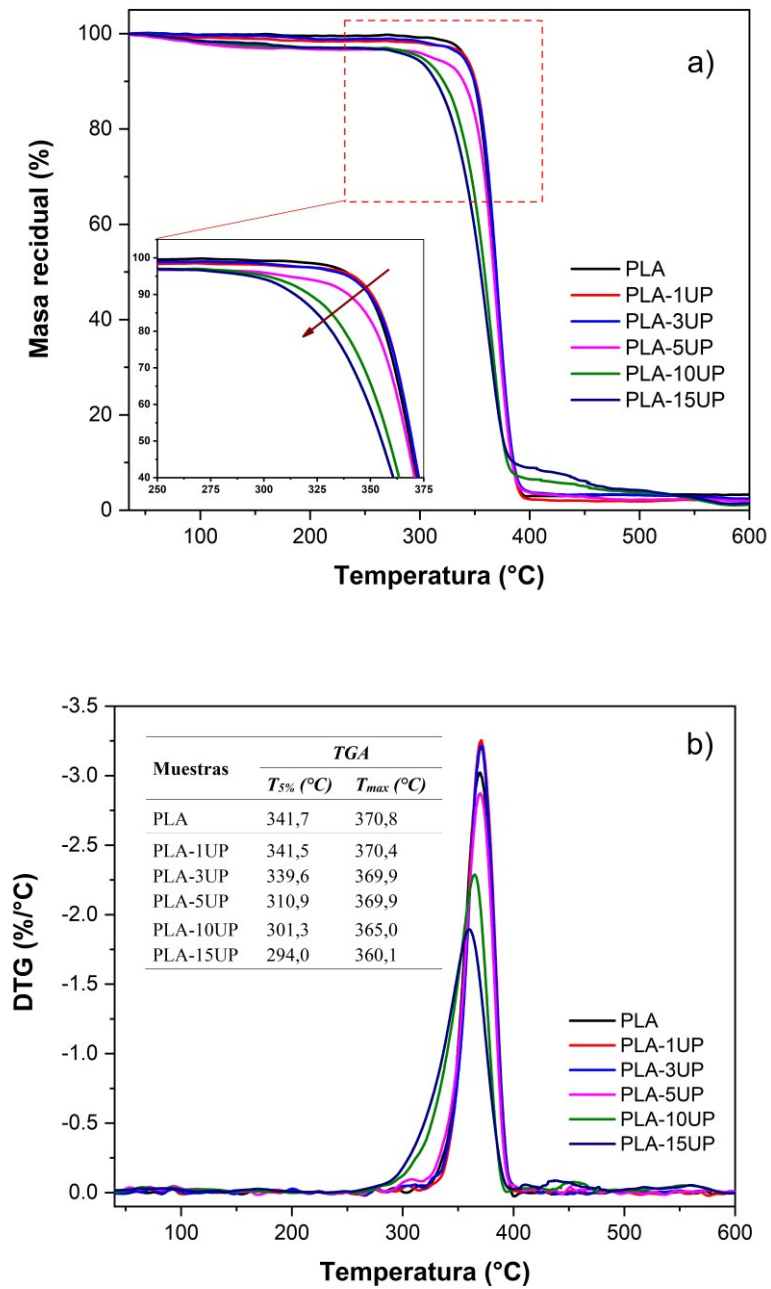
La Fig. IV.25 muestra la comparación gráfica de las curvas termogravimétricas (TGA) y la primera derivada de las curvas TGA (DTG) obtenidas mediante el análisis térmico. También muestra las temperaturas de inicio de degradación ( $T_{5\%}$ , temperaturas registradas al 5% de pérdida de masa) y las temperaturas de la tasa máxima de descomposición ( $T_{max}$ ), tomadas del pico máximo de las curvas DTG.

Como conclusión, a medida que aumenta el contenido de colofonia en la matriz polimérica de PLA, disminuye la estabilidad térmica. Provocando un desplazamiento del proceso de degradación térmica a temperaturas más bajas, en especial la temperatura de inicio de degradación.





**Fig. IV.24.** Curvas del análisis termogravimétrico de la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP): **a)** Porcentaje de masa residual y **b)** DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.



**Fig. IV.25.** Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA) : **a)** Porcentaje de Masa residual y **b)** DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.

Los principales parámetros térmicos obtenidos por DSC de las mezclas de PLA-UP se tomaron de las curvas del segundo ciclo de calentamiento. Para el PLA puro se obtuvo un valor de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de los 62 °C, relacionado con la transición de las regiones amorfas del polímero a un estado más flexible y gomoso. Los parámetros térmicos asociados con la transición de fase que caracterizan a los materiales semicristalinos termoplásticos, tales como la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ), también fueron ligeramente identificados para el PLA puro, a pesar de que el PLA utilizado para realizar este experimento se trata de grado amorfo. El proceso de cristalización en frío, debido al empaquetamiento y reordenamiento de las cadenas poliméricas, ocurrió alrededor de los 111 °C y la temperatura de fusión se ubicó entorno a los 160 °C. Para las mezclas de PLA-UP, no se observó un cambio significativo en los valores de la  $T_g$ , ya que los saltos de línea base asociados con este fenómeno térmico permanecieron en un rango de temperatura entre los 61 °C y los 62,2 °C (1 °C de diferencia). Sin embargo, se observó que la incorporación de UP al PLA redujo notablemente los valores de entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ), evidenciado por la reducción del área del pico exotérmico y hasta desaparecer paulatinamente a medida que aumentaba el contenido de resina UP. Este comportamiento podría ser un indicativo de una baja tasa de cristalización del PLA. Para PLA puro se obtuvo un valor de  $\Delta H_{cc}$  de 27,8 Jg<sup>-1</sup>, mientras que con la adición de 3 y 5 phr de UP los valores de  $\Delta H_{cc}$  fueron de 2,1 y 0,5 Jg<sup>-1</sup>, respectivamente.

En un estudio previo, se observó un efecto similar en los compuestos basados en PLA, donde sugirieron que los picos de  $T_{cc}$  mal definidos podrían atribuirse a una ruptura de la estructura cristalina de PLA [178]. Sin embargo, H. Simmons et. al [336], atribuyen el desvanecimiento del pico de cristalización, en formulaciones basadas en PLA, al hecho de que el proceso de cristalización se ha promovido a una velocidad de enfriamiento más baja.

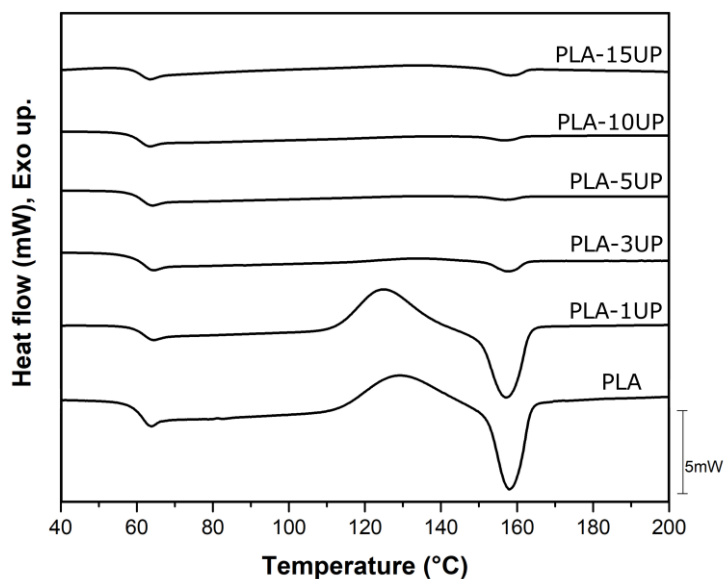
Por otro lado, al aumentar el contenido de UP, los picos de  $T_{cc}$  se desplazaron gradualmente a temperaturas más altas, La incorporación de 1 y 3 phr de UP aumentó el valor de  $T_{cc}$  hasta 124,8 y 132,3 °C, respectivamente. Estos valores son similares al que se obtuvo para la formulación con 15 phr en contenido de UP, con un valor de 134,1 °C, un incremento porcentual de alrededor del 22 %. Este comportamiento podría atribuirse al hecho de que la adición de UP promueve una mayor movilidad de la cadena, lo que impide la organización y empaquetamiento de las cadenas de forma rápida. Este fenómeno fue explicado anteriormente por M. Nofar et. al [337].

Además, estos resultados sugieren que cuanto mayor es el contenido de UP en la matriz de PLA, más difícil es el fenómeno de cristalización, debido a que los grupos aromáticos presentes en UP pueden actuar como un impedimento estérico [338] para las cadenas moleculares del PLA al evitar su reordenamiento. Este comportamiento también se evidencia por la falta de picos de cristalización que se encuentran en las gráficas del diagrama, lo que indica que UP no tiene un efecto de nucleación en la cristalización de PLA. En lo relacionado con el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) también disminuyó por el aumento del contenido de UP. Disminuyó a 3,4 % con solo 1 phr de contenido de UP agregado, en comparación con el valor de PLA puro ( $X_c = 6,2$  %), y se redujo gradualmente hasta 0,4 % para la formulación con 15 phr de resina UP.

Para corroborar este comportamiento térmico, y para evitar suponer si la velocidad de calentamiento/enfriamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  fue muy rápida para dar tiempo a la formación de esferulitas, el empaquetamiento y el reordenamiento de las cadenas de PLA, se llevó a cabo un segundo análisis DSC a una tasa de calentamiento/enfriamiento menor ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ). Esta nueva evaluación permitió refutar que el proceso de cristalización del PLA pudiera haber sido promovido a una menor tasa de enfriamiento, según lo planteado por H. Simmons et. al [336]. Los resultados de este segundo análisis DSC no revelaron cambios significativos respecto al obtenido previamente a una tasa de calentamiento-enfriamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , ya que se observó una tendencia similar tanto en el aumento de los valores de  $T_{cc}$  como en la disminución del grado de cristalinidad del PLA con el aumento de UP. Estos resultados se muestran en la Table IV.10 y las curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento se muestran en la Fig. IV.26.

**Table IV.10.** Valores de los parámetros térmicos obtenidos por DSC de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA).

Muestras	DSC (calentamiento/enfriamiento $10\text{ °C min}^{-1}$ )						DSC (calentamiento/enfriamiento $5\text{ °C min}^{-1}$ )					
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA	62,2	159,8	33,5	110,5	27,8	6,2	60,5	159,8	32,2	104,1	26,5	6,1
PLA-1UP	61,9	157,1	32,5	124,8	29,4	3,4	60,6	159,8	31,9	109,3	29,0	3,1
PLA-3UP	62,0	157,6	3,4	132,3	2,1	1,4	60,3	156,0	33,5	122,3	32,1	1,5
PLA-5UP	61,7	157,0	1,1	132,8	0,5	0,7	60,4	156,9	12,8	130,9	12,0	0,9
PLA-10UP	61,2	157,0	1,2	133,0	0,7	0,6	60,2	156,6	7,5	131,1	6,9	0,7
PLA-15UP	61,4	157,0	2,2	134,1	1,8	0,4	60,0	156,4	12,1	131,4	11,7	0,5



**Fig. IV.26.** Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA).

Por tanto, se puede concluir que a medida que aumenta el contenido de resina UP añadida al PLA, se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas, de manera que incrementa el tiempo de reordenamiento y empaquetado, pero produciendo un efecto de impedimento estérico provocado por los grupos aromáticos presentes en UP.

#### IV.3.3.2. Biodegradabilidad en condiciones de compostaje

Dado que el PLA es considerado un polímero biodegradable, debido a la sensibilidad inherente de los enlaces éster en su estructura a la hidrólisis enzimática y química [339], se evaluó el efecto de la incorporación de resina UP sobre las características biodegradables del PLA, con el fin de comprender la interacción entre UP y la matriz de PLA, así como para evaluar la influencia del derivado de la resina natural (la cual posee características hidrofóbicas) sobre la hidrólisis química del PLA durante el proceso de desintegración.

Al inicio (día 0 cero, antes de ser colocado en el reactor de desintegración), UP se caracteriza por tener un tono amarillo brillante, PLA es bien conocido por su aspecto de transparencia intrínseca y las mezclas PLA-UP tienen un aspecto de color característico que va desde blanquecino a amarillento a medida que aumenta el contenido de UP.

Es bien sabido que la degradación del PLA comienza principalmente debido a la reacción de hidrólisis auto-catalítica de los enlaces éster a lo largo de su cadena principal, lo que provoca la pérdida de transparencia del polímero haciéndolo opaco y blanquecino [339], tal como se ocurrió en la muestra de PLA después 3 días de incubación. Un comportamiento similar se observó para la mezcla de PLA con 1 phr en contenido de UP. Mientras que, las muestras con más de 3 phr en contenido de UP no mostraron cambios significativos en la apariencia hasta después de los 3 días de incubación. En cambio, después de 7 días de la prueba, es cuando las muestras con contenido de UP por encima de 3 phr comienzan a mostrar diferencias de color debido a la reacción de hidrólisis mencionada anteriormente.

El PLA puro y las mezclas de PLA con menor contenido de UP (1 y 3 phr) se volvieron quebradizas después de 14 días en compost, evidenciado por las ligeras grietas observadas en la superficie de las muestras. Después de 28 días, estas comenzaron a desmoronarse en fragmentos pequeños. Por el contrario, no es hasta los 21 días cuando las muestras con mayor contenido de UP (5, 10 y 15 phr) comienzan a presentar grietas en su superficie, las cuales se extienden por las muestras hasta provocar su separación en pequeños pedazos al final del período de desintegración (del día 35 al día 56). En un estudio anterior R. Pantani et. al [340], reportaron que las regiones amorfas del PLA parecen ser más fácilmente accesibles por ataques enzimáticos. En el presente estudio, se confirmó mediante la técnica DSC que las mezclas de PLA se vuelven más amorfas con el aumento del contenido de UP. Por lo tanto, se podría esperar una mayor tasa de desintegración para las mezclas de PLA-UP comparado con el proceso de desintegración del PLA puro. Sin embargo, se observó que la tasa de desintegración fue menor con el aumento del contenido de UP en el PLA, en lugar de acelerarse por el ataque enzimático a las regiones amorfas. Esta reducción en la tasa de desintegración del PLA por la adición de resina UP podría conducir a la obtención de productos más duraderos para ser utilizados en el sector agrícola. A partir del día 21, la pérdida de masa comienza a aumentar debido a la escisión de la cadena polimérica provocada por la hidrólisis [333], la cual se acelera notablemente a partir del día 35. Para los días 42 y 49, el PLA puro muestra alrededor del 65 % y el 88 % de pérdida de masa, respectivamente, mientras que estos porcentajes fueron menores para las mezclas PLA-UP (p. ej. día 42; 47 % para PLA-10UP y 31 % para PLA-15UP). Además, a los 56 días de incubación, se observó que las muestras de PLA puro y PLA con el contenido más bajo de UP superaron el grado de desintegración del 90% exigido por la norma ISO 20200.

Mientras tanto, las muestras de PLA con contenido más alto de UP alcanzaron este punto límite de grado de desintegración a los 56 días y posteriormente alcanzando el 100% de desintegración a los 63 días. Esta baja tasa de pérdida de peso se atribuye a la presencia de UP en las mezclas, que retrasa la difusión del agua en el material debido a su naturaleza hidrofóbica como derivado de la colofonia, evitando así la hidrólisis de las cadenas poliméricas del PLA. Además, se considera que cuando se retrasa la hidrólisis y la escisión aleatoria de cadena de los grupos éster, también se retrasa el ataque de los microorganismos (presentes en el reactor de compostaje) al ácido láctico, dímeros y oligómeros formados tras la hidrólisis [341].

Por otro lado, la resina UP no se vio afectada por los microorganismos en el reactor del compostaje, ya que no se observó variación en el peso de las muestras después de ser extraídas durante todo el período de desintegración (un total de 91 días de incubación). Por tanto, así se confirman las características hidrofóbicas y antibacterianas de la resina UP. Además, solo se observaron cambios de forma y color en las muestras de UP debido a las condiciones de temperatura (58 °C) a las que fueron sometidas durante el proceso de compostaje.

Se considera que las fracciones de resina UP añadidas en las mezclas con PLA pasaron a formar parte del compost a lo largo del proceso de desintegración al dispersarse en fragmentos pequeños dentro de la matriz del PLA, los cuales se consideraron como material desintegrado al tamizar, tal y como impone la norma ISO 20200. Por lo tanto, no se observaron residuos visibles. Al contrario de los resultados de desintegración bajo condiciones de compostaje obtenidos en este estudio, M. Kaavessina et. al [302], informaron anteriormente un aumento en la biodegradabilidad del PLA por el aumento del contenido de colofonia (gondorukem). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que UP es una resina de colofonia modificada químicamente.

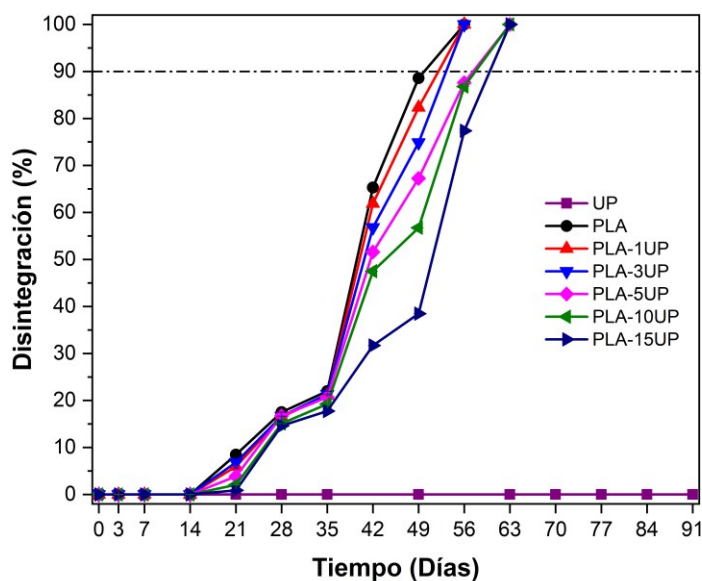
Podría concluirse que, el comportamiento de desintegración en condiciones de compostaje del PLA puro y las mezclas de PLA-UP se produce mediante el hecho característico de fragmentación, y el cual se retrasa al incorporar resina de colofonia modificada libre de fenoles. Esta tendencia del PLA a romperse en pedazos pequeños, también se informó anteriormente en trabajos anteriores al estudiar mezclas de PLA/PCL en condiciones de compostaje [342]. La apariencia visual de los materiales ensayados se muestra en el Fig. IV.27. Por otro lado, el grado de desintegración en función del tiempo de tiempo de incubación se muestra en la Fig. IV.28.

DAY	UP	PLA	PLA-1UP	PLA-3UP	PLA-5UP	PLA-10UP	PLA-15UP
0							
3							
7							
14							
21							
28							
35							
42							
49							
56							
UP							
DAY			63	70	77	84	91

┆┆┆ 10 mm

**Fig. IV.27.** Aspecto visual de las muestras de resina UP, PLA puro y mezclas de PLA-UP después de diferentes tiempos de incubación en condiciones controlada de compostaje.





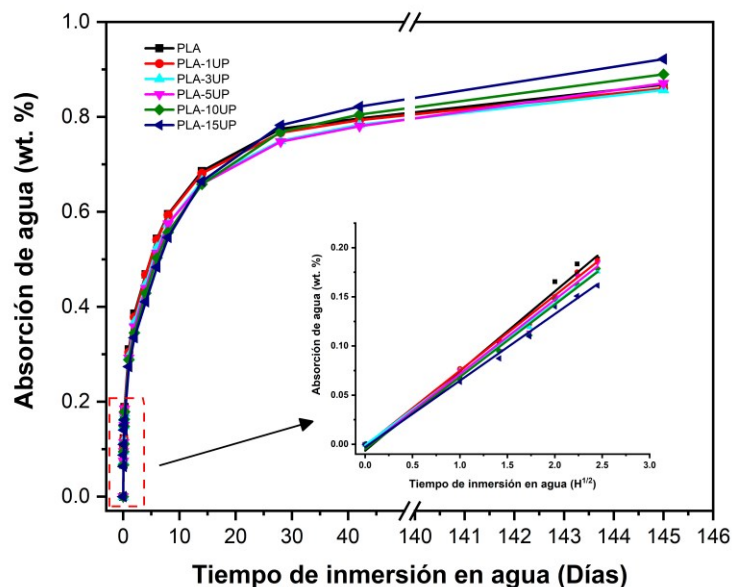
**Fig. IV.28.** Grado de desintegración de la resina UP, PLA puro y mezclas PLA-UP en función del tiempo de incubación en condiciones de compostaje controladas.

#### IV.3.3.3. Análisis de absorción de agua y coeficiente de difusión

Tras la evaluación del porcentaje de absorción de agua obtenido para el PLA puro, alrededor del 0,8 % durante el período de prueba, también corroborado con el valor similar informado previamente en otros estudios [332], se observó que a diferencia de las formulaciones de PLA con 10 y 15 phr de contenido de UP, las mezclas PLA-UP presentaron menores valores de absorción de agua en comparación con el PLA puro, principalmente en la primera etapa de la prueba, donde el aumento del agua absorbida tuvo un comportamiento lineal. Para PLA-10UP y PLA-15UP, la cantidad de agua absorbida desde el día 28 fue mayor que la mostrada para PLA puro y las demás formulaciones.

La baja tasa de absorción de agua obtenida para las mezclas PLA-UP con respecto al PLA puro podría explicarse debido a la alta característica hidrofóbica del UP, la cual dificulta la difusión del agua en el material, como se confirma en los valores del coeficiente de difusión (D) y del coeficiente de difusión corregido (Dc), los cuales tienden a disminuir con el aumento del contenido de UP agregado. El PLA puro presentó un valor de Dc de  $15,3 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ , en conformidad con el valor reportado anteriormente en otro estudio [283]. Estos resultados se muestran en la Table IV.11.

Mientras que, con solo 1 phr de adición de UP, el Dc disminuye casi a la mitad. De esta manera, se confirma la baja tasa de desintegración en condiciones de compostaje mostrada en la sección anterior, debido a la demora en la difusión del agua y, por lo tanto, la demora en la reacción de hidrólisis. Por otro lado, el incremento de la tasa de absorción de agua para formulaciones de PLA con 10 y 15 phr de contenido de UP después de 28 días, se atribuye a una acción capilar [343] en la matriz de PLA, provocada por la saturación de UP. A pesar de que la UP retrasa la entrada de moléculas de agua a las cadenas poliméricas del PLA durante los primeros días, una vez dentro; con el tiempo, las moléculas de agua son capaces de alojarse en mayor cantidad en las micro fisuras internas y en los espacios vacíos dejados por la saturación de UP. Sin embargo, se observó que la resina UP modificada no aumenta la absorción de agua de las muestras de PLA en gran proporción como lo hace la colofonia de goma no modificada, como se informó en un trabajo anterior [36]. Estos resultados sobre la evolución gráfica de la absorción de agua (% en peso) para el PLA puro y las mezclas de PLA-UP en función del tiempo de inmersión en agua destilada a temperatura ambiente, se muestran en la Fig. IV.29. Además, muestra la gráfica de absorción de agua (% en peso) frente a la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.



**Fig. IV.29.** Evaluación gráfica de la absorción de agua (% en peso) en función del tiempo de inmersión, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA). Y gráfica de absorción de agua (% en peso) frente a la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.

**Table IV.11.** Valores de coeficiente de difusión ( $D$ ) y coeficiente de difusión corregido ( $D_c$ ) de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA), estimados a partir de la región lineal del peso ganado en las primeras 10 horas, aplicando la primera ley de Fick.

Muestras	$(D)$	$(D_c)$
	( $\times 10^{-6}$ ) ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	( $\times 10^{-7}$ ) ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
PLA	3,33	15,3
PLA-1UP	1,97	9,06
PLA-3UP	1,84	8,36
PLA-5UP	1,78	8,26
PLA-10UP	1,67	7,86
PLA-15UP	1,43	6,63

Como conclusión, la incorporación de resina UP en el PLA conlleva a una disminución del porcentaje de agua absorbida durante los primeros 28 días de inmersión. Posterior a los 28 días, se muestra un aumento y retención del agua absorbida por efecto de capilaridad.

#### IV.3.3.4. Propiedades mecánicas

Tras la realización de los ensayos de tracción, el PLA puro presentó valores característicos, propios de un polímero constituido a base ácido láctico y de fase amorfa. La resistencia a la tracción fue de 56 MPa y un alargamiento a la rotura del 5%. Después de la adición de la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP), la resistencia a tracción permaneció relativamente constante en valores altos (56-57 MPa), esto para contenidos bajos de UP (1 y 3 phr), mientras que el alargamiento a la rotura aumentó ligeramente hasta el 7,6%. Sin embargo, los valores de resistencia a tracción y alargamiento a la rotura comenzaron a disminuir para contenidos superiores a 3 phr de UP, lo que puede estar asociado a una alteración por saturación. Estas saturaciones actúan como concentradores de tensiones causando la pérdida de cohesión del material y, por consiguiente, la pérdida de resistencia a tracción.

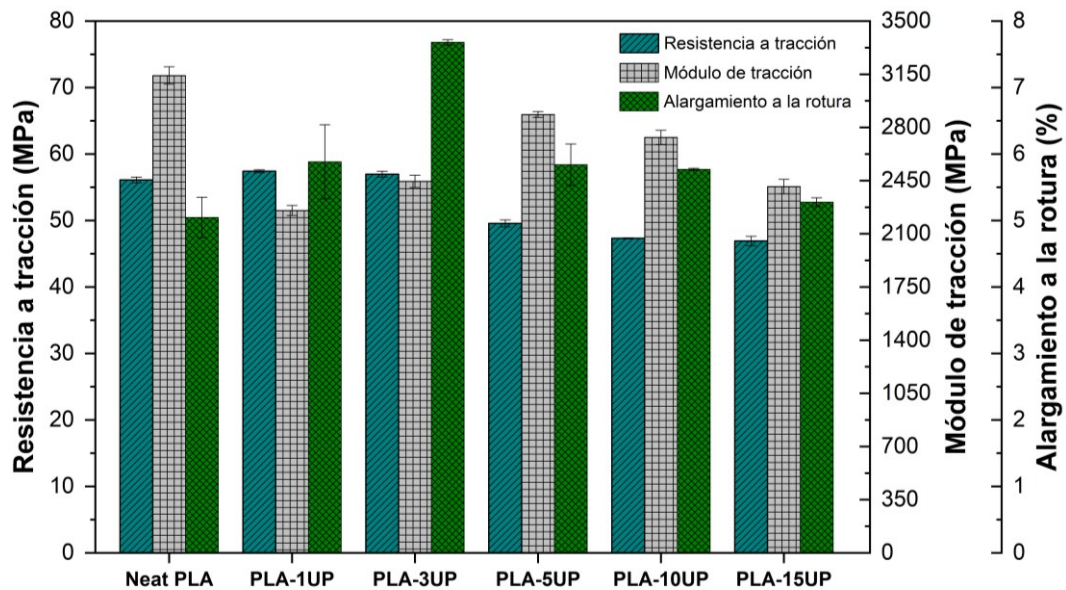
En el caso del módulo de tracción, se produjo una reducción de este parámetro en todas las formulaciones en comparación con lo mostrado por el PLA puro (3140 MPa), lo cual se atribuye a una disminución de la rigidez del PLA por efecto de la resina UP.

Sin embargo, al comparar los valores del módulo de tracción entre las formulaciones de PLA-UP, para PLA-5UP se produce un ligero aumento en el módulo debido a la concentración de UP, el cual actúa como carga de refuerzo, rigidizando ligeramente la mezcla. A partir de 10 phr de contenido de UP, el módulo de tracción vuelve a descender debido a la alteración de saturación. Estos resultados, junto con el incremento del valor de absorción de energía desde  $30,4 \text{ kJ m}^{-2}$  (PLA puro) hasta  $37,3 \text{ kJ m}^{-2}$  en la formulación con 3 phr de UP, sugieren que 3 phr es la cantidad máxima de UP eficiente para mejorar el rendimiento de PLA, además de retener la cohesión del material y aumentar su capacidad para sufrir deformación plástica. A medida que aumenta UP, también aumentan las concentraciones de tensiones en la matriz, lo cual conlleva a una disminución de la absorción de energía de impacto. En cuanto al efecto UP sobre la dureza del PLA, se observó un cambio no significativo ya que todas las formulaciones muestran valores entre 81 y 83. Estos valores de resistencia al impacto Charpy y dureza Shore D, se muestran en la Table IV.12.

Es bien sabido que un efecto de plastificación induce a aumentar el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto, pero también tiende a reducir el módulo y la resistencia a tracción. Por ejemplo, A. Orue et. al [344], informaron que un aceite vegetal epoxidado (EVO) utilizado como plastificante mejoró significativamente el alargamiento a la rotura del PLA con una disminución notable del módulo de tracción y la resistencia. Además, J. Ferri et. al [185], también informaron un efecto de plastificación de PLA mediante el uso de un plastificante de tipo epoxi derivado de ácido graso, estearato epoxi de octilo (OES). Los principales beneficios de OES fueron el notable aumento del valor de alargamiento a la rotura desde menos del 10 % para PLA puro, hasta un 40 %. Asimismo, se obtuvo una mejora en la energía absorbida por impacto con un incremento porcentual del 75%. Ambas mejoras se lograron con la adición de solo 5 phr de OES.

Por otro lado, en un tercer trabajo se observó un efecto interesante del aceite de semilla de cáñamo maleinizado (MHO) sobre el PLA. Más allá de obtener la mejora esperada en el alargamiento a la rotura y un aumento en la energía absorbida por impacto, debido al plastificante MHO, también informaron un incremento notable tanto en el módulo de tracción como en la resistencia. Las conclusiones de este trabajo proponen que este comportamiento pudiera atribuirse a un efecto de extensión de cadena proporcionado por MHO, debido a la posibilidad de que los grupos de anhídrido maleico (MAH) presentes en MHO pudieran haber reaccionado con los grupos terminales hidroxilo (-OH) de las cadenas del PLA [178].

En el presente estudio se observó un efecto diferente de UP sobre el PLA, lo cual podría atribuirse a una interacción de la matriz de PLA y la resina de colofonia modificada, debido a la miscibilidad parcial entre los componentes, especialmente en las formulaciones con bajo contenido de UP. Generalmente, una mezcla parcialmente miscible conduciría a la obtención de propiedades intermedias a las esperadas [345]. La Fig. IV.30 muestra la evaluación grafica de las propiedades de tracción.



**Fig. IV.30.** Evaluación grafica de las propiedades de tracción de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA).

**Table IV.12.** Valores de la resistencia al Impacto Charpy y dureza Shore D, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA).

Propiedades	Contenido de resina UP (phr)					
	0	1	3	5	10	15
Energía de impacto Charpy (kJ m <sup>-2</sup> )	30,4 ± 0,7	31,1 ± 0,9	37,3 ± 1,0	29,5 ± 1,2	28,5 ± 0,7	24,4 ± 0,4
Dureza (Shore D)	83 ± 0,5	81 ± 0,8	82 ± 0,8	82 ± 0,5	83 ± 0,6	82 ± 0,8

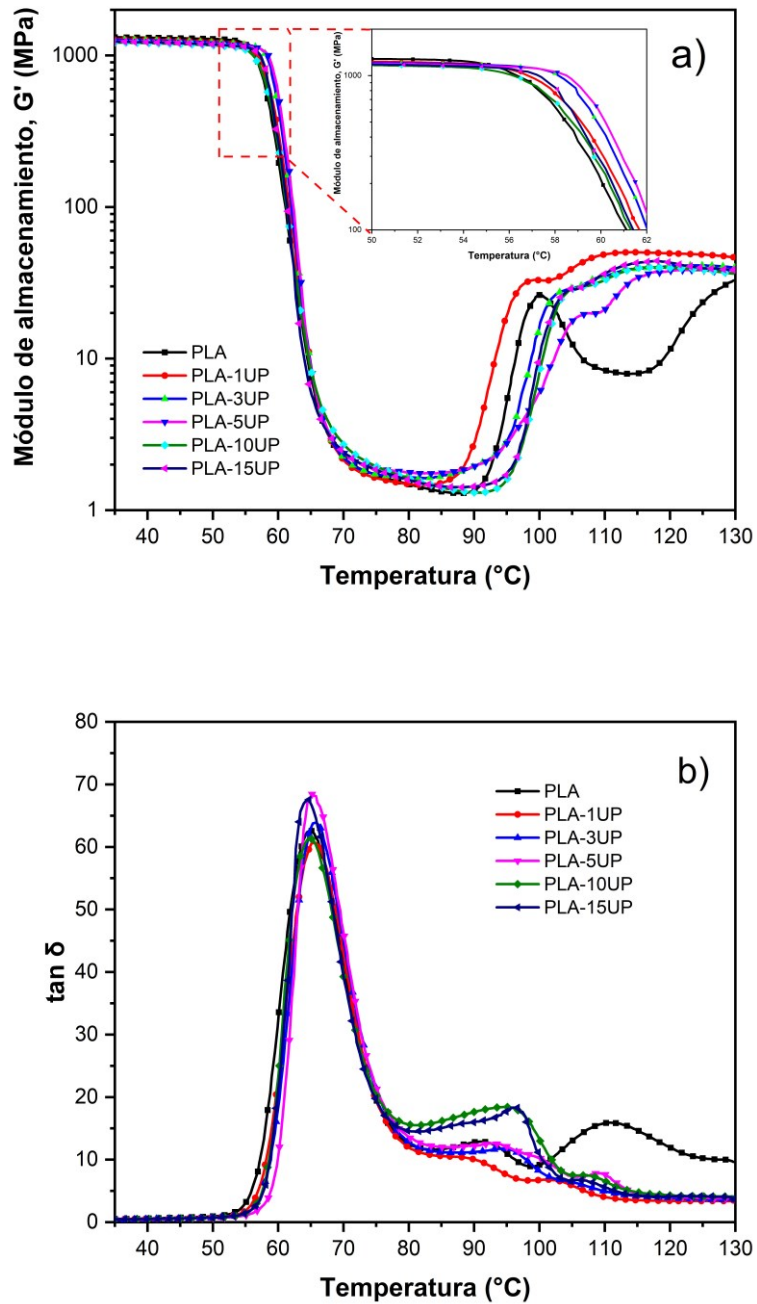
En conclusión, la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) conlleva a reducir la rigidez intrínseca del ácido poliláctico. Sin embargo, debido a la falta de cohesión en la matriz polimérica y a un efecto de saturación a partir de cantidades superiores a los 4,7 %, se reduce la resistencia a tracción y la absorción de energía de impacto.

##### Análisis mecánico dinámico

El análisis mecánico dinámico muestra otra ruta para comprender las propiedades mecánicas y el comportamiento viscoelástico del PLA y las mezclas de PLA-UP en el rango de temperatura analizado (de 30 °C a 130 °C).

Tras la realización de los ensayos, se observó que de 60 °C a 70 °C hay una importante pérdida del valor del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), asociada con los movimientos en la cadena del PLA y relacionada con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Este valor se puede medir con mayor exactitud a través del pico máximo del factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ). En concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, no ocurrieron cambios importantes en la  $T_g$  debido al bajo efecto plastificante de la resina UP sobre el PLA. Las  $T_g$  del PLA puro y de las mezclas de PLA-UP fueron similares (alrededor de 65 °C). El bajo porcentaje de cristalinidad del PLA puro es la razón de la importante disminución de  $G'$  y del aumento de la componente viscosa durante el proceso de transición vítrea, dando como resultado un reblandecimiento importante del material. Por lo tanto,  $G'$  del PLA puro se reduce hasta en tres órdenes de magnitud. La adición de UP al PLA dio como resultado valores de  $G'$  más bajos en comparación con el PLA puro, incluidos los valores obtenidos en el proceso de transición vítrea. Tan solo agregando 3 phr de contenido de UP,  $G'$  disminuye de 1,31 GPa (PLA puro) a 1,25 GPa (a 40 °C). Cuanto mayor es el contenido de UP, menores valores de  $G'$  se observan. Los valores de  $\tan \delta$  correspondientes a las mezclas PLA-UP no muestran cambios significativos con respecto a los obtenidos del PLA puro. Sin embargo,  $G'$  muestra diferencias con la variación del contenido de UP, especialmente para el rango de temperatura entre 80 °C y 110 °C. El aumento de  $G'$  en este rango de temperatura se atribuye al proceso de cristalización. Con solo 1 phr en contenido de UP agregado, el inicio del proceso de cristalización se logra a temperaturas más bajas con respecto al PLA puro, mientras que, para contenidos más altos de UP, el inicio de la cristalización se logra a temperaturas más altas. Estos resultados sobre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) se muestran en la Fig. IV.31.

Por tanto, como conclusión, se confirma que la resina UP que queda saturada en la matriz PLA actúa como un impedimento estérico dificultando el reordenamiento de las cadenas del PLA. Finalmente, la incorporación de UP al PLA aumenta ligeramente la componente viscosa y disminuye la componente elástica del módulo complejo, mostrando así materiales con una rigidez ligeramente inferior.



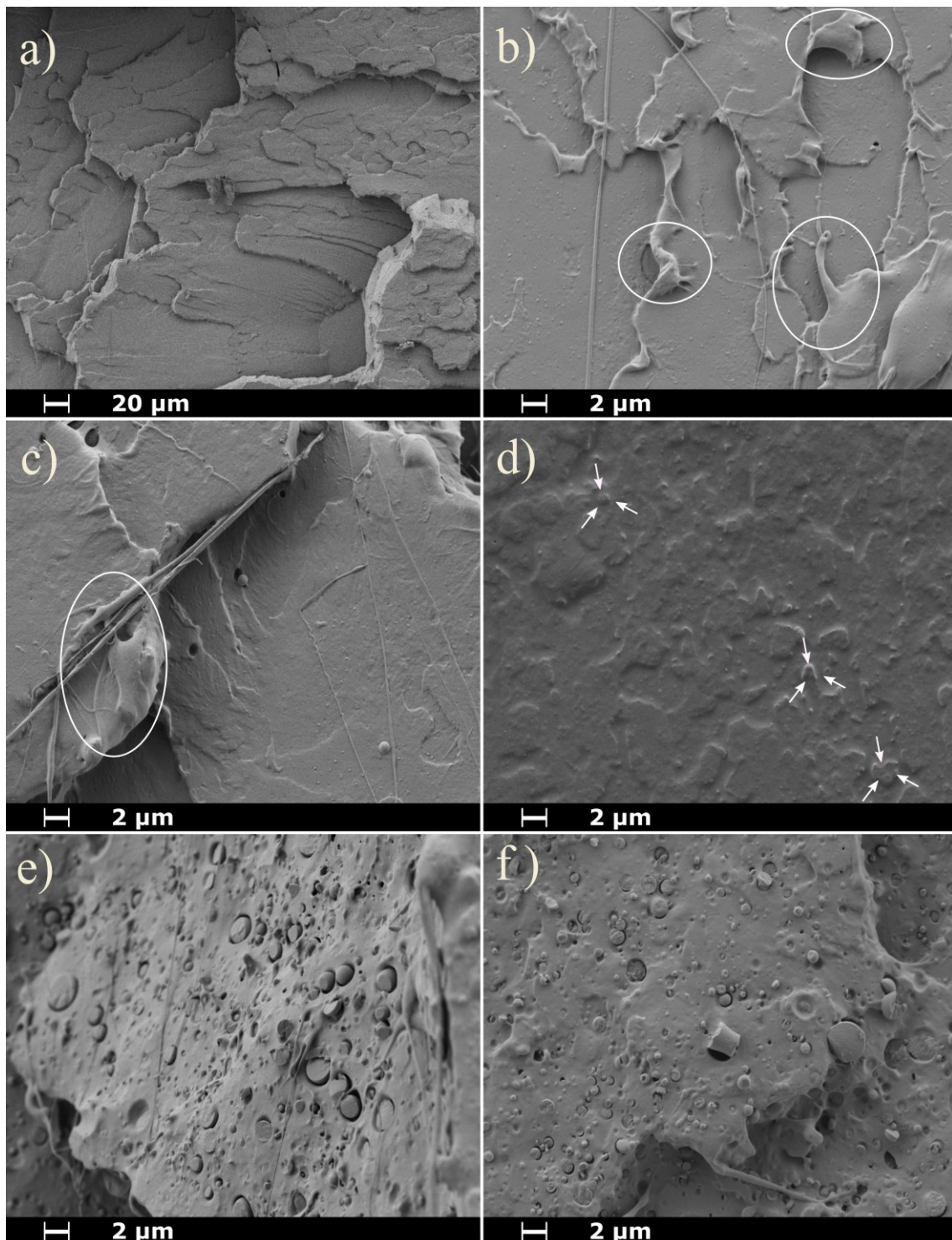
**Fig. IV.31.** Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA): a) Modulo de almacenamiento y b)  $\tan \delta$ , ambos en función de la temperatura.

#### IV.3.3.5. Caracterización morfológica

La microestructura morfológica del PLA puro y de las mezclas de PLA-UP observadas mediante microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), revelan una superficie rugosa para el PLA puro, debido a su relativa fragilidad, característica de la rápida propagación de grietas durante la prueba de impacto. Sin embargo, las mezclas de PLA con 1 y 3 phr en contenido de UP presentan un alto nivel de miscibilidad, evidenciada por la estructura monofásica que se observa en la fractura de estas mezclas. Además, estas mezclas presentan pequeños filamentos, indicios de que se ha producido un desprendimiento de material de forma dúctil, lo cual sugiere que los materiales han sufrido una deformación plástica significativa durante la prueba de impacto, en conformidad con el incremento de los valores de energía absorbida por impacto obtenidos para estas formulaciones.

Por otro lado, al aumentar el contenido de UP por encima de 3 phr, las mezclas se vuelven inmiscibles, debido a la saturación de UP. La aparición de micro dominios esféricos en la matriz del PLA da indicios de aglomeración y saturación de la resina UP. Además, a medida que aumenta el contenido de UP más allá de los 5 phr, también aumenta la cantidad de micro dominios esféricos de tamaño no homogéneo, los cuales se atribuyen a la resina de UP dispersa en la matriz PLA. Se sugiere que dichos micro dominios son responsables de la disminución de las propiedades mecánicas en las mezclas con contenido de UP superior a 5 phr, lo cual provoca una fractura frágil debido a la saturación de la UP. Resultados similares han sido informados anteriormente por M. Aldas et. al [300], [326], [346], quienes estudiaron mezclas binarias de almidón termoplástico (TPS) y derivados de resina de colofonia. En sus estudios se describen la observación de algunos micro huecos y micro dominios atribuidos a la presencia de derivados de resina de colofonia en la matriz de TPS. Estos defectos son responsables de la reducción de la resistencia mecánica. Aún más, también se observaron micro dominios esféricos casi perfectos rodeados de espacio vacío y algunos micro dominios esféricos fracturados. Esta microestructura sugiere que los micro dominios esféricos están separados de la matriz de PLA y, por lo tanto, se asume que ha ocurrido poca interacción entre la resina UP y la matriz polimérica de PLA ( cuando se incrementa UP en contenido superior a los 3 phr). Por otro lado, los micro dominios esféricos fracturados se asocian con partículas de UP, el cual es un material quebradizo a temperatura ambiente. Estas imágenes de la microestructura morfológica del PLA puro y de las mezclas de PLA-UP se muestran en la Fig. IV.32.





**Fig. IV.32.** Imágenes FESEM de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA): **a)** PLA puro a 200x, **b)** PLA-1UP a 2000x, **c)** PLA-3UP a 2000x, **d)** PLA-5UP a 2000x, **e)** PLA-10UP a 5000x y **f)** PLA-15UP a 5000x.

### IV.3.4. Conclusiones parciales

Exitosamente se han preparado formulaciones binarias de ácido poliláctico (PLA) con resina de colofonia modificada libres de fenoles (UP) en concentración máxima de 15 partes de resina por 100 de polímero base (phr), aproximadamente un 13 % en peso.

Hasta un máximo de 5 phr de resina UP, acerca de 4,7 % en peso, es el máximo de up eficiente para mejorar las propiedades mecánicas del PLA. Sin embargo, por encima de este contenido se produce un efecto de saturación, el cual disminuye el rendimiento mecánico de la matriz.

Por otro lado, la estabilidad térmica del PLA disminuye con el contenido creciente de resina UP. Conllevando a que el inicio de degradación del polímero ocurra a temperaturas inferiores a la habitual. Sin embargo, la resina UP conduce a un efecto positivo del PLA en el comportamiento de biodegradación, reduciendo la tasa de descomposición aeróbica en condiciones controladas de compostaje.

Los resultados obtenidos en este apartado se enviaron a la revista Journal of Polymers and the Environment, el artículo se titula: Control of poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions by Phenolic free modified rosin resin – PLA blends.

SPRINGER NATURE SNAPP | Journal of Polymers and the Environment My account ▾

**Control of poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions by Phenolic free mod...**

**CURRENT STATUS**

**We've received your submission and are now running technical checks**

We are checking your submission against our journal guidelines and policies. If there is anything we need we will email [hardela@epsa.upv.es](mailto:hardela@epsa.upv.es).

**Need help?**

If you have any questions about this submission, you can [email the Editorial Office](#).

For general enquiries, please look at our [support information](#).

**Progress so far**

- Submission received
- Initial technical check

**Your submission**

Title  
Control of poly (lactic acid) biodegradability under composting conditions by Phenolic free modified rosin resin – PLA blends

Type  
Research

Journal  
Journal of Polymers and the Environment

Submission ID  
73e07cf5-3d98-4651-9ac5-6dffa47d87b3

#### **IV.4. INFLUENCIA DE LA RESINA DE COLOFONIA MODIFICADA LIBRE DE FENOLES EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO DEL PLA EN FUNCIÓN DE SU GRADO DE CRISTALINIDAD Y PESO MOLECULAR**

##### **IV.4.1. Introducción**

Continuando con el estudio de las resinas de modificación compleja, en este apartado se evaluó la influencia de la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) en cuatro matrices distintas de ácido poliláctico (PLA), todas de grado comercial. Los experimentos comparativos se llevaron a cabo con PLA de diferentes pesos moleculares, unos de fase amorfa y otros de fase semicristalina. Las formulaciones, realizadas mediante proceso de extrusión, se prepararon en concentración de 3 partes por cien de polímero base (phr), aproximadamente 2,9 %, el cual se obtuvo en el estudio del apartado anterior, como la cantidad máxima de resina UP eficiente para mejorar el rendimiento del PLA. En el análisis de comparación se utilizaron varias técnicas y ensayos para la caracterización, tales como el análisis termogravimétrico, el cual permitió determinar el comportamiento de descomposición térmica de las diferentes matrices posterior a su modificación, la calorimétrica diferencial de barrido (DSC), reómetro rotacional para evaluar la dinámica de flujo y ensayos de comportamiento mecánico. Además, por medio de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se evaluó la morfología de los materiales resultantes y a través del método de espectroscopia de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), se analizó la interacción de la resina UP con las distintas matrices de PLA.

##### **IV.4.2. Métodos específicos y procedimientos**

###### **IV.4.2.1. Materiales**

En la realización de este estudio se utilizaron como matriz polimérica cuatro grados comerciales de poli (ácido láctico) biodegradable con un peso molecular entre  $245 \text{ kg mol}^{-1}$  y  $59 \text{ kg mol}^{-1}$  [200]–[203] en forma de granza. Las principales propiedades físicas y los pesos moleculares de los PLA seleccionados se muestran en la Table IV.13. Para el desarrollo las formulaciones binarias se utilizó una resina de colofonia de complejo grado de modificación (UP), suministrada por United Resins - Produção de Resinas S. A ( Figueira da Foz, Portugal). UP es una resina de colofonia modificada con un punto de reblandecimiento de  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , índice de acidez  $<35 \text{ mL KOH/g}$  y su viscosidad está en el rango de  $15\text{-}30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ s}^{-1}$ ).

**Table IV.13.** Principales propiedades físicas y los diferentes tipos de ácido polilactico (PLA), usados en las formulaciones con resina de colofonia modificada libre de fenoles.

<i>Nombre comercial</i>	<i>Luminy® LX-175</i>	<i>Luminy® L130</i>	<i>Ingeo™ 2003D</i>	<i>Ingeo™ 6201D</i>
<b>Propiedades</b>				
Peso molecular (Kg mol <sup>-1</sup> )	245 <sup>b</sup>	170 <sup>b</sup>	120 <sup>b</sup>	59 <sup>b</sup>
Densidad (g/m <sup>3</sup> )	1,24 <sup>a, b</sup>	1,24 <sup>b</sup>	1,24 <sup>a, b</sup>	1,24 <sup>b</sup>
Temperatura de fusión $T_m$ DSC (°C)	155 <sup>a</sup>	175 <sup>a</sup>	145-160 <sup>a</sup>	155-170 <sup>a</sup>
Temperatura de transición vítrea $T_g$ DSC (°C)	60 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>	55-60 <sup>a</sup>	55-60 <sup>a</sup>
MFI (210 °C/2.16Kg) (g/10 min)	8 <sup>b</sup>	23 <sup>a</sup>	6 <sup>a, b</sup>	15-30 <sup>b</sup>
MFI (190 °C/2.16Kg) (g/10 min)	3 <sup>b</sup>	10 <sup>b</sup>	No detallado	No detallado
Pureza estereoquímica (% L-isómero)	96 <sup>a</sup>	99 <sup>a</sup>	95,7 <sup>b</sup>	98,6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> proporcionada por el proveedor en la ficha técnica del producto.

<sup>b</sup> información obtenida de literatura [203], [204]

#### IV.4.2.2. Preparación de formulaciones

Las formulaciones binarias de los diferentes PLA y resina UP se realizaron mediante mezcla por extrusión. El derivado de colofonia (UP) se trituró en fragmentos de tamaño promedio de 2 mm de diámetro. Posteriormente, los fragmentos de UP se mezclaron con los diferentes grados de PLA en concentración de 3 partes por cien de resinas (phr), el cual se obtuvo como la cantidad máxima de resina UP eficiente para mejorar el rendimiento del PLA antes de la saturación. El etiquetado de las formulaciones preparada se indica en la Table IV.14.

Desde la preparación de las formulaciones hasta la obtención de las probetas normalizadas para la caracterización se llevaron a cabo varios pasos. El primer paso consistió en un proceso de secado de todos los materiales a 50 °C durante 24 h, empleando para ello un horno deshumidificador D-82152 de MMM-Medcenter GmbH (München, Alemania) con el fin de reducir la humedad y evitar la hidrólisis del PLA durante el procesamiento.

En el segundo paso, se realizó una premezcla de los materiales de forma manual en bolsas de plástico y, posterior a ello, se dosificaron mediante un alimentador gravimétrico mono husillo KQ-X2 de K-Tron/GmbH (Niederlenz, Suiza) en una máquina extrusora de doble husillo (24: 1 L/D) de Haake Rheocord (Karlsruhe, Alemania). El perfil de temperatura de procesamiento se programó a 180/180/175/170/160/60 °C (desde la boquilla de salida del material hasta la tolva de alimentación), a una velocidad del husillo de 20 rpm.

En un tercer paso, las formulaciones extruidas se moldearon en probetas normalizadas, siguiendo las pautas de las normas ISO 527-2 [284] e ISO 179-1 [287]. El proceso de inyección se realizó en una máquina de moldeo por inyección Sprinter 11t de Erinca-S. L (Barcelona, España) con un perfil de temperatura de 175 °C - 180 °C - 185 °C, fijando el tiempo de inyección en 2s y el tiempo de enfriamiento en 40s.

**Table IV.14.** Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de la resina de colofonia modificada libre de fenoles, evaluación de los diferentes tipos de PLA.

Contenido de resina UP (phr)	0	3
Etiqueta de muestras	PLA (LX-175)	PLA (LX-175)-UP(3phr)
	PLA (L130)	PLA (L130)-UP(3phr)
	PLA (2003D)	PLA (2003D)-UP(3phr)
	PLA (6201D)	PLA (6201D)-UP(3phr)

#### IV.4.2.3. Análisis propiedades térmica

La descomposición térmica de las formulaciones procesadas se evaluó mediante análisis termogravimétrico utilizando un analizador TGA Seiko Exstar 6300 (Tokio, Japón). Los cambios de peso de las muestras de masa inicial (13-15 mg) colocadas en crisoles de alúmina estándar fueron monitoreados y registrados mediante la realización de un ciclo de calentamiento dinámico de 30 °C a 700 °C, a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno (30 mL min<sup>-1</sup>). Las temperaturas de inicio de descomposición ( $T_{5\%}$ ) de las muestras se determinaron al 5% de su pérdida de masa, mientras que las temperaturas de máxima tasa de degradación ( $T_{max}$ ) se determinaron a partir del pico correspondiente de la primera derivada de las curvas TGA (DTG).

Las pruebas de DSC se realizaron en un calorímetro Q200 de TA Instruments (New Castle, USA). Muestras de peso promedio de 8 mg selladas en bandejas de aluminio estándar de 40  $\mu\text{l}$  fueron sometidas a un programa de análisis térmico dinámico de tres ciclos: (1) ciclo de calentamiento de 30 °C a 190 °C, (2) ciclo de enfriamiento de 190 °C a -30 °C, y (3) un segundo ciclo de calentamiento de -30 °C a 200 °C. Las pruebas se realizaron a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  bajo una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  (30  $\text{mL min}^{-1}$ ). Como resultados de los ensayos se reportan el grado de cristalinidad ( $X_c$ ), calculado mediante la ecuación (III.1) y las principales transiciones térmicas: temperaturas de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

#### IV.4.2.4. Análisis espectroscópico (FTIR)

La interacción de los diferentes tipos de PLA y la resina UP se examinó mediante Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, utilizando para ello un espectrómetro JASCO 615 plus (Easton, MD, USA). Los espectros de absorción de rayos infrarrojos se registraron mediante ATR, con 118 barridos consecutivos a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en la longitud de onda entre 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$ . Previo a los ensayos se registró un espectro de fondo, para compensar el efecto de la humedad y la presencia de dióxido de carbono en el aire.

#### IV.4.2.5. Comportamiento mecánico

Para evaluar la influencia de la incorporación de la resina UP en las propiedades mecánicas de los diferentes tipos de PLA, se realizaron ensayos de tracción utilizando una máquina electrónica universal 30ELIB de S-A-E.-Iberstest (Madrid, España) a una velocidad de estiramiento 10  $\text{mm min}^{-1}$ , con una celda de carga de 5 kN según lineamientos de la norma ISO 527-2 [284]. Las pruebas se realizaron utilizando cinco probetas normalizadas en forma de mancuerna tipo "1BA", obtenidas por moldeo por inyección. Las curvas de tensión-deformación, obtenidas en los ensayos de tensión uniaxiales, se reportan como resultados de los ensayos. Además, se reportan los valores de tenacidad calculados a partir del área debajo de las curvas tensión-deformación.

#### **IV.4.2.6. Propiedades reológicas**

Las propiedades reológicas dinámicas de las formulaciones de los diferentes tipos de PLA con la resina UP se obtuvieron utilizando un reómetro Ares-N2 de Rheometric Scientific (Reichelsheim, Alemania), con geometría de platos paralelos (25 mm de diámetro) a 1,5 mm de separación. La rampa dinámica de temperatura se realizó calentando de 160 °C a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>, una frecuencia de 1 Hz y una deformación máxima ( $\gamma$ ) mantenida en 3 %, la cual se verificó previamente que estaba en el régimen lineal de la respuesta viscoelástica de los materiales. La verificación del régimen lineal se realizó mediante una prueba dinámica de barrido de deformaciones, realizada a 185 °C, cubriendo el rango de deformaciones desde 0,5 % hasta 8 % con un incremento de deformaciones de 0,5 %. Como resultados de la prueba se reporta la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la temperatura.

#### **IV.4.2.7. Evaluación morfológica**

La morfología de las formulaciones estudiadas se observó sobre de las superficies transversales de probetas fracturadas por impacto, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) ZEISS SUPRA 25 (Alemania) operado a 2 kV. Previo a la observación, las superficies de las muestras fueron recubiertas con oro para aumentar su conductividad superficial, en un Sputter Coater Agar-B-7341 automático. Las imágenes se evaluaron utilizando electrones secundarios.

### **IV.4.3. Resultados y discusiones**

#### **IV.4.3.1. Comportamiento térmico**

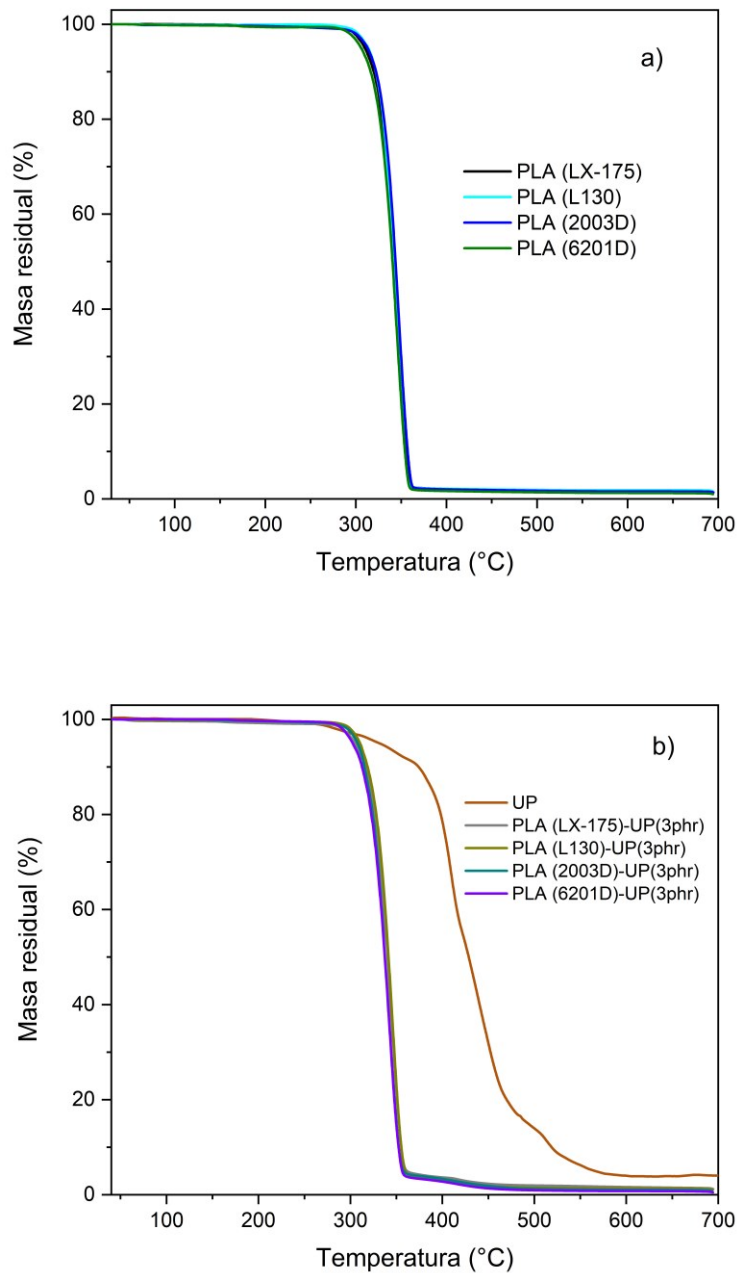
Degradación por temperatura

Se conoce que la degradación térmica del PLA se debe a la susceptibilidad de los grupos ésteres a la temperatura, por tanto, ocurre una reacción aleatoria de escisión de la cadena principal [52], [347]. Al analizar el comportamiento de degradación térmica de los diferentes tipos de PLA, no se observó variación en los patrones de descomposición térmica, en conformidad con lo informado previamente por S. Atalay et. al [348], quienes estudiaron y compararon el comportamiento térmico de polímeros de ácido láctico con diferente tipo de estructura y peso molecular. Como resultado, afirmaron que el comportamiento de degradación térmica es independiente del contenido de enantiómeros D-L y la masa molar.

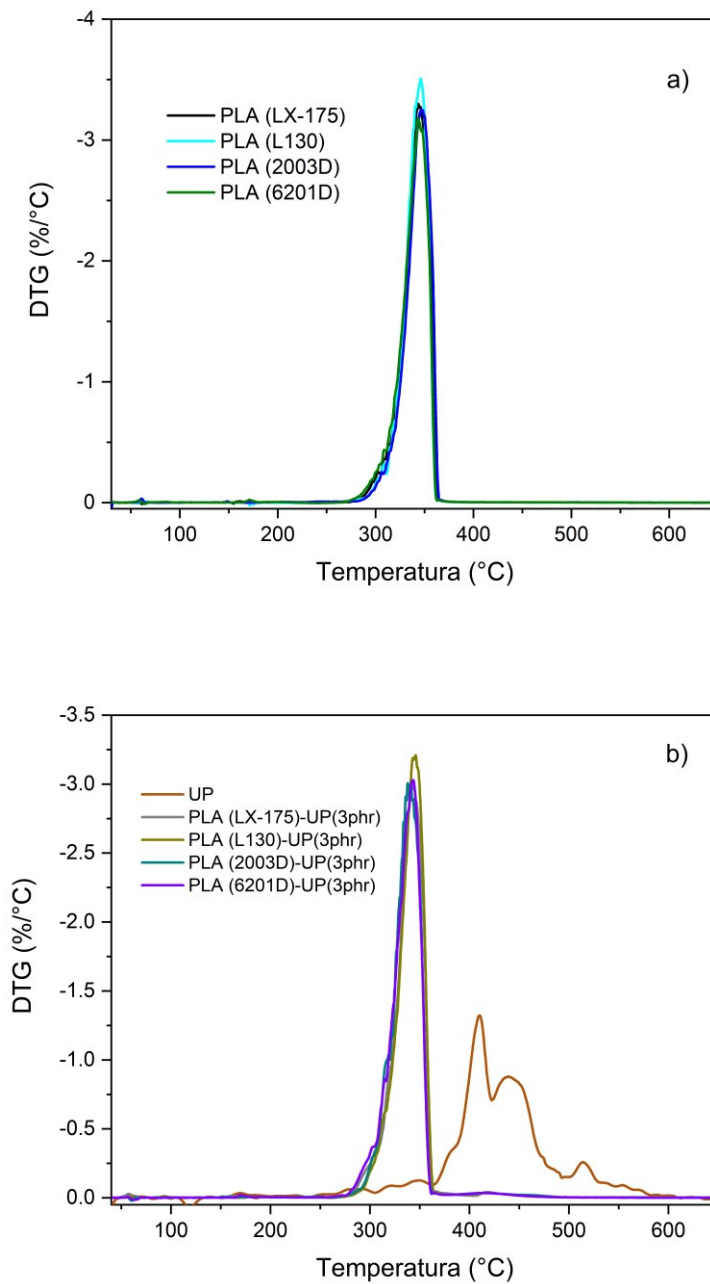
Tras estudiar la degradación térmica de los diferentes tipos de PLA cuando se incorpora la resina colofonia modificada (UP) en baja concentración (3phr), se observó que, independientemente del grado de PLA utilizado en las formulaciones, la resina UP no influye sobre la cinética de degradación térmica del PLA. Los valores obtenidos tras los ensayos indican que tanto la degradación de inicio, como la de degradación máxima se mantienen constantes sin cambios aparentes. Un resultado similar fue reportado por W. Wan et. al [349], los cuales estudiaron la estabilidad térmica de un PLA con estructura amorfa, al realizar mezclas binarias de PLA con celulosa amorfa y de PLA con nitrocelulosa cristalina. En ambos casos, se afirma que los refuerzos añadidos no influyen significativamente la degradación térmica del PLA estudiando. Por este motivo, se asume que los componentes antes mencionados y la cantidad en que se han utilizado no influyen en el comportamiento térmico de los polímeros de ácido láctico. Al comparar las curvas termogravimétricas (TG) de los diferentes tipos de PLA sin resina con las respectivas curvas TG de los PLA con resina UP, se identifica un mismo patrón de descomposición térmica, con lo cual, se asume que UP no altera la estabilidad térmica del PLA independientemente de su grado de cristalinidad o peso molecular. Incluso, el porcentaje de residuo remanente, a los 600 °C, es similar para cada material formulado y comparable con el porcentaje de material residual de los diferentes tipos de PLA sin modificar. Estos resultados de estabilidad térmica para los diferentes tipos de PLA, sin modificar y modificados, se muestran en las Fig. IV.33 y Fig. IV.34. Además, el resumen de resultados se muestra en la Table IV.14.

Además, las formulaciones de PLA-UP desarrolladas mostraron baja adhesión interfacial y ausencia de nuevos enlaces químicos (como se especifica posteriormente en el análisis espectroscópico y microscópico). Por tanto, no se encontraron cambios significativos a nivel químico que pudieran generar una mejora de la estabilidad térmica del PLA. Por otro lado, de acuerdo con lo reportado previamente por C. Hung et. al [350], la incorporación de agentes de acoplamiento, agentes reticulantes y extensores de cadena, son capaces de mejorar la estabilidad térmica del PLA mediante la prevención de escisión de las cadenas y promoviendo la ramificación de la estructura del polímero.





**Fig. IV.33.** Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** Porcentaje de masa residual PLA sin modificar y **b)** Porcentaje de masa residual PLA modificado, ambas en función de la temperatura.



**Fig. IV.34.** Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** DTG descomposición máxima PLA sin modificar y **b)** DTG descomposición máxima PLA modificado, ambas en función de la temperatura.

Como conclusión, la resina de colofonia modificada libre de fenoles no influye en la cinética de descomposición térmica del PLA independientemente de su peso molecular y grado de cristalinidad.

#### Evaluación de las transiciones térmicas DSC

Varios factores pueden influir en la respuesta del ácido poliláctico frente a condiciones de temperatura, entre ellos, el contenido de enantiómeros (ácido D-láctico y ácido L-láctico) como resultado del proceso de polimerización [351]. Debido a este hecho, se han registrado las curvas DSC que caracterizan cada tipo de PLA seleccionado y se ha evaluado la influencia de la resina UP en las principales transiciones térmicas de las diferentes matrices de PLA.

Tal y como se esperaba, tras los ensayos DSC de los diferentes tipos de PLA, se obtuvieron curvas características del PLA amorfo para PLA (LX-175) y PLA (2003D), con amplios picos exotérmicos entre 110 °C a 145 °C y 120 °C a 140 °C, respectivamente, que revelan la limitada capacidad de formar estructura cristalina de estos dos grados de PLA, debido a su alto contenido de ácido D-láctico [352]. De la misma manera, se identifica el reducido pico de fusión endotérmico de cada tipo de PLA, lo cual sugiere la limitada estructura cristalina, o en su defecto, la ausencia de estructura cristalina para estos polímeros.

Por otro lado, en el caso de los grados de PLA semicristalino, se identifican claramente los picos exotérmicos del proceso de cristalización en frío de ambos PLA, respectivamente, entre los 90 °C y los 110 °C para el PLA (L130) y entre los 105 °C y los 125 °C para el PLA (6201D), seguido de los respectivos picos de endotérmicos.

Al incorporar la resina UP en las diferentes matrices de PLA, se observó que, para los PLA de fase amorfa, los anchos picos exotérmicos fueron prácticamente eliminados, juntamente con la reducción de los picos endotérmicos (este efecto fue más notable para el PLA amorfo de menor peso molecular, PLA (2003D)-UP(3phr)). Basado en estos resultados, se puede asumir que la resina UP tiene un efecto inhibitor sobre las desorganizadas cadenas poliméricas del PLA amorfo, limitando aún más su movilidad. Para el PLA amorfo de alto peso molecular (PLA (LX-175)-UP(3phr)), la reducción del pico exotérmico se produjo de forma parcial, con una reducción aproximada del 60% del valor de la entalpia de cristalización ( $\Delta H_{cc}$ ).

En cambio, para los PLA de fase semicristalina se observó que la incorporación de la resina UP tuvo mayor repercusión para el PLA de fase semicristalina de menor peso molecular, PLA (6201D)-UP(3phr). Este efecto se nota en el desplazamiento del proceso de cristalización en frío a una temperatura más baja (desplazamiento de la temperatura máxima de cristalización de 125 °C a 111 °C). Basado en estos resultados, se asume que la resina UP contribuye al crecimiento y formación de un nuevo tipo de cristales en las formulaciones con PLA semicristalino de menor peso molecular, evidenciado por el aumento de la intensidad y el desplazamiento de los pisos de cristalización a una temperatura más baja, junto con la aparición de un pequeño hombro antes del pico de fusión principal. Mientras, que para el PLA de fase semicristalina y de alto peso molecular (PLA (L130)-UP(3phr)), la incorporación de la resina UP no produjo cambios significativos en los valores de las diferentes transiciones térmicas.

En contraste, K. Piekarska et. al [353], reportan un aumento de los picos exotérmicos del PLA de fase amorfa, y como consecuencia, una mejora de la cristalización en frío al incorporar carbonato de calcio como relleno, un efecto contrario a lo observado en el comportamiento de los PLA de fase amorfa de este estudio. Por otro lado, S. Perinović et. al [354], describen la influencia del hidróxido de magnesio como relleno en la matriz de PLA de fase semicristalina. Como resultado, afirman que el relleno estudiado impide la cristalización del PLA reduciendo la formación de cristales, evidenciado por la disminución de la entalpía de cristalización en frío. Cabe destacar la diferencia que existe entre los aditivos utilizados como relleno en los casos de estudio antes mencionados (carbonato de calcio e hidróxido de magnesio) y el aditivo de derivado de colofonia empleado en el presente trabajo. De manera que, dependiendo de la naturaleza, composición y estructura química de los aditivos empleados, ha de variar el efecto inducido sobre la matriz polimérica de ácido poliláctico.

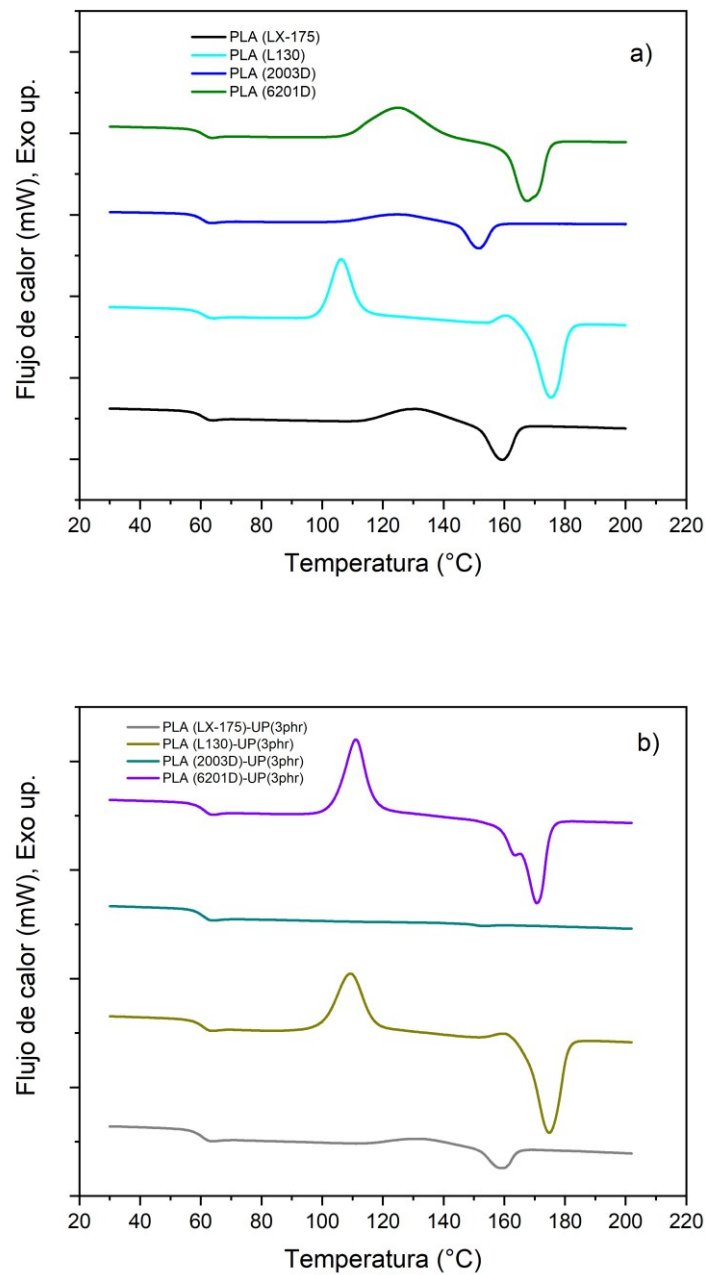
En lo relacionado con el grado de cristalinidad ( $X_c$ ), como era de esperarse, los PLA de fase amorfa presentaron valores de 0,4 % y 1,6 %, para PLA de bajo peso molecular y PLA de alto peso molecular, respectivamente. Por otro lado, los PLA de fase cristalina presentaron valores de 14,5% y 10%, para PLA de bajo peso molecular y para PLA de alto peso molecular, respectivamente.

Como consecuencia de la incorporación de la resina UP, el grado de cristalinidad para ambos PLA de fase amorfa fue completamente eliminado, teniendo como resultado un cero por ciento en ambos casos. Mientras que para los PLA de fase semicristalina, el efecto de la resina UP fue completamente diferente. En el caso del PLA de bajo peso molecular (PLA (6201D)-UP(3phr)), el grado de cristalinidad se redujo en más de 75% (promoviendo la reducción de la rigidez de la formulación, en conformidad con el aumento de la deformación de las formulaciones observada en la caracterización mecánica). Por otro lado, en el caso del PLA de alto peso molecular (PLA (L130)-UP(3phr)), el grado de cristalinidad aumento en un 30%.

Los valores de las principales transiciones térmica se resumen en la Table IV.15. Además, las curvas DSC de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con las diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA), se muestra en la Fig. IV.35

**Table IV.15.** Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA).

Muestras	TGA			DSC					
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Residuos de carbón (%) (a 600 °C)	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA (LX-175)	309,8	343,5	1,8	61,6	131,5	20,6	159,3	22,1	1,6
PLA (LX-175)-UP(3phr)	304,7	341,7	1,6	61,4	132,7	8,7	158,8	8,7	0
PLA (L130)	313,6	345,9	1,8	61,9	106,2	39,6	175,4	48,9	10,0
PLA (L130)-UP(3phr)	310,4	345,8	1,3	62,1	109,3	34,4	174,8	46,4	12,9
PLA (2003D)	312,8	347,1	1,6	61,3	125,3	13,2	151,4	13,6	0,4
PLA (2003D)-UP(3phr)	307,7	341,3	10	61,3	-	-	152,1	0,2	0
PLA (6201D)	305,8	343,4	1,2	62,9	109,7	27,9	172,0	41,4	14,5
PLA (6201D)-UP(3phr)	302,3	343,1	0,8	62,0	111,0	41,2	170,6	44,0	3,1

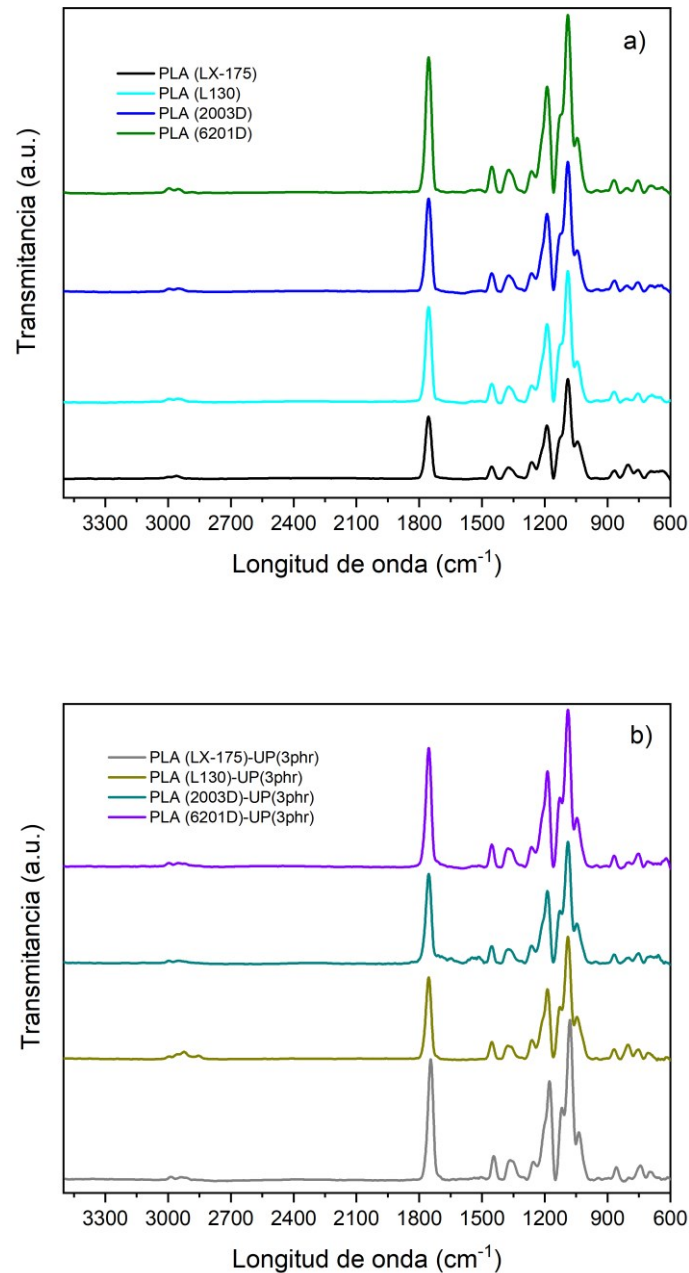


**Fig. IV.35.** Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** PLA sin modificar y **b)** PLA modificado, ambas en función de la temperatura.

Como conclusión, se afirma que la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) reduce el reordenamiento de las cadenas poliméricas del ácido poliláctico amorfo, en cambio, las cadenas poliméricas del ácido poliláctico de fase semicristalina y de bajo peso molecular incrementa su movilidad, en consecuencia, permite la formación de nuevos tipos de cristales.

#### IV.4.3.2. Análisis espectroscópico

El análisis de los espectros resultantes de FTIR para todos los grados de PLA estudiados y sus respectivas formulaciones con la resina UP, reveló similitudes entre todas las muestras. En primer lugar, se observaron picos correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-H presentes tanto en la estructura molecular del PLA sin modificar como en el PLA modificado, aproximadamente en los  $2950\text{ cm}^{-1}$ . El enlace C-H se confirmó con picos secundarios observados por las vibraciones de flexión aproximadamente en  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, se pudo notar una ligera variación en la intensidad entre las formulaciones de PLA modificado y las diferentes matrices de PLA no modificado en el ancho de banda. Posteriormente, el pico fuerte y estrecho observado en  $1750\text{ cm}^{-1}$  se relacionó con la presencia de enlaces de estiramiento C=O. Este pico fue respaldado por un pico secundario en  $1180\text{ cm}^{-1}$ , que indicó la presencia de grupos éster en las formulaciones. Un pico aproximadamente en  $1115\text{ cm}^{-1}$  indicó la vibración éster de estiramiento C-O-C, confirmando la estructura de la matriz de PLA. Aproximadamente en  $1500\text{ cm}^{-1}$ , se observó un pico asociado con la presencia de estructuras fenólicas en la resina. Sin embargo, los espectros de las formulaciones modificadas con resina UP no mostraron evidencia clara de este grupo, y solo se notó una ligera variación en el ancho de banda después de la modificación del PLA amorfo con menor peso molecular (PLA (2003D)-UP(3phr)). Por lo tanto, los espectros FTIR confirmaron el limitado efecto de la resina UP en las curvas espectroscópicas de las formulaciones basadas en PLA y, en consecuencia, la limitada o nula interacción entre la resina modificada y las diferentes matrices de PLA [355]. Los espectros FTIR de los diferentes tipos de PLA y de sus respectivas formulaciones con resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP), se muestra en la Fig. IV.36.



**Fig. IV.36.** Espectros FT-IR de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** PLA sin modificar y **b)** PLA modificado.

Tras el análisis FTIR, se concluye que existe un limitado efecto de la resina UP en las formulaciones basadas en PLA y, en consecuencia, se genera una limitada o nula interacción entre la resina modificada y las diferentes matrices de PLA.



#### IV.4.3.3. Comportamiento mecánico

##### Propiedades a tracción y cálculo de tenacidad

Los resultados de los ensayos de tracción confirman un comportamiento comparable en términos de alargamiento a la rotura para las diferentes matrices de PLA estudiado, los cuales varían en un porcentaje no mayor al 1%. Sin embargo, en lo referente a la resistencia máxima tracción, los resultados obtenidos corroboran con los valores típicos de polímeros basados en ácido láctico de fase amorfa [356] y de fase semicristalina [357]. Para las matrices de fase amorfa (PLA LX-175 y PLA 2003D) se obtuvo una resistencia máxima en torno a los 58 MPa, mientras que para las matrices de fase semicristalina (PLA L130 y PLA 6201D) se obtuvo una resistencia máxima en entre los 63 – 65 MPa (aproximadamente un 12% mayor a los valores de resistencia máxima obtenida en las matrices de fase amorfa).

Tras la incorporación de la resina UP, las diferentes matrices de PLA presentaron variaciones significativas en las propiedades a tracción. Estas diferencias fueron más evidentes en las formulaciones con PLA con fase amorfa. En lo concerniente a la matriz de fase amorfa y de alto peso molecular (PLA (LX-175)-UP(3phr)), permaneció sin cambios significativos después de la incorporación de UP en cuanto a la resistencia a la tracción, mientras que se detectó una disminución del módulo en un 6 % y una mejora del alargamiento a la rotura en un 2,2 %. Por otro lado, en el PLA de fase amorfa y de bajo peso molecular (PLA (2003D)-UP(3phr)), la resistencia y módulo a tracción se redujeron en más de un 6,5 % y un 52 %, respectivamente, mientras que el alargamiento a la rotura mejoro en un 80 %.

Por otro lado, la matriz semicristalina de alto peso molecular (PLA (L130)-UP(3phr)), no solo mejoró el alargamiento a la rotura en un 52 %, sino que la presencia de la resina UP redujo la resistencia a la tracción en aproximadamente 15 %. En cuanto a la matriz semicristalina de bajo peso molecular (PLA (6201D)-UP(3phr)), la resistencia y módulo a tracción disminuyeron en aproximadamente un 8 % y un 42 %, respectivamente, mientras que el alargamiento a la rotura mejoro en un 50 %.

Lo antes mencionado permite confirmar que el efecto de la adición de resina UP a polímeros basados en ácido láctico, puede ser diferente dependiendo del peso molecular y la fase por la que este compuesta su estructura.

Según Thiyagu et. al [358], Comyn [359] and Fong et. al [360], la adición de plastificantes o sustancias de menor peso molecular, debe promover la movilidad de las cadenas poliméricas al aumentar los volúmenes libres entre ellas, y por tanto, reducir su interacción. Además, a mayor peso molecular, mayor es la longitud de las cadenas del polímero y por tanto menor es el número de terminales de cadena, por el contrario, a menor peso molecular menor longitud de cadenas, y por tanto mayor es el número de terminales de cadena [361]. En este caso, el mayor volumen libre entre las cadenas del polímero permitió la libre movilidad de las cadenas poliméricas de las formulaciones desarrolladas, como resultado, se observó un incremento notable de tenacidad en la formulación de PLA con fase amorfa y bajo peso molecular ( PLA (2003D)-UP(3phr). En contraste con estos resultados, el estudio de Aldas et. al [300], sobre formulaciones de almidón y derivados de colofonia, mostro una disminución del módulo de tracción y un aumento de la elongación a la rotura, a pesar de que la cantidad de aditivo de resina utilizada fue de un 15 % en peso. Es bien sabido que, en la estructura semicristalina del PLA, las regiones amorfas y semicristalinas tiene movilidad diferente. Las regiones amorfas poseen mayor capacidad de movilidad y desplazamiento debido a su falta de ordenamiento, mientras que las regiones cristalinas poseen limitada capacidad de movilidad, por lo cual, las regiones amorfas pueden sufrir mayor deformación que las regiones cristalinas [362]. Por tal motivo, el ligero aumento del alargamiento a la rotura de las formulaciones de los distintos grados de PLA con estructura semicristalina, se atribuye al efecto de la resina UP al prevenir el reordenamiento de las cadenas poliméricas, reduciendo en consecuencia la cristalinidad del material y permitiendo una mayor deformación. Estos resultados de los ensayos de tracción se muestran en la Table IV.16 y en la Fig. IV.37.

En sentido general, se observó que la modificación de los distintos PLA con resina UP conllevó a un aumento de la tenacidad de todas las formulaciones. Estos efectos se atribuyen a un incremento del volumen libre entre las cadenas poliméricas inducidos por la presencia de la resina UP, dando como resultado una mayor movilidad de las cadenas poliméricas y por consiguiente mayor capacidad para sufrir deformación plástica [363]. Sin embargo, al comparar la influencia de la resina UP en la tenacidad del PLA, considerando el peso molecular y el grado de cristalinidad, no se observó una relación clara debido a que se obtuvieron valores muy similares en todos los casos, con excepción de la formulación de PLA con fase amorfa y de bajo peso molecular (PLA (2003D)-UP(3phr), la cual también mostró mayor alargamiento a la rotura.

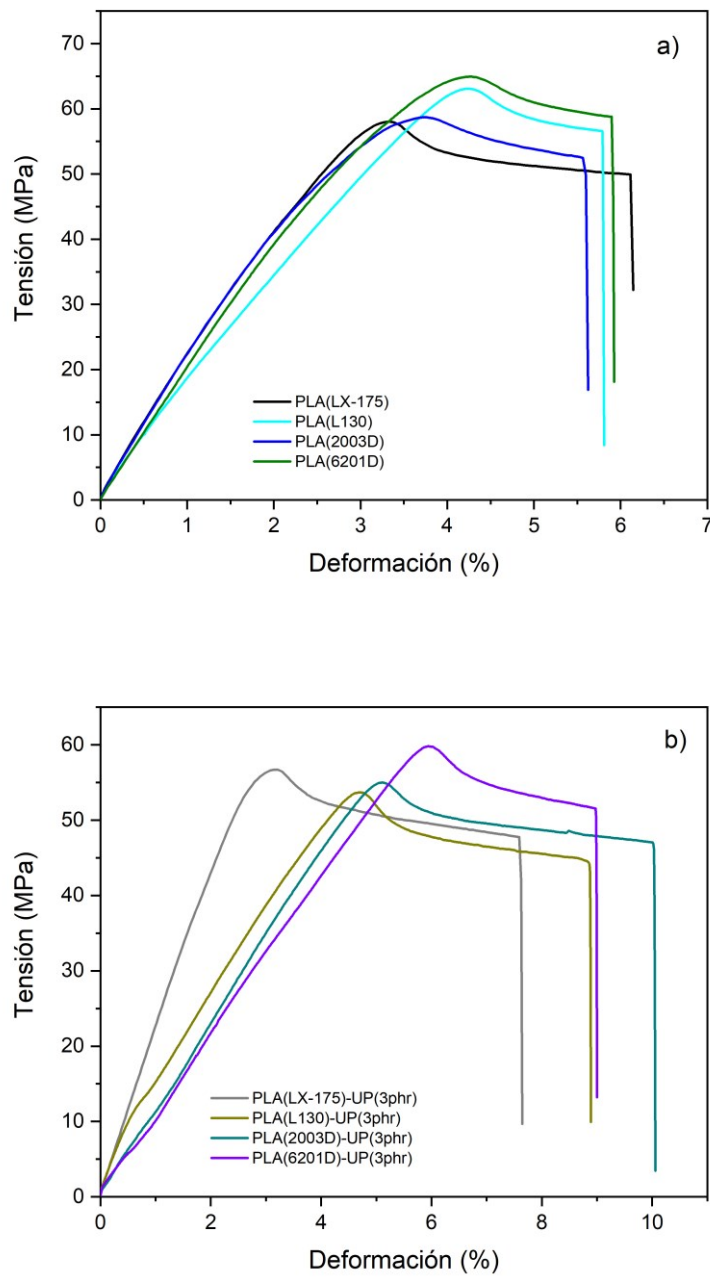
En comparación con el presente trabajo, Pawlak et. al [265], reportaron la modificación de un PLA con fase semicristalina y de bajo peso molecular (PLA 6201D) mediante la incorporación aceite de semilla de lino maleinizado. Como resultado, describieron el incremento de la tenacidad del PLA a valores aproximados de 3000 kJ/m<sup>3</sup>, un valor inferior al obtenido en el presente estudio tras incorporar resina UP en el mismo tipo de matriz (PLA (6201D)-UP(3phr), 3537 kJ/m<sup>3</sup>). Esta comparación indica que, dependiendo del tipo de aditivo, su estructura química y/o composición, tendrá un efecto diferente en la matriz polimérica del ácido poliláctico. Los valores de tenacidad calculados a partir del área debajo de las curvas de tensión-deformación de los distintos tipos de PLA y de sus respectivas formulaciones con resina UP, se muestran Table IV.17.

**Table IV.16.** Valores de las propiedades de tracción, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA).

Muestras	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo a tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
PLA (LX-175)	58,0 ± 1,2	2436,1 ± 63,2	6,2 ± 0,5
PLA (LX-175)-UP(3phr)	56,7 ± 1,2	2278,1 ± 34,5	7,6 ± 0,3
PLA (L130)	63,1 ± 1,4	3050,8 ± 55,3	5,8 ± 0,3
PLA (L130)-UP(3phr)	53,6 ± 1,2	1949,6 ± 38,2	8,8 ± 0,5
PLA (2003D)	58,7 ± 1,3	2320,9 ± 38,6	5,5 ± 0,7
PLA (2003D)-UP(3phr)	54,9 ± 1,1	1105,8 ± 26,7	10,1 ± 0,4
PLA (6201D)	64,9 ± 0,6	2656,6 ± 38,7	5,9 ± 0,6
PLA (6201D)-UP(3phr)	59,8 ± 0,8	1010,3 ± 32,6	8,9 ± 0,7

**Table IV.17.** Valores de tenacidad de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA).

Muestras, PLA sin modificar	Tenacidad (kJ/m <sup>3</sup> )	Muestras, PLA modificado	Tenacidad (kJ/m <sup>3</sup> )	Incremento de tenacidad (%)
PLA (LX-175)	2585,2 ± 30,4	PLA (LX-175)-UP(3phr)	3313,9 ± 32,8	28,2
PLA (L130)	2411,5 ± 37,8	PLA (L130)-UP(3phr)	3415,0 ± 41,5	41,6
PLA (2003D)	2372,9 ± 35,6	PLA (2003D)-UP(3phr)	3939,5 ± 52,5	66,0
PLA (6201D)	2654,2 ± 46,7	PLA (6201D)-UP(3phr)	3537,9 ± 37,2	33,3



**Fig. IV.37.** Curvas de tensión-deformación de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** PLA sin modificar y **b)** PLA modificado.

En conclusión, la resina de colofonia modificada libre de fenoles incrementa la tenacidad de los polímeros basados en ácido láctico, en concentraciones por debajo del 3 % en peso.

#### IV.4.3.4. Análisis reológico

El análisis de viscosidad dinámica por platos paralelos se realizó con el fin de evaluar la influencia de la incorporación de la resina UP sobre la viscosidad compleja del PLA según su peso molecular y grado de cristalinidad. Los análisis se realizaron en un rango de temperatura de 160 °C a 250 °C, similar a las condiciones utilizadas en un estudio previo por Speranza et. al [364]. Según lo reportado por Domenek et. al [363], es importante comprender el comportamiento viscoelástico del PLA, para conocer su capacidad de procesamiento y de flujo.

Como se esperaba, con un aumento de la temperatura, la viscosidad dinámica disminuye haciendo que el PLA sea más fácil de fluir. Entre los diferentes tipos de PLA estudiados, el más viscoso (en todo el rango de temperatura evaluada) fue el PLA con fase amorfa de bajo peso molecular (PLA 2003D). Curiosamente, este resultado es contrario a lo reportado por Garlotta [26], quien observó mayor viscosidad en PLA de fase cristalina en comparación con el PLA de fase amorfa. Además, Naser et. al [365], afirman que el grado de viscosidad de un PLA de fase cristalina es superior comparado con un PLA amorfo, debido a las fuerzas intermoleculares más fuertes producidas por la organización de las cadenas poliméricas, lo cual conlleva a una resistencia al flujo relativamente alta. En cambio, las fuerzas intermoleculares de las cadenas poliméricas desorganizadas de un PLA amorfo, son más débiles, por tanto tienden a presentar baja resistencia al flujo. Cabe destacar que, los diferentes tipos de PLA estudiados poseen una elevada diferencia en el peso molecular, lo cual podría influir en la viscosidad de la masa fundida.

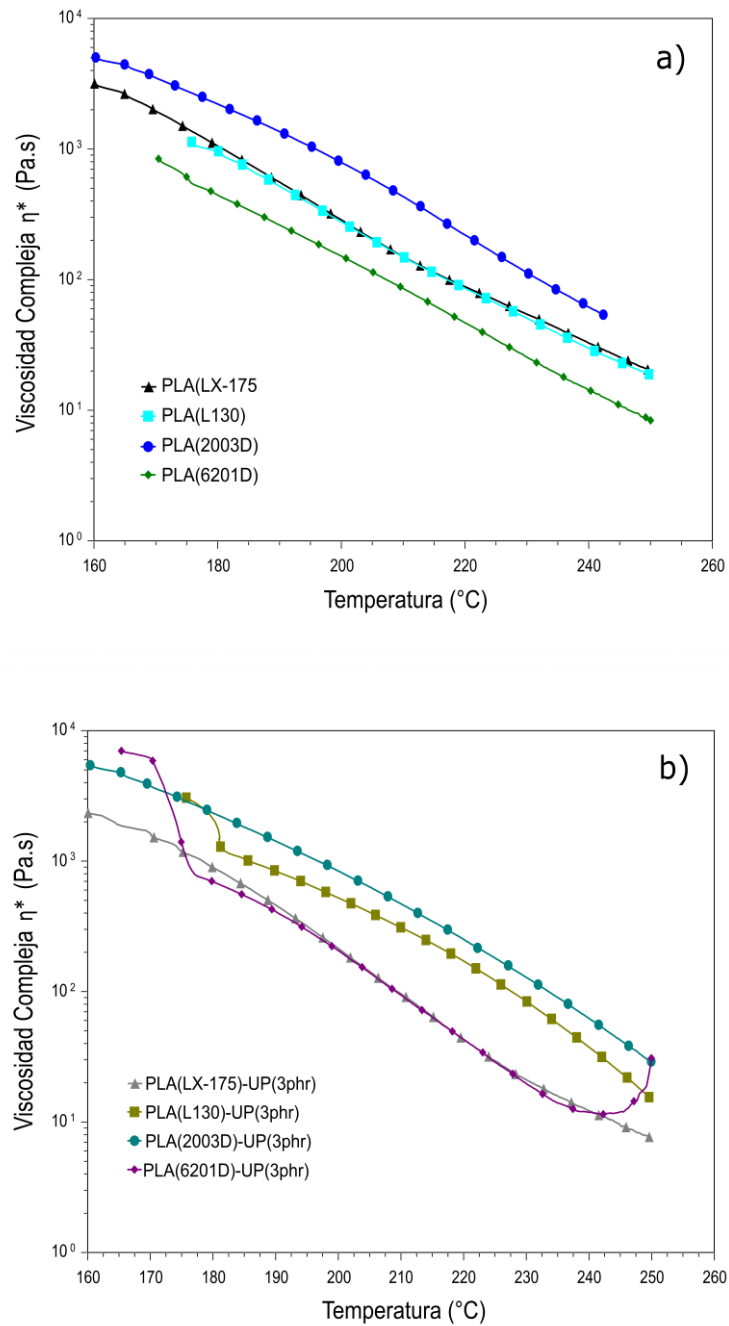
Sin embargo, se podría dar una explicación diferente en base a los resultados obtenidos en el presente estudio. Por un lado, se debe tener en cuenta que los diferentes tipos de PLA evaluados en el presente estudio tienen diferente peso molecular, factor que también influye en el comportamiento reológico del polímero poliláctido. Por otro lado, la mayoría de los estudios en los que se evalúa PLA amorfo y semicristalino, en términos de comportamiento reológico, se comparan pesos moleculares similares [348].

Tras la incorporación de la resina UP, se observó que cada tipo de PLA evaluado se comportó de manera diferente. El valor más bajo para la resistencia al flujo se obtuvo en la formulación con PLA de fase semicristalina y de bajo peso molecular (PLA (6201D)-UP(3phr)), pero solo a partir de los 175 °C. Además, se observó que para el PLA con fase amorfa de bajo peso molecular (PLA 2003D), la adición de UP no causó cambios significativos en la viscosidad.

Por otro lado, la adición de resina UP a los PLA con estructura semicristalinas, condujo a un aumento de la viscosidad, especialmente al inicio de las temperaturas de evaluación (170 °C). Para el PLA de fase semicristalina y de alto peso molecular (PLA (L130)-UP(3phr)), el efecto de la resina UP fue el aumentó la viscosidad en casi todo el rango de temperatura evaluada, mientras que para PLA de fase semicristalina y de bajo peso molecular (PLA (6201D)-UP(3phr)), inicialmente la viscosidad aumentó y luego disminuyó con un punto de inflexión alrededor de 210°C. Este aumento de la viscosidad puede estar atribuido al efecto de la resina UP en condiciones de temperatura, el cual aumenta el volumen libre entre cadenas permitiendo menor fricción entre las cadenas poliméricas del polímero, y por tanto, permitiendo mayor movilidad. Cabe destacar que UP es una resina de colofonia de modificación compleja, con comportamiento amorfo.

En contraste, un comportamiento similar fue reportado en un estudio previo donde se evalúa la influencia de resina de colofonia sin modificar en la matriz de PLA, como resultado ellos explican que el aumento de la viscosidad puede estar asociada al cambio de movilidad de las cadenas del PLA [302]. Debido al punto de inflexión observado en la formulación (PLA (6201D)-UP(3phr)), alrededor de 210°C, es importante destacar que desde la perspectiva del procesamiento y funcionalidad del material, el rango más crucial es el de baja temperatura, ya que en temperaturas elevadas existe el riesgo de degradación del material y cambios en las propiedades y estructura del mismo. Finalmente, al evaluar de forma individual cada tipo de PLA con sus respectivas formulaciones con resina UP, se observó que solo el PLA con fase amorfa y de alto peso molecular (PLA (LX-175)-UP(3phr)) mostró una ligera disminución de la viscosidad en comparación con su respectiva matriz sin modificar (PLA LX175). Estos resultados del comportamiento en la viscosidad compleja en función de la temperatura, de los diferentes tipos de PLA y sus respectivas formulaciones con resina UP, se muestra en la Fig. IV.38.

Se concluye que a adición de resina de colofonia modificada libre de fenoles en polímeros basados en ácido poliláctico, facilita la fluidez de la masa fundida cuando se trata de una matriz amorfa y de alto peso molecular.



**Fig. IV.38.** Viscosidad compleja en función de la temperatura, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): **a)** PLA sin modificar y **b)** PLA modificado.

#### IV.4.3.5. Evaluación morfológica

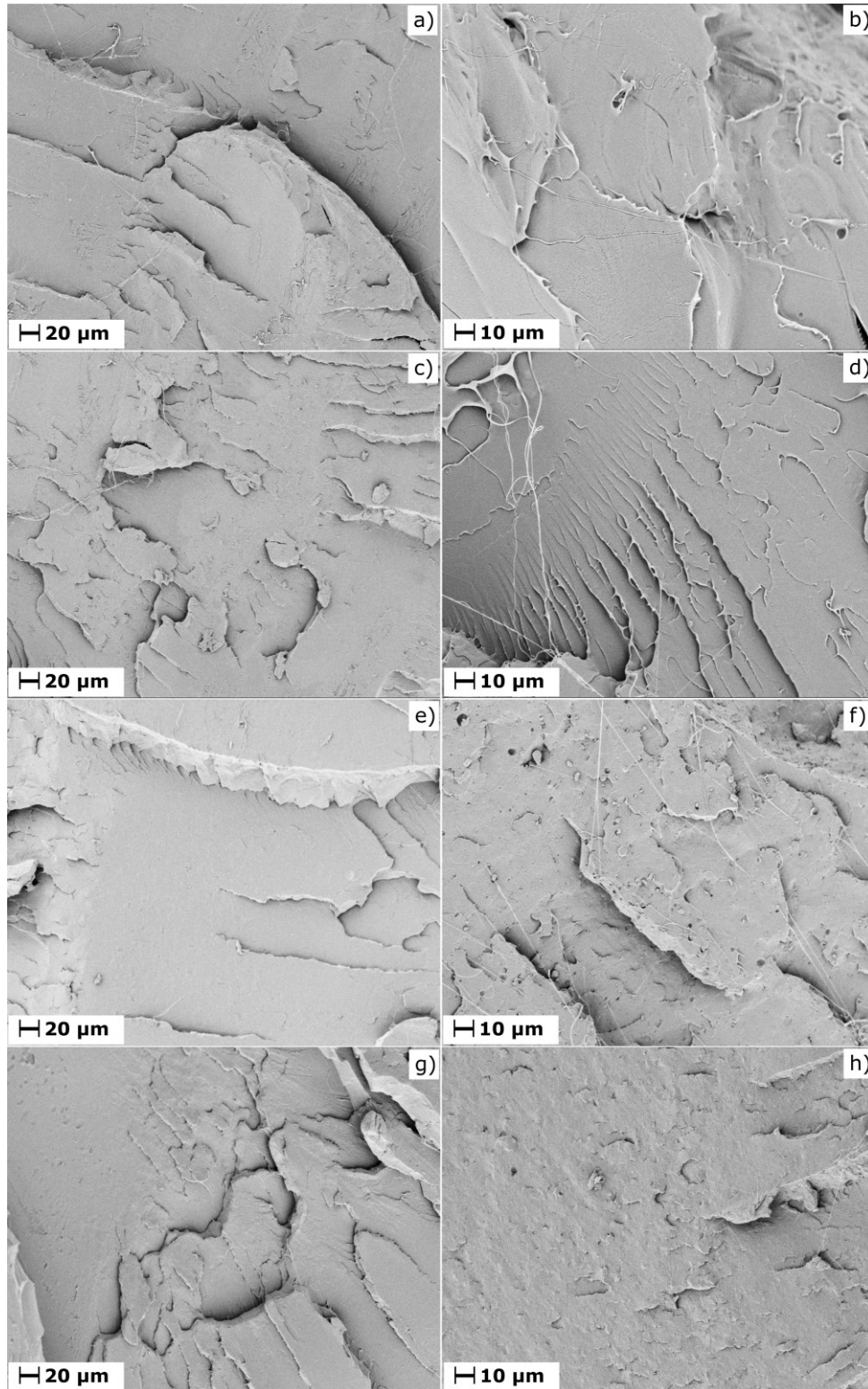
Por medio de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se evaluaron los cambios ocurridos en la configuración microestructural de los distintos tipos de PLA luego de su modificación con la resina UP.

Desde la perspectiva microestructural, se observaron ligeros cambios en la microestructura de los distintos tipos de PLA y sus formulaciones. En cuanto a las matrices de PLA sin modificar, se observó una superficie rugosa con algunos surcos, mientras que la microestructura de las matrices de PLA con resina UP se observaron finos hilos de material, y la presencia de posibles micro dominios de resina UP junto con pequeñas hendiduras en el material resultante.

Por un lado, los pequeños hilos de desgarro se asocian a un desprendimiento dúctil del material como resultado del aumento de deformación plástica provocado por la resina UP, en conformidad con el aumento de tenacidad ocurrido en todas las formulaciones. Por otro lado, los micro dominios podrían atribuirse a pequeñas partículas de resina UP que no ha llegado a incorporarse completamente en la matriz del PLA. De acuerdo con Lu et. al [366], los cambios microestructurales, en el desarrollo de mezclas, dependen tanto de las características morfológicas intrínsecas de cada material, como de las condiciones de mezcla bajo las cuales se haya realizado. Por tanto, no se descarta que las condiciones de mezclas empleadas dieran lugar a una baja dispersión de la resina en el PLA, ya que en un estudio previo se verificó que por debajo de 3phr de resina no hay saturación en la matriz del PLA [36]. Además, existe la posibilidad de que estos micro dominios hayan dado lugar al fenómeno descrito como cavitación, mecanismo que conlleva al aumento de la tenacidad [367], en conformidad con los resultados de tracción y el aumento de los valores de tenacidad que presentaron las formulaciones donde se observaron los micro dominios, esta son: PLA (2003D)-UP(3phr) y PLA (6201D)-UP(3phr). Las imágenes de la microestructura morfológica de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA), se muestran en la Fig. IV.39.

Como conclusión, se corrobora el incremento de tenacidad y ductilidad de los polímeros basados en ácido poliláctico, independientemente de su grado de cristalinidad y peso molecular, por efecto de la incorporación de la resina de colofonia modificada libre de fenoles.





**Fig. IV.39.** Imágenes FESEM de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA), tomadas de la sección transversal de probetas fracturas en los ensayos de impacto Charpy: **a)** PLA (LX-175) a 500x, **b)** PLA (LX-175)-UP(3phr) a 1000x, **c)** PLA (L130) a 500x, **d)** PLA (L130)-UP(3phr) a 1000x, **e)** PLA (2003D) a 500x, **f)** PLA (2003D)-UP(3phr) a 1000x, **g)** PLA (6201D) a 500x y **h)** PLA (6201D)-UP(3phr) a 500x.

#### IV.4.4. Conclusiones parciales

Tras la evaluación del efecto, de la resina de colofonia de modificación compleja, en distintas matrices de ácido poliláctico, se listan las siguientes conclusiones parciales.

La estabilidad térmica de los polímeros basados en ácido láctico, no sufren ningún cambio por efecto de la complejidad de la resina de colofonia modificada añadida, ya que los parámetros de degradación térmica de las matrices permanecieron sin variación aparente independientemente del grado de cristalinidad o de su peso molecular.

Por otro lado, la incorporación de resina de colofonia modificada libre de fenoles como aditivos en polímeros basados en ácido láctico, varía la capacidad de movilidad de las cadenas poliméricas, aumentando o restringiendo el reordenamiento de las cadenas durante el proceso de cristalización en frío, en función su peso molecular y composición estructural. A nivel espectroscópico se observa limitado efecto de la resina de colofonia modificada libre de fenoles en la interacción con las matrices poliméricas de los polímeros basados en ácido láctico.

Finalmente, por efecto de plastificación, la resina de colofonia modificada libre de fenoles incrementa de tenacidad de los polímeros basados en ácido láctico. Sin embargo, el efecto de plastificación es más notable en matriz de estructura amorfa y de bajo peso molecular.

Los resultados obtenidos en este apartado están pendientes de publicación en la revista *Journal of Polymers and the Environment*, el artículo se titula: *Influence of Phenolic free modified rosin resin on thermomechanical behavior of poly (lactic acid) having different crystallinities and molecular weights.*

### **Influence of phenolic free modified rosin resin on the thermomechanical behavior of poly (lactic acid) having different crystallinities and molecular weights**

Harrison de la Rosa-Ramírez <sup>(1)\*</sup>, Miguel Aldas <sup>(2)</sup>, Cristina Pavon <sup>(1)</sup>, Franco Dominici <sup>(3)</sup>, Marco Rallini <sup>(3)</sup>, Debora Puglia <sup>(3)</sup>, Luigi Torre <sup>(3)</sup>, Juan López-Martínez <sup>(1)</sup>, María Dolores Samper <sup>(1)</sup>

*(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain*

*(2) Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, 170517 Quito, Ecuador*

*(3) Civil and Environmental Engineering Department, University of Perugia, Strada di Pentima 4, 05100 Terni, Italy*

\*Corresponding author: Harrison de la Rosa Ramirez,  
E-mail: hardela@epsa.upv.es, harrison.dr@hotmail.com

Postal address:  
Laboratorio C1L2  
Universitat Politècnica de València  
Instituto de Tecnología de Materiales. Campus Alcoy  
Plaza Ferrándiz y Carbonell nº 1,  
03801 Alcoy (Alicante), Spain

#### **Abstract**

The influence of a high complex modified commercial rosin resin (Unik Print (UP)) on the thermomechanical performance of four commercial grades of polylactic acid (PLA) has been evaluated and compared. Comparative experiments were conducted with PLA of different molecular weights and phase structures. The melt-extruded formulations were prepared by considering 3 parts per hundred resins (phr) of modified gum rosin resin, which was previously verified to be the suitable amount of UP effective to enhance PLA performance. Several analytical characterization techniques were used for comparison purposes. Thermogravimetric analysis (TGA) determined that UP resin does not influence PLA's thermal decomposition behavior, regardless of its molecular weight and crystallinity degree. Differential Scanning Calorimetric (DSC) evaluation showed that UP resin eliminated both exothermal and endothermic peaks of amorphous PLA. At the same time, it was proved that the formation and growth of different types of crystals could be promoted in semi-crystalline PLA. In addition, a toughness improvement was observed in all formulations. Besides, the rotational rheometer allowed us to measure the viscosity of the final material, finding that in amorphous PLA with low molecular weight, the UP resin did not cause apparent changes. However, the complex viscosity was increased for semi-crystalline PLA with low and high molecular weight.

Keywords: gum rosin derivatives, Unik Print, Poly (lactic acid), molecular weight, modified rosin, phenolic free rosin.



## **IV.5. EXTRACCIÓN DE RESINA FLORAL EXÓTICA Y APROVECHAMIENTO DE SU RESIDUO AGROFORESTAL EN EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS BIODEGRADABLES A BASE DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)**

### **IV.5.1. Introducción**

Como epílogo del presente trabajo de investigación, en este apartado se ha estudiado una aproximación al análisis del desempeño de la obtención de una resina floral por extracción Soxhlet, a partir de la flor seca del árbol *Clusia rosea*. Esta es una planta ornamental de la familia Clusiaceae, originaria de las indias occidentales. La extracción de la resina floral de *Clusia rosea* (r-CR), surge del interés de estudiar la posibilidad del uso de otras resinas naturales en la modificación del ácido poliláctico (PLA).

Inicialmente se evaluó la utilización de la flor de *Clusia rosea* completa, con el fin de aprovechar tanto la resina contenida en la flor seca, como los residuos agroforestales de la flor como tal, para el desarrollo de materiales termoplástico compuestos basados en matriz de ácido poliláctico. Cabe destacar que, la revalorización de residuos agroforestales es de alto interés desde el punto de vista ecológico, económico e industrial, de ahí el interés por el uso de la flor de *Clusia rosea* al junto de la resina.

En este trabajo se realizó una caracterización térmica y espectroscópica preliminar de ambos componentes, de la flor de *Clusia rosea* triturada (polvo), en lo adelante identificada como harina de flor de *Clusia rosea* (h-CR), y de la resina floral extraída (r-CR). Posteriormente, se incorporaron diferentes cantidades de r-CR como cargas en la matriz termoplástica de PLA en concentraciones de 1 y 5 partes por 100 de polímeros base (phr), contenido máximo de aproximadamente 4,7 % en peso.

Los bio-compuestos de PLA/h-CR fueron procesado mediante mezclado por extrusión fundido y molde por inyección. Para evaluar el efecto de h-CR sobre la matriz polimérica de PLA, se realizaron diversos ensayos. En específico se evaluó el comportamiento térmico y mecánico, los cambios de color y la microestructural de los materiales resultantes. Además, los bio-compuestos de PLA/h-CR se evaluaron mediante técnicas de espectroscopia de rayos infrarrojos y calorimetría diferencial de barrido, con el fin de estudiar su posible interacción entre los componentes de la mezcla y determinar los cambios ocurridos en lo concerniente a las principales transiciones térmicas, respectivamente.

## IV.5.2. Métodos específicos y procedimientos

### IV.5.2.1. Materiales

Las flores de clusia rosea fueron recolectadas del mercado local, en San Juan de la Maguana, en la región occidental de la República Dominicana. Para realizar los experimentos se utilizó como matriz polimérica un grado comercial de ácido poliláctico biodegradable, en forma de gránulos, con un peso molecular de  $59000 \text{ g mol}^{-1}$  [200]–[203] obtenido de NatureWorks LLC (Minnetonka, USA). Las principales propiedades y características físicas del PLA se muestran en la Table IV.18. La acetona GLR al 99,6 % se obtuvo de Labbox (Barcelona, España).

**Table IV.18.** Principales características y propiedades físicas del ácido polilactico utilizado en las formulaciones con el residuo agroforestal de flor de clusia rosea.

Propiedades físicas	Unidad	Valores
Peso molecular ( $M_w$ )	( $\text{g mol}^{-1}$ )	59000 <sup>b</sup>
Densidad	( $\text{g/m}^3$ )	1.24 <sup>b</sup>
Temperatura de fusión ( $T_m$ ), DSC	(°C)	155-170 <sup>a</sup>
Temperatura de Transición vítrea ( $T_g$ ) DSC	(°C)	55-60 <sup>a</sup>
Índice de fluidez (210 °C/2.16Kg)	(g/10 min)	15-30 <sup>b</sup>
Índice de fluidez (190 °C/2.16Kg)	(g/10 min)	Sin detalles
Pureza estereoquímica (L-isomer)	(%)	98.6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> proporcionada por el proveedor en la ficha técnica del producto.

<sup>b</sup> información obtenida de literatura [203], [204].

### IV.5.2.2. Extracción de la resina floral y separación de compuestos

El proceso de extracción y separación de los compuestos se realizó en dos pasos:

1. El primer paso consistió en obtener la harina de flor de Clusia rosea, h-CR.

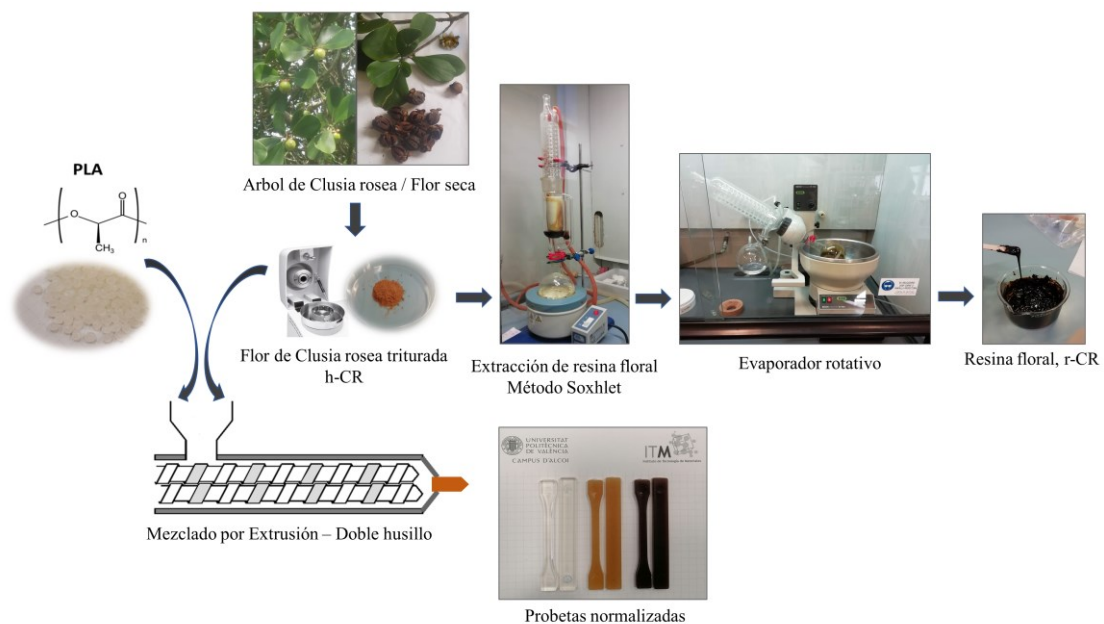
Inicialmente se separó la cáscara rugosa de la flor. A continuación, las pulpas secadas a la sombra se trituraron para obtener la harina de flor de Clusia rosea (h-CR). En este paso se utilizó un molino ultracentrífuga ZM 200 de Restsch GmbH (Haan, Alemania), a una velocidad de rotación de 10.000 rpm y un tamiz de 250  $\mu\text{m}$ .

De este primer paso, se obtuvieron aproximadamente 300 g un polvo con aspecto similar al aserrín de madera, de los cuales 200 g se utilizaron en la extracción de la resina (r-CR) y el resto (100 g) se utilizó en la preparación de las formulaciones de los bio-compuestos de PLA/h-CR.

2. El segundo paso fue extraer la resina floral, r-CR.

La resina floral de clusia rosea (r-CR) se separó mediante extracción soxhlet en presencia de acetona al 99,6%. Una cantidad aproximada de 200 g de harina de flor de Clusia rosea (h-CR) se colocó en el filtro cilíndrico acoplado al extractor soxhlet. Posteriormente el solvente orgánico (300 mL) se depositó en un matraz de fondo redondo colocado sobre una manta calefactora a una temperatura constante de 50 °C, hasta pasar 20 minutos desde el inicio de la evaporación y recolección consecutiva del disolvente.

A continuación, el filtrado se evaporó con un evaporador rotativo (calentado a 50 °C) en atmósfera de baja presión para obtener la resina floral libre de solventes; se obtuvieron 56 g de una resina líquida de color marrón oscuro, que solidificó después de alcanzar la temperatura ambiente. La resina obtenida (r-CR) representa aproximadamente el 30% en peso de la cantidad total de h-CR procesada. El proceso de obtención de h-CR y r-CR se representa esquemáticamente en la Fig. IV.40.



**Fig. IV.40.** Representación esquemática de la obtención de la harina de flores de Clusia rosea, extracción de resina floral y producción de los bio-compuestos de PLA/h-CR.

#### IV.5.2.3. Preparación de bio-compuestos

Una cantidad aproximada de 100 g de la harina de flor de clusia rosea (h-CR) obtenida para la extracción de la resina floral (r-CR), se utilizó para preparar los bio-compuestos de PLA/h-CR. Previo al procesamiento, el PLA se almacenó en un horno-deshumidificador durante 24 horas a 40 °C para eliminar la humedad y evitar su hidrólisis durante el proceso de mezclado. Debido a la susceptibilidad de h-CR a la temperatura (punto de reblandecimiento entre 40-60°C, evaluado previamente por DSC) este no fue almacenado en el horno, sino que se utilizó directamente en el proceso de mezcla. Contenidos bajos de h-CR fueron agregados al PLA en concentraciones de 1 y 5 partes por cien de polímero base (phr) para producir las probetas normalizadas de bio-compuesto de PLA/h-CR, las cuales fueron utilizadas posteriormente en los ensayos de caracterización. También se prepararon muestras de PLA puro (en las mismas condiciones) para usarlas como material de control.

El PLA y las cantidades correspondientes a cada formulación, fueron premezcladas manualmente en bolsas de plástico. Posteriormente, se procesaron en una mezcladora-extrusora de doble tornillo co-rotativo, con una relación de longitud a diámetro L/D 24, de Dupra, S.L. (Alicante, España). El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento se establecieron en 180, 170, 160 y 150 °C, desde la boquilla de salida del material hasta la tolva de alimentación, a una velocidad de tornillo de 20 rpm. Finalmente, los materiales resultantes se trituraron en forma de granza y fueron moldeados mediante inyección en probetas normalizadas de ensayo, de acuerdo con las pautas de las normas ISO 527-2 [284] y la ISO 179-1 [287], respectivamente. El proceso de inyección se realizó en una máquina de moldeo por inyección Sprinter 11t de Erinca-S-L (Barcelona, España) con un perfil de temperatura de 175-180-185 °C, configurando el tiempo de inyección y enfriamiento en 2s y 40s, respectivamente. Se obtuvieron probetas en forma de mancuerna y rectangular de aproximadamente 4 mm de espesor.



#### IV.5.2.4. Técnicas de caracterización

##### Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos se realizaron utilizando un equipo Linseis TGA-PT1000 (Selb, Alemania). Los cambios de peso de las muestras de masa inicial (15-20 mg) se monitorearon y se registraron a partir de un ciclo de calentamiento dinámico de 30 °C a 700 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno (30 mL min<sup>-1</sup>). Las muestras fueron colocadas en crisoles de alúmina normalizados. Las temperaturas de inicio de degradación ( $T_{5\%}$ ) de las muestras se determinaron al 5% de su pérdida de masa, mientras que las temperaturas de máxima tasa de degradación ( $T_{max}$ ) se determinaron a partir del pico máximo de la primera derivada de las curvas TGA (DTG).

##### Calorimetría diferencial de barrido

Las pruebas de DSC se realizaron en un Mettler-Toledo-821 (Schwerzenbach, Suiza). Las muestras de 8 mg de peso promedio se colocaron en crisoles de aluminio estándar de 40  $\mu$ l y se sometieron a un análisis térmico dinámico programado en tres ciclos: (1) ciclo de calentamiento de 25 °C a 180 °C, (2) un ciclo de enfriamiento de 180 °C a -50 °C, y (3) un segundo ciclo de calentamiento de -50 °C a 260 °C. Las pruebas se realizaron a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (30mL min<sup>-1</sup>). Una segunda evaluación DSC fue realizada a la resina r-CR, siguiendo las siguientes condiciones: un calentamiento de 30 °C a 160 °C, un enfriamiento de 160 °C a 30 °C y un paso de recalentamiento de 30 °C a °C. 260 °C. Además de las principales transiciones térmica de los materiales estudiados, también se reporta el grado de grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de las muestras de PLA/h-CR, calculado mediante la ecuación (III.1).

##### Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Para estudiar e identificar la composición de h-CR, el r-CR y la interacción del PLA con h-CR, se empleó un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer BX (Madrid, España). Para las muestras de PLA/h-CR, los espectros de absorción de rayos infrarrojos se obtuvieron mediante el modo de reflectancia total atenuada (ATR) sobre probetas moldeadas por inyección. Mientras que para la resina h-CR y harina r-CR, los espectros se obtuvieron utilizando discos de KBr. Cada disco se preparó con 90 mg de KBr y 0,3 mg del material a analizar.

Los análisis se realizaron con 20 barridos consecutivos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en la longitud de onda entre  $4000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  sobrescritos en un espectro de fondo, previamente registrado para compensar el efecto de la humedad y la presencia de dióxido de carbono en el aire.

##### Colorimetría

La característica de color se evaluó usando un colorímetro Konica-Colorflex-DIFF2 de Hunter Assoc. Laboratorio, Inc. (Reston, USA). Para calibrar el instrumento se utilizó una teja patrón blanca. La evaluación del color se realizó calculando el promedio de 5 medidas para cada muestra, utilizando el modelo CIE-Lab\*, que se refiere al espacio de color tridimensional, donde las coordenadas de color están representadas por  $L^*$  (luminosidad, de negro a blanco),  $a^*$  (de rojo a verde) y  $b^*$  (de amarillo a azul) [265], [266]. En la de resultados de este análisis se reportan el índice de amarillamiento y los valores de las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . Además, estas coordenadas se usaron para determinar la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) mediante la ecuación (III.4). La  $\Delta E$  inducida por la incorporación de la harina de flor de clusia rosea (h-CR) en las muestras moldeadas por inyección, fueron posteriormente comparadas con el material de control (PLA puro).

##### Ensayos mecánicos

La influencia de h-CR en las propiedades mecánicas del PLA se evaluó mediante ensayos de tracción, resistencia al impacto Charpy y dureza Shore D. Los ensayos de tracción se realizaron en una maquina electrónica universal ELIB-30 de S-A-E.-Iberstest (Madrid, España), según la norma ISO 527-2. Estos ensayos se realizaron sobre cinco probetas normalizadas. La velocidad de ensayo de estableció a  $10\text{ mm min}^{-1}$ , con una celda de carga de  $5\text{ kN}$ . Como resultados de los ensayos, se reportaron los valores promedio de la resistencia a la tracción (MPa), el módulo de tracción (MPa) y el alargamiento a la rotura (%). La absorción de energía se evaluó en un equipo de ensayo de impacto de Metrotec, S. A, (San Sebastián, España) con un péndulo Charpy de  $6\text{ J}$ . Finalmente, la medida de dureza Shore D, se determinó con un durómetro 676-D de Instruments J-Bot S.A (Barcelona, España). En todas las pruebas se reporta el promedio y la desviación estándar correspondiente, calculado de mediciones tomadas de cinco probetas ensayadas.

## Evaluación morfológica

La microestructura de las formulaciones estudiadas se observó sobre de las superficies transversales de probetas fracturadas por impacto. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) ZEISS SUPRA 25 (Alemania) operado a 2 kV y utilizando electrones secundarios. Previo a la observación, las superficies de las muestras fueron recubiertas con una aleación de oro-paladio para aumentar su conductividad superficial, utilizando para ello un Sputter Coater Agar-B-7341 automático.

### IV.5.3. Resultados y discusiones

#### IV.5.3.1. Extracción de la resina floral

Después de tritura la pulpa seca de la flor de *Clusia rosea*, se recolectó alrededor del 98 % de la harina de flor molida. Posteriormente a la separación de las fracciones sólida y líquida, el filtrado se evaporó obteniendo aproximadamente 56 g de una resina líquida de color marrón oscuro, el cual representa el 28 % de la cantidad total de harina de flores procesada por el método de extracción soxhlet. Cabe mencionar que al final de la extracción de resina floral (r-CR), se había perdido aproximadamente un 4% en peso de la cantidad total de pulpa seca de flor de *Clusia rosea* procesada. Este bajo porcentaje de pérdida al final del procedimiento de extracción es un indicativo de que el proceso Soxhlet resulto ser un método adecuado en la extracción de la resina floral de *clusia rosea*. La cantidad de materiales procesados y el porcentaje de resina floral obtenido se muestra en la Table IV.19.

**Table IV.19.** Cantidad de material procesado y porcentaje de resina (r-CR) obtenida.

<b>Materiales</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Pulpa ceca de la flor de <i>Clusia rosea</i>	200	100
Harina de flores molida (h-CR)	196	2
Residuo solido después de la extracción de la resina	132	66
Resina floral de <i>Clusia rosea</i> (r-CR)	56	28
Masa total perdida en el proceso	8	4

Se concluye, que el método soxhlet ha permitido la extracción de la resina de la flor de *clusia rosea* de forma eficiente, mediante el uso de solvente orgánico.

#### IV.5.3.2. Caracterización térmica

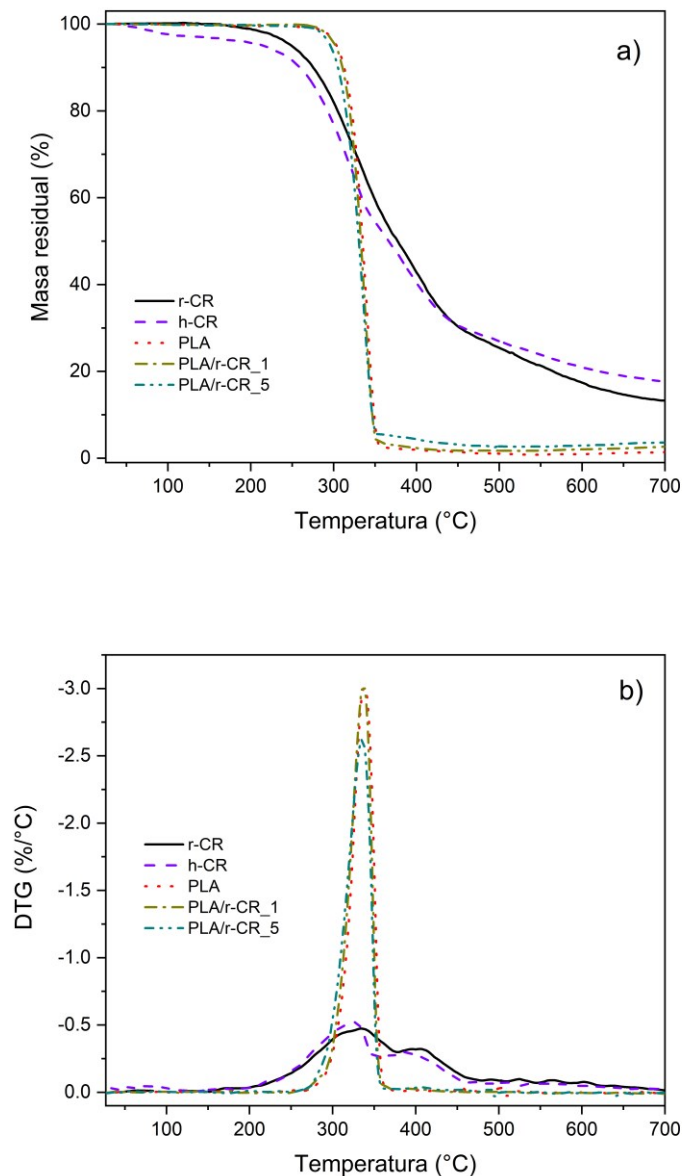
En un análisis termogravimétrico previo realizado a la resina floral (r-CR) y a la harina de flor de clusia rosea (h-CR), mostro una alta y estables temperaturas de degradación para ambos componentes, lo cual es adecuado y compatible para ser procesado con la matriz polimérica seleccionada. A pesar de que la resina r-CR comienza a mostrar un cambio de masa a los 180 °C y h-CR muestra una pérdida de masa del 2 % a los 100 °C, ambos componentes presentan una temperatura de inicio de degradación ( $T_{5\%}$ ) superior a los 200 °C. De hecho, los polímeros basados en ácido láctico presentan un punto de fusión entre 155 °C y 175 °C, por lo tanto, la temperatura de procesamiento no suele ser superior a 185 °C [36], [368]. Se asume que la pérdida de masa de la harina h-CR en torno a los 100°C, comparada con la resina r-CR, se debe a la presencia de alguna fracción de mayor susceptibilidad a la temperatura en la harina de la flor, la cual no se encuentra en la resina floral pura.

La estabilidad térmica del PLA, la cual se caracteriza por tener un inicio de degradación térmica entre los 300 °C y 340 °C [369], [370], se desplazó ligeramente a temperaturas más baja a medida que aumenta la cantidad de h-CR en las formulaciones de los bio-compuestos. Conllevando a disminuir la temperatura de inicio de degradación en aproximadamente un 3 % para la formulación de PLA/h-CR\_5. Este ligero cambio puede atribuirse a la susceptibilidad observada previamente de h-CR a la temperatura. Sin embargo, desde el punto de vista de procesabilidad, esta ligera disminución podría considerarse no significativa.

En lo relacionado al punto de máxima degradación térmica de la resina r-CR y de la harina h-CR, un primer pico de degradación máxima fue observado entre los 323 °C y 337 °C. Estas temperaturas son muy similares a la temperatura de degradación del puro PLA y los bio-compuestos de PLA/h-CR, el cual ocurrió en un solo paso de degradación entre los 335 °C y 338 °C. Sin embargo, también se observó un segundo pico de degradación máxima para r-CR y h-CR a los 410 °C y 385 °C, respectivamente. Mientras que para los bio-compuestos de PLA/h-CR, no se observaron cambios aparentes.

Finalmente, se observó un incremento de la cantidad de residuo de carbón en los bio-compuestos de PLA/h-CR después de calentar hasta 700 °C. En comparación, los residuos carbonizados mostrados por los bio-compuestos de PLA/h-CR fueron inferior al 3%, pero con tendencia al aumento debido a la incorporación de h-CR.

Este incremento de residuo de carbón está directamente relacionado con las partículas de h-CR presentes en los materiales formulados, debido al alto contenido de residuo de carbón observado para la harina h-CR de aproximadamente 18 % en esta misma temperatura. Para la resina r-CR se observó un valor de residuo de carbón cercano al 14 %. Los patrones de degradación térmica de la resina floral (r-CR), de la harina de la flor de clusia rosea (h-CR) y de los bio-compuestos de PLA/h-CR, se muestran en la Fig. IV.41, y en la Table IV.20 se muestran los valores de las temperaturas de inicio de degradación y degradación máxima.



**Fig. IV.41.** Curvas del análisis termogravimétrico de la harina de flor de *Clusia rosea* (h-CR), la resina floral de *Clusia rosea* (r-CR) y de los bio-compuestos de PLA/h-CR: **a)** Porcentaje de Masa residual y **b)** DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura.

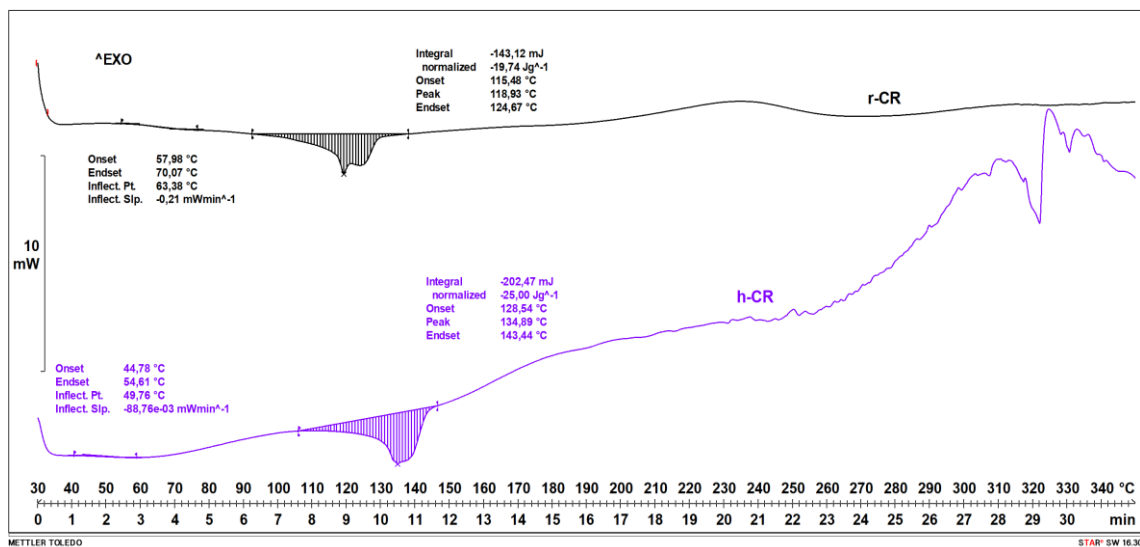
Según bibliografía, la planta *Clusia rosea*, su flor y la resina floral han sido estudiadas con anterioridad a nivel química y taxonómicamente [165], [166], [175], [371]–[373]. Sin embargo, la ausencia de datos bibliográficos revela la falta de información sobre sus propiedades térmicas. Por lo tanto, debido al interés de este estudio, la resina r-CR y la harina h-CR de *Clusia rosea* fueron caracterizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Una primera evaluación de DSC realizada de 30 °C a 340 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>, muestra dos transiciones térmicas: la primera transición se identifica en el salto de línea base, ubicado a 63,3 °C para la resina r-CR y a 49,7 °C para la harina h-CR. Se presume que estas temperaturas están relacionadas con el cambio de un estado vítreo a un estado gomoso o de reblandecimiento de la resina de *clusia rosea* (cabe destacar que en la harina se encuentra aproximadamente un 28 % en peso de resina). Este cambio de un estado vítreo a un estado gomoso se conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Aunque la harina h-CR está compuesto principalmente por los fragmentos sólidos de la flor de *Clusia rosea*, también contiene cerca del 30 % de resina floral (como se informó en la sección de la extracción de resina floral). Por tal razón, se esperaba que el comportamiento térmico de h-CR fuera similar al mostrado por la resina floral pura. La segunda transición térmica se identifica como un proceso endotérmico cercano a los 119 °C para r-CR y cercano a los 135 °C para h-CR. Presumiblemente, en ambos casos estos picos endotérmicos se atribuyen a un punto de fusión. Sin embargo, para corroborar esta información se realizó una segunda evaluación DSC de la de la resina r-CR, realizado en tres pasos: un calentamiento de 30 °C a 160 °C, un enfriamiento de 160 °C a 30 °C y un paso de recalentamiento de 30 °C a 260 °C. La segunda evaluación DSC mostró un comportamiento similar al obtenido de la primera evaluación DSC, en cuanto al ciclo de calentamiento. Sin embargo, se observó que, en el ciclo de recalentamiento, de la segunda evaluación DSC, apenas se identificaron las transiciones térmicas.

Con respecto a la evaluación DSC del PLA puro y los bio-compuestos de PLA/h-CR, la  $T_g$  disminuye ligeramente de 62,1 °C (PLA puro) a 60,8 °C (PLA/h-CR\_5), una disminución del 2% . Esto podría atribuirse a un ligero incremento de movilidad en la cadena molecular del PLA inducido por h-CR. Cabe destacar, que la  $T_g$  de h-CR (49,7 °C) es inferior a la mostrada por la resina floral pura (63,3 °C). Por lo tanto, incluso con la baja cantidades de h-CR incorporado (1 phr) al PLA, la  $T_g$  disminuyó a 61,4 °C.

Además, se observó un desplazamiento de la temperatura de cristalización en frío a temperaturas más altas desde 112,6 °C (PLA puro) hasta 126,7 °C (PLA/h-CR\_5), aproximadamente 15 °C . Este efecto puede deberse a la formación de un único tipo de cristal en la estructura del PLA debido a la presencia de h-CR, ya que el PLA puro presenta un doble pico de fusión, el cual sugiere la presencia de diferentes tipos de cristales [374] [375]. Sin embargo, tras la incorporación de h-Cr en la matriz del PLA, el doble pico de fusión desaparece (formulación PLA /h-CR\_5). Por otro lado, el amplio pico de cristalización mostrado por la formulación con mayor cantidad de h-CR (PLA/Ch-R\_5) podría sugerir una escasa capacidad de formación de cristales del PLA [376], lo cual también se ha traducido en una disminución del porcentaje de la cristalinidad de las mezclas.

La Fig. IV.42 y Fig. IV.43 muestran las curvas de una primera y una segunda evaluación DSC de los componentes de Clusia rosea (resina floral y harina de la flor). Además, la Fig. IV.44 muestra las curvas DSC del PLA puro y de los bio-compuestos de PLA/h-CR, mientras que los valores de los parámetros térmicos obtenidos en el segundo ciclo de calentamiento se resumen en la Table IV.20.



**Fig. IV.42.** Curvas DSC de la harina de flor de Clusia rosea (h-CR) y de la resina floral de Clusia rosea (r-CR).

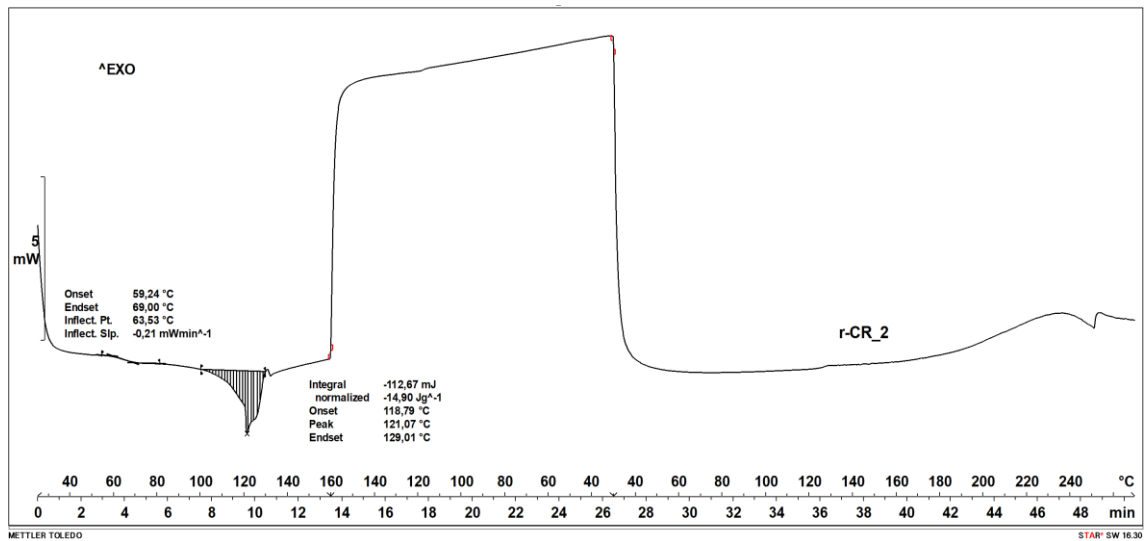


Fig. IV.43. Segunda curva DSC de la resina floral de clusia rosea (h-CR).

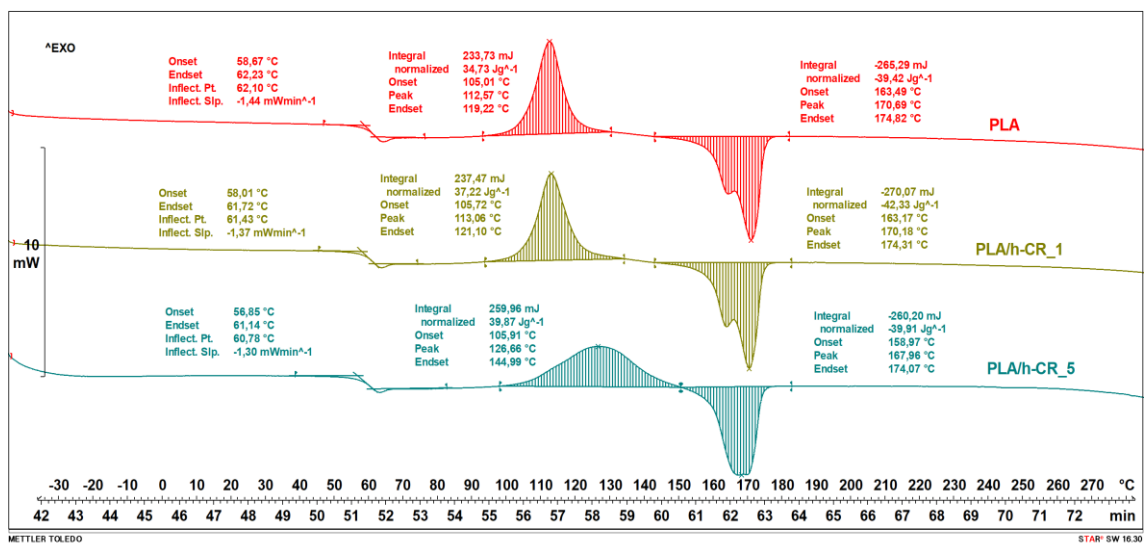


Fig. IV.44. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, del ácido poliláctico (PLA) y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR).

Como conclusión, los componentes de clusia rosea, tanto la resina como, como la harina tienen suficiente estabilidad térmica como para ser empleados como aditivos de mezclas en polímeros basados en ácido láctico. Por otro lado, los análisis DSC permiten asumir que la resina de flor de clusia rosea (r-CR) presenta un comportamiento amorfo.



**Table IV.20.** Valores de los parámetros térmicos de la harina de flor de *Clusia rosea* (h-CR), de la resina floral de *Clusia rosea* (r-CR) y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de *Clusia rosea* (PLA/h-CR).

Muestras	TGA				DSC					
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	Residuo de carbón (%) (at 700 °C)	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
r-CR	250,0	334,2	565,3	14	63,4	-	-	118,9	14,9	-
h-CR	215,0	326,3	620,2	18	49,8	-	-	134,8	25,0	-
PLA	303,7	338,2	345,0	0,8	62,1	112,6	34,7	170,7	39,4	5,0
PLA/h-CR_1	302,6	336,7	342,7	1,7	61,4	113,1	37,2	170,2	39,4	2,4
PLA/h-CR_5	296,6	335,8	341,9	2,4	60,8	126,7	39,8	168,0	39,9	0,1

#### IV.5.3.3. Análisis de espectroscopía infrarroja

Para el PLA puro, el espectro FTIR muestra picos esperados que indican la estructura general del polímero termoplástico basados en ácido láctico. A la longitud de onda de 1747 cm<sup>-1</sup> se muestra un pico fuerte que indica las vibraciones de estiramiento C=O correspondientes a la cetona o al grupo éster. Además, la presencia del grupo éster está respaldada por un pico secundario que se produjo a 1180 cm<sup>-1</sup>, lo cual indica las vibraciones de estiramiento del enlace C-O. La presencia del átomo de oxígeno en la cadena principal del polímero se confirma por la presencia del pico a 1080 cm<sup>-1</sup>, que indica el estiramiento del enlace C-O-C. Otros picos restantes encontrados en 1454 cm<sup>-1</sup> y 868 cm<sup>-1</sup> muestran la presencia de flexión del enlace C-H. Por lo tanto, según la literatura [377][378] y los resultados obtenidos, la estructura molecular del PLA se muestra en la Fig. IV.45a.

Además, el espectro FTIR de la resina r-CR y de la harina h-CR, nos permite describir sus grupos funcionales y confirmar la estructura de la resina, la cual se muestra en la literatura consultada [166], [175]. Alrededor de la longitud de onda de 3569 cm<sup>-1</sup>, se puede observar un pico ancho correspondiente a la presencia de vibraciones de estiramiento en el grupo hidroxilo. Se puede observar un pico secundario que indica vibraciones de flexión de O-H a 1376 cm<sup>-1</sup>, aunque este pico también puede estar asociado con vibraciones de flexión de C-H. Se detectó un pico principal para la vibración de estiramiento de C-H en 2928 cm<sup>-1</sup>.

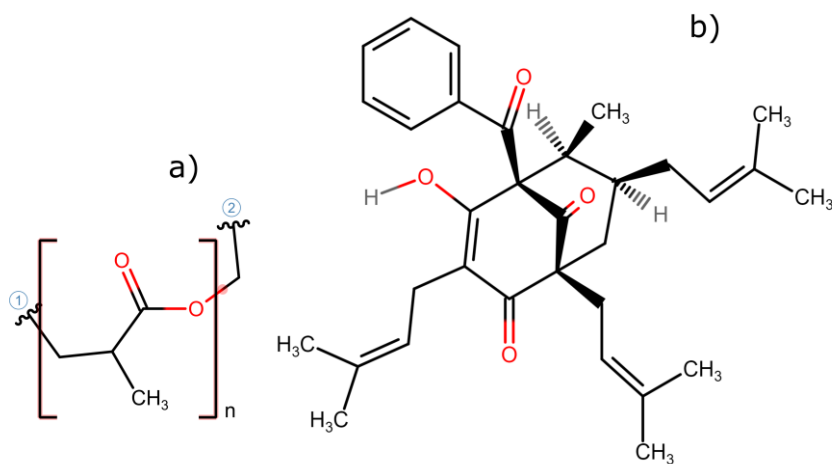
Por otro lado, las vibraciones de estiramiento de un éster C-O-C se detectaron a  $1113\text{ cm}^{-1}$ . Además de la presencia de enlaces en la estructura de la resina r-CR, también se observó un doble enlace C=C a  $1597\text{ cm}^{-1}$  como vibraciones de estiramiento, lo cual indica una estructura cíclica en la molécula de resina. Por tanto, el material investigado puede confirmarse como una resina debido a la presencia de picos característicos, que no aparecerían si el material investigado fuera una cera, un carbohidrato o un aceite. Dichos picos corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C que se pueden observar entre  $1654\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Este último pico, a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , es un pico típico que indica la presencia de un grupo fenólico en una estructura de resina. Además, a  $831\text{ cm}^{-1}$  hay un pico que indica un procesamiento térmico previo de la resina fenólica. Según la revisión bibliográfica, otro pico típico de las resinas debería aparecer en la región entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, se puede detectar un pico desplazado en  $1291\text{ cm}^{-1}$ , que puede estar asociado con vibraciones de estiramiento de C-O. Por lo tanto, de acuerdo a la literatura revisada [175], [355] y a los resultados del análisis FTIR, la estructura química de la resina r-CR se muestra en la Fig. IV.45b.

Adicionalmente, se evaluaron las curvas FTIR de los bio-compuestos de PLA y harina h-CR (la cual contiene resina floral, r-CR). Para ambas formulaciones, PLA/r-CR\_1 y PLA/r-CR\_5 se observó un pico amplio entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento de O-H. Cabe destacar que este pico ancho no aparece en PLA puro, pero sí después de la incorporación de h-CR. Además, se observaron picos secundarios agudos correspondientes a la vibración de flexión de O-H de manera similar al de h-CR y r-CR puro. Para ambas formulaciones, este pico cambió de  $1376\text{ cm}^{-1}$  a  $1381\text{ cm}^{-1}$ , con respecto al PLA puro, lo cual indica una posible interacción del grupo hidroxilo de h-CR después del procesamiento con PLA. Además, un enlace éster en PLA puro a  $1747\text{ cm}^{-1}$  se desplazó a  $1749\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  después de la incorporación de h-CR. Por lo tanto, se podría esperar que se produjera una interacción entre esos dos grupos después de la mezcla.

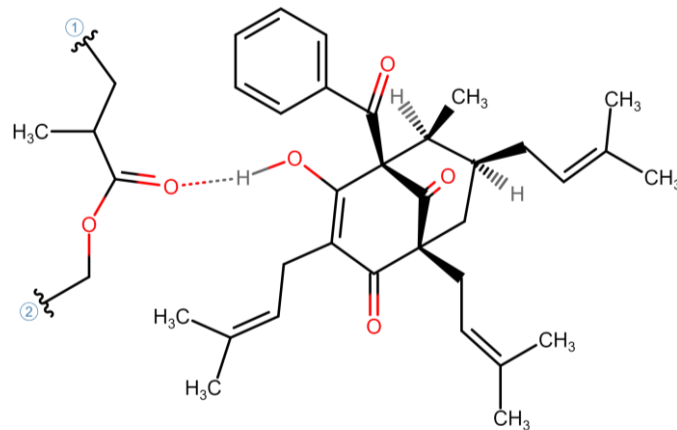
Por otro lado, se puede suponer que, entre ambos materiales, lo más probable es que haya ocurrido una interacción física por enlace de hidrógeno en lugar de una reacción química. Esto se justifica debido a que un grupo éster presente en el PLA contiene un par solitario de electrones en los átomos de oxígeno, lo que permite que el grupo desempeñe un papel de aceptor en el enlace de hidrógeno.

Además, en la estructura propuesta de resina r-CR, junto con los resultados del espectro FTIR, un grupo hidroxilo juega un papel de donante en el enlace de hidrógeno, ya que el hidrógeno está unido a un átomo de oxígeno más electronegativo. Aunque en base a una estructura química se pueden formar enlaces de hidrógeno entre ambos materiales, una estructura compleja de los materiales y el medio ambiente puede limitar la cantidad de enlaces de hidrógeno entre ellos. La posible interacción del enlace de hidrógeno se ha propuesto en la Fig. IV.46.

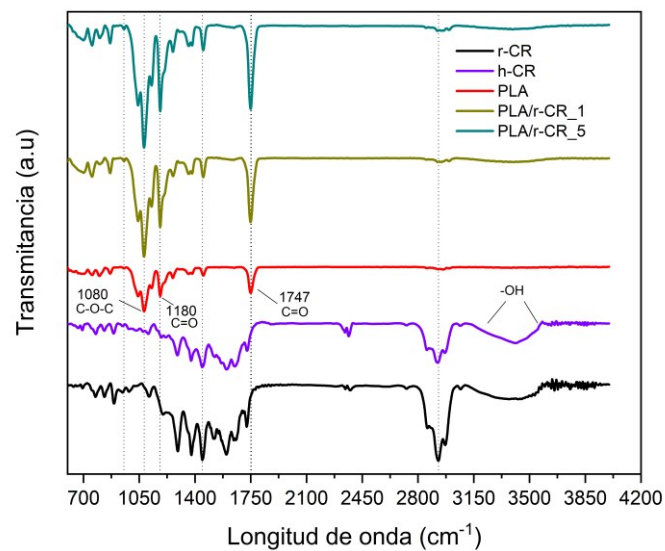
Los materiales combinados también muestran picos en  $1127\text{ cm}^{-1}$  y  $1042\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de estiramiento C-O-C y C-O, respectivamente. Ambos picos se observaron en PLA puro. También se observó un pico asociado con la vibración de estiramiento C-O del h-CR en  $1261\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, el pico de flexión a  $831\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la resina fenólica calentada ya no se observa, probablemente debido a la abrumadora presencia de PLA en la mezcla. Los espectros FTIR resina r-CR, la harina de clusia rosea h-CR y de los bio-compuestos de PLA/h-CR, se muestran en la



**Fig. IV.45.** Estructura química esperadas de los materiales estudiados : **a)** ácido poliláctico y **b)** Resina floral (r-CR) contenida en la haría de clusia rosea (h-CR).



**Fig. IV.46.** Estructura propuesta de la interacción entre el ácido poliláctico (PLA) y la resina (r-CR) contenida en la haría de clusia rosea (h-CR) por medio de enlace de hidrogeno.



**Fig. IV.47.** Espectros FT-IR de la resina floral (r-CR), la harina de clusia rosea (h-CR), ácido poliláctico (PLA) y de los bio-compuestos de PLA/h-CR.

Como conclusión, los análisis FTIR permitieron proponer la posible interacción de la resina de flor de clusia rosea (r-CR) contenida en la harina (h-CR) y el ácido polilactico mediante enlaces de puente de hidrogeno. Además, fue posible corroborar el tipo de estructura química de la resina de flor de clusia rosea con la encontrada en bibliografía.

#### IV.5.3.4. Medición de las propiedades de color

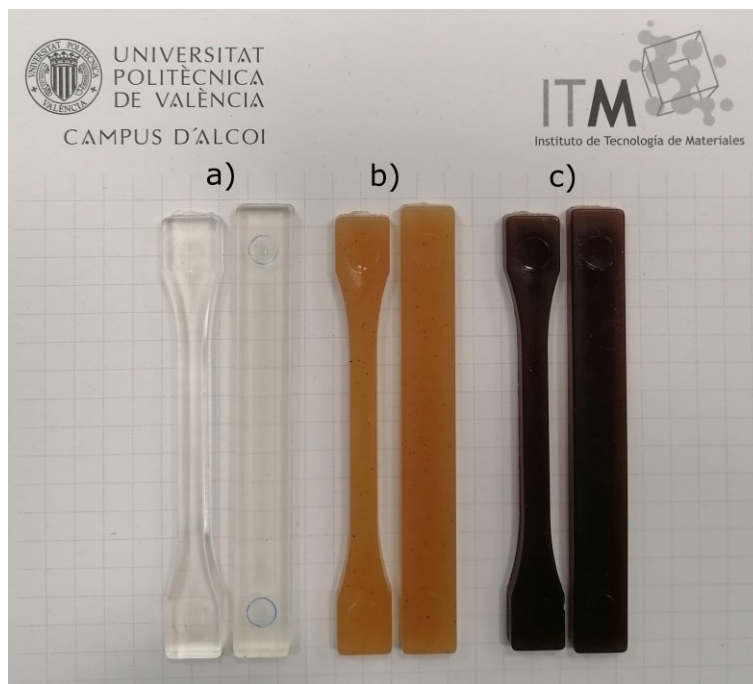
Como era de esperar, el PLA puro muestra un valor relativamente alto del indicativo  $L^*$  (37), lo cual representa la luminosidad en el espacio de color tridimensional debido a su transparencia intrínseca y su característica incolora. Este resultado es consistente con lo publicado en un trabajo anterior [36]. Sin embargo, al incorporar la harina h-CR, se reduce significativamente el valor de luminosidad ( $L^*$ ) hasta valores de 25 para PLA/h-CR\_5, lo cual está directamente relacionado con el color marrón oscuro que produce h-CR en el material compuesto.

A medida que el valor de la coordenada  $a^*$  se aleja de cero hacia valores negativo, indica la tendencia hacia el color verde. De manera que, debido a la transparencia del PLA puro, se ha obtenido un valor negativo cercano a cero (-0,4) de la coordenada  $a^*$ . Mientras que presencia de h-CR generó una fuerte tendencia a valores positivos hacia rojo. El valor positivo de la coordenada  $b^*$  indica la tendencia al color amarillo. Tal y como se esperaba, el valor  $b^*$  aumentó notablemente en la formulación de PLA/h-CR\_1, con respecto al PLA puro, mostrando una fuerte desviación hacia el amarillo. Además, el aumento del valor del índice de amarillez (YI) corrobora el cambio de color de transparente a amarillo. Sin embargo, para la formulación PLA/h-CR\_5, el valor de la coordenada  $b^*$  disminuyó, en conformidad con la apariencia visual de color oscuro que presenta esta formulación debido al aumento del contenido de h-CR, mientras que el valor del YI aumentó, pero sigue siendo inferior al valor obtenido en la formulación PLA/h-CR\_1.

La transparencia y los materiales poliméricos incoloros son de gran importancia para el sector del envasado alimentario [379], [380], de manera que el obtener un material con transparencia reducida por efecto de la incorporación de h-CR podría limitar su aplicación en dicho sector. Sin embargo, el color amarillo y semejante al color de la madera generado por h-CR sobre las piezas moldeadas por inyección, podría tener potencial uso en aplicaciones donde la transparencia del material no sea un requisito indispensable, por ejemplo, en la industria cosmética y la impresión 3D. Al comparar la diferencia total de color ( $\Delta E$ ) entre el PLA puro y los bio-compuestos de PLA/h-CR, la diferencia es bastante significativa, mayor al 600 % en ambos casos. La Table IV.21 resume los resultados obtenidos de las medidas colorimétricas, se reportan los valores de color del modelo CIE-Lab\*, el índice de amarillamiento (YI) y la diferencia total de color ( $\Delta E$ ). Además, en la Fig. IV.48 se muestra la apariencia visible del PLA puro y de los bio-compuestos de PLA/h-CR.

**Table IV.21.** Medidas de color de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR): diferencia total de color ( $\Delta E$ ), índice de amarillez (YI).

Muestras	L*	a*	b*	$\Delta E$	YI
PLA	37,2 $\pm$ 0,6	-0,4 $\pm$ 0,1	0,8 $\pm$ 0,2	0	3,8 $\pm$ 0,5
PLA/h-CR_1	29,3 $\pm$ 0,9	2,2 $\pm$ 0,3	14,4 $\pm$ 0,7	15,6 $\pm$ 0,7	53,3 $\pm$ 0,4
PLA/h-CR_5	25,2 $\pm$ 0,3	2,6 $\pm$ 0,2	4,4 $\pm$ 0,1	12,9 $\pm$ 0,5	27,4 $\pm$ 0,9

**Fig. IV.48.** Aspecto visual de las probetas normalizadas, obtenidas mediante molde por inyección de inyectadas de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR): a) PLA, b) PLA/h-CR\_1 y c) PLA/h-CR\_5.

En conclusión, la incorporación de la harina de flor de clusia rosea (h-CR) al PLA produce un cambio significativo en el color de la matriz. La intensidad del color varía en función de la cantidad de h-CR utilizado en la mezcla. Obteniendo color amarillo para contenidos relativamente bajo (1% en peso), y un color oscuro similar a la madera para contenido relativamente más altos.

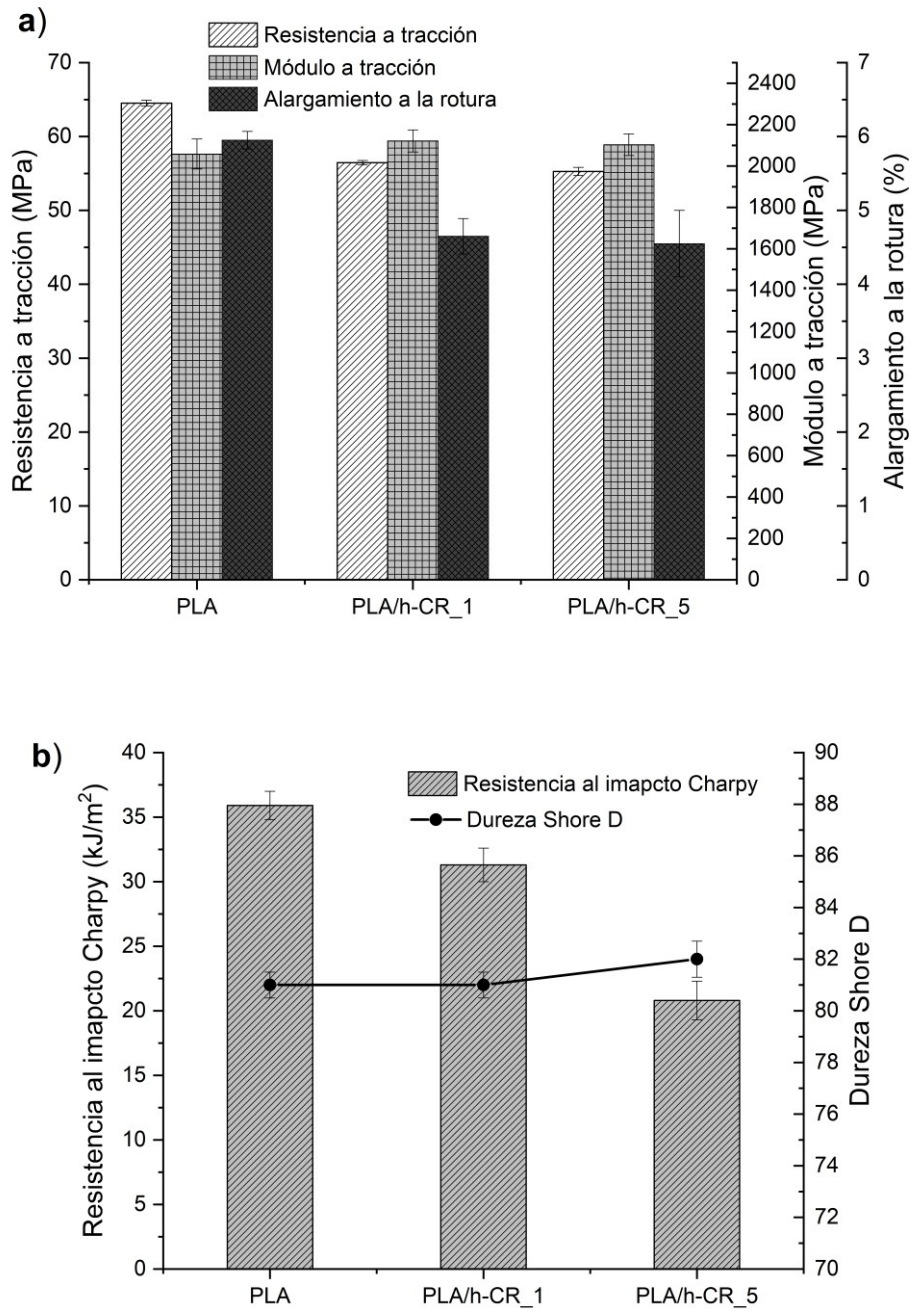
#### IV.5.3.5. Propiedades mecánicas

La adición de h-CR al PLA dio como resultado una disminución de la resistencia a tracción (14 %), mientras que el módulo a tracción permaneció sin cambios aparentes. Además, también resultó en una disminución del alargamiento a la rotura (23,5 %). Este comportamiento sugiere que podría haber una leve tendencia del PLA a disminuir en resistencia y alargamiento con el aumento del contenido de h-CR. De igual forma sucede con la resistencia al impacto Charpy, el cual disminuye a medida que aumenta el contenido de h-CR añadido.

La reducción del alargamiento a la rotura y la resistencia al en ambas formulaciones, con respecto al PLA puro, revela la reducida capacidad de deformación plástica y la poca capacidad de absorción de energía de impacto de los bio-compuestos de PLA/h-CR. Por otro lado, el ligero incremento de la dureza Shore D, podrían indicar un aumento de la rigidez y fragilidad [381] por efecto de la harina de clusia rosea (h-CR).

A pesar de que se produce una reducción de la resistencia a la tracción tras la adición de h-CR en el PLA, sumado a la reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en aproximadamente 2 °C para la formulación PLA/h-CR\_5, la falta de ductilidad en los bio-compuestos de PLA/h-CR confirma que no hay efecto de plastificación en los materiales resultantes. Max et. al [321], informaron anteriormente que la cadena macromolecular en la región cristalina tiene una mayor capacidad para soportar el estrés debido a su organización y compactación, mientras que la región amorfa tiende a deformarse fácilmente debido a su enredo y dispersión. Por lo tanto, se esperaba que los valores del módulo a tracción de los bio-compuestos de PLA/h-CR disminuyeran con la disminución del grado de cristalinidad reportado en la sección de análisis térmico-DSC. Estos resultados del efecto de la harina h-CR sobre las propiedades mecánicas de PLA, se muestran en la Fig. IV.49.

Como conclusión, se observa una disminución relativamente alta de las propiedades a tracción y de absorción de energía de impacto, con tendencia a empeorar con el aumento del contenido de la harina (h-CR) añadida.

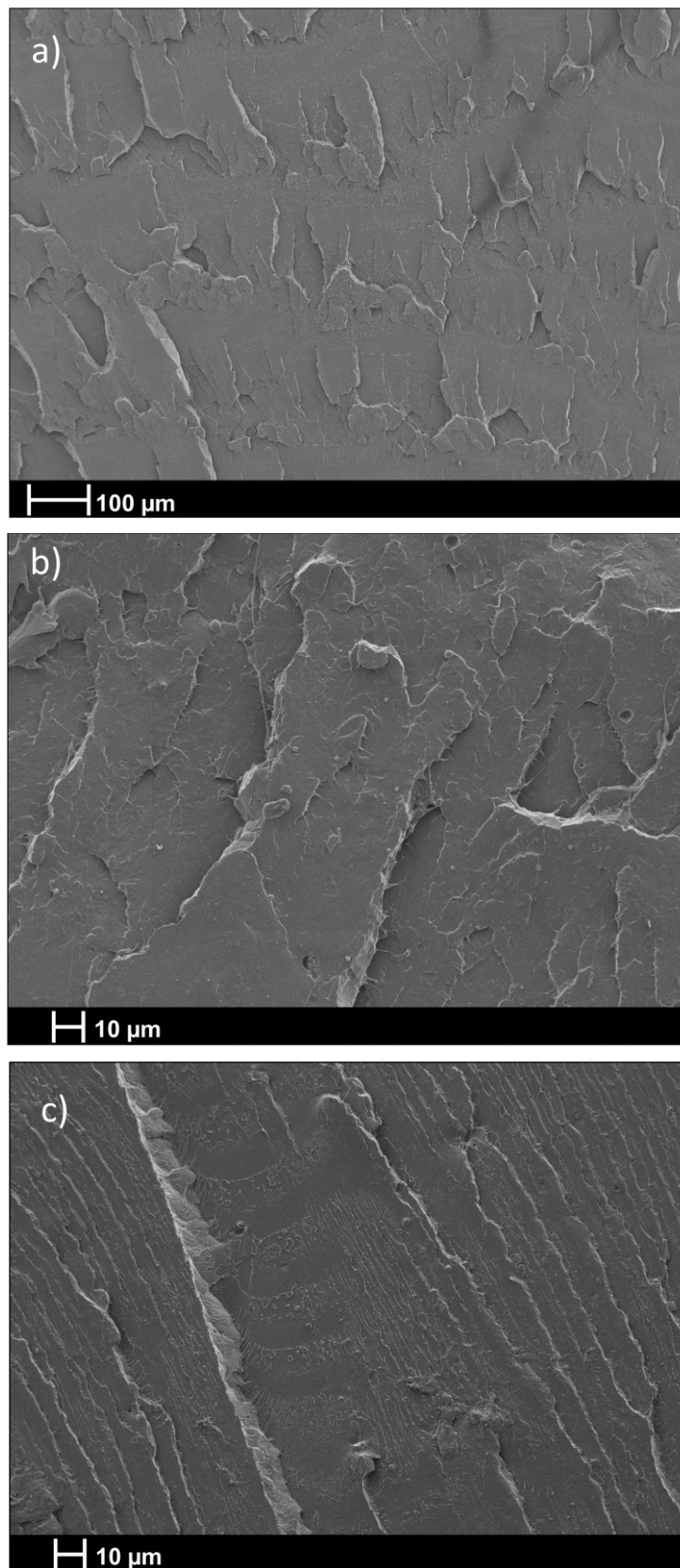


**Fig. IV.49.** Evaluación gráfica de las propiedades de mecánicas del PLA puro y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR).



#### **IV.5.3.6. Evaluación morfológica**

Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM) se evaluaron las superficies fracturadas de los bio-compuestos de ácido poliláctico (PLA) y harina de flor de clusia rosea (h-CR). Tras comparar las microestructuras de los biocompuestos con la del PLA puro, no se observaron cambios aparentes. De forma extraña, todas las muestras presentaron superficie rugosa y con grandes surcos. Sin embargo, se esperaba que las muestras de PLA modificado con la harina de la flor de clusia rosea (h-CR) mostrasen cambios significativos. En específico, se esperaba ver la presencia de partículas de la harina h-CR dispersa en la matriz del PLA. Por otro lado, se esperaba ver una superficie menos rugosa en las imágenes de las muestras de PLA modificado, debido a la reducción de la absorción de energía de impacto obtenida en la caracterización mecánica. Además, de acuerdo con la posible interacción de la matriz polimérica de PLA con la harina h-CR sugerida en los análisis de espectroscopia de infrarrojos, se esperaba distinguir un cambio en las fase y microestructura de las mezclas, en comparación de con la imagen del PLA puro. En la se muestran las imágenes FESEM de las muestras evaluadas.



**Fig. IV.50.** Imágenes FESEM del ácido poliláctico y de los bio-compuestos de PLA y harina de flor de clusia rosea (h-CR).

#### IV.5.4. Conclusiones parciales

Mediante el método soxhlet se ha extraído la resina floral de clusia rosea. Permitiendo obtener una cantidad suficiente para caracterizar la resina mediante análisis térmicos y realizar las mezclas de bio-compuestos con matriz de ácido poliláctico. Por otro lado, la caracterización térmica permitió determinar que tanto la harina de flor de clusia rosea (h-CR), como la resina (r-CR) extraída de la harina, presentan parámetros de degradación térmicas suficientemente altos y adecuados para ser procesados en condiciones de temperatura similar a la utilizada en la matriz termoplásticas seleccionad. Además, la resina (r-CR) parece tener un comportamiento amorfo.

La posibilidad de interacción entre los componentes de mezcla por medio de enlace de hidrogeno se ha propuesto. Además, la bibliografía consultada permite corroborar los datos obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, sobre la estructura química de los componentes estudiados. Como consecuencia de la h-CR añadida, los bio-componentes desarrollados mostraron un cambio de color relativamente alto, en comparación con el color intrínseco de la matriz polimérica utilizada. Finalmente, las propiedades mecánicas tienden a disminuir a medida que aumenta el contenido de harina de clusia r (h-CR) rosea añadida.

Los resultados obtenidos en este apartado se enviaron a la revista Journal of Applied Polymer Science, el artículo se titula: Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid).

**Journal of Applied Polymer Science**  
**Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid)**  
 --Manuscript Draft--

Full Title:	Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid)
Manuscript Number:	app.20230084
Article Type:	Research Article
Corresponding Author:	Harrison de la Rosa Ramírez, Ph.D Universitat Politècnica de València: Universitat Politecnica de Valencia Alcoy, Alicante SPAIN
Corresponding Author E-Mail:	harrison.dr@hotmail.com
Corresponding Author's Institution:	Universitat Politècnica de València: Universitat Politecnica de Valencia
Order of Authors:	Harrison de la Rosa Ramírez Franciszek Pawlak Miguel Aldas, Ph.D. Juan López-Martínez, Ph.D. María Dolores Samper, Ph.D.
Manuscript Classifications:	Biodegradable; Resins; Thermoplastics
Additional Information:	
Question	Response
Please submit a plain text version of your cover letter here.	<p>Dear              Journal of Applied Polymer Science Editorial Board</p> <p>We are pleased to submit the manuscript entitled "Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid)" for consideration as an original article to be published in Journal of Applied Polymer Science journal.</p> <p>The manuscript describes the floral resin extraction from the Clusia rosea flower and the characterization of a Bio-composite based on PLA and the agroforestry residue of the Clusia rosea flower flour. This biobased polymer composite could be considered as testing of a novel polymeric material. The poly (lactic acid) based compound properties, such as thermal stability, mechanical behavior, color changes, and spectroscopy analysis are treated in the study. As well, a preliminary thermal and spectroscopy characterization was done on the obtained floral resin and Clusia rosea flower flour. The Clusia rosea flower flour addition produced a delay in the crystallization rate of formulated materials, and consequently a reduction of the crystallinity degree. On the other hand, from spectroscopy evaluation, it may be assumed that a physical hydrogen bond interaction could occur between both materials. As well, high, and stable thermal stability was observed in the thermogravimetric analysis of poly (lactic acid) when the Clusia rosea flower flour was added.</p>

## **V. CONCLUSIONS**



## V.1. GENERAL CONCLUSIONS

The effect of Gum rosin and derivative was evaluated in the polymeric matrix of polylactic acid. The adequate and stable degradation temperature of the additive, allow to develop thermoplastic formulation by hot melt extrusion. The water absorption, diffusion coefficient, and thermal properties were characterized.

The used of gum rosin and derivatives as additive to develop thermoplastic formulations with polylactic acid, as polymer matrix, allow to keep the eco-friendly commitment of PLA.

The processability of polylactic acid was evaluated through injection molding process. The used of gum rosin esters allowed to enhance the processability and fluidity of de thermoplastic formulation and decrease the typical working temperature of polylactic acid, which prevent its degradation during processing.

The effect of a complex modified rosin resin was evaluated on the rheological behavior of polylactic acid. As well, crystallinity degree was assessed as a function of the molecular weight of different polylactic acid.

As epilogue to this doctoral thesis, the last chapter was dedicated to studying the possibility of modifying the polylactic acid polymer by incorporating others natural resins. Natural resin of an ornamental plant from the Clusiaceae family. Thermal, mechanical, and interfacial adhesion was analyzed from the bio-composite of polylactic acid and the flower flour of clusia rosea (h-CR), which contains the floral resin (r-CR).

## V.2. SPECIFIC CONCLUSIONS

### **V.2.1. Conclusion of Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: mechanical performance and hydrophobicity**

This study has allowed to evaluate the effect of incorporating GR and PEGR into PLA polymeric matrix in contents of 5, 10 and 15 phr. Obtained results reveals a lubricating effect over PLA polymeric chains by the minimum content of GR and PEGR added (5 phr), obtaining enhance processability of the formulations. Meanwhile a saturation effect is produced when GR and PEGR is added above 5 phr content.

In addition, the incorporation of PEGR led to obtain a strong hydrophobic surface, evidenced by the increment of the water contact angle values in more than 10° with PEGR above 5 phr contents. On the other hand, TGA results show that PEGR addition delayed the PLA thermal degradation process to higher temperature, increasing the onset temperature ( $T_{5\%}$ ) in more than 7 °C for PLA with 15 phr PEGR. Meanwhile, GR accelerated the thermal degradation by reducing the onset temperature ( $T_{5\%}$ ) in more than 30°C (PLA with 15 phr GR). It was observed that GR increased the water absorption capacity from 0.76 % for neat PLA, up to 1.1 % with the maximum PEGR content added (15phr).

### **V.2.2. Conclusion of Enhanced processability of poly (lactic acid) by fiscal blending with rosin esters**

To the aim of this study to develop a PLA and rosin esters blends (pentaerythritol ester and glycerol ester) has been successfully prepared by melt extrusion. Furthermore, its processability have been evaluated during the injection molding process, and its melt flow index analyzed. The resulting formulations showed a significant increase of the MFI values in at least 100% compared to neat PLA, with the only addition of 1 phr content of rosin esters. Consequently, this positive behavior led to reduce the injection process temperature by at least 10 °C due to the improved fluidity of the prepared formulations. Besides that, the required injection pressure for neat PLA samples (110 Bar) dropped in more than 30% during the PLA-rosin esters blends injection (70 Bar), leading the packing pressure also decrease in about 38%. It is worthy to highlight that the improvement of this factors directly entails to the reduction of the equipment wears and energy consumption.

Interestingly, the tensile strength values remained with a slight variation in a narrow range of 4 MPa, followed by a slight increment of the elongation at break and the impact energy absorption for the formulations with lower content of pentaerythritol ester (1 and 3 phr).

Finally, the morphological evaluation, in correlation with the mechanical properties, showed that UTP had better interaction with PLA compared to UTG. As well, it revealed the good dispersion and assimilation of rosin ester into PLA in concentration lower than 5 phr. Meanwhile, concentrations equal to 5 phr presented formation of little lumps with no surrounding empty space, ascribed to be resin ester saturations.



### **V.2.3. Conclusion of Control of PLA biodegradability under composting conditions by blending with Phenolic free modified rosin resin**

Biodegradable materials containing a Phenolic-free modified rosin resin (UP) to control the biodegradability of poly (lactic acid) (PLA) under composting conditions were successfully obtained and characterized. The studied concentrations of UP in the PLA varied from 1 to 15 phr. It was observed that, the increment of the resin content decreases the resistance to the thermal degradation of the material, in more about 50 °C with 15 phr content of UP. On the other hand, the formulations that contain less than 3 phr of resin maintained the thermal characteristics of the PLA. It was also observed that the disintegration rate was reduced with the increasing content of UP into PLA due to the hydrophobic and antibacterial characteristics of the resin.

Regarding the hydrophobicity of the obtained materials, the UP resin delayed the water diffusion into the material due to the hydrophobic nature of the rosin derivative, thus preventing the hydrolysis of PLA; and, consequently, the attack of the microorganisms to the PLA in the composting reactor was also delayed. Both, diffusion coefficient (D) and corrected diffusion coefficient (Dc) values tend to decrease with the increasing content of UP, which corroborates the low disintegration rate under composting conditions due to the delay of water diffusion and the hydrolysis reaction. Regarding the mechanical properties, for 1 and 3 phr content, the tensile strength remains similar to PLA values; meanwhile, the elongation at break slightly increases. However, the values of tensile strength and elongation at break started to decrease for contents higher than 3 phr UP, while the tensile modulus was reduced in all formulations.

These results are associated with a saturation of the UP resin (for compositions above 3 phr), where the excess of resin acts as stress concentrators and as steric hindrance, making difficult the arrangement of the PLA chains. Blends with 1 and 3 phr of UP were completely miscible and showed a significant plastic deformation during the impact test, in good accordance with the increased impact-absorbed energy values obtained for these formulations. In contrast, for contents above 3 phr, the blends become immiscible, and saturation of the resin was observed in shapes of spherical microdomains. In general terms, 3 phr is the optimal amount of UP tolerated and able to achieve good interaction with PLA matrix as well as retaining the material cohesion, increasing its ability to undergoes plastic deformation.

#### **V.2.4. Conclusion of Influence of phenolic free modified rosin resin on the thermal and mechanical behavior of PLA depending on its crystallinity degree and molecular weight**

When evaluating the behavior of the UP resin in the different PLA matrices, it was observed that the kinetics of thermal degradation of the different PLAs remained without apparent changes. DSC analyzes showed that the UP resin quenched both the endothermic and exothermic peaks of PLAs with amorphous phase. On the other hand, for PLA with a semi-crystalline phase and a lower molecular weight, it was observed that the incorporation of UP shifted the cold crystallization process to a lower temperature. The UP resin led to a noticeable increment of the toughness in all type of PLA matrices by more than 25%, and especially in the PLA matrix with amorphous phase and lower molecular weight, where the increment was greater than 60%. In addition, a slight increase of the viscosity of the PLAs with semi-crystalline phase was observed. Despite the tearing of the material observed in the morphological characterization, due to the ductility induced by UP, small resin microdomains were also observed in the PLAs with lower molecular weight, regardless of their type of structure.

#### **V.2.5. Conclusion of Extraction of exotic floral resin and the use of its agroforestry residue: Development of biodegradable thermoplastic composites materials based on poly (lactic acid)**

The thermogravimetric analysis shows stable and high degradation temperatures of *Clusia rosea* components, adequate and compatible for being processed with the selected polymer matrix. From the DSC evaluation, it was observed a reduction of  $T_g$  in all samples. Nevertheless, a plasticization effect was discarded since elongation at break and impact energy absorption were reduced. The  $T_g$  behavior could be explained due to the susceptibility of r-CR to temperature allowing mobility of PLA molecular chain, which together with the reduction of crystallinity degree as h-CR increases, were expected to reduce the stiffness of the formulated materials. However, tensile test results show an increment of young modulus, which could be ascribed to a referment effect of h-CR, in combination with the hardness increment. Moreover, the color changes from clear and transparent (neat PLA) to yellowish and dark-brown color could be a limitation for PLA/h-CR composites to be used in food packing applications, where transparency is required. However, the materials color characteristics could be used in different applications that demand less transparency requirement, such as 3D printing and cosmetics.

## **VI. REFERENCIAS**



- 
- [1] PlasticsEurope, “Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022,” 2022. [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/12/PE-PLASTICS-THE-FACTS\\_FINAL\\_DIGITAL.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/12/PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL.pdf) (accessed Feb. 02, 2023).
- [2] European Parliament, “Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures,” 2018. <https://www.europarl.europa.eu> (accessed Mar. 03, 2020).
- [3] PlasticsEurope, “Plastics - The Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data.,” 2019. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/1804-plastics-facts-2019> (accessed Feb. 25, 2020).
- [4] “European bioplastics,” 2016. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accessed Jun. 01, 2020).
- [5] International Standards Organization, *ISO 17088. Specifications for compostable plastics*. 2012.
- [6] AENOR, *EN 14995:2007. Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones*. 2007.
- [7] AENOR, *EN 13432. Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación*. 2001.
- [8] C. Guo, L. Zhou, and J. Lv, “Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites,” *Polymers and Polymer Composites*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013, doi: 10.1002/app.
- [9] L. Serna-Cock and A. R. Stouvenel, “Producción Biotecnológica De Acido Láctico: Estado Del Arte Biotechnological Production of Lactic Acid: State of the Art Producción Biotecnológica De Ácido Láctico: Estado Do Arte,” *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, vol. 5, no. 1, pp. 54–65, 2005, doi: 10.1080/11358120509487672.
- [10] S. Kalia and L. Avérous, *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*. 2011.
- [11] M. Ajioka, K. Enomoto, and S. K., “The basic properties of poly lactic acid produced by the direct condensation polymerisation of lactic acid,” *Journal of Environmental polymer degradation*, vol. 3, no. 4, pp. 225–234, 1995, doi: 10.1007/BF02068677.
- [12] T. Maharana, B. Mohanty, and Y. S. Negi, “Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 1, pp. 99–124, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001.
- [13] A. P. Gupta and V. Kumar, “Synthesis and Characterization of Novel Chain-Linked Biodegradable Polymers,” *Designed Monomers & Polymers*, vol. 13, no. 1, pp. 65–72, 2010, doi: 10.1163/138577209X12591392377810.
- [14] L. Shen, E. Worrell, and M. Patel, “Present and future development in plastics from biomass,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 4, no. 1, pp. 25–40, Jan. 2010, doi: 10.1002/bbb.189.
- [15] “The PLA project.” <https://grandpuits.totalenergies.fr/le-projet/quatre-nouvelles-activites/une-unite-de-production-de-bioplastiques-le-pla> (accessed Feb. 03, 2023).
- [16] “TotalEnergies Corbion.” <https://www.totalenergies-corbion.com/news/totalenergies-corbion-enters-engineering-stage-for-new-100-ktpa-pla-plant-in-grandpuits-france/> (accessed Feb. 03, 2023).
- [17] “NatureWorks | About NatureWorks.” <https://www.natureworksllc.com/About-NatureWorks> (accessed Feb. 03, 2023).
- [18] “NatureWorks | NatureWorks Selects General Contractor for New Fully Integrated
-

- Ingeo™ PLA Biopolymer Manufacturing Facility in Thailand.” <https://www.natureworksllc.com/News-and-Events/Press-Releases/2022/2022-11-09-NatureWorks-Selects-General-Contractor-for-Ingeo-Manufacturing-Facility> (accessed Feb. 03, 2023).
- [19] “Futerro aims to set-up a new fully integrated PLA biorefinery in Normandy, France. | Futerro.” <https://www.futerro.com/news-media/futerro-aims-set-new-fully-integrated-pla-biorefinery-normandy-france> (accessed Feb. 03, 2023).
- [20] Evonik, “RESOMER® bioresorbable polymers for medical devices - Evonik Industries.” <https://healthcare.evonik.com/en/medical-devices/biodegradable-materials/resomer-portfolio/standard-polymers> (accessed Feb. 03, 2023).
- [21] R. S. Blackburn, *Biodegradable and sustainable fibres*. Woodhead Pub. in association with the Textile Institute, 2005.
- [22] S. Iannace, L. Sorrentino, and E. Di Maio, “Biodegradable biomedical foam scaffolds,” in *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*, Woodhead Publishing, 2014, pp. 163–187.
- [23] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An overview of polylactides as packaging materials,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, no. 9, Wiley-Blackwell, pp. 835–864, Sep. 16, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [24] P. Badrinarayanan, K. B. Dowdy, and M. R. Kessler, “A comparison of crystallization behavior for melt and cold crystallized poly (l-Lactide) using rapid scanning rate calorimetry,” *Polymer*, vol. 51, no. 20, pp. 4611–4618, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.08.014.
- [25] H. Tsuji and F. Kondoh, “Synthesis of meso-lactide by thermal configurational inversion and depolymerization of poly(L-lactide) and thermal configurational inversion of lactides,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 141, pp. 77–83, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.016.
- [26] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly ( Lactic Acid ),” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2019, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [27] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid),” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 8, Pergamon, pp. 820–852, Aug. 01, 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [28] Z. Yue, H. Wang, M. Zhang, and M. Wang, “Mechanical, thermal and rheological properties of polylactic acid (PLA)/epichlorohydrin modified pine wood flour (EWF) composites,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 80, no. 5, pp. 1111–1120, Oct. 2022, doi: 10.1007/s00107-022-01810-w.
- [29] M. M. Hassan and I. J. Fowler, “Thermal, mechanical, and rheological properties of micro-fibrillated cellulose-reinforced starch foams crosslinked with polysiloxane-based cross-linking agents,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 205, pp. 55–65, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.017.
- [30] J. Ahmed, M. Z. Mulla, S. A. Al-Zuwayed, A. Joseph, and R. Auras, “Morphological, barrier, thermal, and rheological properties of high-pressure treated co-extruded polylactide films and the suitability for food packaging,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 32, p. 100812, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.fpsl.2022.100812.
- [31] Á. Díaz-García, J. Y. Law, M. Felix, A. Guerrero, and V. Franco, “Functional, thermal and rheological properties of polymer-based magnetic composite filaments for additive manufacturing,” *Materials and Design*, vol. 219, p. 110806, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.110806.

- [32] S. Li, X. Liao, W. Xiao, Q. Jiang, and G. Li, "The improved foaming behavior of PLA caused by the enhanced rheology properties and crystallization behavior via synergistic effect of carbon nanotubes and graphene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, no. 13, p. 51874, Apr. 2022, doi: 10.1002/app.51874.
- [33] M. P. Arrieta and A. Torres, "Processing Compostable PLA / Organoclay Bionanocomposite Food Packaging," vol. 1140208, no. October, 2022.
- [34] M. Van den Eynde and P. Van Puyvelde, "3D Printing of Polylactic Acid," Springer, Berlin, Heidelberg, 2017, pp. 1–20.
- [35] V. Gigante, L. Aliotta, M.-B. Coltelli, and A. Lazzeri, "Mechanical Response of Reactive Extruded Biocomposites Based on Recycled Poly(lactic Acid) (R-PLA)/Recycled Polycarbonate (R-PC) and Cellulosic Fibers with Different Aspect Ratios," *Macromol*, vol. 2, no. 4, pp. 509–521, Oct. 2022, doi: 10.3390/macromol2040032.
- [36] H. de la Rosa-Ramirez, M. Aldas, J. M. Ferri, M. D. Samper, and J. Lopez-Martinez, "Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: mechanical performance and hydrophobicity," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49346, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1002/app.49346.
- [37] C. Aversa, M. Barletta, A. Gisario, R. Prati, and S. Vesco, "Injection-stretch blow molding of poly (lactic acid)/polybutylene succinate blends for the manufacturing of bottles," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, no. 4, p. 51557, Jan. 2022, doi: 10.1002/app.51557.
- [38] H. Wei, "Optimisation on thermoforming of biodegradable poly (Lactic acid) (pla) by numerical modelling," *Polymers*, vol. 13, no. 4, pp. 1–13, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13040654.
- [39] F. Boschetto *et al.*, "Effect of BaTiO<sub>3</sub> on the aging process of PLA fibers obtained by centrifugal spinning," *Materials Today Chemistry*, vol. 20, p. 100461, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100461.
- [40] H. P. S. Abdul Khalil *et al.*, "Barrier properties of biocomposites/hybrid films," in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 241–258.
- [41] Z. Pan, Q. Ju, D. Zhao, Y. Shen, and T. Wang, "Enhanced oxygen barrier properties of poly(lactic acid) via oxygen scavenging strategy combining with uniaxial stretching," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 181, pp. 521–527, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.161.
- [42] F. Li, C. Zhang, and Y. Weng, "Improvement of the Gas Barrier Properties of PLA/OMMT Films by Regulating the Interlayer Spacing of OMMT and the Crystallinity of PLA," *ACS Omega*, vol. 5, no. 30, pp. 18675–18684, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01405.
- [43] M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández, and E. Rayón, "Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications," *European Polymer Journal*, vol. 50, no. 1, pp. 255–270, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009.
- [44] Z. Tang, F. Fan, Z. Chu, C. Fan, and Y. Qin, "Barrier properties and characterizations of poly(lactic Acid)/ZnO nanocomposites," *Molecules*, vol. 25, no. 6, p. 1310, Mar. 2020, doi: 10.3390/molecules25061310.
- [45] Y. Michiels, P. Van Puyvelde, and B. Sels, "Barriers and chemistry in a bottle: Mechanisms in today's oxygen barriers for tomorrow's materials," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 7. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 665, Jun. 28, 2017, doi: 10.3390/app7070665.

- [46] M. A. Elsaywy, K. H. Kim, J. W. Park, and A. Deep, "Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, Pergamon, pp. 1346–1352, Nov. 01, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.143.
- [47] Q. Huang, M. Hiyama, T. Kabe, S. Kimura, and T. Iwata, "Enzymatic Self-Biodegradation of Poly(l -lactic acid) Films by Embedded Heat-Treated and Immobilized Proteinase K," *Biomacromolecules*, vol. 21, no. 8, pp. 3301–3307, 2020, doi: 10.1021/acs.biomac.0c00759.
- [48] J. Salač, J. Šerá, M. Jurča, V. Verney, A. A. Marek, and M. Koutný, "Photodegradation and biodegradation of poly(lactic) acid containing orotic acid as a nucleation agent," *Materials*, vol. 12, no. 3, Feb. 2019, doi: 10.3390/ma12030481.
- [49] Y. Li, Z. Qiang, X. Chen, and J. Ren, "Understanding thermal decomposition kinetics of flame-retardant thermoset polylactic acid," *RSC Advances*, vol. 9, no. 6, pp. 3128–3139, 2019, doi: 10.1039/c8ra08770a.
- [50] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 1, pp. 90–98, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012.
- [51] N. M. Ainali *et al.*, "Thermal stability and decomposition mechanism of PLA nanocomposites with kraft lignin and tannin," *Polymers*, vol. 13, no. 16, 2021, doi: 10.3390/polym13162818.
- [52] F. Carrasco, O. S. Pérez, and M. L. MasPOCH, "Kinetics of the thermal degradation of poly(Lactic acid) and polyamide bioblends," *Polymers*, vol. 13, no. 22, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/polym13223996.
- [53] A. J. de Jesus Silva, M. M. Contreras, C. R. Nascimento, and M. F. da Costa, "Kinetics of thermal degradation and lifetime study of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) subjected to bioethanol fuel accelerated aging," *Heliyon*, vol. 6, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04573.
- [54] G. Schliecker, C. Schmidt, S. Fuchs, and T. Kissel, "Characterization of a homologous series of D,L-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro," *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3835–3844, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00243-6.
- [55] N. F. Zaaba and M. Jaafar, "A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation," *Polymer Engineering and Science*, vol. 60, no. 9, pp. 2061–2075, 2020, doi: 10.1002/pen.25511.
- [56] R. J. Ouellette and J. D. Rawn, "Carboxylic Acid Derivatives," in *Organic Chemistry*, 2014, pp. 699–745.
- [57] N. K. Kalita, N. A. Damare, D. Hazarika, P. Bhagabati, A. Kalamdhad, and V. Katiyar, "Biodegradation and characterization study of compostable PLA bioplastic containing algae biomass as potential degradation accelerator," *Environmental Challenges*, vol. 3, no. February, p. 100067, 2021, doi: 10.1016/j.envc.2021.100067.
- [58] A. S. Al Hosni, J. K. Pittman, and G. D. Robson, "Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic," *Waste Management*, vol. 97, pp. 105–114, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.07.042.
- [59] N. Gopalan and K. M. Nampoothiri, "Biotechnological Production of Enzymes Using Agro-Industrial Wastes: Economic Considerations, Commercialization



- Potential, and Future Prospects,” in *Agro-Industrial Wastes as Feedstock for Enzyme Production: Apply and Exploit the Emerging and Valuable Use Options of Waste Biomass*, Elsevier Inc., 2016, pp. 313–330.
- [60] L. Avérous, “Polylactic Acid : Synthesis , Properties and Applications,” *Synthesis*, pp. 2006–2008, 2008, doi: 10.1055/s-2005-861867.
- [61] S. H. Lee, I. Y. Kim, and W. S. Song, “Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes,” *Macromolecular Research*, vol. 22, no. 6, pp. 657–663, Apr. 2014, doi: 10.1007/s13233-014-2107-9.
- [62] N. Hegyesi, Y. Zhang, A. Kohári, P. Polyák, X. Sui, and B. Pukánszky, “Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites,” *Industrial Crops and Products*, vol. 141, no. March, p. 111799, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111799.
- [63] E. Urinov, S. Hanstein, and A. Weidenkaff, “Enzymatic Degradation of Fiber-Reinforced PLA Composite Material,” *Macromol*, vol. 2, no. 4, pp. 522–530, 2022, doi: 10.3390/macromol2040033.
- [64] L. Cui *et al.*, “Quantitative analysis of factors determining the enzymatic degradation of poly(lactic acid),” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 209, no. January, pp. 1703–1709, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.121.
- [65] P. Kucharczyk, A. Pavelková, P. Stloukal, and V. Sedlarík, “Degradation behaviour of PLA-based polyesterurethanes under abiotic and biotic environments,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 129, pp. 222–230, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.019.
- [66] N. K. Kalita, A. Sarmah, S. M. Bhasney, A. Kalamdhad, and V. Katiyar, “Demonstrating an ideal compostable plastic using biodegradability kinetics of poly(lactic acid) (PLA) based green biocomposite films under aerobic composting conditions,” *Environmental Challenges*, vol. 3, p. 100030, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.envc.2021.100030.
- [67] T. Goto, M. Kishita, Y. Sun, T. Sako, and I. Okajima, “Degradation of polylactic acid using sub-critical water for compost,” *Polymers*, vol. 12, no. 11, pp. 1–14, Oct. 2020, doi: 10.3390/polym12112434.
- [68] R. G. W. NORRISH and C. H. BAMFORD, “Photo-decomposition of Aldehydes and Ketones,” *Nature*, vol. 140, no. 3535, pp. 195–196, 1937, doi: 10.1038/140195b0.
- [69] W. Sakai and N. Tsutsumi, “PHOTODEGRADATION AND RADIATION DEGRADATION,” in *Poly(Lactic Acid)*, 2022, pp. 439–454.
- [70] S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio, A. Fina, A. Frache, and F. Geobaldo, “Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation,” *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 11, pp. 2919–2926, Nov. 2010, doi: 10.1021/bm1006773.
- [71] J. Salač, J. Šerá, M. Jurča, V. Verney, A. A. Marek, and M. Koutný, “Photodegradation and biodegradation of poly(lactic) acid containing orotic acid as a nucleation agent,” *Materials*, vol. 12, no. 3, Feb. 2019, doi: 10.3390/ma12030481.
- [72] C. Hardy, G. Kociok-Köhn, and A. Buchard, “UV degradation of poly(lactic acid) materials through copolymerisation with a sugar-derived cyclic xanthate,” *Chemical Communications*, vol. 58, no. 36, pp. 5463–5466, 2022, doi: 10.1039/d2cc01322c.
- [73] N. K. Balakrishnan, K. Koenig, and G. Seide, “The effect of dye and pigment concentrations on the diameter of melt-electrospun polylactic acid fibers,”

- Polymers*, vol. 12, no. 10, pp. 1–20, Oct. 2020, doi: 10.3390/polym12102321.
- [74] L. Serna C., A. Rodríguez de S., and F. Albán A., “Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones,” *Revista Ingeniería y Competitividad*, vol. 5, no. 1, pp. 16–26, 2011, doi: 0123-3033.
- [75] C. W. Lou, C. H. Yao, Y. S. Chen, T. C. Hsieh, J. H. Lin, and W. H. Hsing, “Manufacturing and Properties of PLA Absorbable Surgical Suture,” *Textile Research Journal*, vol. 78, no. 11, pp. 958–965, Nov. 2008, doi: 10.1177/0040517507087856.
- [76] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, and W. E. Rudzinski, “Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices,” *Journal of Controlled Release*, vol. 70, no. 1–2. Elsevier, pp. 1–20, Jan. 29, 2001, doi: 10.1016/S0168-3659(00)00339-4.
- [77] B. Tyler, D. Gullotti, A. Mangraviti, T. Utsuki, and H. Brem, “Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier, pp. 163–175, Dec. 15, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.018.
- [78] A. Vlachopoulos *et al.*, “Poly(Lactic Acid)-Based Microparticles for Drug Delivery Applications: An Overview of Recent Advances,” *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 2, p. 359, Feb. 2022, doi: 10.3390/pharmaceutics14020359.
- [79] R. Rebelo, M. Fernandes, and R. Figueiro, “Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review,” *Procedia Engineering*, vol. 200, pp. 236–243, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.07.034.
- [80] J. R. G. Carvalho *et al.*, “Long-term evaluation of poly(Lactic acid) (PLA) implants in a horse: An experimental pilot study,” *Molecules*, vol. 26, no. 23, Dec. 2021, doi: 10.3390/molecules26237224.
- [81] C. Liu *et al.*, “Biomechanical comparison between bioabsorbable and medical titanium screws in distal chevron osteotomy of first metatarsal in hallux valgus treatment,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 131, p. 105260, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jmbbm.2022.105260.
- [82] Marina P Arrieta, “Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación,” 2013.
- [83] J. Lunt and A. L. Shafer, “Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry,” *Journal of Industrial Textiles*, vol. 29, no. 3, pp. 191–205, Jan. 2000, doi: 10.1177/152808370002900304.
- [84] S. Qiu *et al.*, “Life cycle design of fully bio-based poly(lactic acid) composites with high flame retardancy, UV resistance, and degradation capacity,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 360, p. 132165, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132165.
- [85] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, “Poly(lactic acid) fiber: An overview,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 4. pp. 455–482, 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
- [86] S. Knoch, F. Pelletier, M. Larose, G. Chouinard, M. J. Dumont, and J. R. Tavares, “Surface modification of PLA nets intended for agricultural applications,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 598, p. 124787, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124787.
- [87] V. L. Finkenstadt and B. Tisserat, “Poly(lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films,” *Industrial Crops and Products*, vol. 31, no. 2, pp. 316–320, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.11.012.
- [88] A. Ferrández-Montero *et al.*, “Development of biocompatible and fully

- bioabsorbable PLA/Mg films for tissue regeneration applications,” *Acta Biomaterialia*, vol. 98, pp. 114–124, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.05.026.
- [89] I. Fekete, F. Ronkay, and L. Lendvai, “Highly toughened blends of poly(lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) for FDM-based 3D printing applications: The effect of composition and infill pattern,” *Polymer Testing*, vol. 99, p. 107205, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107205.
- [90] J. Sempere-Torregrosa, J. M. Ferri, H. de la Rosa-Ramírez, C. Pavon, and M. D. Samper, “Effect of Epoxidized and Maleinized Corn Oil on Properties of Polylactic Acid (PLA) and Polyhydroxybutyrate (PHB) Blend,” *Polymers*, vol. 14, no. 19, 2022, doi: 10.3390/polym14194205.
- [91] J. M. Ferri, M. Aldas, E. Rayon, M. D. Samper, and A. A. Lozano-Pérez, “The Influence of Different Sustainable Silk-Based Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid Composites,” *Polymers*, vol. 14, no. 22, p. 5016, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14225016.
- [92] F. G. Torres, S. Rodriguez, and A. C. Saavedra, “Green Composite Materials from Biopolymers Reinforced with Agroforestry Waste,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 27, no. 12, pp. 2651–2673, 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01561-5.
- [93] P. Stipa, S. Marano, R. Galeazzi, C. Minelli, G. Mobbili, and E. Laudadio, “Prediction of drug-carrier interactions of PLA and PLGA drug-loaded nanoparticles by molecular dynamics simulations,” *European Polymer Journal*, vol. 147, p. 110292, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110292.
- [94] R. Mundel, T. Thakur, and M. Chatterjee, “Emerging uses of PLA–PEG copolymer in cancer drug delivery,” *3 Biotech*, vol. 12, no. 2. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 1–12, Feb. 01, 2022, doi: 10.1007/s13205-021-03105-y.
- [95] A. Fouly, A. K. Assaifan, I. A. Alnaser, O. A. Hussein, and H. S. Abdo, “Evaluating the Mechanical and Tribological Properties of 3D Printed Polylactic-Acid (PLA) Green-Composite for Artificial Implant: Hip Joint Case Study,” *Polymers*, vol. 14, no. 23, p. 5299, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym14235299.
- [96] M. Subbuvel and P. Kavan, “Preparation and characterization of polylactic acid/fenugreek essential oil/curcumin composite films for food packaging applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 194, pp. 470–483, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.090.
- [97] N. A. Zabidi, F. Nazri, I. S. M. A. Tawakkal, M. S. M. Basri, R. K. Basha, and S. H. Othman, “Characterization of active and pH-sensitive poly(lactic acid) (PLA)/nanofibrillated cellulose (NFC) films containing essential oils and anthocyanin for food packaging application,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 212, pp. 220–231, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.116.
- [98] C. Shi *et al.*, “Oregano essential oil/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion compound polylactic acid/polycaprolactone electrospun nanofibers for active food packaging,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 445, p. 136746, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136746.
- [99] T. T. Thiyagu, G. Gokilakrishnan, V. C. Uvaraja, T. Maridurai, and V. R. A. Prakash, “Effect of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticle on Cardanol Oil Compatibilized PLA/PBAT Biocomposite Packaging Film,” *Silicon*, vol. 14, no. 7, pp. 3795–3808, May 2022, doi: 10.1007/s12633-021-01577-4.
- [100] C. S. Wu, D. Y. Wu, and S. S. Wang, “Preparation and Characterization of Polylactic Acid/Bamboo Fiber Composites,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 5,

- no. 3, pp. 1038–1046, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsabm.1c01082.
- [101] X. Zhao, J. Liu, J. Li, X. Liang, W. Zhou, and S. Peng, “Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly(lactic acid) (PLA) biodegradable materials,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 218. Elsevier, pp. 115–134, Oct. 01, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.091.
- [102] D. Merino, A. Zych, and A. Athanassiou, “Biodegradable and Biobased Mulch Films: Highly Stretchable PLA Composites with Different Industrial Vegetable Waste,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 14, no. 41, pp. 46920–46931, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c10965.
- [103] J. Harada, A. G. de Souza, J. R. N. de Macedo, and D. S. Rosa, “Soil culture: Influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 273, pp. 33–36, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.09.109.
- [104] A. G. de Souza, R. R. Ferreira, J. Harada, and D. S. Rosa, “Field performance on lettuce crops of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polylactic acid as alternative biodegradable composites mulching films,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 11, p. 50020, Mar. 2021, doi: 10.1002/app.50020.
- [105] L. J. Seyfullah, C. Beimforde, J. Dal Corso, V. Perrichot, J. Rikkinen, and A. R. Schmidt, “Production and preservation of resins – past and present,” *Biological Reviews*, vol. 93, no. 3, pp. 1684–1714, Aug. 2018, doi: 10.1111/brv.12414.
- [106] J. Smoleń, P. Olesik, P. Gradoń, M. Chudy, B. Mendala, and M. Kozioł, “The use of the atd technique to measure the gelation time of epoxy resins,” *Materials*, vol. 14, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/ma14206022.
- [107] M. Irimia-Vladu *et al.*, “Natural resin shellac as a substrate and a dielectric layer for organic field-effect transistors,” *Green Chemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 1473–1476, 2013, doi: 10.1039/c3gc40388b.
- [108] J. P. Greene, “Thermoset Polymers,” in *Automotive Plastics and Composites*, William Andrew Publishing, 2021, pp. 175–190.
- [109] W. Ouarhim, N. Zari, R. Bouhfid, and A. E. K. Qaiss, “Mechanical performance of natural fibers-based thermosetting composites,” in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 43–60.
- [110] A. Crosky, N. Soatthiyanon, D. Ruys, S. Meatherall, and S. Potter, “Thermoset matrix natural fibre-reinforced composites,” in *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*, Woodhead Publishing, 2013, pp. 233–270.
- [111] M. R. M. Jamir, M. S. A. Majid, and A. Khasri, “Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications,” in *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 155–170.
- [112] M. Fan and B. Weclawski, “Long natural fibre composites,” in *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 141–177.
- [113] J. C. Souto, P. Yustos, M. Ladero, and F. Garcia-Ochoa, “Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination,” *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3504–3511, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.022.
- [114] N. Karak, “Biopolymers for paints and surface coatings,” in *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 333–368.
- [115] A. T. Karlberg and L. Hagvall, “Colophony: Rosin in unmodified and modified

- form,” in *Kanerva’s Occupational Dermatology*, 2019, pp. 607–624.
- [116] M. Younes *et al.*, “Re-evaluation of glycerol esters of wood rosin (E 445) as a food additive,” *EFSA Journal*, vol. 16, no. 7, p. e05370, Jul. 2018, doi: 10.2903/j.efsa.2018.5370.
- [117] T. Aro and P. Fatehi, “Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities,” *Separation and Purification Technology*, vol. 175. Elsevier, pp. 469–480, Mar. 24, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.027.
- [118] Y. Liu *et al.*, “Efficient resin production using stimulant pastes in *Pinus elliottii* × *P. caribaea* families,” *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-17329-2.
- [119] S. Sathra, I. S. Foulds, and C. N. Gray, “Oxidation of resin acids in colophony (rosin) and its implications for patch testing,” *Contact Dermatitis*, vol. 39, no. 2, pp. 58–63, 1998, doi: 10.1111/j.1600-0536.1998.tb05833.x.
- [120] M. Lai, L. Zhang, L. Lei, S. Liu, T. Jia, and M. Yi, “Inheritance of resin yield and main resin components in *Pinus elliottii* Engelm. at three locations in southern China,” *Industrial Crops and Products*, vol. 144, no. December 2019, p. 112065, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.112065.
- [121] S. Cupressaceae, “Colophony,” *Meyler’s Side Effects of Drugs*, pp. 558–559, 2016, doi: 10.1016/b978-0-444-53717-1.00057-3.
- [122] I. S. Goldstein, “Chemical from wood.,” *Unasylva*, vol. 31, no. 125, pp. 2–9, 1979.
- [123] S. Kugler, P. Ossowicz, K. Malarczyk-Matusiak, and E. Wierzbicka, “Advances in rosin-based chemicals: The latest recipes, applications and future trends,” *Molecules*, vol. 24, no. 9, 2019, doi: 10.3390/molecules24091651.
- [124] A. J. D. Silvestre and A. Gandini, “Rosin: Major sources, properties and applications,” in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, pp. 67–88.
- [125] P. Liu, X. Liu, T. Saburi, S. Kubota, P. Huang, and Y. Wada, “Thermal Stability Evaluation of Resin Acids and Rosin Modified Resins,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 45, pp. 29102–29109, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03736.
- [126] Y. Li *et al.*, “Characteristics and kinetics of rosin pentaerythritol ester via oxidation process under ultraviolet irradiation,” *Molecules*, vol. 23, no. 11, Oct. 2018, doi: 10.3390/molecules23112816.
- [127] D. García, F. Bustamante, E. Alarcón, J. M. Donate, L. Canoira, and M. Lapuerta, “Improvements of Thermal and Thermochemical Properties of Rosin by Chemical Transformation for Its Use as Biofuel,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 11, pp. 6383–6394, 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00863-y.
- [128] J. C. Souto, P. Yustos, M. Ladero, and F. Garcia-Ochoa, “Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination,” *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3504–3511, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.022.
- [129] T. A. Söderberg, R. Gref, S. Holm, T. Elmros, and G. Hallmans, “Antibacterial activity of rosin and resin acids in vitro.,” *Scandinavian journal of plastic and reconstructive surgery and hand surgery*, vol. 24, no. 3, pp. 199–205, 1990, doi: 10.3109/02844319009041279.
- [130] A. Sipponen and K. Laitinen, “Antimicrobial properties of natural coniferous rosin in the European Pharmacopoeia challenge test.,” *APMIS: acta pathologica, microbiologica, et immunologica Scandinavica*, vol. 119, no. 10, pp. 720–724, Oct. 2011, doi: 10.1111/j.1600-0463.2011.02791.x.
- [131] M. Kanerva *et al.*, “Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt-spinning,” *Materials Today Communications*, vol. 20, p. 100527, Sep. 2019, doi:

- 10.1016/j.mtcomm.2019.05.003.
- [132] E. Santovito *et al.*, “Antimicrobial properties of rosin acids-loaded nanoparticles against antibiotic-sensitive and antibiotic-resistant foodborne pathogens,” *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 46, no. sup3, pp. S414–S422, Nov. 2018, doi: 10.1080/21691401.2018.1496924.
- [133] R. Salts, R. Esters, and R. Products, “REACH registrations of Rosin , Rosin Salts and Rosin Esters H4R Position Statement on One Substance Registration,” no. February, 2019.
- [134] Y. Li *et al.*, “Characteristics and kinetics of the glycerol ester of rosin: Via an oxidation process under ultraviolet irradiation,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 3375–3381, 2020, doi: 10.1039/c9nj04439f.
- [135] Z. Xu, W. Lou, G. Zhao, M. Zhang, J. Hao, and X. Wang, “Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant,” *Tribology International*, vol. 135, pp. 213–218, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.triboint.2019.02.038.
- [136] A. T. Karlberg, A. Boman, B. Holmbom, and C. Lidén, “Contact allergy to acid and neutral fractions of rosins. Sensitization experiments in guinea pigs and patch testing in patients.,” *Dermatosen in Beruf und Umwelt. Occupation and environment*, vol. 34, no. 2, pp. 31–36, 1986.
- [137] S. V. Fulzele, P. M. Satturwar, and A. K. Dorle, “Study of novel rosin-based biomaterials for pharmaceutical coating,” *AAPS PharmSciTech*, vol. 3, no. 4, pp. 1–7, 2002, doi: 10.1208/pt030431.
- [138] S. M. Mirabedini, F. Zareanshahraki, and V. Mannari, “Enhancing thermoplastic road-marking paints performance using sustainable rosin ester,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 139, p. 105454, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105454.
- [139] X. Liu *et al.*, “Preparation of high-tack value adhesive for offset printing inline cold foil stamping and its performance characterization,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 59, no. 1, pp. 139–144, Jan. 2019, doi: 10.1002/pen.24879.
- [140] K. Piotrowska, M. S. Jellesen, and R. Ambat, “Thermal decomposition of solder flux activators under simulated wave soldering conditions,” *Soldering and Surface Mount Technology*, vol. 29, no. 3, pp. 133–143, 2017, doi: 10.1108/SSMT-01-2017-0003.
- [141] B. K. Yadav, B. Gidwani, and A. Vyas, “Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system,” *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, vol. 31, no. 2, pp. 111–126, Sep. 2016, doi: 10.1177/0883911515601867.
- [142] M. Colín-Gómez, N. Flores-Ramirez, S. R. Vasquez-Garcia, L. García-González, L. Domratcheva-Lvova, and R. Orozco-Cruz, “Synthesis and evaluation of new coatings based on chemically modified rosin and PMMA for steel substrates,” *Materials Letters*, vol. 318, p. 132224, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132224.
- [143] T. Robert, “‘green ink in all colors’ - Printing ink from renewable resources,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 78. Elsevier, pp. 287–292, Jan. 01, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.08.007.
- [144] S. H. Bell *et al.*, “Rosin Soap Exhibits Virucidal Activity,” *Microbiology Spectrum*, vol. 9, no. 3, Dec. 2021, doi: 10.1128/spectrum.01091-21.
- [145] S. Sadhra, I. S. Foulds, and C. N. Gray, “Oxidation of resin acids in colophony (rosin) and its implications for patch testing,” *Contact Dermatitis*, vol. 39, no. 2, pp. 58–63, 1998, doi: 10.1111/j.1600-0536.1998.tb05833.x.

- [146] P. Liu, X. Liu, S. Kubota, P. Huang, and Y. Wada, "Thermal oxidation process and characteristic of abietic acid and gum rosin by accelerating rate calorimeter (ARC)," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 138, no. 1, pp. 479–488, Oct. 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08195-8.
- [147] P. Liu, X. Liu, T. Saburi, S. Kubota, P. Huang, and Y. Wada, "Thermal Stability Evaluation of Resin Acids and Rosin Modified Resins," *ACS Omega*, vol. 5, no. 45, pp. 29102–29109, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03736.
- [148] Y. Huang, L. Wang, X. Chen, X. Wei, J. Liang, and W. Li, "Intrinsic kinetics study of rosin hydrogenation on a nickel catalyst supported on spent equilibrium catalyst," *RSC Advances*, vol. 7, no. 41, pp. 25780–25788, May 2017, doi: 10.1039/c7ra03611f.
- [149] S. Liu, C. Xie, S. Yu, and F. Liu, "Dimerization of rosin using Brønsted-Lewis acidic ionic liquid as catalyst," *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 10, pp. 2030–2034, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.03.045.
- [150] I. Lindqvist, "Ternary adducts with carboxylic acids," in *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1963, pp. 47–48.
- [151] M. S. Ganewatta *et al.*, "Biobased plastics and elastomers from renewable rosin via 'living' ring-opening metathesis polymerization," *Macromolecules*, vol. 49, no. 19, pp. 7155–7164, 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b01496.
- [152] Y. Dong, W. Zhang, M. K. Hughes, M. Wu, S. Zhang, and J. Li, "Various polymeric monomers derived from renewable rosin for the modification of fast-growing poplar wood," *Composites Part B: Engineering*, vol. 174, no. October 2018, p. 106902, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.106902.
- [153] M. Mandal, P. Borgohain, P. Begum, R. C. Deka, and T. K. Maji, "Property enhancement and DFT study of wood polymer composites using rosin derivatives as co-monomers," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 3, pp. 2260–2269, 2018, doi: 10.1039/c7nj03825a.
- [154] J. D. Hind, T. T. Kanno, and C. S. Miner, "Ester Gum by Esterification of Rosin with Glycerol," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 46, no. 3, pp. 441–452, Mar. 1954, doi: 10.1021/ie50531a021.
- [155] M. P. W. Hardhianti, Rochmadi, and M. M. Azis, "Kinetic studies of esterification of rosin and pentaerythritol," *Processes*, vol. 10, no. 1, p. 39, Dec. 2022, doi: 10.3390/pr10010039.
- [156] Y. Liu *et al.*, "Hydrogenation of Rosin to Hydrogenated Rosin by Ru/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C Magnetic Catalyst," *Catalysis Letters*, vol. 148, no. 10, pp. 3147–3157, Oct. 2018, doi: 10.1007/s10562-018-2512-3.
- [157] Y. Huang, X. Chen, Y. Deng, D. Zhou, and L. Wang, "A novel nickel catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) supported on fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) for rosin hydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 269, pp. 434–443, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.098.
- [158] A. -T Karlberg, A. Boman, and J. L. G. Nilsson, "Hydrogenation reduces the allergenicity of colophony (rosin)," *Contact Dermatitis*, vol. 19, no. 1, pp. 22–29, Jul. 1988, doi: 10.1111/j.1600-0536.1988.tb02863.x.
- [159] Y. Huang, L. Wang, X. Chen, X. Wei, J. Liang, and W. Li, "Intrinsic kinetics study of rosin hydrogenation on a nickel catalyst supported on spent equilibrium catalyst," *RSC Advances*, vol. 7, no. 41, pp. 25780–25788, May 2017, doi: 10.1039/c7ra03611f.
- [160] X. Zeng, Z. Qiu, P. Li, Z. Li, and J. Yang, "Steric hindrance effect in high-temperature reactions," *CCS Chemistry*, vol. 2, no. 6, pp. 460–467, Dec. 2020, doi:

- 10.31635/ccschem.020.202000155.
- [161] M. Ladero, M. de Gracia, J. J. Tamayo, I. L. de Ahumada, F. Trujillo, and F. Garcia-Ochoa, "Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 169, no. 1–3, pp. 319–328, May 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.012.
- [162] J. C. Souto, P. Yustos, M. Ladero, and F. Garcia-Ochoa, "Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination," *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3504–3511, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.022>.
- [163] A.-T. Karlberg and L. Hagvall, "Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form," in *Kanerva's Occupational Dermatology*, 2018, pp. 1–18.
- [164] Y. Gu *et al.*, "Effects of pretreated carbon supports in Pd/C catalysts on rosin disproportionation catalytic performance," *Chemical Engineering Science*, vol. 216, p. 115588, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115588>.
- [165] M. D. Cheek and R. Lalla, "A description of the naturalised *Clusia rosea* Jacq. (Clusiaceae) populations in South Africa," *Bothalia*, vol. 47, no. 1, 2017, doi: 10.4102/abc.v47i1.2229.
- [166] A. L. M. Porto, S. M. F. Machado, C. M. A. De Oliveira, V. Bittrich, M. D. C. E. Amaral, and A. J. Marsaioli, "Polyisoprenylated benzophenones from *Clusia* floral resins," *Phytochemistry*, vol. 55, no. 7, pp. 755–768, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0031-9422(00)00292-2.
- [167] H. Hochwallner and A. Weber, "Flower development and anatomy of *Clusia valerioi*, a Central American species of Clusiaceae offering floral resin," *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, vol. 201, no. 5, pp. 407–418, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.flora.2005.07.017.
- [168] C. M. A. De Oliveira, A. L. M. Porto, V. Bittrich, and A. J. Marsaioli, "Two polyisoprenylated benzophenones from the floral resins of three *Clusia* species," *Phytochemistry*, vol. 50, no. 6, pp. 1073–1079, 1999, doi: 10.1016/S0031-9422(98)00476-2.
- [169] V. F. de Castro Ishida, G. Negri, A. Salatino, and M. F. C. L. Bandeira, "A new type of Brazilian propolis: Prenylated benzophenones in propolis from Amazon and effects against cariogenic bacteria," *Food Chemistry*, vol. 125, no. 3, pp. 966–972, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.09.089.
- [170] O. Cuesta-Rubio, A. L. Piccinelli, and L. Rastrelli, "Chemistry and biological activity of polyisoprenylated benzophenone derivatives," *Studies in Natural Products Chemistry*, vol. 32, no. PART L, pp. 671–720, 2005, doi: 10.1016/S1572-5995(05)80066-3.
- [171] H. M. G. S. B. Hitinayake, P. K. S. Chanaka, T. Sivanathawerl, K. Raveendran, and M. Pieris, "*Clusia rosea* (Gal Goraka), an Alien Invasive Species Used as Fuelwood for Tea Drying in the Maskeliya Region, Sri Lanka," *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*, vol. 3, no. 4, pp. 1386–1390, 2018, doi: 10.22161/ijeab/3.4.33.
- [172] F. Starr, K. Starr, and L. Loope, "*Clusia rosea* Autograph tree Clusiaceae," 2003, Accessed: Apr. 24, 2023. [Online]. Available: <http://waynesword.palomar.edu/plfeb99.htm>.
- [173] K. Winter, M. Garcia, and J. A. M. Holtum, "On the nature of facultative and constitutive CAM: Environmental and developmental control of CAM expression during early growth of *Clusia*, *Kalanchoë*, and *Opuntia*," in *Journal of Experimental Botany*, May 2008, vol. 59, no. 7, pp. 1829–1840, doi: 10.1093/jxb/ern080.



- [174] D. Díaz-Carballo *et al.*, “7-epi-nemorosone from *Clusia rosea* induces apoptosis, androgen receptor down-regulation and dysregulation of PSA levels in LNCaP prostate carcinoma cells,” *Phytomedicine*, vol. 19, no. 14, pp. 1298–1306, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.phymed.2012.08.004.
- [175] O. Cuesta-Rubio, H. Velez-Castro, B. A. Frontana-Uribe, and J. Cárdenas, “Nemorosone, the major constituent of floral resins of *Clusia rosea*,” *Phytochemistry*, vol. 57, no. 2, pp. 279–283, May 2001, doi: 10.1016/S0031-9422(00)00510-0.
- [176] W. S. Armbruster, “THE ROLE OF RESIN IN ANGIOSPERM POLLINATION: ECOLOGICAL AND CHEMICAL CONSIDERATIONS,” *American Journal of Botany*, vol. 71, no. 8, pp. 1149–1160, Sep. 1984, doi: 10.1002/j.1537-2197.1984.tb11968.x.
- [177] A. Carbonell-Verdu, M. D. Samper, D. Garcia-Garcia, L. Sanchez-Nacher, and R. Balart, “Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECISO) on poly(lactic acid),” *Industrial Crops and Products*, vol. 104, no. 1, pp. 278–286, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.04.050.
- [178] L. Quiles-Carrillo, M. M. Blanes-Martínez, N. Montanes, O. Fenollar, S. Torres-Giner, and R. Balart, “Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil,” *European Polymer Journal*, vol. 98, pp. 402–410, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.039.
- [179] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, C. Sammon, R. Balart, and S. Torres-Giner, “Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil,” *Industrial Crops and Products*, vol. 111, pp. 878–888, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.INDCROP.2017.10.062.
- [180] J. F. Balart, N. Montanes, V. Fombuena, T. Boronat, and L. Sánchez-Nacher, “Disintegration in Compost Conditions and Water Uptake of Green Composites from Poly(Lactic Acid) and Hazelnut Shell Flour,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 26, no. 2, pp. 701–715, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-0988-3.
- [181] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, F. Pineiro, A. Jorda-Vilaplana, and S. Torres-Giner, “Ductility and toughness improvement of injection-molded compostable pieces of polylactide by melt blending with poly( $\epsilon$ -caprolactone) and thermoplastic starch,” *Materials*, vol. 11, no. 11, 2018, doi: 10.3390/ma11112138.
- [182] J. M. Ferri, D. L. Motoc, S. F. Bou, and R. Balart, “Thermal expansivity and degradation properties of PLA/HA and PLA/ $\beta$ TCP in vitro conditioned composites,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 138, no. 4, pp. 2691–2702, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08799-0.
- [183] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, “The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations,” *Polymer International*, vol. 66, no. 6, pp. 882–891, 2017, doi: 10.1002/pi.5329.
- [184] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, E. Rayón, M. D. Samper, and R. Balart, “Compatibilization and characterization of polylactide and biopolyethylene binary blends by non-reactive and reactive compatibilization approaches,” *Polymers*, vol. 12, no. 6, pp. 1344–1364, 2020, doi: 10.3390/POLYM12061344.
- [185] J. M. Ferri, M. D. Samper, D. García-Sanoguera, M. J. Reig, O. Fenollar, and R. Balart, “Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid),” *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 11, pp. 5356–5366, Jun. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9838-2.
- [186] J. M. Ferri Azor, “Development of polylactic acid (PLA)-derived formulations by

- plasticization and additives from renewable resources.,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2017.
- [187] M. D. Samper, J. M. Ferri, A. Carbonell-Verdu, R. Balart, and O. Fenollar, “Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil,” *Express Polymer Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 407–418, 2019, doi: 10.3144/expresspolymlett.2019.34.
- [188] M. Fernando and A. Carrasco, “UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA. ‘Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)’ Tesis doctoral.,” 2021. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/171770/Aldas - Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles en biopolimeros de almidon termop....pdf?sequence=1> (accessed Feb. 12, 2023).
- [189] C. Paola and P. Vargas, “UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA ‘Aditivación de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia’ Tesis doctoral.,” 2022. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/191385/Pavon - Aditivacion de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (accessed Feb. 12, 2023).
- [190] J. Jenkins, A. Cogo, and M. Dewey, “Review of developments in research into English as a Lingua Franca,” *Language Teaching*, vol. 44, no. 3. Cambridge University Press, pp. 281–315, Jul. 10, 2011, doi: 10.1017/S0261444811000115.
- [191] P. M. Satturwar *et al.*, “Evaluation of new rosin derivatives for pharmaceutical coating,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 270, no. 1–2, pp. 27–36, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.ijpharm.2003.10.021.
- [192] S. V. Fulzele, P. M. Satturwar, and A. K. Dorle, “Novel biopolymers as implant matrix for the delivery of ciprofloxacin: Biocompatibility, degradation, and in vitro antibiotic release,” *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 96, no. 1, pp. 132–144, Jan. 2007, doi: 10.1002/jps.20730.
- [193] M. Narayanan, S. Loganathan, R. B. Valapa, S. Thomas, and T. O. Varghese, “UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 99, pp. 37–45, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.152.
- [194] M. Kanerva *et al.*, “Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt-spinning,” *Materials Today Communications*, vol. 20, p. 100527, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.05.003.
- [195] H. Moustafa, A. M. Youssef, N. A. Darwish, and A. I. Abou-Kandil, “Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 172. Elsevier, pp. 16–25, Sep. 01, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.048.
- [196] L. Spasojević *et al.*, “Preparation of composite zein/natural resin nanoparticles,” *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 85, no. 3 SE-Materials, pp. 369–380, Mar. 2020, doi: 10.2298/JSC190401071S.
- [197] F. Li, S. Y. H. Abdalkarim, H. Y. Yu, J. Zhu, Y. Zhou, and Y. Guan, “Bifunctional Reinforcement of Green Biopolymer Packaging Nanocomposites with Natural Cellulose Nanocrystal-Rosin Hybrids,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 1944–1954, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsabm.9b01100.
- [198] G. Demircan, M. Kisa, M. Özen, A. Açıkgöz, B. Aktaş, and M. A. Kurt, “A bio-based epoxy resin from rosin powder with improved mechanical performance,” *Emerging Materials Research*, vol. 9, no. 4, pp. 1076–1081, Dec. 2020, doi:

- 10.1680/jemmr.20.00001.
- [199] Safety data Sheet, “SIGMA-ALDRICH,” 2018.
- [200] S. M. Bhasney, R. Patwa, A. Kumar, and V. Katiyar, “Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 41, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1002/app.45390.
- [201] F. Dominici *et al.*, “Bio-polyethylene-based composites reinforced with alkali and palmitoyl chloride-treated coffee silverskin,” *Molecules*, vol. 24, no. 17, p. 3113, Aug. 2019, doi: 10.3390/molecules24173113.
- [202] B. A. Morris, “Rheology of Polymer Melts,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging*, 2017, pp. 121–147.
- [203] M. Puchalski, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, and I. Krucinska, “Investigation of the influence of PLA molecular structure on the crystalline forms ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres,” *Polymers*, vol. 9, no. 1, p. 18, Jan. 2017, doi: 10.3390/polym9010018.
- [204] W. Limsukon, R. Auras, and T. Smith, “Effects of the Three-Phase Crystallization Behavior on the Hydrolysis of Amorphous and Semicrystalline Poly(lactic acid)s,” *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 5920–5931, Nov. 2021, doi: 10.1021/ACSAPM.1C01080/SUPPL\_FILE/AP1C01080\_SI\_001.PDF.
- [205] K. D. Nelson, “Absorbable, drug-loaded, extruded fiber for implantation,” in *Biomedical Textiles for Orthopaedic and Surgical Applications: Fundamentals, Applications and Tissue Engineering*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 119–143.
- [206] S. Blackburn and M. Szymiczek, “Extrusion,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 1–3, Elsevier, 2021, pp. 162–178.
- [207] J. Vlachopoulos and D. Strutt, “Polymer processing,” *Materials Science and Technology*, vol. 19, no. 9, pp. 1161–1169, 2003, doi: 10.1179/026708303225004738.
- [208] S. Ebnesajjad, “PART II 7 Injection Molding,” *Melt Processible Fluoroplastics*, pp. 151–193, 2003, doi: 10.1016/B978-1-884207-96-9.50010-2.
- [209] W. D. Schindler, “Identifying and analyzing textile damage in the textile industry,” in *Identification of Textile Fibers*, Woodhead Publishing, 2009, pp. 275–334.
- [210] D. Dollimore and S. Lerdkanchanaporn, “Thermal Analysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 12. William Andrew Publishing, pp. 17–24, Jan. 01, 1998, doi: 10.1021/a19800038.
- [211] T. Y. Inan, “Thermoplastic-based nanoblends: Preparation and characterizations,” in *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterisation*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 17–56.
- [212] K. R. Rajisha, B. Deepa, L. A. Pothan, and S. Thomas, “Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites,” in *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 241–274.
- [213] A. K. Varma, S. Singh, A. K. Rathore, L. S. Thakur, R. Shankar, and P. Mondal, “Investigation of kinetic and thermodynamic parameters for pyrolysis of peanut shell using thermogravimetric analysis,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, no. 11, pp. 4877–4888, Nov. 2022, doi: 10.1007/s13399-020-00972-y.
- [214] I. A. Lázaro, “A Comprehensive Thermogravimetric Analysis Multifaceted Method for the Exact Determination of the Composition of Multifunctional Metal-Organic Framework Materials,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2020, no. 45, pp. 4284–4294, Dec. 2020, doi: 10.1002/ejic.202000656.

- [215] D. Losic, F. Farivar, P. L. Yap, and A. Karami, "Accounting Carbonaceous Counterfeits in Graphene Materials Using the Thermogravimetric Analysis (TGA) Approach," *Analytical Chemistry*, vol. 93, no. 34, pp. 11859–11867, 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c02662.
- [216] R. J. Crawford and J. L. Throne, "ROTATIONAL MOLDING POLYMERS," in *Rotational Molding Technology*, William Andrew Publishing, 2002, pp. 19–68.
- [217] A. Shrivastava, "Introduction to Plastics Engineering," in *Introduction to Plastics Engineering*, William Andrew Publishing, 2018, pp. 1–16.
- [218] Y. Zheng *et al.*, "Well-defined renewable polymers derived from gum rosin," *Macromolecules*, vol. 43, no. 14, pp. 5922–5924, 2010, doi: 10.1021/ma101071p.
- [219] M. S. Huda, L. T. Drzal, D. Ray, A. K. Mohanty, and M. Mishra, "Natural-fiber composites in the automotive sector," in *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, Elsevier Inc., 2008, pp. 221–268.
- [220] R. Karoui, "Food Authenticity and Fraud," in *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Academic Press, 2012, pp. 499–517.
- [221] M. A. Usmani, I. Khan, A. Haque, A. H. Bhat, D. Mondal, and U. Gazal, "Biomass-based composites from different sources: Properties, characterization, and transforming biomass with ionic liquids," in *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 45–76.
- [222] International Standards Organization, *ISO 75:2013. Plastics - Determination of temperature of deflection under load - Part 2: Plastics and ebonite*. 2013.
- [223] T. Tábi, T. Ageyeva, and J. G. Kovács, "Improving the ductility and heat deflection temperature of injection molded Poly(lactic acid) products: A comprehensive review," *Polymer Testing*, vol. 101. Elsevier, p. 107282, Sep. 01, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107282.
- [224] International Standards Organization, *ISO 306:2013. Plastics -Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST)*. 2013.
- [225] M. Tong, B. Ma, X. Wang, Y. He, and J. Yu, "A feasible strategy to balance the performance of stereo-complexed polylactide by incorporating poly(butylene adipate-co-terephthalate)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 228, pp. 366–373, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.257.
- [226] K. Aouachria and N. Belhaneche-Bensemra, "Miscibility of PVC/PMMA blends by vicat softening temperature, viscometry, DSC and FTIR analysis," *Polymer Testing*, vol. 25, no. 8, pp. 1101–1108, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.07.007.
- [227] B. Mu, W. Tang, T. Liu, X. Hao, Q. Wang, and R. Ou, "Comparative study of high-density polyethylene-based biocomposites reinforced with various agricultural residue fibers," *Industrial Crops and Products*, vol. 172, p. 114053, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.114053.
- [228] A. Shrivastava, "Plastic Properties and Testing," in *Introduction to Plastics Engineering*, William Andrew Publishing, 2018, pp. 49–110.
- [229] K. P. Menard, *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. 1999.
- [230] C. K. Schoff, "Dynamic mechanical analysis," *CoatingsTech*, vol. 5, no. 10. Elsevier Science B.V., p. 44, Jan. 01, 2008, doi: 10.1201/9780429190308.
- [231] K. Dyamenahalli, A. Famili, and R. Shandas, "Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications," in *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 35–63.
- [232] Y. Y. Peng, D. D. Dussan, and R. Narain, "Thermal, mechanical, and electrical

- properties,” in *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2020, pp. 179–201.
- [233] B. Gu and D. J. Burgess, “Polymeric Materials in Drug Delivery,” in *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, Elsevier, 2014, pp. 333–349.
- [234] H. Akil and M. H. Zamri, “Performance of natural fiber composites under dynamic loading,” in *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*, Woodhead Publishing, 2013, pp. 323–344.
- [235] D. J. Dos Santos, D. J. Carastan, L. B. Tavares, and G. F. Batalha, “Polymeric Materials Characterization and Modeling,” in *Comprehensive Materials Processing*, vol. 2, Elsevier, 2014, pp. 37–63.
- [236] B. Hills, “Food Science, Applications of NMR Spectroscopy,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 1999, pp. 593–601.
- [237] J. Singh, K. Chawla, and R. Singh, “Mechanical and Rheological Investigations of Bakelite Reinforced ABS,” in *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, Elsevier, 2022, pp. 253–264.
- [238] K. Walters and W. M. Jones, “Measurement of Viscosity,” in *Instrumentation Reference Book*, Butterworth-Heinemann, 2010, pp. 69–75.
- [239] A. Riley, “Plastics manufacturing processes for packaging materials,” in *Packaging Technology*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 310–360.
- [240] R. Singh, F. Fraternali, I. Farina, and M. S. J. Hashmi, “Experimental Investigations for Development of Hybrid Feed Stock Filament of Fused Deposition Modeling,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2018.
- [241] T. O. Olugbade and J. Lu, “Literature review on the mechanical properties of materials after surface mechanical attrition treatment (SMAT),” *Nano Materials Science*, vol. 2, no. 1, pp. 3–31, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.nanoms.2020.04.002.
- [242] D. Akinwande *et al.*, “A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond,” *Extreme Mechanics Letters*, vol. 13, Elsevier, pp. 42–77, May 01, 2017, doi: 10.1016/j.eml.2017.01.008.
- [243] N. Saba, M. Jawaid, and M. T. H. Sultan, “An overview of mechanical and physical testing of composite materials,” in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 1–12.
- [244] H. Farhat, “Materials and coating technologies,” in *Operation, Maintenance, and Repair of Land-Based Gas Turbines*, Elsevier, 2021, pp. 63–87.
- [245] S. P. Timoshenko, *Resistencia De Materiales I*. McGraw-Hill/Interamericana, 1957.
- [246] International Standards Organization, *ISO 178:2019. Plastics - Determination of flexural properties*. 2019.
- [247] M. Hurt and S. D. Schrock, “Bridge Elements and Materials,” in *Highway Bridge Maintenance Planning and Scheduling*, Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 31–98.
- [248] International Standards Organization, *ISO 868:2003. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*. 2003.
- [249] E. Hasa, J. W. Stansbury, and C. A. Guymon, “Manipulation of crosslinking in photo-induced phase separated polymers to control morphology and thermo-mechanical properties,” *Polymer*, vol. 202, p. 122699, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122699.
- [250] S. C. Leguizamón, J. Powers, J. Ahn, S. Dickens, S. Lee, and B. H. Jones, “Polymerization-Induced Phase Separation in Rubber-Toughened Amine-Cured

- Epoxy Resins: Tuning Morphology from the Nano- To Macro-scale,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 17, pp. 7796–7807, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c01208.
- [251] X. Wei *et al.*, “Correlation between interfacial adhesion and functional properties of corn stalk cellulose-reinforced corn starch-based biodegradable straws,” *Industrial Crops and Products*, vol. 189, p. 115881, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115881.
- [252] X. Chen, Z. Zhang, L. Wu, Y. Fan, H. Tang, and N. Li, “Hydrogen bonding-induced 6FDA-DABA/TB polymer blends for high performance gas separation membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 655, p. 120575, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2022.120575.
- [253] R. Sindhu, P. Binod, and A. Pandey, “Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers,” in *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*, Elsevier B.V., 2015, pp. 575–605.
- [254] P. Mohamed Shameer and P. Mohamed Nishath, “Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization,” in *Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 181–213.
- [255] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, “Nanoparticle characterization techniques,” in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier Inc., 2018, pp. 303–319.
- [256] K. Torres-Rivero, J. Bastos-Arrieta, N. Fiol, and A. Florido, “Metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, 1st ed., vol. 94, Elsevier B.V., 2021, pp. 433–469.
- [257] C. Ayora Ibañez, *Los sistemas terrestres y sus implicaciones ambientales*. Ministerio de Educación y Ciencia, Subdirección General de Información y Publicaciones, 2004.
- [258] R. P. Jaya, “Porous concrete pavement containing nanosilica from black rice husk ash,” in *New Materials in Civil Engineering*, Butterworth-Heinemann, 2020, pp. 493–527.
- [259] A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair, and N. Kalarikkal, “Morphological characterization of nanomaterials,” in *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 335–364.
- [260] Photometrics Inc., “Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM),” pp. 10–12, 2012, doi: 10.1007/978-981-10-4433-5.
- [261] M. Artico, C. Roux, F. Peruch, A. F. Mingotaud, and C. Y. Montanier, “Grafting of proteins onto polymeric surfaces: A synthesis and characterization challenge,” *Biotechnology Advances*, vol. 64. Elsevier, p. 108106, May 01, 2023, doi: 10.1016/j.biotechadv.2023.108106.
- [262] A. K. R. Choudhury, “Colour measurement instruments,” in *Principles of Colour and Appearance Measurement*, Woodhead Publishing, 2014, pp. 221–269.
- [263] W. R. Cramer, “Color measurement,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 6, no. 10, pp. 607–664, Jan. 2021, doi: 10.1515/psr-2020-0165.
- [264] HunterLab, “The world’s true measure of color.” Accessed: May 17, 2018. [Online]. Available: <https://www.hunterlab.com/duplicate-of-basics-of-color-theory.pdf?r=false>.
- [265] F. Pawlak, M. Aldas, J. López-Martínez, and M. D. Samper, “Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Fiber-Reinforced Polymers Based on

- Poly(lactic acid)-Maleinized Linseed Oil System and Sheep Wool,” *Polymers*, vol. 11, no. 9, p. 1514, 2019, doi: 10.3390/polym11091514.
- [266] C. Pavon, M. Aldas, H. de la Rosa-Ramírez, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, “Improvement of pbat processability and mechanical performance by blending with pine resin derivatives for injection moulding rigid packaging with enhanced hydrophobicity,” *Polymers*, vol. 12, no. 12, pp. 1–19, 2020, doi: 10.3390/polym12122891.
- [267] A. K. Roy Choudhury, “Colour-difference assessment,” in *Principles of Colour and Appearance Measurement*, vol. 2, Woodhead Publishing, 2015, pp. 55–116.
- [268] K. M. Praveen, S. Thomas, and Y. Grohens, “Relevance of Plasma Processing on Polymeric Materials and Interfaces,” in *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials: Applications in Composites, Nanostructured Materials, and Biomedical Fields*, Elsevier, 2018, pp. 1–21.
- [269] T. Ahmed, “Fundamentals of Rock Properties,” in *Reservoir Engineering Handbook*, Gulf Professional Publishing, 2019, pp. 167–281.
- [270] T. M. G. Selva, J. S. G. Selva, and R. B. Prata, “Sensing Materials: Diamond-Based Materials,” in *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, Elsevier, 2023, pp. 45–72.
- [271] I. Junkar, “Interaction of cells and platelets with biomaterial surfaces treated with gaseous plasma,” in *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, vol. 23, Academic Press, 2016, pp. 25–59.
- [272] J. Kingman and M. K. Dymond, “Fused filament fabrication and water contact angle anisotropy: The effect of layer height and raster width on the wettability of 3D printed polylactic acid parts,” *Chemical Data Collections*, vol. 40, p. 100884, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cdc.2022.100884.
- [273] F. Taherian, V. Marcon, N. F. A. Van Der Vegt, and F. Leroy, “What is the contact angle of water on graphene?,” *Langmuir*, vol. 29, no. 5, pp. 1457–1465, Feb. 2013, doi: 10.1021/la304645w.
- [274] S. Mukherjee, J. A. Martínez-González, D. P. Dowling, and A. A. Gowen, “Predictive modelling of the water contact angle of surfaces using attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) chemical imaging and partial least squares regression (PLSR),” *Analyst*, vol. 143, no. 15, pp. 3729–3740, Jul. 2018, doi: 10.1039/c8an00320c.
- [275] B. S. Gupta, “Textile fiber morphology, structure and properties in relation to friction,” in *Friction in Textile Materials*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 3–36.
- [276] J. W. S. Hearle, “FRACTURE OF COMMON TEXTILE FIBRES,” in *Fiber Fracture*, Elsevier Science Ltd, 2002, pp. 329–353.
- [277] R. Siddique, Kunal, and A. Mehta, “Utilization of industrial by-products and natural ashes in mortar and concrete development of sustainable construction materials,” in *Nonconventional and Vernacular Construction Materials: Characterisation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 2019, pp. 247–303.
- [278] J. K. Lim, “Stress corrosion cracking (SCC) in polymer composites,” in *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 485–536.
- [279] P. Neogi, *Diffusion in Polymers*, 1st ed. New York: Marcel Dekkel, Inc., 1996.
- [280] O. Gil-Castell *et al.*, “Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 212–222, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.010.
- [281] W. L. Tham, B. T. Poh, Z. A. Mohd Ishak, and W. S. Chow, “Water Absorption

- Kinetics and Hygrothermal Aging of Poly(lactic acid) Containing Halloysite Nanoclay and Maleated Rubber,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 23, no. 2, pp. 242–250, Sep. 2015, doi: 10.1007/s10924-014-0699-y.
- [282] L. S. Ettre, “Appendix 12a. Nomenclature | Chromatography (IUPAC Recommendations 1993),” in *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, 1993, pp. 4712–4753.
- [283] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, “Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite,” *Ocean Engineering*, vol. 90, pp. 140–148, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.oceaneng.2014.07.021.
- [284] International Standards Organization, *ISO 527-2:2012. Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. 2012.
- [285] International Standards Organization, *ISO 1133-1:2012. Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method*. 2012.
- [286] International Standards Organization, *ISO 62:2008. Plastics - Determination of water absorption*. 2008.
- [287] International Standards Organization, *ISO 179-1:2010. Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test*. 2010.
- [288] D. Turan, H. Sirin, and G. Ozkoc, “Effects of POSS particles on the mechanical, thermal, and morphological properties of PLA and Plasticised PLA,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 2, pp. 1067–1075, Jul. 2011, doi: 10.1002/app.33802.
- [289] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Y. Y. Then, and Y. Y. Loo, “Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties,” *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16024–16038, 2014, doi: 10.3390/molecules191016024.
- [290] Sigma-Aldrich, *Gum Rosin Safety data sheet*, no. 1907. 2019, pp. 1–8.
- [291] H. A. Favre and W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry - IUPAC Recommendations and Preferred Names*. Royal Society of Chemistry, 2013.
- [292] B. Pani, S. Sirohi, D. Singh, B. Pani, S. Sirohi, and D. Singh, “Studies on the Effects of Various Flame Retardants on Polypropylene,” *American Journal of Polymer Science*, vol. 3, no. 4, pp. 63–69, 2013, doi: 10.5923/j.ajps.20130304.01.
- [293] P. Siengalewicz, J. Mulzer, and U. Rinner, “Synthesis of Esters and Lactones,” in *Comprehensive Organic Synthesis: Second Edition*, vol. 6, Elsevier, 2014, pp. 355–410.
- [294] S. M. A. H. Siddiki, T. Toyao, K. Kon, A. S. Touchy, and K. ichi Shimizu, “Catalytic hydrolysis of hydrophobic esters on/in water by high-silica large pore zeolites,” *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 741–748, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.08.021.
- [295] Robert J. Ouellette and J. David Rawn, “Principles of Organic Chemistry,” *Principles of Organic Chemistry*, pp. 287–314, 2015, doi: 10.1016/c2014-0-02430-6.
- [296] Y. T. Liang, G. P. Yang, B. Liu, Y. T. Yan, Z. P. Xi, and Y. Y. Wang, “Four super water-stable lanthanide-organic frameworks with active uncoordinated carboxylic and pyridyl groups for selective luminescence sensing of Fe<sup>3+</sup>,” *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 29, pp. 13325–13330, Jun. 2015, doi: 10.1039/c5dt01421b.
- [297] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, “The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic



- acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 147, pp. 60–68, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.03.082.
- [298] T. Cabaret, B. Boulicaud, E. Chatet, and B. Charrier, “Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 76, no. 5, pp. 1453–1459, 2018, doi: 10.1007/s00107-018-1339-3.
- [299] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, O. Fenollar, and R. Balart, “Poly ( lactic acid ) formulations with improved toughness by physical blending with thermoplastic starch,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 45751, no. 4, pp. 1–8, Jan. 2018, doi: 10.1002/app.45751.
- [300] M. Aldas, J. M. Ferri, J. Lopez-Martinez, M. D. Samper, and M. P. Arrieta, “Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 4, p. 48236, Jan. 2019, doi: 10.1002/app.48236.
- [301] N. Najafi, M. C. Heuzey, P. J. Carreau, and P. M. Wood-Adams, “Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 4, pp. 554–565, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.016.
- [302] M. Kaavessina, S. Distantina, A. Chafidz, A. Utama, and V. M. P. Anggraeni, “Blends of low molecular weight of poly lactic acid (PLA) with gondorukem (gum rosin),” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1931, no. 1, p. 030006, 2018, doi: 10.1063/1.5024065.
- [303] C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez, and S. Ferrandiz, “New Materials for 3D-Printing Based on Polycaprolactone with Gum Rosin and Beeswax as Additives,” *Polymers*, vol. 12, no. 2, p. 334, Feb. 2020, doi: 10.3390/polym12020334.
- [304] R. Nehra, S. N. Maiti, and J. Jacob, “Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 1, p. 45644, Jan. 2018, doi: 10.1002/app.45644.
- [305] G. Odian, *Principles of Polymerization*. 2004.
- [306] J. A. Sauer, “Deformation, yield and fracture of polymers at high pressure,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 17, no. 3, pp. 150–164, Mar. 1977, doi: 10.1002/pen.760170304.
- [307] M. Aldas, C. Pavon, J. M. Ferri, M. P. Arrieta, and J. López-Martínez, “Films based on mater-bi® compatibilized with pine resin derivatives: Optical, barrier, and disintegration properties,” *Polymers*, vol. 13, no. 9, p. 1506, May 2021, doi: 10.3390/polym13091506.
- [308] Y. Li *et al.*, “Characteristics and kinetics of rosin pentaerythritol ester via oxidation process under ultraviolet irradiation,” *Molecules*, vol. 23, no. 11, p. 2816, Oct. 2018, doi: 10.3390/molecules23112816.
- [309] H4R Consortium, “REACH registrations of Rosin, Rosin Salts and Rosin Esters,” 2019, no. February, pp. 1–54.
- [310] Y. Li *et al.*, “Characteristics and kinetics of the glycerol ester of rosin: Via an oxidation process under ultraviolet irradiation,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 3375–3381, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9nj04439f.
- [311] J. Meier-Haack, M. Müller, and K. Lunkwitz, *Polymers - Opportunities and Risks II: Sustainability, Product Design and Processing*. 2010.
- [312] R. Höfer, “Processing and Performance Additives for Plastics,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, vol. 10, Elsevier, 2012, pp. 369–381.

- [313] M. P. W. Hardhianti, Rochmadi, and M. M. Azis, "Kinetic studies of esterification of rosin and pentaerythritol," *Processes*, vol. 10, no. 1, 2022, doi: 10.3390/pr10010039.
- [314] M. Ladero, M. de Gracia, F. Trujillo, and F. Garcia-Ochoa, "Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols," *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, pp. 387–397, Jul. 2012, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.05.053.
- [315] C. C. Höhne *et al.*, "Intrinsic flame retardancy of poly(lactic acid) bead foams," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 34, p. 50856, Sep. 2021, doi: 10.1002/app.50856.
- [316] Y. Q. Zhu *et al.*, "Silicone-covered biodegradable magnesium-stent insertion in the esophagus: A comparison with plastic stents," *Therapeutic Advances in Gastroenterology*, vol. 10, no. 1, pp. 11–19, 2017, doi: 10.1177/1756283X16671670.
- [317] C. Venkatesh *et al.*, "Biodegradation and antimicrobial properties of zinc oxide–polymer composite materials for urinary stent applications," *Coatings*, vol. 10, no. 10, pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/coatings10101002.
- [318] O. Mysiukiewicz and M. Barczewski, "Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 12, pp. 1–17, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10965-020-02337-5.
- [319] G. Kimbell and M. A. Azad, "3D printing: Bioinspired materials for drug delivery," in *Bioinspired and Biomimetic Materials for Drug Delivery*, Elsevier, 2021, pp. 295–318.
- [320] L. Materials, *Structure, Characterization, and Performance Evaluation of Lignin-Modified Materials*. 2019.
- [321] B. Ma *et al.*, "Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances," *Polymer*, vol. 212, p. 123280, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2020.123280.
- [322] Y. Liu *et al.*, "Crystallization morphology regulation on enhancing heat resistance of polylactic acid," *Polymers*, vol. 12, no. 7, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3390/polym12071563.
- [323] L. Torre *et al.*, "Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives," *Express Polymer Letters*, vol. 12, no. 9, pp. 808–823, 2018, doi: 10.3144/expresspolymlett.2018.69.
- [324] D. Y. Kim, J. Bin Lee, D. Y. Lee, and K. H. Seo, "Plasticization effect of poly(lactic acid) in the poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown film for tear resistance improvement," *Polymers*, vol. 12, no. 9, p. 1904, Aug. 2020, doi: 10.3390/POLYM12091904.
- [325] F. Luzi, L. Torre, and D. Puglia, "Antioxidant Packaging Films Based on Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) and Caffeic Acid," *Molecules*, vol. 25, no. 17, 2020, doi: 10.3390/molecules25173953.
- [326] M. Aldas, C. Pavon, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, "Pine resin derivatives as sustainable additives to improve the mechanical and thermal properties of injected moulded thermoplastic starch," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 7, 2020, doi: 10.3390/app10072561.
- [327] S. lin Yang, Z. H. Wu, W. Yang, and M. B. Yang, "Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA)," *Polymer Testing*, vol. 27, no. 8, pp. 957–963, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.polymeresting.2008.08.009.
- [328] B. Chieng, N. Ibrahim, W. Yunus, and M. Hussein, "Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets," *Polymers*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, Dec. 2013, doi:

- 10.3390/polym6010093.
- [329] Y. B. Ha, M. Y. Jin, S. S. Oh, and D. H. Ryu, "Synthesis of an environmentally friendly phenol-free resin for printing ink," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 33, no. 10, pp. 3413–3416, Oct. 2012, doi: 10.5012/bkcs.2012.33.10.3413.
- [330] C. Hu *et al.*, "Comparative assessment of the strain-sensing behaviors of polylactic acid nanocomposites: reduced graphene oxide or carbon nanotubes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 9, pp. 2318–2328, Mar. 2017, doi: 10.1039/c6tc05261d.
- [331] B. Tawiah, B. Yu, A. C. Y. Yuen, R. K. K. Yuen, J. H. Xin, and B. Fei, "Thermal, crystalline and mechanical properties of flame retarded Poly(lactic acid) with a PBO-like small molecule - Phenylphosphonic Bis(2-aminobenzothiazole)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 163, pp. 76–86, May 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.002.
- [332] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, R. Balart, and 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*, vol. 147, pp. 76–85, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.04.017.
- [333] I. Valentina, A. Haroutioun, L. Fabrice, V. Vincent, and P. Roberto, "Tuning the hydrolytic degradation rate of poly-lactic acid (PLA) to more durable applications," in *AIP Conference Proceedings*, Dec. 2017, vol. 1914, no. 1, doi: 10.1063/1.5016801.
- [334] M. Oliveira, E. Santos, A. Araújo, G. J. M. Fecine, A. V. Machado, and G. Botelho, "The role of shear and stabilizer on PLA degradation," *Polymer Testing*, vol. 51, no. March, pp. 109–116, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.03.005.
- [335] E. H. Backes, L. de N. Pires, L. C. Costa, F. R. Passador, and L. A. Pessan, "Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate® Composites," *Journal of Composites Science*, vol. 3, no. 2, p. 52, 2019, doi: 10.3390/jcs3020052.
- [336] H. Simmons, P. Tiwary, J. E. Colwell, and M. Kontopoulou, "Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 166, pp. 248–257, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.001.
- [337] M. Nofar, W. Zhu, C. B. Park, and J. Randall, "Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 24, pp. 13789–13798, Dec. 2011, doi: 10.1021/ie2011966.
- [338] J. Liao, S. Liu, Y. Yuan, and H. Zhang, "Steric hindrance effect on the thermo- and photo-responsive properties of pyrene-based polymers," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 5698–5708, Apr. 2018, doi: 10.1039/c8nj00136g.
- [339] G. L. Robertson, "Food Packaging," in *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, Elsevier, 2014, pp. 232–249.
- [340] R. Pantani and A. Sorrentino, "Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 5, pp. 1089–1096, May 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005.
- [341] F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J. M. Kenny, and L. Torre, "Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, pp. 105–115, Nov. 2015,

- doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016.
- [342] J. M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. García-Sanoguera, and R. Balart, “Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends,” *Polymer International*, vol. 65, no. 4, pp. 453–463, Apr. 2016, doi: 10.1002/pi.5079.
- [343] Y. J. Weitsman, “Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 4, pp. 617–623, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.022.
- [344] A. Orue, A. Eceiza, and A. Arbelaiz, “Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers,” *Industrial Crops and Products*, vol. 112, pp. 170–180, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.11.011.
- [345] A. Balart, R. López, J. Sánchez, L., and Nadal, *Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros*. Alfagràfic S.A: Alcoy., 2001.
- [346] M. Aldas, E. Rayón, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, “A deeper microscopic study of the interaction between gum rosin derivatives and a mater-Bi type bioplastic,” *Polymers*, vol. 12, no. 1, p. 226, Jan. 2020, doi: 10.3390/polym12010226.
- [347] F. Signori, M. B. Coltelli, and S. Bronco, “Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 1, pp. 74–82, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004.
- [348] S. E. Atalay *et al.*, “Thermal and Environmentally Induced Degradation Behaviors of Amorphous and Semicrystalline PLAs Through Rheological Analysis,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 29, no. 10, pp. 3412–3426, Oct. 2021, doi: 10.1007/s10924-021-02128-z.
- [349] W. H. Wan Ishak, N. A. Rosli, and I. Ahmad, “Influence of amorphous cellulose on mechanical, thermal, and hydrolytic degradation of poly(lactic acid) biocomposites,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–13, Jul. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-68274-x.
- [350] C. Y. Hung, C. C. Wang, and C. Y. Chen, “Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders,” *Polymer*, vol. 54, no. 7, pp. 1860–1866, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.01.045.
- [351] K. Pölöskei, G. Csézi, S. Hajba, and T. Tábi, “Investigation of the thermoformability of various D-Lactide content poly(lactic acid) films by ball burst test,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 60, no. 6, pp. 1266–1277, Jun. 2020, doi: 10.1002/pen.25378.
- [352] D. Chauillac, P. C. Pullammanappallil, L. O. Ingram, and K. T. Shanmugam, “A Combined Thermochemical and Microbial Process for Recycling Polylactic Acid Polymer to Optically Pure l-Lactic Acid for Reuse,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, no. 5, pp. 1503–1512, May 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01710-1.
- [353] K. Piekarska, E. Piorkowska, and J. Bojda, “The influence of matrix crystallinity, filler grain size and modification on properties of PLA/calcium carbonate composites,” *Polymer Testing*, vol. 62, pp. 203–209, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.06.025.
- [354] S. Perinović Jozić, D. Jozić, J. Jakić, and B. Andričić, “Preparation and characterization of PLA composites with modified magnesium hydroxide obtained

- from seawater,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 142, no. 5, pp. 1877–1889, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10973-020-10255-3.
- [355] P. Martín-Ramos, I. A. Fernández-Coppel, N. M. Ruíz-Potosme, and J. Martín-Gil, “Potential of ATR-FTIR Spectroscopy for the Classification of Natural Resins,” *Biology, Engineering, Medicine and Science Reports*, vol. 4, no. 1, pp. 03–06, 2018, doi: 10.5530/bems.4.1.2.
- [356] N. F. Zaaba, M. Jaafar, and H. Ismail, “Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA bionanocomposites: A review,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 61, no. 1. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 22–38, Jan. 01, 2021, doi: 10.1002/pen.25560.
- [357] M. Nofar, M. Mohammadi, and P. J. Carreau, “Effect of TPU hard segment content on the rheological and mechanical properties of PLA/TPU blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 45, p. 49387, Dec. 2020, doi: 10.1002/app.49387.
- [358] R. Wilson, S. C. George, S. Anil Kumar, and S. Thomas, “Liquid Transport Characteristics in Polymeric Systems,” in *Transport Properties of Polymeric Membranes*, Elsevier, 2017, pp. 3–13.
- [359] J. Comyn, “What are adhesives and sealants and how do they work?,” in *Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications*, Woodhead Publishing, 2021, pp. 41–78.
- [360] R. J. Fong, A. Robertson, P. E. Mallon, and R. L. Thompson, “The impact of plasticizer and degree of hydrolysis on free volume of poly(vinyl alcohol) films,” *Polymers*, vol. 10, no. 9, p. 1036, Sep. 2018, doi: 10.3390/POLYM10091036.
- [361] S. Promnil, P. O. Numpaisal, and Y. Ruksakulpiwat, “Effect of molecular weight on mechanical properties of electrospun poly (lactic acid) fibers for meniscus tissue engineering scaffold,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, pp. 3496–3499, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.504.
- [362] L. Aliotta, M. Gazzano, A. Lazzeri, and M. C. Righetti, “Constrained amorphous interphase in poly(l-lactic acid): Estimation of the Tensile elastic modulus,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 33, pp. 20890–20902, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02330.
- [363] S. Domenek, S. Fernandes-Nassar, and V. Ducruet, “Rheology, mechanical properties, and barrier properties of poly(lactic acid),” *Advances in Polymer Science*, vol. 279, pp. 303–341, 2018, doi: 10.1007/12\_2016\_17/FIGURES/12.
- [364] V. Speranza, A. De Meo, and R. Pantani, “Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 100, no. 1, pp. 37–41, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.031.
- [365] A. Z. Naser, I. Deiab, and B. M. Darras, “Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review,” *RSC Advances*, vol. 11, no. 28. The Royal Society of Chemistry, pp. 17151–17196, May 06, 2021, doi: 10.1039/d1ra02390j.
- [366] X. Lu, J. Zhao, X. Yang, and P. Xiao, “Morphology and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with different viscosity ratio,” *Polymer Testing*, vol. 60, pp. 58–67, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.03.008.
- [367] V. Nagarajan, A. K. Mohanty, and M. Misra, “Perspective on Poly(lactic acid) (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, no. 6, pp. 2899–2916, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00321.
- [368] A. Tabatabaei and C. B. Park, “In-situ visualization of PLA crystallization and

- crystal effects on foaming in extrusion,” *European Polymer Journal*, vol. 96, no. September, pp. 505–519, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.09.026.
- [369] N. Gürler, S. Paşa, M. Hakkı Alma, and H. Temel, “The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties,” *European Polymer Journal*, vol. 127, p. 109588, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109588.
- [370] L. Xu, J. Zhao, S. Qian, X. Zhu, and J. Takahashi, “Green-plasticized poly(lactic acid)/nanofibrillated cellulose biocomposites with high strength, good toughness and excellent heat resistance,” *Composites Science and Technology*, vol. 203, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108613.
- [371] M. Kocurek, A. Kornas, J. Pilarski, K. Tokarz, U. Lüttge, and Z. Miszalski, “Photosynthetic activity of stems in two *Clusia* species,” *Trees - Structure and Function*, vol. 29, no. 4, pp. 1029–1040, 2015, doi: 10.1007/s00468-015-1182-7.
- [372] C. A. G. da Camara, A. J. Marsaioli, and V. Bittrich, “Chemical constituents of apolar fractions from fruit latex of twelve *Clusia* species (Clusiaceae),” *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, vol. 90, no. 2, pp. 1919–1927, 2018, doi: 10.1590/0001-3765201820170257.
- [373] J. Lokvam and J. F. Braddock, “Anti-bacterial function in the sexually dimorphic pollinator rewards of *Clusia grandiflora* (Clusiaceae),” *Oecologia*, vol. 119, no. 4, pp. 534–540, Jun. 1999, doi: 10.1007/s004420050816.
- [374] J. Li, Y. Wang, Z. Wang, and D. Wu, “Insight into melting point depression of polylactide nanocomposites with acetylated chitin nanocrystals,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 273, p. 118594, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118594.
- [375] R. Xu, J. Xie, and C. Lei, “Influence of melt-draw ratio on the crystalline behaviour of a polylactic acid cast film with a chi structure,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 63, pp. 39914–39921, 2017, doi: 10.1039/c7ra05422j.
- [376] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Y. Y. Then, and Y. Y. Loo, “Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties,” *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16024–16038, Oct. 2014, doi: 10.3390/molecules191016024.
- [377] M. Karkri, “Thermal Conductivity of Biocomposite Materials,” in *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, pp. 129–153.
- [378] K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, P. R. Bhagat, and K. Chidambaram, “Biopolymer Composites with High Dielectric Performance: Interface Engineering,” in *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, pp. 27–128.
- [379] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 19, no. 12. Elsevier, pp. 634–643, Dec. 01, 2008, doi: 10.1016/j.tifs.2008.07.003.
- [380] S. Guzman-Puyol, J. J. Benítez, and J. A. Heredia-Guerrero, “Transparency of polymeric food packaging materials,” *Food Research International*, vol. 161, p. 111792, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.foodres.2022.111792.
- [381] H. Teymoorzadeh and D. Rodrigue, “Biocomposites of wood flour and polylactic acid: Processing and properties,” *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 9, no. 2, pp. 252–257, Apr. 2015, doi: 10.1166/jbmb.2015.1510.

## **VII. APÉNDICES**





## VII.1. LISTA DE FIGURAS

Fig. I.1. The presence of Lactide in polylactic acid (R, R)-Lactide (left above), (S, S)-lactide (right above) and meso-lactide (below), adapted from [25].	10
Fig. I.2. Photochemical degradation of polylactic acid (PLA).	16
Fig. I.3. Molecular structure of Rosin resin or gum rosin.	22
Fig. I.4. Rosin acids, the main constituents of rosin.	23
Fig. I.5. Statistical analysis of the publications number made per year from 1980 to 2018 of rosin resin keyword.	30
Fig. I.6. Statistical analysis of the publications number made per year from 2019 to 2021 of rosin resin keyword.	32
Fig. I.7. Statistical analysis of the publications number made per year from 2021 to March 2023 of rosin resin keyword.	32
Fig. II.1. Schematic representation, planning of the research work carried out in this doctoral thesis.	37
Fig. III.1. Dupra extruder image.	50
Fig. III.2. Sprinter injection molding machine and mold images.	52
Fig. III.3. Thermograms curves from Thermogravimetric Analysis (TGA). Thermogravimetry measurement (Black curve) and first derivative of the TGA curve (DTG, red curve).	55
Fig. III.4. The Linseis TGA PT1000 analyzer and crucible images.	56
Fig. III.5. Thermogram curve from DSC test. Typical DSC curve of Polylactic acid (PLA).	58
Fig. III.6. The Mettler-Toledo-821 DSC and sample holder images.	59
Fig. III.7. The VICAT/HDT equipment and the special adapter for HDT test.	60
Fig. III.8. The VICAT/HDT equipment and the flat-tipped needles adapter for VICAT test.	61
Fig. III.9. The AR-G2 oscillatory rheometer and holding clamps for DMTA test.	62
Fig. III.10. The Ares N2 rotational rheometer (adapted from Forschungszentrum Jülich, GmbH) and the parallel plates geometry.	64
Fig. III.11. The extrusion plastometer for melt flow index (MFI) test.	66
Fig. III.12. Typical stress-strain curve obtained from tensile test, stress-strain curve of a modified Polylactic acid (PLA).	67
Fig. III.13. IBERTEST electromechanical universal testing machine and adaptable clamp for tensile test.	68
Fig. III.14. Normalized testing sample for tensile test, according to ISO 527 standard.	68
Fig. III.15. Representative schematic of flexural test.	69
Fig. III.16. IBERTEST electromechanical universal testing machine and adaptable clamp for flexural test.	70
Fig. III.17. Representative schematic of Charpy impact test.	71
Fig. III.18. Charpy impact tester equipment.	71
Fig. III.19. The 6-73-D durometer equipment.	73
Fig. III.20. A JASCO 615 plus spectrometer equipment and the ATR tools.	75

Fig. III.21. Field Emission Scanning Microscope (FESEM) ZEISS ULTRA. (Source: Electron Microscopy Service, UPV). .....	76
Fig. III.22. Sputter Coater equipment Emitech SC7620.....	76
Fig. III.23. CIELAB CIE L*a*b* color space. (Source: Hunter Lab, Reston, VA). ....	78
Fig. III.24. Konica-Colorflex-DIFF2 colorimeter. ....	79
Fig. III.25. Testing liquid on the solid sample's surface.....	80
Fig. III.26. Easy Drop Standard goniometer. ....	81
Fig. IV.1. Influencia de la resina de colofonia y derivado de colofonia en el índice de fluidez del ácido poliláctico.....	96
Fig. IV.2. Valores del ángulo de contacto de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	98
Fig. IV.3. Evolución de la absorción de agua de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	99
Fig. IV.4. Aspecto visual de las probetas inyectadas, obtenidas de las de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia. (a) PLA puro; (b) PLA/GR_5; (c) PLA/GR_10; (d) PLA/GR_15; (e) PLA/PEGR_5; (f) PLA/PEGR_10, and (g) PLA/PEGR_15.....	101
Fig. IV.5. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia..	103
Fig. IV.6. Curvas DSC de los aditivos de colofonia (Gum Rosin, GR) y el derivado de colofonia pentaeritritol ester de gum rosin (PEGR). ....	104
Fig. IV.7. Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a) Pérdida de peso y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. ....	106
Fig. IV.8. Valores de las propiedades de tracción de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a) resistencia a tracción, b) módulo de tracción y c) alargamiento a la rotura. ....	109
Fig. IV.9. Curvas de tensión-deformación de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia.....	110
Fig. IV.10. Valores de las propiedades de flexión de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a) resistencia a flexión, b) módulo de flexión.....	112
Fig. IV.11. Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a) Modulo de almacenamiento y b) tan $\delta$ , ambos en función de la temperatura.....	116
Fig. IV.12. SEM imagen de la formulación PLA/PEGR_15 a 3200x de aumento, saturación de la resina de derivado de colofonia en el ácido poliláctico, en concentración aproximada de 13%. ....	117
Fig. IV.13. Imágenes SEM de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia: a and b) PLA puro a 1000x y 2000x; c) PLA/GR_5; d) PLA/PEGR_5; e) PLA/GR_10; f) PLA/PEGR_10; g) PLA/GR_15; h) PLA/PEGR_15, a 2000x de aumentos. ....	118
Fig. IV.14. Estructuras moleculares de esteres de colofonia.....	121

Fig. IV.15. Influencia de los ésteres de colofonia en el índice de fluidez del ácido poliláctico. ....	126
Fig. IV.16. Curvas del análisis termogravimétrico de los es ésteres de colofonia: a) Pérdida de peso y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. ....	129
Fig. IV.17. Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) Pérdida de peso y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. ....	130
Fig. IV.18. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) ésteres de colofonia, b) PLA con pentaeritritol ester (UTP) y c) PLA con glicerol ester (UTG). ....	133
Fig. IV.19. Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) Modulo de almacenamiento y b) $\tan \delta$ , ambos en función de la temperatura. ....	135
Fig. IV.20. Valores de las propiedades de tracción de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) resistencia a tracción, b) módulo de tracción y c) alargamiento a la rotura. ....	138
Fig. IV.21. Valores de resistencia de impacto Charpy de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico.....	139
Fig. IV.22. Imágenes FESEM de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) PLA at 500x, b) PLA/1UTP at 2000x, c) PLA/1UTG at 2000x, d) PLA/3UTP at 2000x, e) PLA/3UTG at 2000x, f) PLA/5UTP at 2000x and g) PLA/5UTG at 2000x. ....	141
Fig. IV.23. Espectros FT-IR de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico: a) ésteres de colofonia, b) PLA con pentaeritritol ester (UTP) y c) PLA con glicerol ester (UTG).....	143
Fig. IV.24. Curvas del análisis termogravimétrico de la resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP): a) Porcentaje de masa residual y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. ....	153
Fig. IV.25. Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA) : a) Porcentaje de Masa residual y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. ....	154
Fig. IV.26. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, obtenidas de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA).....	157
Fig. IV.27. Aspecto visual de las muestras de resina UP, PLA puro y mezclas de PLA-UP después de diferentes tiempos de incubación en condiciones controlada de compostaje.....	160
Fig. IV.28. Grado de desintegración de la resina UP, PLA puro y mezclas PLA-UP en función del tiempo de incubación en condiciones de compostaje controladas. ....	161
Fig. IV.29. Evaluación grafica de la absorción de agua (% en peso) en función del tiempo de inmersión, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles	

(UP) y ácido poliláctico (PLA). Y gráfica de absorción de agua (% en peso) frente a la raíz cuadrada del tiempo de inmersión. .... 162

Fig. IV.30. Evaluación grafica de las propiedades de tracción de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA)..... 165

Fig. IV.31. Curvas de las propiedades termo-mecánicas de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA): a) Modulo de almacenamiento y b)  $\tan \delta$ , ambos en función de la temperatura..... 167

Fig. IV.32. Imágenes FESEM de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA): a) PLA puro a 200x, b) PLA-1UP a 2000x, c) PLA-3UP a 2000x, d) PLA-5UP a 2000x, e) PLA-10UP a 5000x y f) PLA-15UP a 5000x. .... 169

Fig. IV.33. Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) Porcentaje de masa residual PLA sin modificar y b) Porcentaje de masa residual PLA modificado, ambas en función de la temperatura. .... 177

Fig. IV.34. Curvas del análisis termogravimétrico de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) DTG descomposición máxima PLA sin modificar y b) DTG descomposición máxima PLA modificado, ambas en función de la temperatura. .... 178

Fig. IV.35. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) PLA sin modificar y b) PLA modificado, ambas en función de la temperatura. .... 182

Fig. IV.36. Espectros FT-IR de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) PLA sin modificar y b) PLA modificado. .... 184

Fig. IV.37. Curvas de tensión-deformación de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) PLA sin modificar y b) PLA modificado. .... 188

Fig. IV.38. Viscosidad compleja en función de la temperatura, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA): a) PLA sin modificar y b) PLA modificado. .... 191

Fig. IV.39. Imágenes FESEM de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA), tomadas de la sección transversal de probetas fracturas en los ensayos de impacto Charpy: a) PLA (LX-175) a 500x, b) PLA (LX-175)-UP(3phr) a 1000x, c) PLA (L130) a 500x, d) PLA (L130)-UP(3phr) a 1000x, e) PLA (2003D) a 500x, f) PLA (2003D)-UP(3phr) a 1000x , g) PLA (6201D) a 500x y h) PLA (6201D)-UP(3phr) a 500x. .... 193

Fig. IV.40. Representación esquemática de la obtención de la harina de flores de *Clusia rosea*, extracción de resina floral y producción de los bio-compuestos de PLA/h-CR. 199

Fig. IV.41. Curvas del análisis termogravimétrico de la harina de flor de *Clusia rosea* (h-CR), la resina floral de *Clusia rosea* (r-CR) y de los bio-compuestos de PLA/h-CR: a) Porcentaje de Masa residual y b) DTG descomposición máxima, ambas en función de la temperatura. .... 205

---

Fig. IV.42. Curvas DSC de la harina de flor de <i>Clusia rosea</i> (h-CR) y de la resina floral de <i>Clusia rosea</i> (r-CR). .....	207
Fig. IV.43. Segunda curva DSC de la resina floral de <i>Clusia rosea</i> (h-CR). .....	208
Fig. IV.44. Curvas DSC del segundo ciclo de calentamiento, del ácido poliláctico (PLA) y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de <i>Clusia rosea</i> (PLA/h-CR). .....	208
Fig. IV.45. Estructura química esperadas de los materiales estudiados : a) ácido poliláctico y b) Resina floral (r-CR) contenida en la harina de <i>Clusia rosea</i> (h-CR).....	211
Fig. IV.46. Estructura propuesta de la interacción entre el ácido poliláctico (PLA) y la resina (r-CR) contenida en la harina de <i>Clusia rosea</i> (h-CR) por medio de enlace de hidrogeno. ....	212
Fig. IV.47. Espectros FT-IR de la resina floral (r-CR), la harina de <i>Clusia rosea</i> (h-CR), ácido poliláctico (PLA) y de los bio-compuestos de PLA/h-CR.....	212
Fig. IV.48. Aspecto visual de las probetas normalizadas, obtenidas mediante molde por inyección de inyectadas de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de <i>Clusia rosea</i> (PLA/h-CR): a) PLA, b) PLA/h-CR_1 y c) PLA/h-CR_5.....	214
Fig. IV.49. Evaluación grafica de las propiedades de mecánicas del PLA puro y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de <i>Clusia rosea</i> (PLA/h-CR). ....	216
Fig. IV.50. Imágenes FESEM del ácido poliláctico y de los bio-compuestos de PLA y harina de flor de <i>Clusia rosea</i> (h-CR).....	218

**VII.2. LISTA DE TABLAS**

Table I.1. Outstanding projects incorporated by Polylactic acid (PLA) producer until 2024. ....	8
Table I.2. Main mechanical properties of both semicrystalline and amorphous Polylactic acid (PLA). ....	11
Table III.1. Main characteristics of Gum Rosin (GR) and Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR). ....	42
Table III.2. Main characteristics of Glycerol ester of gum rosin (UTG), and Pentaerythritol ester of gum rosin (UTP). ....	43
Table III.3. Main characteristics of the Phenolic-free modified rosin resin (UP). ....	44
Table III.4. Mean characteristics and physical properties of the different PLA grades. ....	45
Table III.5. Main characteristics and physical properties of PLA. ....	46
Table III.6. Molecular structures of Polylactic acid (PLA), Gum Rosin (GR), Glycerol ester of gum rosin (UTG), Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR) and Clusia rosea floral resin (r-CR). ....	47
Table III.7. Visual appearance of Polylactic acid (PLA), Gum Rosin (GR), Glycerol ester of gum rosin (UTG), Pentaerythritol ester of gum rosin (PEGR), Phenolic-free modified rosin resin (UP), Clusia rosea flower flour (h-CR) and Clusia rosea floral resin (r-CR). ....	48
Table III.8. Programmable parameters of the Dupra extruder. ....	50
Table III.9. Programmable parameters of the Sprinter injection molding machine. ....	52
Table III.10. Main characteristics of the Linseis TGA PT1000 analyzer. ....	55
Table III.11. Main characteristics of the Mettler-Toledo-821 DSC equipment. ....	58
Table III.12. Main characteristics and specifications of the AR G2 oscillatory rheometer. ....	62
Table III.13. Main characteristics and specifications of the Ares N2 rotational rheometer. ....	64
Table III.14. Main characteristics and specifications of the 6-73-D durometer. ....	72
Table IV.1. Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	91
Table IV.2. Medidas de color de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	101
Table IV.3. Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de ácido polilactico con resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	107
Table IV.4. Valores de la resistencia al impacto, dureza, Vicat y HDT de las formulaciones de ácido poliláctico con resina de colofonia y derivado de colofonia. ....	114
Table IV.5. Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de los ésteres de colofonia. ....	122
Table IV.6. Influencia de los ésteres de colofonia en parámetros de moldeo por inyección del ácido poliláctico. ....	127
Table IV.7. Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico. ....	132

---

Table IV.8. Valores la temperatura de ablandamiento (Vicat) y temperatura de flexión bajo carga (HDT) de las formulaciones de ésteres de colofonia con ácido poliláctico.	136
Table IV.9. Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de la resina de colofonia modificada libre de fenoles. ....	147
Table IV.10. Valores de los parámetros térmicos obtenidos por DSC de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA)....	156
Table IV.11. Valores de coeficiente de difusión (D) y coeficiente de difusión corregido (Dc) de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA), estimados a partir de la región lineal del peso ganado en las primeras 10 horas, aplicando la primera ley de Fick. ....	163
Table IV.12. Valores de la resistencia al Impacto Charpy y dureza Shore D, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) y ácido poliláctico (PLA). ....	165
Table IV.13. Principales propiedades físicas y los diferentes tipos de ácido poliláctico (PLA), usados en las formulaciones con resina de colofonia modificada libre de fenoles. ....	172
Table IV.14. Composición y etiquetas de las formulaciones preparadas a partir de incorporación de la resina de colofonia modificada libre de fenoles, evaluación de los diferentes tipos de PLA. ....	173
Table IV.15. Valores de los parámetros térmicos de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA). ....	181
Table IV.16. Valores de las propiedades de tracción, de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA). ....	187
Table IV.17. Valores de tenacidad de las formulaciones de resina de colofonia modificada libre de fenoles (UP) con diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA). ....	187
Table IV.18. Principales características y propiedades físicas del ácido poliláctico utilizado en las formulaciones con el residuo agroforestal de flor de clusia rosea. ....	198
Table IV.19. Cantidad de material procesado y porcentaje de resina (r-CR) obtenida.	203
Table IV.20. Valores de los parámetros térmicos de la harina de flor de Clusia rosea (h-CR), de la resina floral de Clusia rosea (r-CR) y de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR). ....	209
Table IV.21. Medidas de color de los bio-compuestos de ácido poliláctico y harina de flor de clusia rosea (PLA/h-CR): diferencia total de color ( $\Delta E$ ), índice de amarillez (YI).	214